



HAL
open science

**Pile à combustible à céramique conductrice protonique :
élaboration et caractérisations physico-chimiques et
électrochimiques des matériaux et optimisation de la mise en
forme par le procédé de densification à basse température CSP**

Kawther Thabet

► **To cite this version:**

Kawther Thabet. Pile à combustible à céramique conductrice protonique : élaboration et caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des matériaux et optimisation de la mise en forme par le procédé de densification à basse température CSP. Matériaux. Université de Nantes, 2021. Français. ⟨NNT : 2021NANT4030⟩. ⟨tel-05375844⟩

HAL Id: tel-05375844

<https://theses.hal.science/tel-05375844v1>

Submitted on 21 Nov 2025

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.



HAL Authorization

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : *Chimie des matériaux*

Par

Kawther THABET

« Pile à combustible à céramique conductrice protonique : élaboration et caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des matériaux et optimisation de la mise en forme par le procédé de densification à basse température CSP »

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 23 février 2021

Unité de recherche : Université de Nantes-Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel

Rapporteurs avant soutenance :

Catherine Elissalde Directrice de recherche, CNRS-ICMCB, Bordeaux
Julian Dailly Ingénieur chercheur, EIFER, Allemagne

Composition du Jury :

Président : Florent Boucher Directeur de recherche, CNRS-IMN, Nantes
Examineurs : Cristina Iojoiu Directrice de recherche, CNRS -INP, Grenoble
 Pierre-Marie Geffroy Directeur de recherche, CNRS-IRCER, Limoges

Dir. de thèse : Annie Le Gal La Salle Chargée de recherche, HDR, CNRS-IMN, Nantes
Co-dir. de thèse : Olivier Joubert Professeur, Université de Nantes

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein de l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel dirigé par M. Florent Boucher, directeur de recherche, que je tiens à remercier de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et qui a accepté de juger ce travail et m'a fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie Mme Catherine Elissalde, directrice de recherche à l'ICMCB de Bordeaux, et M. Julian Dailly ingénieur chercheur à EIFER en Allemagne, d'avoir accepté d'évaluer la qualité de ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également, Mme Cristina Iojoiu, directrice de recherche à l'INP de Grenoble, et M. Pierre-Marie Geffroy, directeur de recherche à l'IRCER de Limoges, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en tant qu'examineurs.

J'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de thèse, Annie Le Gal La Salle, chargée de recherche à l'IMN, pour m'avoir encadrée et soutenue tout au long de ce travail de recherche, pour le partage de ses connaissances en électrochimie, et pour sa bienveillance, sa bonne humeur et son écoute.

Je présente mes remerciements à mon co-encadrant, Olivier Joubert, professeur à l'Université de Nantes, pour sa disponibilité, son suivi et la confiance qu'il m'a donnée en m'acceptant au sein de son équipe.

J'exprime mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont participé à ces travaux d'un point de vue technique. Merci donc à Eric Quarez pour son aide dans les analyses DRX, à Nicolas Stephant pour sa formation MEB, Stéphane Grolleau pour les mesures BET et sa formation à l'analyse granulométrique laser et je n'oublie pas Clément Nicollet pour les soudages d'urgence sur l'appareil d'impédance.

Un merci aussi à tous les doctorants et post-doctorants que j'ai pu côtoyer : Alia, Khryslyne, Gudaysew, Simon, Mohammed, Pablo, Morgan, Lou, Chloé, Jianhan, Julio, Yao, Lucas...et tant d'autres.

Je souhaite également remercier ma famille et mes amis qui me soutiennent depuis de très nombreuses années. Merci pour leur affection, leur amour et leur encouragement. Je pense plus particulièrement à toi Maman, Papa, Imen et Amine et mes chers amis Rabeb, Nour, Emna, Imen, Wafa, Mohamed, Seif et Cyril.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Généralités et état de l'art	7
I Introduction.....	9
II Pile à combustible	9
II.1 Généralités	9
II.2 Les différentes technologies de la pile à combustible	10
II.3 Fonctionnement de la pile à combustible PCFC	12
II.3.1 Mécanisme de conduction protonique.....	12
II.3.2 Transport de protons.....	15
III Matériaux de PCFC.....	16
III.1 Électrolyte.....	16
III.1.1 Les matériaux à base de cérate de baryum BCY	16
III.1.2 Les matériaux à base de zirconate de baryum BZY.....	18
III.1.3 BCZY	19
III.2 Anode.....	20
III.2.1 Métaux et alliages.....	21
III.2.2 Anodes conductrices mixtes protonique/électronique.....	22
III.2.3 Composites céramiques / métalliques	22
III.2.4 Microstructure et caractéristique électrochimique	23
III.2.5 Stabilité.....	25
III.3 La cathode.....	25
III.3.1 Conducteurs électroniques simples	26
III.3.2 Conducteur mixte O^{2-} / e^{-}	27
III.3.3 Conducteur mixte H^{+} / e^{-}	28
III.3.4 Matériau de cathode à triple conducteur mixte monophasé.....	30
IV Frittage	31
IV.1 Frittage conventionnel	32
IV.2 Vers des techniques de frittage à basses températures	36
IV.2.1 Le frittage en phase liquide	36
IV.2.2 Densification à basse température	37

V	Conclusion	47
	Références bibliographiques	49
	Chapitre 2 : Techniques et protocoles expérimentaux	61
I.	Introduction.....	65
II.	Méthode de caractérisation des matériaux	65
II.1	Dilatométrie	65
II.2	Granulométrie laser	66
II.3	Analyse thermique gravimétrique	66
II.4	Mesure de surface spécifique par BET.....	67
II.5	Diffraction des rayons X	67
II.6	Microscopie électronique à balayage	68
II.7	Microscopie électronique à transmission	68
III	Méthode de caractérisation électrochimique.....	69
III.1	Spectroscopie d'impédance	69
III.1.1	Linéarité de mesure	70
III.1.2	Interprétation des diagrammes d'impédance.....	70
III.1.3	Montage expérimental.....	74
IV	Méthode de mise en forme.....	75
IV.2	Sérigraphie.....	76
IV.3	Co-Frittage / Co-pressage.....	79
	Références bibliographiques	80
	Chapitre 3 : Synthèse et élaboration du matériau d'électrolyte	81
I	Introduction.....	85
II	Méthodes de synthèse	85
II.1	Synthèse par auto-combustion	86
II.1.1	Synthèse du matériau électrolyte.....	87
III	Caractérisation structurales et microstructurales de la poudre obtenue après synthèse....	88
III.1	Diffraction des rayons X.....	88
III.2	Morphologie et granulométrie de la poudre	89
III.3	Etude de la friabilité de la poudre BCZY issue de la calcination à 1000°C.....	91
IV	Etude de la densification de la poudre BCZY.....	92
IV.1	Frittage conventionnel	92
IV.2	Mise en forme du matériau par CSP.....	93
IV.2.1	Introduction	93
IV.2.2	Densification à basse température (CSP).....	93

IV.2.3	Calcul de la compacité	93
IV.3	Comparaison des deux méthodes	94
V	Influences des paramètres de densification à basse température	95
V.1	Influence de la quantité du solvant	96
V.2	Influence de la pression	99
V.3	Influence de la température de frittage	101
V.4	Influence de la température du post traitement thermique	103
VI	Mesures électrochimiques.....	105
VI.1	Influence de la quantité de solvant	109
VI.2	Influence de la température de CSP	110
VI.3	Influence de la température de post traitement thermique	111
VI.4	Comparaison entre la densification à basse température et le frittage conventionnel	112
VII	Conclusion	113
	Références bibliographiques	115
	Chapitre 4 : Elaboration du matériau d'anode	117
I	Introduction.....	119
II	Synthèse et caractérisation des cermets	119
II.1	Synthèse de $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}/NiO$	120
II.2	Caractérisation physico chimique de la poudre d'anode	120
II.2.1	Morphologie de la poudre	120
II.2.2	Granulométrie laser	121
II.2.3	Mesure de la surface spécifique	122
II.2.4	Analyse DRX	123
III	Mise en forme du cermet	126
III.1	Etude de frittage de la poudre BCZY-NiO par dilatométrie	126
III.2	Microstructure des cermets.....	127
III.3	Détermination de la porosité après frittage.....	128
III.4	Etude des caractéristiques des porogènes	130
IV	Mise en forme des cellules symétriques cermet/électrolyte/cermet	137
IV.1	Co-pressage co-frittage.....	138
IV.2	Dépôt de l'anode par sérigraphie.....	139
IV.3	Test d'accrochage	140
V	Conclusion sur l'élaboration du matériau d'anode	141
VI	Analyse électrochimique par spectroscopie d'impédance	142

VI.1	Etude de l'influence de la température de calcination.....	148
VI.1.1	Résistance de polarisation	150
VI.2	Etude de l'influence de la porosité induite par introduction du porogène.....	153
VI.3	Etude de l'influence de l'épaisseur de l'électrode.....	158
VI.4	Etude de l'anode par co-pressage cofrittage.....	159
VII	Conclusion	163
	Références bibliographique.....	165
	Chapitre 5 : Elaboration et caractérisation du matériau de cathode.....	167
I.	Introduction.....	171
II.	Matériaux de cathode	171
II.1	Méthode de synthèse	173
II.2	Caractérisation physicochimique.....	173
II.2.1	Analyse par diffraction de rayon X (DRX).....	173
II.2.2	Caractérisation microstructurale	175
II.2.3	Granulométrie.....	177
II.3	Méthode de mise en forme	178
II.4	Réactivité vis-à-vis de l'électrolyte	178
III	Mesure d'impédance	179
III.1	Influence de la température de calcination du matériau de cathode	186
III.1.1	Domaine haute fréquence R_{HF}	187
III.1.2	Résistance de polarisation totale	188
III.1.3	Etude des résistances basses et moyennes fréquences	192
III.2	Influence de l'épaisseur de la cathode	192
III.2.1	Microstructure des dépôts	193
III.2.2	Diagrammes d'impédance.....	193
III.2.3	Domaine haute fréquence $R(HF)$	194
III.2.4	Résistance de polarisation	195
III.2.5	Domaine moyenne et basse fréquence $R(MF)$ et $R(BF)$	196
IV	Conclusion	197
	Références Bibliographique	199
	Conclusion Générale et perspectives	201

Introduction générale

Introduction générale

L'une des problématiques majeures du 21^{ème} siècle est de maintenir une production d'énergie, notamment électrique, satisfaisant à la demande énergétique croissante tout en respectant l'environnement. Les combustibles fossiles tels que le gaz naturel, le pétrole et le charbon voire aussi l'uranium restent pour l'instant les sources d'énergies principales, mais présentent des inconvénients majeurs. Parmi ceux-ci, on peut retenir l'épuisement progressif des ressources et la pollution qui accompagne leur utilisation comme les émissions de gaz à effet de serre comme CO₂ et d'autres gaz nocifs ainsi que la production de déchets dont certains radio-actifs. Ces enjeux et les problèmes de réchauffement climatique engendrés incitent à trouver des sources d'énergie alternatives primaires, propres et renouvelables associant des convertisseurs en énergie électrique durables. Parmi ces énergies propres on compte principalement le vent associant le convertisseur d'énergie : l'éolienne, l'eau avec les barrages hydro-électriques et le soleil avec les panneaux photovoltaïques. Cependant l'inconvénient principal de ces énergies renouvelables réside dans leur caractère intermittent. Un des remèdes consiste à stocker l'énergie électrique produite pour permettre d'assurer sa disponibilité à la demande sans interruption. Parmi les moyens de stockage, l'hydrogène apparaît comme une solution innovante. En effet, l'électrolyseur est un moyen simple et durable pour produire de l'hydrogène à partir d'électricité et d'eau. Le coût de l'hydrogène peut être réduit en le produisant dans les périodes où l'électricité est disponible et peu chère. Il peut être aussi facilement stocké et transporté. Son énergie chimique peut être ensuite transformée en énergie électrique grâce à une pile à combustible avec comme seul sous-produit de l'eau.

Actuellement les piles à combustible suscitent un grand intérêt tant dans le domaine industriel qu'en recherche. Grâce à son rendement électrique important, aux faibles émissions de gaz à effet de serres et aux faibles nuisances sonores, ces systèmes représentent un moyen efficace pour la production d'énergie tout en respectant l'environnement. Si toutes les piles à combustible ont en commun le principe de combiner des réactions électrochimiques impliquant un comburant tel que l'oxygène de l'air et un combustible comme l'hydrogène pour produire de l'électricité, il en existe cependant plusieurs types, qui se différencient par la nature de leurs composants, et les températures d'utilisation qui y sont associées. L'état de l'art actuel mentionne principalement deux types de piles à combustible basées sur un empilement de matériaux solides et donc sécuritaire : (i) les piles appelées PEMFC, fonctionnant à basses températures, adaptées aux applications nomades, présentent le gros avantage de pouvoir être mise en route rapidement mais leur inconvénient principal reste leur coût lié à la présence

nécessaire et en quantité non négligeable de platine, un catalyseur rare et cher. (ii) Les piles appelées SOFC fonctionnent à plus haute température et ne nécessitent donc pas de catalyseurs coûteux. De plus elles présentent de meilleurs rendements mais du fait de leur température de fonctionnement élevée la mise en route peut être longue et elles sont donc mieux adaptées pour des applications stationnaires. En outre, ces piles présentent l'avantage de pouvoir utiliser d'autres combustibles comme le gaz naturel ou des mélanges de gaz issus de la conversion de la biomasse. C'est sur ce type de pile que portent les travaux de la thèse. A l'heure actuelle, les températures de fonctionnement des piles SOFC sont très élevées, entre 800 et 1000°C, ce qui entraîne un vieillissement rapide du système. En effet à ces températures, les éléments composant la pile diffusent très rapidement pour former de nouveaux composés dont la présence entraîne une dégradation rapide des performances de la pile et donc réduit sa durée de vie. Afin de s'affranchir de ces limitations il est indispensable de réduire la température de fonctionnement de ce type de piles à combustible. Ceci constitue un des objectifs des travaux menés dans la thématique "matériaux pour piles à combustible et électrolyseurs", de l'équipe ST2E (Stockage et Transformation Electrochimiques de l'Energie) de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, dans laquelle se déroule la thèse. D'une manière générale, les travaux qui y sont menés visent à découvrir et caractériser de nouveaux matériaux céramiques afin d'améliorer la durée de vie des SOFC et des SOEC (électrolyseurs fonctionnant à haute température) et d'en réduire le coût.

La technologie SOFC (et SOEC) est basée sur un empilement de matériaux céramiques : deux électrodes séparées par un électrolyte. Ces matériaux sont principalement des oxydes solides d'où le nom de "Solid Oxide Fuel Cell" (SOFC) ou "Solid Oxide Electrolyser Cell" (SOEC). L'électrolyte est généralement un conducteur par ions oxydes (les ions de formulation O^{2-}) ; la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) en est un exemple typique. Pour obtenir un rendement satisfaisant, le cahier des charges des piles à combustible fixe le niveau de conductivité de l'électrolyte à une valeur de 0,1mS/cm. Pour YSZ, sa conductivité ionique est telle qu'elle nécessite une température de fonctionnement très élevée (>800°C). Une technologie de pile à combustible à oxydes solides dérivée de la SOFC basée sur un électrolyte à conduction protonique dont le niveau de conductivité atteint la valeur cible à des températures inférieures à 600°C a été développé depuis les années 80. Il s'agit de la PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell). Cette technologie, sur laquelle porte plus précisément notre travail, est prometteuse car des températures de fonctionnement intermédiaires comprises entre 400 et 600°C peuvent être atteintes. Il reste néanmoins de nombreux verrous à lever pour que cette technologie atteigne la

maturité des SOFC. L'un d'entre eux concerne le développement de nouveaux matériaux que ce soit pour les électrodes ou l'électrolyte. Les chercheurs de l'IMN ont largement contribué dans cette objectif depuis 20 ans avec presque une dizaine de doctorants sur le sujet. Un autre verrou restant à lever avant l'utilisation de ces matériaux céramique et qui concerne leur caractère réfractaire est la réduction de la température de mise en œuvre de la cellule PCFC afin de minimiser entre autre le coût de son étape d'élaboration.

Le contexte de ce travail de thèse s'inscrit donc dans le besoin de tester et d'optimiser un procédé innovant de compactage de poudres céramiques afin de réduire le coût et l'énergie nécessaire à la mise en forme d'une cellule, et surtout d'en voir les conséquences sur les propriétés microstructurales et électrochimiques des matériaux. Il ne s'agit donc pas de développer des nouveaux matériaux mais de mettre en œuvre un nouveau procédé de mise en forme de l'électrolyte et d'étudier l'association de ce dernier avec des matériaux d'électrodes compatibles afin de proposer une cellule PCFC fonctionnant à températures intermédiaires.

Dans cette étude, le choix de l'électrolyte se porte sur $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: une formulation qui parmi la famille "BCZY" est un bon compromis entre conduction protonique et stabilité chimique. Ce matériau est mis en forme par pressage en utilisant la technique de densification à basse température appelée en anglais cold sintering process (CSP). Ce procédé consiste à presser une poudre en présence d'un solvant, à une température inférieure à 200°C. Dans la littérature, des compacités proches de 100% ont été obtenus sur de nombreux oxydes simples. Il s'agira dans cette thèse de l'appliquer pour la première fois à la poudre de l'électrolyte BCZY de formulation complexe. Pour compléter la cellule PCFC, des matériaux d'électrodes adaptés à l'électrolyte seront élaborés et caractérisés afin d'établir une corrélation entre leurs propriétés électrochimiques et microstructurales.

Ce manuscrit présente les différents résultats obtenus durant ce travail de thèse et comporte cinq chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique des différents thèmes abordés. Il détaille les principaux matériaux constituant les éléments des piles à combustible à conduction protonique PCFCs. Une attention est portée sur l'étape de frittage avec l'objectif de mettre en exergue la technique CSP.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des différentes méthodes expérimentales utilisées pour mettre en forme les matériaux, et les caractériser avant et après cette mise en forme.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration du matériau d'électrolyte $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ appelé "BCZY". Les résultats des synthèses par le procédé glycine-nitrate et de mise en forme en utilisant la technique CSP sont présentées. L'influence des différents paramètres de ce procédé, tels que la température, la pression, la quantité de solvant...etc, sur les propriétés du matériau a été étudiée afin d'établir une corrélation entre la microstructure et les performances électrochimiques.

Le quatrième chapitre s'intéresse à la synthèse du matériau d'anode, le cermet BCZY-Ni, et à la mise en forme de cellules symétriques BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni par co-pressage cofrittage et par sérigraphie. Des mesures par spectroscopie d'impédance sont présentées afin d'étudier les propriétés électrochimiques de l'anode en fonction de différents paramètres tels que la température de calcination, la porosité, l'épaisseur de l'électrode ainsi que la méthode de mise en forme.

Le cinquième chapitre porte sur le matériau de cathode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec une partie sur la synthèse des poudres par autocombustion selon la méthode glycine-nitrate et la mise en forme de cellules symétriques $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /BCZY/ $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ par sérigraphie. Dans une autre partie nous présenterons une étude de l'influence de la température de calcination et de l'épaisseur de la couche cathodique sur la microstructure et le comportement électrochimique de l'électrode.

Une conclusion générale résume les résultats essentiels et ouvre les perspectives issues de ce travail.

Chapitre 1 : Généralités et état de l'art

Sommaire

I	Introduction.....	9
II	Pile à combustible	9
II.1	Généralités	9
II.2	Les différentes technologies de la pile à combustible	10
II.3	Fonctionnement de la pile à combustible PCFC	12
II.3.1	Mécanisme de conduction protonique.....	12
II.3.2	Transport de protons.....	15
III	Matériaux de PCFC.....	16
III.1	Électrolyte.....	16
III.1.1	Les matériaux à base de cérate de baryum BCY	16
III.1.2	Les matériaux à base de zirconate de baryum BZY.....	18
III.1.3	BCZY	19
III.2	Anode.....	20
III.2.1	Métaux et alliages.....	21
III.2.2	Anodes conductrices mixtes protonique/électronique.....	22
III.2.3	Composites céramiques / métalliques	22
III.2.4	Microstructure et caractéristique électrochimique	23
III.2.5	Stabilité.....	25
III.3	La cathode.....	25
III.3.1	Conducteurs électroniques simples	26
III.3.2	Conducteur mixte O^{2-} / e^{-}	27
III.3.3	Conducteur mixte H^{+} / e^{-}	28
III.3.4	Matériau de cathode à triple conducteur mixte monophasé.....	30
IV	Frittage	31
IV.1	Frittage conventionnel	32
IV.2	Vers des techniques de frittage à basses températures	36
III.2.1	Le frittage en phase liquide	36
IV.2.2	Densification à basse température.....	37
V	Conclusion	47
	Références bibliographiques	49

I Introduction

Après une brève description des différentes technologies de pile à combustible, ce chapitre présente un état de l'art des principaux matériaux entrant dans la constitution d'une pile PCFC, ainsi que leurs performances électrochimiques. La partie suivante sera consacrée à la comparaison des principales techniques de frittage avec l'objectif de mettre en exergue la nouvelle technique de densification à basse température.

II Pile à combustible

II.1 Généralités

Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui permet de transformer directement l'énergie chimique d'une réaction d'oxydo-réduction entre un gaz combustible (l'hydrogène par exemple) et un comburant (l'oxygène de l'air) en énergie électrique et en chaleur. Dans ce cas le procédé de conversion de l'hydrogène ne rejette que de l'eau. Les piles à combustible présentent une efficacité électrique importante, avec un rendement supérieur à 50%, plus élevé que le rendement des groupes électrogènes conventionnels qui ne dépasse pas 40% dans les meilleurs systèmes. Comme montré sur la figure 1, une cellule élémentaire est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. Ce dernier assure le passage des ions et bloque celui des électrons, tandis que les électrodes poreuses permettent le passage des gaz (oxygène et hydrogène) et la circulation des électrons. La pile est formée par la superposition de cellules élémentaires nécessaires à l'obtention de la tension désirée.

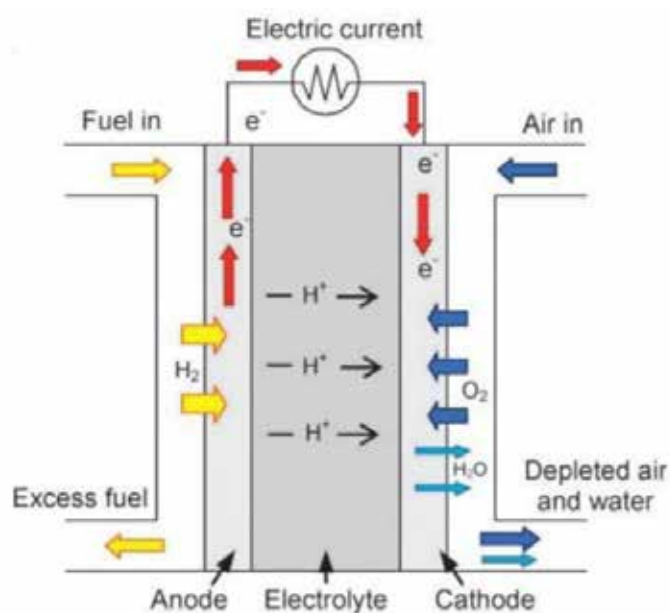


Figure 1: Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à conduction protonique PCFC.

II.2 Les différentes technologies de la pile à combustible

Il existe différents types de pile à combustible qui peuvent être classées en fonction de la nature de l'électrolyte. Ce dernier permet de définir la température de fonctionnement de la pile ainsi que la nature des ions assurant la conduction ionique.

Les systèmes qualifiés de piles « basse température » fonctionnent à des températures qui généralement ne dépassent pas 100°C et sont dédiées aux applications portables ou embarquées grâce à leur court temps de démarrage. Il s'agit des piles alcalines AFC et des piles à membranes échangeuses de protons PEMFC et DMFC. Ces systèmes présentent toutefois l'inconvénient de ne pas fonctionner sous gaz naturel, dont le reformage produit du monoxyde de carbone qu'ils ne supportent pas.

Les systèmes fonctionnant à hautes températures (> 600°C), qui peuvent être alimentés par des gaz variés, dont le gaz naturel, sont plutôt destinés aux applications stationnaires, et présentent, des rendements électriques plus élevés que les piles basses température.

Tableau 1 : Résumé des différents types de pile à combustible [1,2].

	Température de fonctionnement	Ion conducteur	Electrolyte	Combustible	Comburant	Application
PEMFC	60-100°C	H ⁺	Membrane polymère	H ₂ pur	O ₂ de l'air	Portable, transport, stationnaire
DMFC	60-100°C	H ⁺	Membrane polymère	Méthanol	O ₂ de l'air	Portable transport
AFC	60-80°C	OH ⁻	KOH	H ₂	O ₂ de l'air	Spatial transport
PAFC	180-220°C	H ⁺	Acide phosphorique	H ₂	O ₂ de l'air	Stationnaire
PCFC	400-600°C	H ⁺	Oxyde céramique	H ₂ , CO hydrocarbures	O ₂ de l'air	Transport Stationnaire
MCFC	600-700°C	CO ₃ ²⁻	Sel de carbonate fondu	H ₂ , CO hydrocarbures	O ₂ de l'air	Stationnaire
SOFC	700-1000°C	O ²⁻	Oxyde céramique	H ₂ , CO hydrocarbures	O ₂ de l'air	Stationnaire

Les piles alcalines AFC ont été développées dans les années 60 et utilisées dans les missions Appolo afin de produire de l'électricité et de l'eau à bord des véhicules spatiaux. Ces piles sont conçues pour un fonctionnement au voisinage de la pression atmosphérique à des températures comprises entre 80°C et 90°C avec un rendement de 50%. Ces températures peuvent être plus

élevées dans le cas d'un fonctionnement sous pression avec un électrolyte très concentré. L'inconvénient majeur des piles alcalines est la nécessité de la purification de l'hydrogène et de l'air afin d'éliminer le CO₂.

La pile à membrane échangeuse de proton PEMFC a été utilisée pour la première fois dans les missions spatiales Gemini à partir de 1965. Dans les années 80 la commercialisation de ces technologies reprend grâce à la compagnie canadienne Ballard. Les PEMFC fonctionnent à des températures inférieures à 100°C et se prêtent aux applications qui exigent un démarrage rapide comme les centrales électriques et la propulsion des véhicules. Le problème majeur de cette technologie est le coût élevé dû à l'utilisation de catalyseurs à base de platine nécessaire à la catalyse des réactions d'électrodes.

Les DMFC sont dérivées de pile type PEMFC mais utilisent le méthanol comme combustible à la place du dihydrogène. L'utilisation d'un combustible liquide rend la manipulation plus facile et permet d'envisager des applications mobiles, portables ou stationnaires de faible ou moyenne puissances.

Dans les MCFC l'électrolyte est constitué d'un mélange de carbonates fondus de bonne conductivité ionique. Ces technologies fonctionnent à des températures généralement comprises entre 600°C et 700°C, permettant d'utiliser directement des hydrocarbures comme combustible, et d'éviter le recours aux métaux nobles dans les électrodes. Cependant l'utilisation d'un électrolyte liquide engendre des problèmes d'étanchéité et de corrosion.

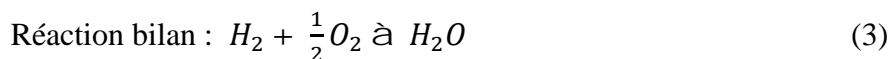
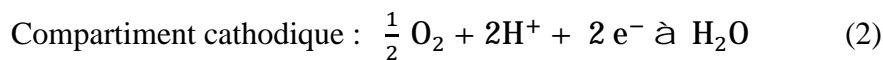
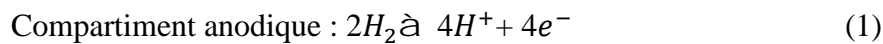
La pile à combustible à oxyde solide SOFC a été développée depuis les années 50. La température de fonctionnement optimal peut s'élever jusqu'à 900°C - 1000°C. Ceci permet de se passer des métaux nobles comme catalyseurs dans les électrodes et rend possible l'utilisation d'hydrocarbures en tant que combustible. L'avantage par rapport aux MCFC est l'utilisation d'un système tout solide. Cependant le fonctionnement à haute température pose un problème de vieillissement accéléré des matériaux de la pile et nécessite le recours à des matériaux d'interconnexion coûteux.

La technologie PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell) qui est apparue dans les années 80, allie les avantages des piles SOFC et PEMFC et permet un fonctionnement à des températures intermédiaires comprises entre 400°C et 600°C. Ces températures permettent ainsi d'allonger la durée de vie des piles par réduction de la réactivité des matériaux tout en conservant un rendement important. Des matériaux d'interconnexion moins coûteux peuvent être également utilisés. Tout comme les SOFC, les PCFC sont prévues pour une utilisation stationnaire sans besoin d'une grande pureté de l'hydrogène voire aussi pour des applications mobiles si la température de fonctionnement est proche de 400°C. La PCFC apparaît donc comme une

technologie intermédiaire entre la SOFC et la PEMFC, qui se caractérise par l'utilisation d'un électrolyte solide de type céramique à conduction protonique, dont la mise en forme est similaire à celle d'une SOFC, mais le fonctionnement se rapproche de celui d'une PEMFC.

II.3 Fonctionnement de la pile à combustible PCFC

Le cœur d'une pile à combustible PCFC est constitué d'un électrolyte céramique à conduction protonique (H^+) séparant les compartiments anodique et cathodique, alimentés respectivement par le combustible (hydrogène) et le comburant (oxygène). L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène gazeux en protons et électrons selon l'équation 1. Les protons traversent l'électrolyte vers la cathode et les électrons passent à travers un circuit externe et rejoignent la cathode. Cette dernière est le siège de la réduction de l'oxygène par les électrons en ions oxydes O^{2-} qui réagissent avec les protons pour former de l'eau (réaction 2).



II.3.1 Mécanisme de conduction protonique

Comme cela vient d'être mentionné précédemment, la pile à combustible à conduction protonique (PCFC) est basée sur l'utilisation d'un électrolyte céramique conducteur protonique fonctionnant à des températures intermédiaires comprises entre 400°C et 600°C. L'apparition des défauts protoniques a été observée pour la première fois dans les années 50 par Thomas et al. dans les oxydes de zinc ZnO [3]. Quelques années plus tard plusieurs études ont été menées sur d'autres oxydes faiblement conducteurs protoniques tels que Cu_2O , CoO et NiO , Y_2O_3 , ThO_2 . C'est à partir de 1980 que des céramiques avec une conduction protonique intéressante pour des applications sont apparues. C'est notamment l'équipe d'Iwahara qui a été précurseur dans le domaine. Ils ont étudié la conduction protonique à haute température dans les cérates de type perovskite ce qui a ouvert la voie à diverses applications telles que les piles à combustible [4–6], électrolyseurs protoniques, capteurs à hydrogène [7,8], pompes à hydrogène [9]...etc.

Pour qu'un matériau oxyde puisse incorporer et transporter des protons au sein de sa structure, il doit présenter une sous-stœchiométrie sur le réseau oxygène. Les lacunes d'oxygène peuvent être intrinsèques à la structure du matériau, soit extrinsèques suite à la substitution d'un cation dans la structure du matériau par un autre cation présentant un degré d'oxydation plus faible.

La figure 2 montre un exemple de création d'une lacune d'oxygène dans une structure de type pérovskite compensant la présence d'un cation trivalent M sur le site d'un cation B de valence plus élevée (tétravalent) selon le processus suivant [5,10]:

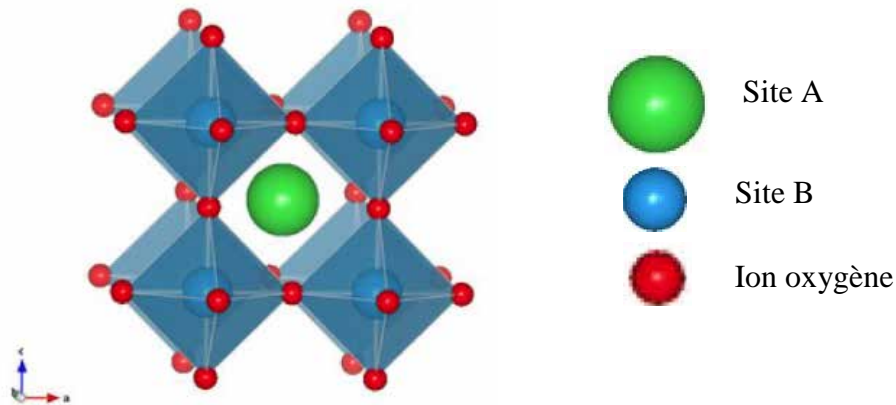
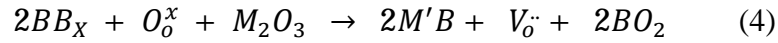
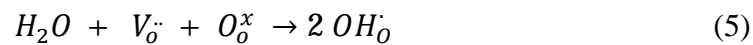


Figure 2 : Représentation de la structure pérovskite dont la maille cristalline est de symétrie cubique.

Les défauts protoniques sont alors créés sous une atmosphère humide par réaction de la molécule d'eau avec une lacune et un ion oxygène conduisant à la formation de deux groupements hydroxyles capables de libérer deux protons [11]. L'absorption dissociative de l'eau en contact avec un conducteur protonique est illustrée dans la figure 3 et décrite selon la réaction suivante (équation 5) basée sur la notation de Kröger-Vink [12] :



Où $V_o^{\cdot\cdot}$ est un site vacant en oxygène, O_o^x est l'ion oxygène en position de réseau normal et OH_o^{\cdot} est le défaut protonique. Cette équation n'est valable que pour les matériaux oxydes présentant des lacunes d'oxygène.

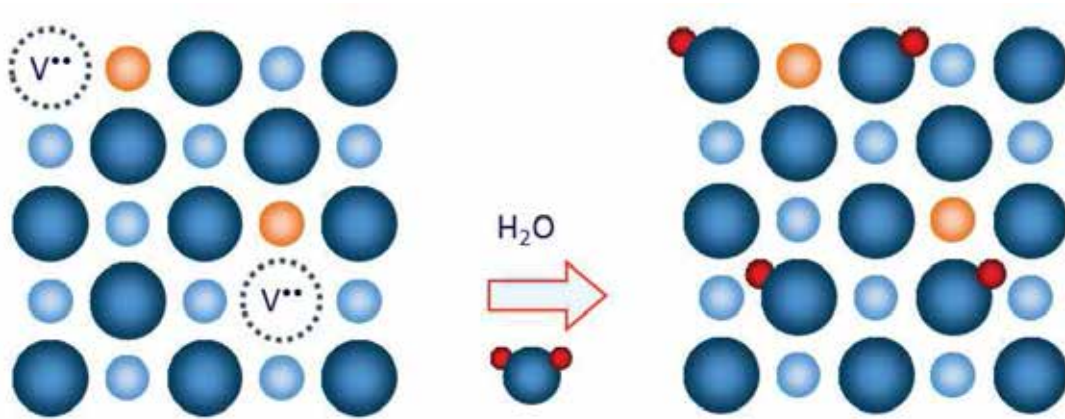
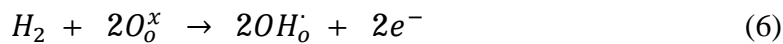


Figure 3 : Représentation de la formation des défauts protoniques.

Le défaut de proton peut aussi se produire par un autre mécanisme d'incorporation de proton sans participation de défaut d'oxygène sous atmosphère riche en hydrogène lorsque le composé présente un élément susceptible de se réduire :



La création d'un défaut protonique selon la réaction 6, implique également des défauts électroniques en tant que charges compensatrices, conduisant à une conductivité électronique. De façon générale, selon la température et l'atmosphère, les lacunes d'oxygène permettent au matériau d'acquérir une conduction anionique, une conduction protonique voire même une conduction mixte anionique et protonique. Pour des températures faibles et intermédiaires ($T < 700^\circ\text{C}$) et en présence de vapeur d'eau la conduction protonique est majoritaire, celle-ci présente une énergie d'activation plus faible que la conduction anionique en raison de la faible taille du proton H^+ . A haute température ($T > 700^\circ\text{C}$), la concentration en protons diminue en raison de la déshydratation du matériau et la conduction anionique O^{2-} devient prédominante [13].

L'un des paramètres majeurs à prendre en considération pour favoriser la réactivité du matériau avec l'eau est la basicité. Il a été reporté que l'enthalpie de la réaction d'hydratation est d'autant plus négative que la basicité de l'oxyde augmente [14,15]. Le caractère basique des matériaux de type perovskite dépend de la différence d'électronégativité entre les cations et les ions oxydes et favorise la formation des liaisons O-H fortes conduisant à des défauts protoniques plus stables. A titre d'exemple, la déshydratation du cérate de baryum se fait à 600°C tandis que celle du zirconate de baryum, moins basique, commence à 400°C [16].

Une basicité très forte conduit à une réactivité avec des gaz acides tel que CO_2 , et SO_3 mais aussi amphotères comme H_2O [16,17]. Ainsi, la basicité de la pérovskite doit être suffisamment importante pour favoriser la dissociation de l'eau mais suffisamment faible pour éviter les réactions parasites avec les gaz acides présents dans l'air qui peuvent affecter les performances du matériau en raison de la décomposition par carbonatation [18].

II.3.2 Transport de protons

Le mécanisme de conduction protonique a été largement étudié dans de nombreux travaux et reste jusqu'à présent un sujet à controverse [19–21]. En raison de son petit rayon ionique et de son fort pouvoir de polarisation, le proton H^+ ne peut pas être isolé dans des conditions d'équilibre. Il réagit donc avec son environnement en créant des liaisons covalentes. Deux principaux mécanismes peuvent être envisagés à ce jour pour le transport de protons à savoir le mécanisme véhiculaire [22] et le mécanisme de Grotthus [18,23].

Le premier mécanisme considère que le proton reste attaché à un ion mobile tel que O^{2-} pour former un groupe hydroxyle OH^- , ou à une molécule mobile comme l'ammoniac ou l'eau pour former les ions NH_4^+ et H_3O^+ . Dans ce cas, le transport de protons est assuré par la migration du groupe mobile dit « véhicule ». Ce type de mécanisme est principalement observé dans les solutions aqueuses.

Concernant le second mécanisme dit de Grotthus, la conduction protonique se fait via le saut des protons d'un oxygène à un autre oxygène adjacent par formation d'ion hydroxyle. Dans ce cas, le mécanisme de transport de protons peut être décrit en deux étapes. La première étape est rapide et est caractérisée par une barrière d'énergie faible ($E_a < 0.1$ eV), elle consiste en une diffusion rotationnelle et une réorientation du proton autour d'un oxygène [23–30]. La deuxième étape est limitante et correspond au saut du proton vers l'oxygène le plus proche [31]. Dans ce cas, le transport du proton d'un site à un autre dépend de la distance entre les deux atomes d'oxygène puisque la rupture de la liaison OH n'est favorisée que lorsque la distance OH-O est faible. La figure 4 illustre les deux étapes du mécanisme de Grotthus.

Il a également été montré que la symétrie joue un rôle primordial dans la mobilité du proton. En effet une diminution de la symétrie par rapport à la structure cubique idéale, qui présente un seul type de site pour les atomes d'oxygène, conduit à l'augmentation de l'enthalpie de la réaction de diffusion protonique [32]. Dans le cas du cérate de strontium par exemple, de symétrie orthorhombique, on compte deux sites cristallographiques d'oxygène distincts présentant des énergies d'activation différentes. Cette différence d'énergie implique une augmentation de l'enthalpie d'activation et par conséquent diminue la conduction protonique [32].

Un autre facteur qui affecte aussi la mobilité des protons est la présence de dopants accepteurs. Ces derniers peuvent présenter un effet de piège à la diffusion du proton conduisant à une fixation plus forte sur les atomes d'oxygène. Cet effet a été observé sur le composé $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ hydraté où le proton reste fixé fortement à l'yttrium [11,22,33,34].

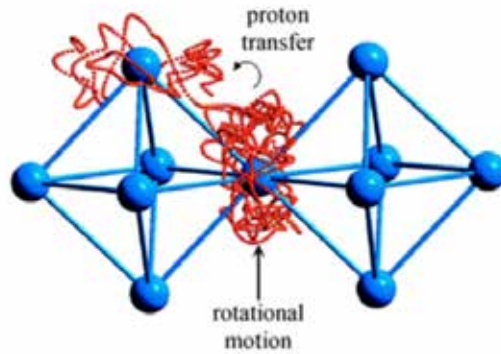


Figure 4 : Illustration de la migration du proton (orange) dans un oxyde de type pérovskite BaCeO_3 montrant les deux principales caractéristiques du transport de protons : le mouvement de rotation et le transfert de protons.

III Matériaux de PCFC

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de présenter les principales familles de matériaux constituant les éléments d'une pile à combustible à conduction protonique PCFC : l'électrolyte, l'anode et la cathode.

III.1 Electrolyte

III.1.1 Les matériaux à base de cérate de baryum BCY

Les composés dérivés du cérate de baryum (BaCeO_3), ont été largement étudiés dans la littérature et sont jusqu'à présent considérés comme les oxydes conducteurs protoniques les plus attrayants et prometteurs. Ils présentent des niveaux de conductivité parmi les plus élevés, de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C sous atmosphère humide, en raison du caractère basique de l'élément cérium et de la présence de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin via la substitution par un cation trivalent comme par exemple l'yttrium [5,31]. En fonction de la température, ces matériaux présentent une conductivité mixte protonique ou/et anionique [35]. A haute température la conduction anionique est majoritaire tandis qu'à basse température la conductivité protonique est prépondérante [5]. Il existe une gamme de température intermédiaire pour laquelle une conductivité mixte H^+/O^{2-} existe.

La structure cristalline du cérate de baryum a été initialement étudiée par Jacobson et al [36]. Il a été reporté qu'à température ambiante, BaCeO_3 cristallise dans une structure orthorhombique

de groupe d'espace Pmcm [37,38]. Trois transitions structurales principales, représentées figure 5, ont été observées de la température ambiante à 1000°C. La première transformation allotropique est enregistrée à 290°C et est associée au changement de groupe d'espace de Pmcm en Incn. Aux alentours de 400°C, la structure devient rhomboédrique, et enfin, à 900°C, cubique à faces centrées, de groupe d'espace Pm3m [39].

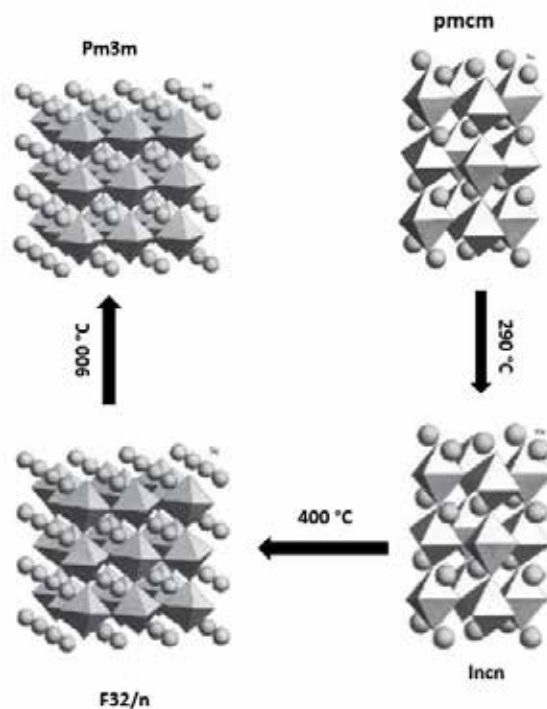


Figure 5 : Transformation allotropique de BaCeO₃ en fonction de la température.

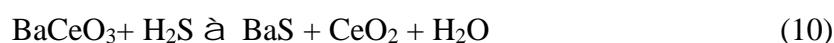
L'influence de la nature de l'élément dopant sur la conductivité du matériau a fait l'objet de nombreuses publications. Les systèmes les plus étudiés sont ceux dopés avec des éléments accepteurs trivalents. Iwahara et al. ont étudié les propriétés électrochimiques de la pérovskite substituée BaCe_{0,9}M_{0,1}O_{3-δ} par divers éléments (M = Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, Y,...) [40]. Les résultats ont montré que la substitution du cérium par l'yttrium conduit à la meilleure conductivité protonique. Les auteurs ont conclu que la diminution du rayon ionique du dopant favorise un nombre de protons transférés plus élevé. En effet, la substitution par un dopant présentant un grand rayon ionique conduit à un changement de la structure cristalline par rapport à la symétrie orthorhombique et affecte les mouvements des ions. De façon générale, plus la distorsion est importante, moins la conductivité ionique est importante. La distorsion est donnée par le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) comme décrit dans l'équation suivante [40].

$$T = \frac{r_a + r_o}{(\sqrt{2} (r_b + r_o))} \quad (7)$$

Où r_a et r_b sont les rayons ioniques des cations dans les sites A et B respectivement, tandis que r_o est le rayon ionique de l'oxygène.

L'influence de la teneur en élément substitutif a également fait l'objet de différentes études. Il a été démontré que la variation du taux de substitution x n'affecte pas la structure du matériau, néanmoins son augmentation favorise une meilleure conductivité ionique qui atteint un maximum pour $x = 0,1 - 0,25$, selon la nature du lanthanide [41,42]. Au-delà de cette teneur la conductivité ionique diminue [43,44]. Les valeurs les plus élevées de conductivité totale sont obtenues avec les matériaux $BaCeO_3$ dopés à l'yttrium et au samarium sous une pression partielle de H_2 de 1 atm [5,31,45]. Les conductivités totales correspondantes pour $x = 20\%$ sont respectivement égales à $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C .

Si les propriétés électrochimiques sont d'une grande importance pour permettre un bon fonctionnement de la pile, d'autres paramètres doivent également être pris en considération tels que la stabilité chimique et mécanique du matériau. En effet, en dépit d'une bonne propriété de conduction, les composés à base de $BaCeO_3$ présentent un inconvénient majeur qui limite leur utilisation en tant que matériau d'électrolyte. Ce composé, en raison de sa basicité élevée, présente une faible stabilité chimique et une forte réactivité avec les gaz acides tels que l'eau ou le dioxyde de carbone conduisant à la formation de phases secondaires [46–50]:



III.1.2 Les matériaux à base de zirconate de baryum BZY

Les matériaux à base de zirconate de baryum ont été développés dans les années 1990 par Iwahara et al. Ce matériau cristallise dans une structure cubique avec le groupe d'espace $Pm3m$ [37]. Une telle structure symétrique permet de favoriser la mobilité des défauts protoniques et d'améliorer la conductivité de cœur du matériau qui devient supérieur à celle des cérates ($10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C) [11]. De plus le zirconium présente une électronégativité plus importante que celle du cérium ce qui réduit la basicité de l'oxyde et assure une meilleure stabilité chimique. Ces caractéristiques font des zirconates de baryum une alternative au $BaCeO_3$. En revanche, l'inconvénient majeur des pérovskites à base de $BaZrO_3$ réside dans la difficulté de mise en forme. En effet, des températures de frittage très élevées $\geq 1600^\circ\text{C}$ et des temps de recuit prolongés sont nécessaires pour l'obtention d'un matériau dense [51–53]. Un tel traitement

thermique conduit à l'évaporation de l'oxyde de baryum et la formation des phases secondaires telles que Y_2O_3 au niveau des joints de grains réduisant ainsi la conductivité totale du matériau par rapport aux cérates [54,55]. Un autre inconvénient dû aux températures de frittage très élevées est la difficulté d'obtenir un électrolyte mince lors de l'assemblage des cellules complètes ce qui affecte les performances de la pile.

Plusieurs solutions ont été envisagées pour améliorer la frittabilité des matériaux à base de zirconate de baryum. L'ajout des petites quantités d'oxyde de métal de transition comme aide au frittage tels que CuO [56], ZnO [51], NiO [57,58], CaO [59] In_2O_3 , $LiNO_3$ [60] et TiO_2 [61] a été proposé dans plusieurs études. Il a été montré que l'introduction de 4% molaire de ZnO dans $BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\alpha}$ permet de réduire la température de frittage jusqu'à 1350°C. La conductivité des joints de grains est ainsi inférieure de deux ordres de grandeur à celle de $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ [62]. Il a été rapporté que la synthèse de poudres nanométriques par voie humide telles que la méthode sol-gel ou la synthèse de combustion citrate-nitrate permet d'abaisser la température de frittage du matériau. Une densité d'environ 95% peut être atteinte après frittage à 1500°C en utilisant des nano poudres préparées par la méthode sol gel [63,64].

III.1.3 BCZY

Une nouvelle approche pour surmonter les limitations des matériaux à base de $BaCeO_3$ et $BaZrO_3$ consiste à développer un composé qui permet de combiner à la fois une bonne stabilité chimique et une bonne conductivité ionique. Plusieurs études ont proposé le matériau de formulation $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.9$) comme un bon compromis conductivité/stabilité chimique [48,49,65–70]. A partir des analyses par DRX, Katahira et al. ont montré que la structure de ces composés subit une évolution en fonction de la quantité de Zr [48]. Il a été constaté que le volume de maille et la symétrie de la structure augmentent avec la teneur en Zr conduisant à une stabilité chimique élevée en présence de CO_2 et H_2O , tout en conservant de bonnes propriétés de conductivité de $BaCeO_3$. Pour une faible quantité x de Zr, comprise entre 0 et 0,3, la symétrie est orthorhombique tandis que pour des valeurs de x entre 0,3 et 0,9 la symétrie devient cubique. Ces changements structuraux sont dus à la substitution du cérium de rayon ionique 0,087 nm par le zirconium de rayon ionique plus faible, de l'ordre de 0,072 nm [48].

L'étude de la stabilité du matériau BCZY a fait l'objet de plusieurs recherches. Le composé $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$ a été soumis à un traitement thermique à 900°C sous une atmosphère contenant 100% de dioxyde de carbone pendant 2 heures [48]. Il a été constaté que l'augmentation de la teneur en Zr assure une meilleure stabilité chimique vis-à-vis de CO_2 . La

teneur la plus avantageuse en terme de stabilité est de 40% molaire. Pour une concentration plus faible le composé réagit avec le CO_2 et se décompose en oxyde de cérium CeO_2 et en carbonate de baryum BaCO_3 .

Lors du frittage à haute température, les matériaux de type "BaCeZr" réagissent avec les substrats tel que l'alumine conduisant à la formation de phases secondaires comme BaAl_2O_4 [71]. Il a été montré qu'un lit de poudre de BCY permet d'éviter ces réactions secondaires. D'autres supports de frittage ont été étudiés. Seuls les supports en platine semblent être inertes vis à vis de des composés $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

Plusieurs travaux ont porté sur la substitution des composés de type pérovskite de formulation $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ par différents éléments dopants tels que l'erbium [72], le scandium [69], le néodyme [73], l'indium [74] et le gadolinium [75], l'yttrium [76–78]. Pour le système $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ par exemple, la conductivité totale du composé augmente de 5 à $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans l'ordre : $\text{In} < \text{Sm} < \text{Gd} < \text{Y}$ [74].

Bien que l'yttrium soit connu pour être l'élément dopant le plus prometteur, une nouvelle stratégie a été développée récemment pour augmenter encore plus la conductivité et améliorer la stabilité. Cette voie consiste à co-doper le site B avec les éléments Y^{3+} et Yb^{3+} . Les résultats obtenus ont indiqué une amélioration de la conductivité ionique qui atteint une valeur de $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 550°C pour le matériau $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ tout en maintenant une bonne stabilité chimique en présence de dioxyde de carbone (50% CO_2 / $\text{H}_2\%$) et de sulfure de dihydrogène (50 ppm) pendant plusieurs heures à 750°C [79]. Des études similaires ont été menées sur le matériau BCZYYb [80–83]. Wang et al. ont montré une amélioration de la conductivité après frittage à 1350 et 1400°C , ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la taille des grains et une diminution de la contribution des joints de grains [84].

III.2 Anode

L'anode est le compartiment de la pile où s'effectue la réaction d'oxydation de l'hydrogène en proton H^+ . Pour assurer cette fonction, le matériau anodique doit présenter certaines caractéristiques et propriétés liées à la conductivité et à l'activité électro-catalytique : l'anode doit avoir une bonne conductivité électronique pour assurer la circulation des électrons vers le circuit extérieur, une bonne conductivité ionique pour permettre le transfert des protons vers les sites réactionnels, ainsi qu'une forte activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène. Le matériau d'anode doit également présenter une porosité satisfaisante pour assurer la diffusion du combustible et doit être stable chimiquement sous atmosphère réductrice à haute température et mécaniquement avec un coefficient d'expansion thermique CET compatible aux autres éléments de la pile.

En général, le matériau d'anode utilisé dans les piles à combustible à conduction anionique peut être utilisé dans celles à conduction protonique. Il est possible de distinguer trois familles de matériaux utilisées comme anode dans les pile PCFCs : les métaux (ou alliages), les composites céramique-métal ou cermet et les conducteurs mixte (H^+/e^-).

III.2.1 Métaux et alliages

Les métaux ont longtemps été considérés comme des matériaux d'anode pour les piles à combustible en raison de leur bonne conductivité électronique ainsi que de leur excellente activité catalytique. Le choix du matériau anodique était initialement orienté vers certains métaux précieux tels que le platine et le palladium [4,6,85–88]. L'inconvénient majeur de ces matériaux est leur coût élevé. Ainsi, des métaux de transition tels que le nickel et le cobalt ont été proposés comme matériaux alternatifs, mais ces derniers restent chers. Outre leur coût élevé, un autre inconvénient est leur température de frittage élevée qui génère une croissance et une agglomération des grains, ce qui peut affecter les performances des électrodes [89–91]. D'autres matériaux constitués d'alliages ont été testés comme anodes PCFC mais les performances obtenues sont assez modestes. Yamaguchi et al. par exemple ont étudié une cellule constituée de $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$ (anode) / $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (électrolyte) / Ag (cathode) et ont mesuré une densité de courant de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0,5 V à $640 \text{ }^\circ\text{C}$ [92].

Ce matériau d'anode est un bon conducteur électronique mais est dépourvu de conduction protonique. La réaction d'électrode s'effectue alors au niveau des zones triples (TPB : Triple Phase Boundary), en présence du gaz H_2 , du métal et de l'électrolyte comme représenté sur la figure 6. Cette configuration limite le nombre de sites actifs et le restreint à une petite partie du volume total de l'électrode. Une microstructure d'électrode contrôlée est donc nécessaire pour effectuer la diffusion de gaz [90].

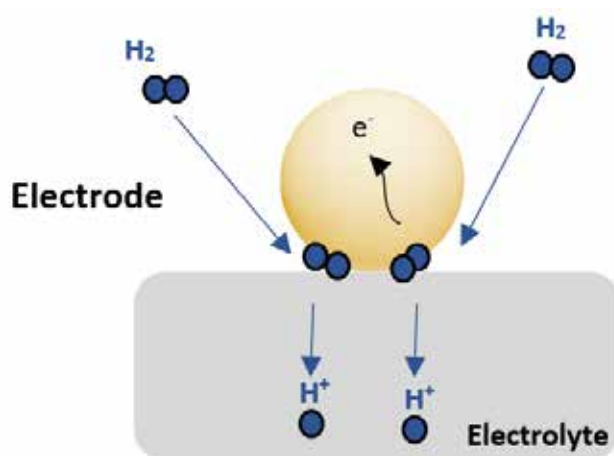


Figure 6 : Représentation schématique de la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode conductrice électronique simple.

III.2.2 Anodes conductrices mixtes protonique/électronique

Les oxydes conducteurs mixtes protoniques/électroniques peuvent être utilisés comme matériau d'anode dans les piles à conduction protonique PCFCs. Dans ce type de matériau la réaction s'effectue à l'interface externe gaz/anode ainsi que dans tout le volume de l'anode poreuse en contact avec l'hydrogène gazeux comme schématisé sur la figure 7. L'utilisation des conducteurs mixtes comme matériau d'anode dans les piles PCFCs reste limitée à cause de leur conductivité électronique faible. Il a été rapporté que la conductivité électronique maximale obtenue avec le matériau d'anode $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0,93}\text{In}_{0,07}\text{O}_{4-8}$ est inférieur à $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C [93].

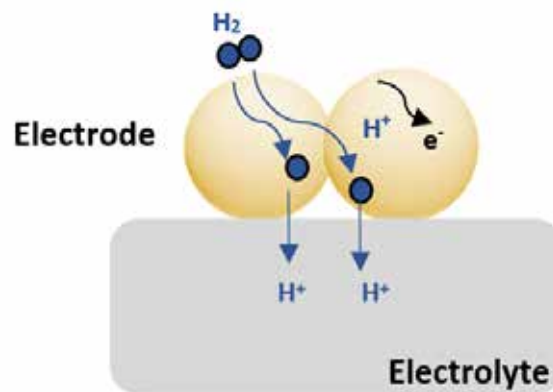


Figure 7 : Représentation schématique de la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode, conductrice mixte H^+ / e^- .

III.2.3 Composites céramiques / métalliques

Pour augmenter la surface active de l'anode, la conductivité électronique provenant du métal peut être associée à la conductivité protonique d'une céramique (Figure 8). Dans ce type de matériau composite métal/céramique, appelé aussi cermet, la réaction peut se produire sur toute la surface du contact entre le cermet et le gaz au niveau du point triple joignant la céramique, le métal et le gaz. L'hydrogène est ainsi oxydé à l'anode et le proton diffuse à travers l'anode pour rejoindre l'électrolyte.

Différents éléments tels que : Ni, Cu, Pt, Ag, Co, Fe ont été utilisés comme phase métallique dans les cermets pour une application PCFC. Le matériau d'anode le plus étudié est le cermet associant le nickel et le matériau d'électrolyte. Le nickel a l'avantage d'avoir à la fois une bonne conductivité électronique ainsi qu'une bonne activité catalytique pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Il présente également une dilatation thermique importante et un point de fusion élevé $\approx 1455^\circ\text{C}$, ce qui permet de co-fritter le cermet et l'électrolyte à haute température et d'éviter les fissures à l'interface électrolyte/anode. Le nickel est également relativement peu coûteux par rapport aux métaux précieux mentionnés précédemment [94,95].

L'utilisation d'un matériau d'électrolyte en tant que phase céramique dans l'anode permet de garantir une conductivité protonique, d'étendre la zone de point triple et de préserver une bonne dispersion de la phase métallique qui a généralement tendance à s'agglomérer lors du traitement thermique à haute température [96,97]. Différents matériaux électrolytiques ont été utilisés comme phase céramique dans les cermets. Il a été démontré que le composite à base de BaCeO_3 est un matériau inapproprié pour les anodes lors de l'utilisation de carburants hydrocarbonés, en raison de son instabilité en présence de vapeur et de CO_2 . En revanche, les matériaux à base de BaZrO_3 se sont révélés plus prometteurs comme matériaux d'anode en raison de leur bonne stabilité chimique dans les conditions de fonctionnement de la pile.

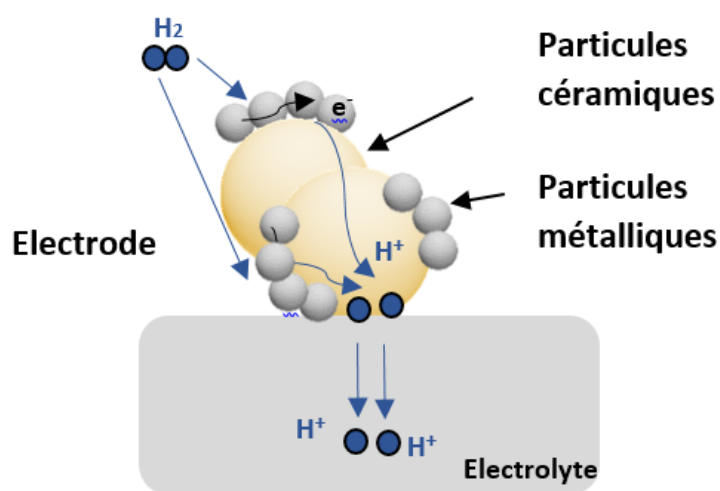


Figure 8 : Représentation schématique de la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode, composite céramique/métal.

III.2.4 Microstructure et caractéristique électrochimique

L'optimisation de la microstructure et l'architecture des cermets présente un facteur clé pour l'élaboration des piles à combustible présentant des performances électrochimiques optimales. Plusieurs travaux ont étudié la corrélation entre la microstructure et les propriétés électrochimiques des anodes dans les piles PCFCs [98–100].

La distribution des deux phases céramique et métallique ainsi que la taille et la forme des particules sont des paramètres essentiels pour optimiser la microstructure et par conséquent les performances de la cellule. Il a été reporté que pour des particules de même taille et de même forme (sphérique) le seuil de percolation nécessaire pour créer une phase Ni continue est d'environ 30% en volume. En dessous de cette valeur, la conductivité du cermet est purement ionique [97]. Pour mettre en évidence l'influence de la teneur en Ni sur la conductivité électrique totale, des mesures d'impédance ont été effectuées sous 10% H_2 / N_2 humide et sec, sur un

cermet Ni-BZY en variant le pourcentage volumique de nickel. Comme le montre la figure 9, avec 20% en volume de nickel, la conductivité augmente sous atmosphère humide, suggérant une contribution de la conductivité protonique. En augmentant la teneur en Ni à 30%, un comportement métallique typique est observé. Le seuil de percolation n'est donc atteint qu'à plus de 30% en volume [99].

Zunic et al. ont étudié la composition du matériau d'anode Ni-BCY variant de 40% à 60% en masse de la teneur en Ni. La résistance de polarisation la plus faible a été atteinte avec 40% en masse de nickel dans l'anode [101]. Le seuil de percolation peut également être influencé par de nombreux autres facteurs liés à la porosité, à la taille des grains et à la distribution nickel-céramique.

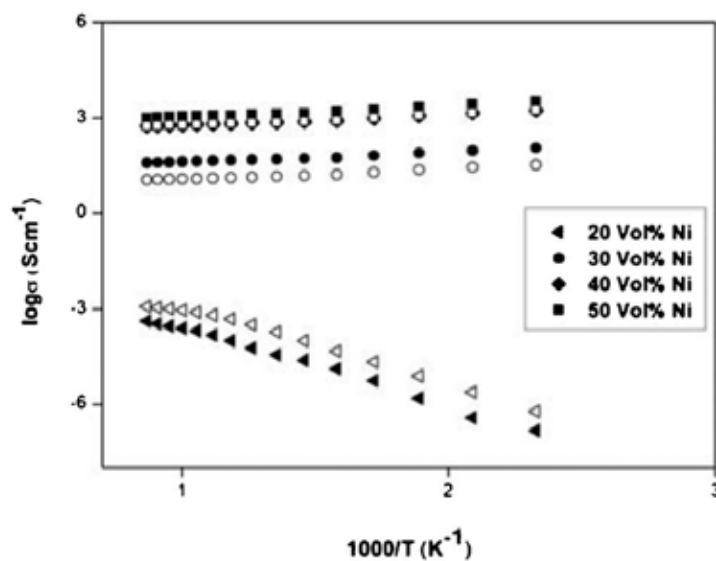


Figure 9 : Courbes en représentation d'Arrhenius du matériau d'anode Ni-BZY sous 10% H₂/N₂ humide (symboles vides) et sec (symboles pleins) [92].

L'interconnectivité de la porosité et la distribution uniforme entre les phases conductrices et poreuses sont déterminantes pour un transport optimal d'électrons et de l'hydrogène gazeux [102]. Typiquement, l'anode conductrice d'ions oxyde nécessite un volume de porosité élevé d'environ 50% pour maximiser la région de points triples et faciliter la diffusivité de l'oxygène dans la phase métallique, qui est connue pour être négligeable. Au contraire, dans le cas de piles à conduction protonique, le proton représente le seul ion qui diffuse à travers l'anode avec une mobilité élevée, la porosité peut alors être limitée et produite uniquement par la réduction de la phase NiO en Ni. La microstructure des cermets dans les piles PCFCs a été largement étudiée. Coors et al. ont démontré que le cermet à base de BCZY formé de 68% en masse de Ni, peut être utilisé comme matériau d'anode sans ajout d'agent porogène. En effet la réduction de NiO en Ni conduit à une porosité suffisante de l'ordre de 26%, permettant la création d'un matériau

adapté aux applications PCFC [103]. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus pour le matériau d'anode Ni-BCZYYb démontrant une dégradation des performances électrochimique de la pile avec l'augmentation de la porosité anodique [104]. De la même manière, Nasani et al ont étudié le matériau d'anode Ni-BZY (40% en masse de Ni) fritté à 1400°C et ont constaté que les cermets préparés à l'aide d'un agent porogène présentent une résistance à la polarisation R_p supérieure à celle de l'anode avec une porosité de 34%, préparée sans porogène [98–100,105].

III.2.5 Stabilité

Bien qu'étant le matériau le plus utilisé dans les piles PCFCs, l'anode à base de nickel présente plusieurs inconvénients. L'un des problèmes majeurs est l'agglomération du nickel. En effet, les particules de nickel ont tendance à croître et à s'agglomérer lors d'un fonctionnement prolongé à haute température ce qui peut entraîner une diminution de la surface active [106].

Un autre inconvénient affectant les performances de l'anode est sa sensibilité aux espèces sulfurées qui existent couramment dans le combustible [107]. H_2S , par exemple, réagit fortement avec le nickel conduisant à la diminution des sites actifs de la réaction d'oxydation du carburant, ce qui entraîne une augmentation de la polarisation anodique. Il a été signalé que même une concentration inférieure à 20 ppm de H_2S dans le carburant, pourtant faible, peut empoisonner l'anode à base de nickel. Fang et al. ont montré que l'augmentation de la concentration de H_2S conduit à une diminution du flux de perméation de l'hydrogène à travers Ni-BCZY, due la formation des espèces BaS, CeO_2 , Ni_3S_2 et Ce_2O_2S [108]. Une meilleure tolérance au soufre a été observée avec les anodes de composition Ni-BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BCZYYb). Cette stabilité est liée au co-dopage sur le site B avec Y et Yb. Ces derniers fonctionnent de manière coopérative pour améliorer l'activité catalytique de reformage ou d'oxydation des hydrocarbures ainsi que la conversion de H_2S en SO_2 [109].

Le cermet à base de nickel présente également une sensibilité au dépôt de carbone. En fait, lors de l'utilisation d'hydrocarbures comme carburant, le cermet Ni présente une activité catalytique élevée de craquage d'hydrocarbures, qui induit la formation de filaments graphitiques et la dissolution du carbone dans le Ni massif qui bloquent les réactions électrochimiques et détériorent les performances de l'anode [110]. Pour surmonter ce problème, l'hydrocarbure peut être converti en hydrogène en ajoutant une quantité suffisante de vapeur [111,112].

III.3 La cathode

Dans les PCFCs, la cathode représente le siège de la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène en vapeur d'eau. L'amélioration de certains nombres de paramètres caractéristiques

du matériau cathodique est indispensable pour un bon fonctionnement de la cathode. En effet, ce compartiment est considéré comme l'élément limitant dans les piles à conduction protonique (comme dans le cas d'une pile à conduction anionique) puisque la principale perte ohmique au sein de la cellule s'effectue au niveau de cette électrode [113]. La cathode doit être donc stable chimiquement et mécaniquement dans les conditions de fonctionnement de la pile notamment en présence de dioxygène et de la vapeur d'eau à haute température. Elle doit présenter une porosité importante pour assurer l'acheminement de l'oxygène dans les sites actifs et l'évacuation de la vapeur d'eau formée lors de la réaction électrochimique. Le matériau cathodique doit également présenter une bonne conductivité électronique et ionique, une bonne activité electro-catalytique vis-à-vis de la réduction d'oxygène ainsi qu'un coefficient d'expansion thermique CET compatible avec les autres éléments de la pile.

Les matériaux cathodiques généralement employés peuvent être classés selon leurs propriétés de transports en quatre catégories :

- Les conducteurs électroniques simples
- Les conducteurs mixtes électronique anionique O^{2-}/e^-
- Les conducteurs mixtes électronique protonique H^+/e^-
- Les conducteurs triples électronique anionique protonique $H^+/O^{2-}/e^-$

III.3.1 Conducteurs électroniques simples

Dans ce type de conducteurs, la réduction de l'oxygène est restreinte à l'interface électrolyte/cathode au niveau des zones de points triples (Triple Phase Boundaries TPBs) entre l'oxygène gazeux, l'électrolyte et le métal. La formation de la vapeur d'eau et son évacuation se produit donc à cet endroit. Dans ce type de cellule le nombre de sites actifs limité est responsable de la forte surtension cathodique et donc de la diminution des performances électrochimiques de la pile.

Les matériaux d'électrode à conduction électronique simples sont essentiellement des métaux tels que le platine ou le palladium, néanmoins l'utilisation de ces métaux précieux est limitée par leur coût élevé [114–116]. L'argent a été également utilisé comme conducteur électronique grâce à sa bonne activité catalytique [90]. Des éléments de transition tels que le cobalt et le nickel ont été utilisés sous forme métal et oxydes M_xO_y tels que l'oxyde de cobalt CoO_3 [117] ou l'oxyde d'argent [118].

III.3.2 Conducteur mixte O^{2-} / e^-

L'utilisation des conducteurs mixtes électronique/anionique comme cathodes permet d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène en ion oxyde O^{2-} étant donné que la réaction se produit sur toute la surface de contact entre l'électrode et le gaz [119,120] (Figure 10)



Cependant la formation de la vapeur d'eau se fait au niveau des zones de point triple à l'interface interne entre l'électrolyte et l'électrode.



L'évacuation de la vapeur d'eau formée est problématique et peut causer des délaminations au niveau de l'interface réduisant les performances électrochimiques de la cellule. Le nombre de sites actifs limité peut également être responsable de l'augmentation de la résistance de polarisation d'activation.

Les phases de type pérovskite de composition AMO_3 (M = métal et A = cation occupant le site de symétrie cuboctaédrique constituées d'octaèdres MO_6 , liés entre eux par des sommets), ont été largement étudiées comme matériau de cathode. Leur intérêt réside dans la valence mixte du métal de transition M qui permet d'accommoder une sous-stœchiométrie en oxygène grâce à des substitutions sur les cations A et M . La présence des lacunes en oxygène confère à ces composés une conductivité ionique élevée. La valence mixte du métal de transition conduit également à une conductivité électronique qui fait de ces matériaux des candidats potentiels comme cathode dans les piles à combustibles.

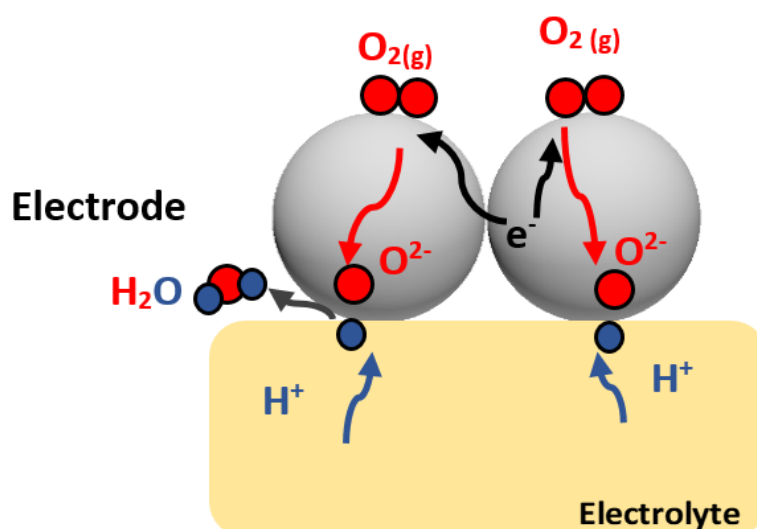


Figure 10 : Représentation schématique de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode conductrice mixte O^{2-}/e^- .

Parmi les matériaux de cathode qui ont été proposés comme matériaux MIEC à conduction anionique et électronique employés dans les piles PCFC figure le manganite de lanthane substitué au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-d}$ [90,116,117,121]. Ce dernier s'est révélé avoir une conductivité électronique satisfaisante de l'ordre de 130 S.cm^{-1} à 700°C , mais souffre d'une mauvaise conductivité ionique avec un coefficient de diffusion O^{2-} $D^* \approx 10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 800°C [122,123]. Ses performances de cathode pour PC-SOFC restent modestes [90,121]. Le matériau de cathode à base de cobaltite de formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ (LSC) présente une conductivité électronique élevée de 1000 S.cm^{-1} à 600°C , mais les propriétés de diffusion d'oxygène pour ce matériau sont encore médiocres [124,125]. Une meilleure performance a été obtenue en remplaçant une partie de cobalt par du fer [126–129]. Les meilleures performances ont été obtenues avec la composition de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ (LSFC) [130]. Cependant, ce matériau est rarement utilisé pour le PCFC en raison de sa faible sous-stoechiométrie en oxygène. Les matériaux de cathodes analogues à ceux utilisés pour les piles à combustible à ions oxydes SOFC, tels que $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ LSM ou $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ SSC, peuvent ne pas être adaptés pour PCFC car la zone active de réduction de l'oxygène est limitée à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. En effet, la réduction de l'oxygène se produit à la surface de l'électrode puis les ions oxydes diffusent à travers l'électrode. A l'interface interne entre l'électrolyte et l'électrode, des problèmes d'évacuation de l'eau formée peut avoir lieu, provoquant une délamination de la couche. Les performances des électrodes sont ainsi moins efficaces par rapport à celles des piles à combustible à ions oxygène SOFC [131–133]. De plus, certains matériaux de cathode à base de baryum tels que BSCF, largement utilisés dans les piles à combustible à oxyde solide, ont été testés dans une pile à combustible à électrolyte $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, et se sont révélés incompatibles pour la cathode, en raison de l'inter diffusion de Ba de l'électrolyte à la cathode conduisant à une augmentation de la résistance ohmique des cellules. Les densités de puissance les plus élevées sont égales à 550 et 100 mW.cm^{-2} à 700°C et 400°C respectivement [132–135].

III.3.3 Conducteur mixte H^+ / e^-

L'une des solutions envisagées pour étendre la zone de réaction sur toute la surface de l'électrode et accélérer la réaction de transfert de charge consiste à utiliser un conducteur mixte protonique et électronique (Figure 11). Dans ce cas le proton est transporté de l'électrolyte vers la cathode où circulent les électrons. La réaction de formation de l'eau se produit donc à l'interface gaz/cathode, ce qui assure son évacuation et évite les délaminations au niveau de l'interface électrolyte/cathode.

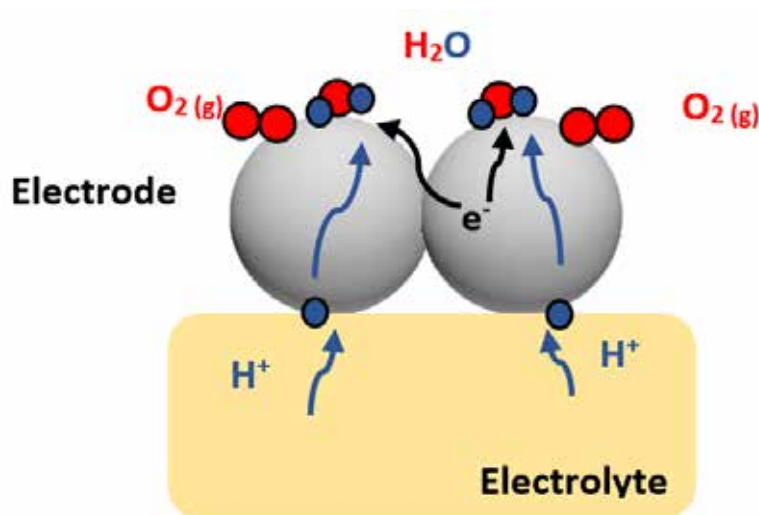


Figure 11 : Représentation schématique de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode conductrice mixte H^+/e^- .

Les structures lamellaires de types AMO_2 ont été largement étudiées en tant que matériaux de cathode pour les piles PCFCs du fait de leurs bons niveaux de conductivités ionique et électronique. Ces structures se trouvent sous forme de feuillets MO_2 ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) entre lesquels sont intercalés les cations A ($A = Na, Li$). L'intérêt de ces structures réside dans la possibilité d'intercaler des cations alcalins et des protons et de leur bonne affinité avec l'eau. Parmi les matériaux les plus performants on trouve $LiNiO_2$ utilisé comme électrode pour batterie ion-lithium avec comme électrolyte $LiNaSO_4-Al_2O_3$ et comme anode $Ni-Al_2O_3$, ce matériau présente une densité de courant de l'ordre de $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $0,6 \text{ V}$ à 600°C [90]. Néanmoins ces matériaux sont thermiquement instables au-delà de 900°C et souffrent d'une dégradation de performances au bout de quelques heures [117].

D'autres matériaux de cathode à base de $BaCeO_3$ ont également été testés comme conducteurs protonique et électronique en introduisant un élément de valence multiple. Différents éléments dopants tels que Sm, Yb et Er ont été étudiés [136]. Le composé $BaCe_{0.9}Yb_{0.1}O_3$ a été sélectionné comme le meilleur candidat avec la conductivité la plus élevée sous atmosphère sèche et humide. Cependant, la conductivité électronique diminue en présence de vapeur d'eau, conduisant à une résistance importante [136].

Mukundan et al ont étudié les propriétés électrochimiques des composés de type pérovskite à base de baryum substitués par le praséodyme Pr . Ils ont démontré que pour une concentration en Pr supérieure à 40% molaire, la conductivité totale augmente en raison d'une amélioration de la conductivité électronique de type p. Les meilleures performances ont été obtenues avec le composé $BaPr_{0.8}Gd_{0.2}O_{2.9}$ présentant une résistance spécifique surfacique l'ordre de $0,47 \Omega\cdot\text{cm}^2$

à 800°C sous air sec [137]. Zaho et al. ont également étudié les matériaux cathodiques à base de BaCeO₃ dopé avec un autre élément comme le bismuth. Les résultats ont montré une amélioration de la stabilité chimique sous atmosphère humide par rapport à BaCeO₃ et une augmentation de la conductivité totale. 0,1 S.cm⁻¹ dans l'air à 600°C a été obtenue pour BaCe_{0.5}Bi_{0.5}O₃ avec une surtension d'environ 70 mV à 800°C pour une densité de courant de 100 mA.cm⁻². Cependant, une diminution de la conductivité protonique a été observée avec l'augmentation de la teneur en Bi en raison de la diminution de la concentration en oxygène [138].

III.3.4 Matériau de cathode à triple conducteur mixte

Pour faciliter à la fois la circulation de l'eau et de l'oxygène, une approche alternative pour le matériau de cathode a été développée (Figure 12). Il a été suggéré d'utiliser un matériau conducteur mixte H⁺/O²⁻/e⁻. La réaction de réduction de l'oxygène s'effectue à l'interface gaz / cathode. Les protons traversent l'électrolyte pour atteindre la cathode où circulent également les électrons et les ions oxydes : l'eau se forme alors au sein de l'électrode, ce qui favoriserait a priori son évacuation.

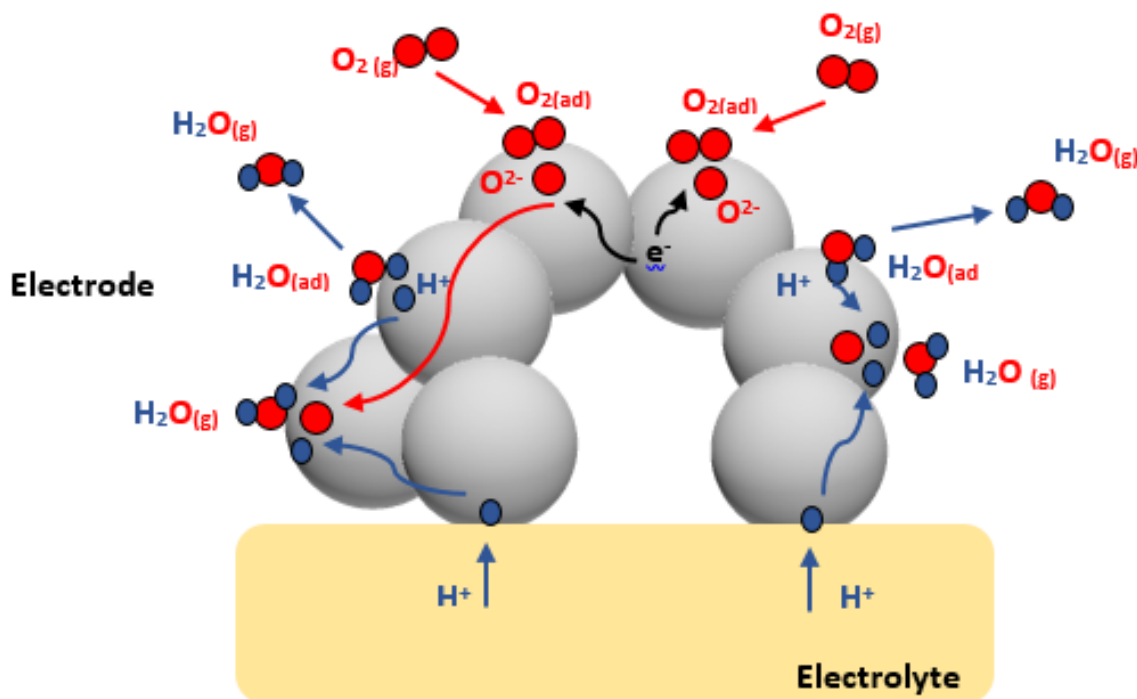


Figure 12 : Représentation schématique de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode, conductrice triple monophasé H⁺/O²⁻/e⁻.

Des études ont montré que l'incorporation de l'eau conduit à l'apparition d'une conductivité protonique dans le cas de Pr₂NiO_{4+δ}, Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} et PrBaCo₂O_{5+δ} [139,140]. Un

nouveau matériau de cathode de formule $\text{BaPr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_3$ a récemment été développé par Wang et al. et utilisé dans la pile à combustible à électrolyte $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb). L'étude a démontré une tolérance satisfaisante au CO_2 et H_2O et de bonnes performances électrochimiques avec une densité de puissance de 688 mW.cm^{-2} à 750°C . Un autre matériau de cathode prometteur a récemment été rapporté de formule $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_5$ et a permis d'obtenir des densités de puissance en pile élevées : 1,71, 1,37, 1,05 et $0,69 \text{ W.cm}^{-2}$, à 750, 700, 650 et 600°C , respectivement [141].

D'autres matériaux présentent également des propriétés de conduction mixtes et peuvent être utilisés comme matériaux de cathode pour les piles PCFC. Il s'agit des composites électrolyte/cathode (Figure 13). Ma et al. ont étudié les performances d'une cathode formée par $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ comme matériau conducteur mixte anionique et électronique et $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ comme matériau conducteur de proton. La puissance la plus élevée obtenue est d'environ 355 mW.cm^{-2} à 700°C [142].

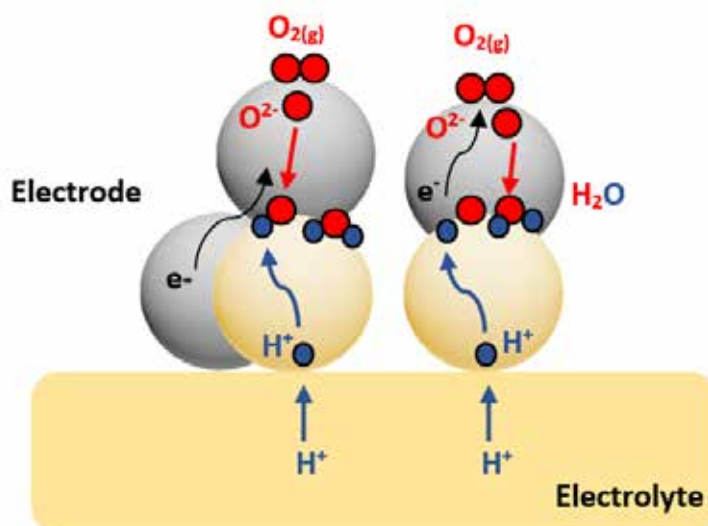


Figure 13 : Représentation schématique de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode composite céramique/conducteur mixte O^{2-}/e^- .

IV Frittage

Le frittage, qui confère au matériau final ses propriétés physico-chimiques et détermine sa microstructure, est une étape très importante dans l'élaboration des matériaux céramiques. Le frittage est un phénomène thermiquement activé qui consiste à transformer un matériau pulvérulent en un matériau solide dense. La force motrice de frittage est la réduction de l'énergie libre de surface. Cette réduction est opérée par différents mécanismes de transfert de la matière conduisant à la création de ponts entre les particules et à la diminution de la porosité.

La surface des interfaces solide-gaz tend alors à diminuer au profit de celle des interfaces solide-solide. La réduction de l'énergie de surface ne se fait pas uniquement via le phénomène de diffusion, mais aussi à travers un autre mécanisme compétitif appelé grossissement granulaire. Dans ce cas l'aire globale des interfaces solide-gaz diminue par croissance des grains mais il n'y a pas de densification du matériau.

De manière générale le cycle thermique de frittage se déroule en trois étapes : la première consiste en un chauffage contrôlé du matériau à la température de densification, suivie d'une étape isotherme et finalement un refroidissement.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue principalement deux types de frittage :

- Frittage en phase solide : Pour ce type de frittage la température de densification est choisie en dessous de la température de fusion du matériau. Tous les constituants restent alors en phase solide. La densification se fait par transport de matière via le mécanisme de diffusion.
- Frittage en phase liquide : Dans ce cas, la présence d'une phase liquide assure le réarrangement des particules et facilite la densification du matériau.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser uniquement au frittage en phase solide ou frittage conventionnel et au frittage en phase liquide.

IV.1 Frittage conventionnel

Le frittage conventionnel est le processus de densification le plus simple dans sa mise en œuvre. C'est une technique énergivore qui requiert généralement des températures élevées afin d'obtenir une densification complète à partir d'un compact de poudre. En laboratoire, le chauffage se fait dans des fours électriques et la chaleur est transmise à l'échantillon par convection et rayonnement. Des gradients de température entre la surface et le volume de l'échantillon peuvent être ainsi induits conduisant à la densification du matériau via le mécanisme de diffusion[143,144].

Le frittage conventionnel se fait en trois étapes :

Etape initiale

La première étape est initiée par la présence d'un contact entre les particules. Etant déjà très proches les unes des autres, le contact entre les particules se fait via des forces de Van Der Waals. Au cours de cette étape, s'effectue la formation des ponts entre les particules (joints de grains) par transport de matière via des mécanismes de diffusion qui sont thermiquement activés.

De manière générale, on peut distinguer différents mécanismes de transport de matière qui conditionnent le mouvement atomique lors de cette étape : la diffusion en volume, la diffusion aux joints de grains et la diffusion en surface. Ces différents phénomènes sont compétitifs, et peuvent être divisés en deux catégories selon les paramètres expérimentaux (température, temps de maintien isotherme, la composition...): les mécanismes conduisant à la densification et les autres impliquant une consolidation. Ces diffusions peuvent avoir lieu en même temps mais dans la plupart des systèmes il y a toujours un mécanisme qui prédomine. Les trajectoires correspondantes sont représentées dans la figure 14 pour deux particules en contact pendant le premier stade de frittage.

Les mécanismes favorisant la densification incluent la diffusion en volume et la diffusion aux joints de grains. Ces derniers sont caractérisés par un rapprochement des centres de particules adjacents permettant ainsi la croissance des ponts, la diminution de la porosité et par conséquent la densification du matériau.

En ce qui concerne les mécanismes n'impliquant pas la densification, on trouve la diffusion en surface. Ces derniers assurent la diffusion de la matière le long de la surface des particules sans rapprochement des particules. Ceci conduit à la formation des ponts mais la porosité persiste au cours du traitement thermique.

On considère que le stade initial est terminé lorsque la densité relative est de l'ordre de 65%, pour une densité initiale d'environ 50%.

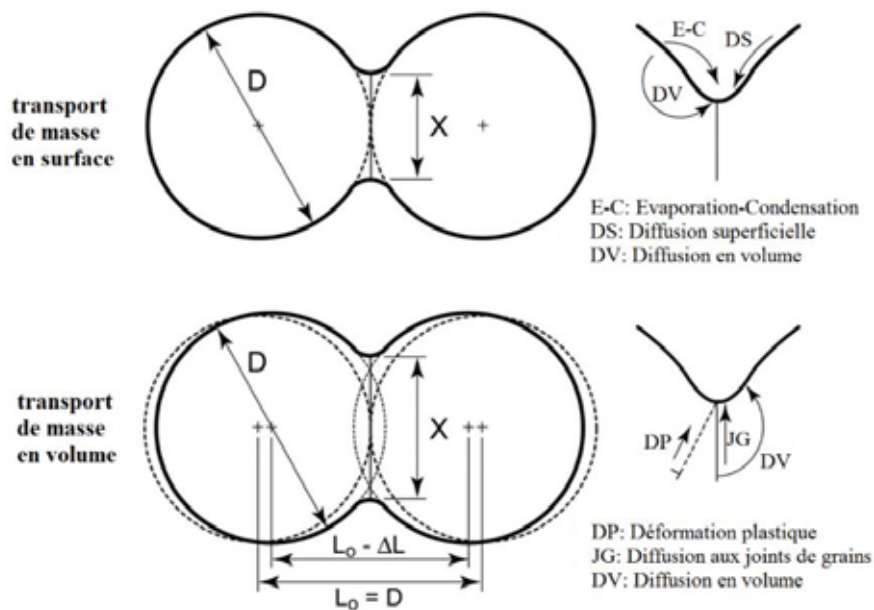


Figure 14 : Illustration des différents mécanismes de diffusion lors de l'étape de frittage [145].

Etape intermédiaire

L'étape intermédiaire constitue la plus grande partie de la densification. Lors de cette l'étape, le matériau se trouve sous forme de squelette solide contenant des réseaux de pores interconnectés. La densification se poursuit pour éliminer la porosité intergranulaire par diffusion en volume et le long des joints de grains. A la fin de ce stade on assiste à un début de grossissement des grains. Les interfaces solide-solide deviennent plus importantes avec une porosité sphérique qui se situe essentiellement en périphérie des joints de grains. La densité relative atteint à peu près 92% vers la fin de cette étape [146] .

Etape finale

A ce stade les pores continuent à disparaître par transport de matière depuis les joints de grains et/ou le cœur de grain. Cette dernière étape est caractérisée par une cinétique lente par rapport à l'étape précédente. Le phénomène de croissance granulaire prend le dessus et se fait via la migration des joints de grains. Les pores situés à l'extrémité des joints de grains peuvent ralentir le déplacement des joints de grains. Ces derniers se courbent alors et se séparent des pores comme le montre la figure 15. L'élimination ultérieure de ces pores au milieu d'un grain, qui peut se faire seulement par diffusion en volume, est généralement compliquée (figure 15).

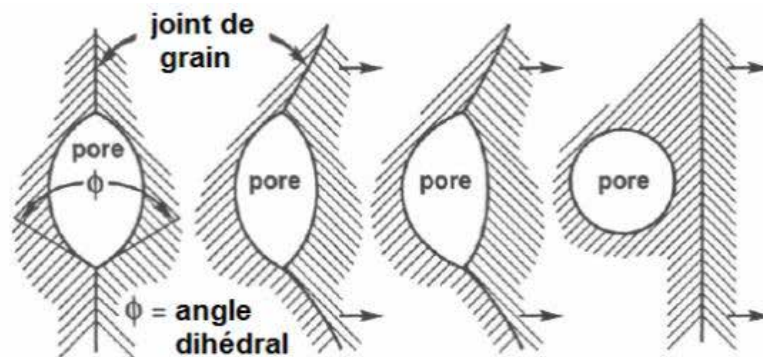


Figure 15 : Illustration de la séparation du pore et du joint de grain lors du stade final du frittage [145].

L'enjeu majeur pour les techniques de frittage est d'éviter le phénomène de croissance granulaire pendant la densification qui conduit à des microstructures hétérogènes altérant les propriétés du matériau.

Le frittage conventionnel des matériaux céramiques se fait généralement à des températures élevées supérieures à 1400°C. Pour certains matériaux tels que les électrolytes de SOFC la densification à haute température via ce procédé peut altérer ses propriétés électrochimiques. Des résultats concluants ont été rapportés dans plusieurs études montrant par exemple que la

densification de BCZY à des températures supérieures à 1500°C conduit à l'évaporation d'une partie du baryum et la dégradation des performances électrochimiques du matériau. Par ailleurs, le frittage conventionnel est caractérisé par une faible cinétique de diffusion et une prédominance des phénomènes de croissance des grains. Afin de surmonter ces verrous technologiques et économiques liés à la densification des céramiques, plusieurs recherches sont menées actuellement afin de développer des nouveaux procédés de densification limitant la croissance des grains et accélérant la cinétique tout en diminuant la température.

La plupart de ces techniques impliquent l'application d'une charge lors de frittage. Parmi ces techniques on peut citer le « Hot pressing » et le « Hot isostatique pressing ». Ces procédés sont généralement utilisés pour limiter la croissance des grains. La première technique consiste à placer l'échantillon dans une enceinte et à appliquer une pression uniaxiale au cours de frittage, tandis que la deuxième consiste à encapsuler l'échantillon et appliquer une pression isotrope par l'intermédiaire d'un gaz [147].

D'autres techniques assistées par un champ électrique ont été développées récemment. La technique qui connaît un grand essor est le « Sparks Plasma Sintering ». Cette technique, plutôt adaptée à des échantillons de petite taille, permet de densifier en un temps très court une poudre dans une enceinte de pressage chauffée par l'intermédiaire d'un courant électrique (continu, pulsé ou alternatif) [148–151]. La présence nécessaire de carbone limite les applications. Pour un électrolyte de pile à combustible, il est en effet nécessaire de l'éliminer et le traitement thermique associé génère soit de la porosité ou des fissures.

Le « Flash Sintering » [152] est un procédé qui a attiré beaucoup d'attention récemment. Cette technique consiste à placer une pastille crue entre deux électrodes et à fritter cette dernière à l'aide d'un courant électrique qui circule directement à travers l'échantillon sans l'application d'une charge mécanique. C'est une technique qui est aussi limitée à des échantillons de petites dimensions et à l'électrolyte seul.

Les différentes techniques de frittage citées ci-dessus, ont été utilisées pour réduire la température et le temps de frittage et par conséquent la consommation d'énergie. Des combinaisons de ces techniques ont également été tentées [153], pour atteindre des températures de frittage plus basses, néanmoins aucune n'a permis d'abaisser la température de façon satisfaisante.

IV.2 Vers des techniques de frittage à basses températures

La réduction de la température de frittage nécessite un mécanisme de densification axé sur le transport de surface avec des forces externes pour entraîner le rétrécissement du volume. La méthode de densification combinant le pressage à chaud et le traitement hydrothermal a été démontrée pour la première fois par le groupe de Kanahara à l'Université de Kochi en 1986 pour densifier des poudres de silice à 350°C [154]. D'autres études ont été par la suite menées sur différents matériaux de base de ciments mais n'ont pas suscité un grand intérêt. Récemment une nouvelle méthode de frittage à basse température a été développée et appliquée avec succès sur une large gamme de matériaux céramiques. Le processus mis en œuvre est appelé en anglais Cold Sintering Process (CSP) ou densification à basse température. Ce procédé a permis de densifier des structures composites céramique-céramique et polymère-céramique en utilisant une phase liquide sous pression à des températures inférieures à 300°C. Dans la plupart des cas des valeurs de densités relatives supérieures à 90% ont pu être obtenues.

IV.2.1 Le frittage en phase liquide

Dans ce type de frittage, la densification est caractérisée par une cinétique plus élevée que celle observée lors du frittage en phase solide. En effet la présence d'un gradient de concentration des espèces chimiques dissoutes dans le solvant favorise leur transport. Plus la solubilité des matériaux est importante, plus le transport des particules est activé, conduisant à une amélioration de la densification. L'application d'une contrainte mécanique lors de ce type de frittage favorise encore plus l'augmentation de la cinétique de densification, la diminution du temps de frittage et la réduction de la croissance granulaire. Le processus de frittage en voie liquide se déroule en trois étapes principales :

- L'étape initiale : réarrangement des particules
- L'étape intermédiaire : dissolution-précipitation
- L'étape finale : frittage du squelette solide

Il existe actuellement plusieurs techniques de frittage en voie liquide. Parmi ces procédés on peut mentionner, en utilisant leur nom anglais exclusivement utilisé dans la communauté scientifique, le « Reactive Hydrothermal Liquid Phase Densification (rHLPD) », le « Hydrothermal Hot Pressing », et le « Cold Sintering Process » (CSP). Dans ce travail seule la technique de densification à basse température (CSP) sera présentée. Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu ainsi que les principaux paramètres influençant le procédé sont décrits ci-dessous. Des exemples concernant la densification de quelques matériaux sont également présentés.

IV.2.2 Densification à basse température

La technique de densification à basse température appelée aussi frittage à froid (ou CSP pour Cold Sintering Process) a pris son essor en 2015 dans le groupe de Clive A. Randall à l'Université d'Etat de Pennsylvanie. Selon Randall, la densification à basse température a été inspirée du frittage hydrothermal [155]. Elle s'appuie sur l'utilisation d'une fraction de phase liquide qui assure le transport de la matière et facilite la densification des matériaux à une température extrêmement basse par rapport aux autres techniques de frittage. Généralement comprise entre 25 et 350°C, avec application d'une pression uniaxiale allant de 50 MPa jusqu'à 500 MPa, ce traitement thermique sous pression permet d'atteindre des compacités de l'ordre de 95% ou plus après post traitement thermique. Cette nouvelle technique de frittage constitue une avancée majeure peu coûteuse en énergie qui a donné un nouvel élan aux techniques de frittage à basse température en couvrant une large gamme de matériaux performants. Cette technique a fait l'objet de nombreuses recherches au cours des dernières années, un brevet a été déposé et plusieurs articles ont été publiés.

La figure 16 illustre les avantages de cette technique en prenant l'exemple du composé BaTiO_3 . Comparée aux autres procédés de frittage, seule la méthode CSP permet d'obtenir une compacité supérieure à 95% à basse température (200°C).

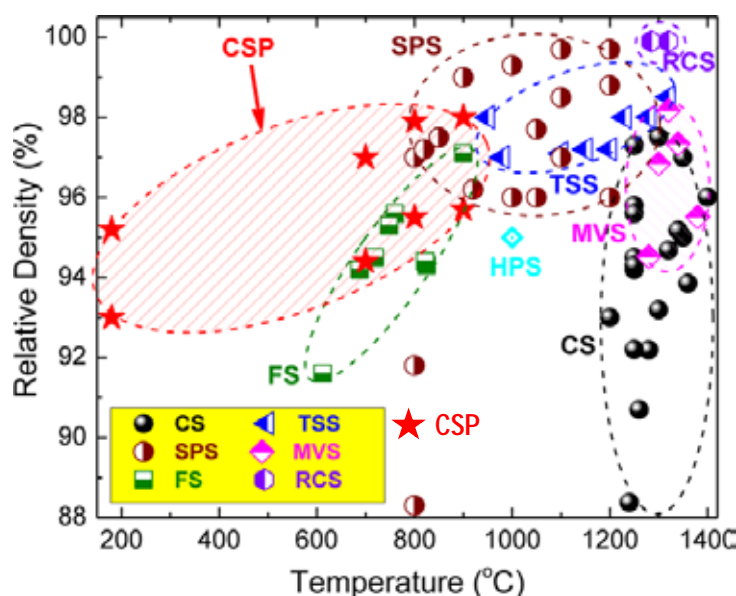


Figure 16 : Densités relatives et températures de frittage de BaTiO_3 selon les procédés de frittage utilisés : CSP-Cold sintering process, CS-conventional sintering, SPS-Spark Plasma sintering, FS-flash sintering, RCS-rate controlled sintering, HPS-High Pressure Sintering TSS et MVS [156,157].

Des similitudes existent entre la technique CSP et les autres techniques de frittage hydrothermales telle que l'utilisation de la phase liquide comme vecteur de transport de la matière via le processus de dissolution, précipitation et nucléation qui sont assistées par la pression et la chaleur appliquées. Néanmoins, le procédé CSP se distingue de la technique de frittage hydrothermal étant donné que la densification se produit dans un système ouvert qui n'est pas totalement étanche et dont l'eau s'évapore au cours du processus de densification. Tandis que rHPLD est un processus réactif où les phases solide et liquide réagissent pour créer un nouveau produit polycristallin à faible porosité.

IV.2.2.1 Mécanisme de densification à basse température (CSP)

Dans le procédé CSP, la densification est favorisée par le transport de la matière via une phase liquide. Cette dernière permet d'accélérer le processus de frittage et par conséquent d'abaisser l'énergie nécessaire par rapport aux méthodes conventionnelles dans lesquelles la densification se fait essentiellement par diffusion solide de la matière. Comme pour le frittage en phase liquide, la densification lors du CSP se déroule en trois étapes : réarrangement, dissolution-précipitation et grossissement des grains (figure 17).

Réarrangement des particules

Lors de cette étape, la phase liquide ajoutée se répartit de manière homogène dans le matériau et lubrifie la surface des poudres. Les bords saillants des particules se dissolvent partiellement conduisant à un glissement des particules les unes contre les autres et un réarrangement sous l'action de forces capillaires exercées par le liquide.

La dissolution précipitation et croissance des grains

Lors du CSP, trois mécanismes possibles sont proposés pouvant contribuer au processus de transport de matière et à la densification du matériau :

- A l'interface solide-solide, le transport de matière se produit via le mécanisme de fluage favorisé par la présence de la phase liquide sous gradient de pression (∇P). En effet lorsque les grains sont assez proches, les contraintes induites par l'application d'une pression extérieure se concentrent dans la zone où ils sont en contact conduisant à une dissolution accrue aux interfaces intergranulaires. Le transport du soluté s'effectue par l'intermédiaire d'un film liquide et précipite dans l'espace interstitiel. La phase liquide se redistribue et remplit les interstices intergranulaires.
- A l'interface liquide-liquide le transport de matière est régi par l'effet Marangoni suite à un gradient de tension de surface entre eux ($\nabla \gamma$) [158]. De façon générale, cet effet peut résulter d'un gradient de concentration chimique ou d'un gradient chimique. Dans

le cas du CSP et pour une température fixe, l'écoulement Marangoni est généré par un gradient de concentration en espèce chimique étant donné que la dissolution du matériau se produit dans le film de liquide où la concentration du soluté diminue progressivement en s'éloignant de la surface solide. La pression de contact entre les particules est considérée comme une autre source de gradient de concentration. En effet, la concentration du soluté diminue en s'éloignant de la zone de contact entre les particules.

- A l'interface solide-liquide, le transport de matière s'effectue par le mécanisme de diffusiophorèse entraîné par un gradient de concentration en soluté (∇C). Ce dernier génère une vitesse de glissement à l'interface liquide-solide qui assure la migration du soluté à travers le liquide. En général il existe deux types de diffusiophorèse : l'électrophorèse où le transport des particules est entraîné par un champ électrique spontané, et la chimiphorèse où le transport est assuré par un gradient de pression au sein des particules, lui-même induit par les interactions particule-liquide répulsives telle que l'exclusion stérique ou attractive de Van der Waals.

Grossissement des grains :

Lors du processus de densification à basse température, l'augmentation progressive de la température favorise la dissolution des particules et augmente la cinétique de transport de masse. A une température légèrement supérieure à la température d'ébullition de la phase liquide, on assiste à l'évaporation du solvant et la formation d'une phase sursaturée favorable à la précipitation. Ceci génère une force d'entraînement chimique qui permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide et solide. A ce stade deux phénomènes peuvent être observés :

- La formation d'une phase métastable ou d'un composé intermédiaire amorphe par précipitation du soluté dans l'espace intergranulaire conduisant à une croissance limitée des grains. Un traitement thermique est souvent nécessaire pour cristalliser la phase intermédiaire [156,157,159].
- Après transport et précipitation des particules dans les sites cristallins à potentiel chimique faible, on assiste à une croissance cristalline épitaxiale des grains permettant la diminution de la porosité et par conséquent la réduction de l'énergie libre. A des températures très élevées la croissance des cristaux peut se produire via la coalescence de petits cristallites en cristaux relativement plus gros (mûrissement d'Ostwald).

On peut ainsi conclure que le processus CSP est le résultat du couplage de multiples effets mécano-chimiques, qui permettent d'améliorer le transport de masse et qui par conséquent favorise la densification des particules [156].

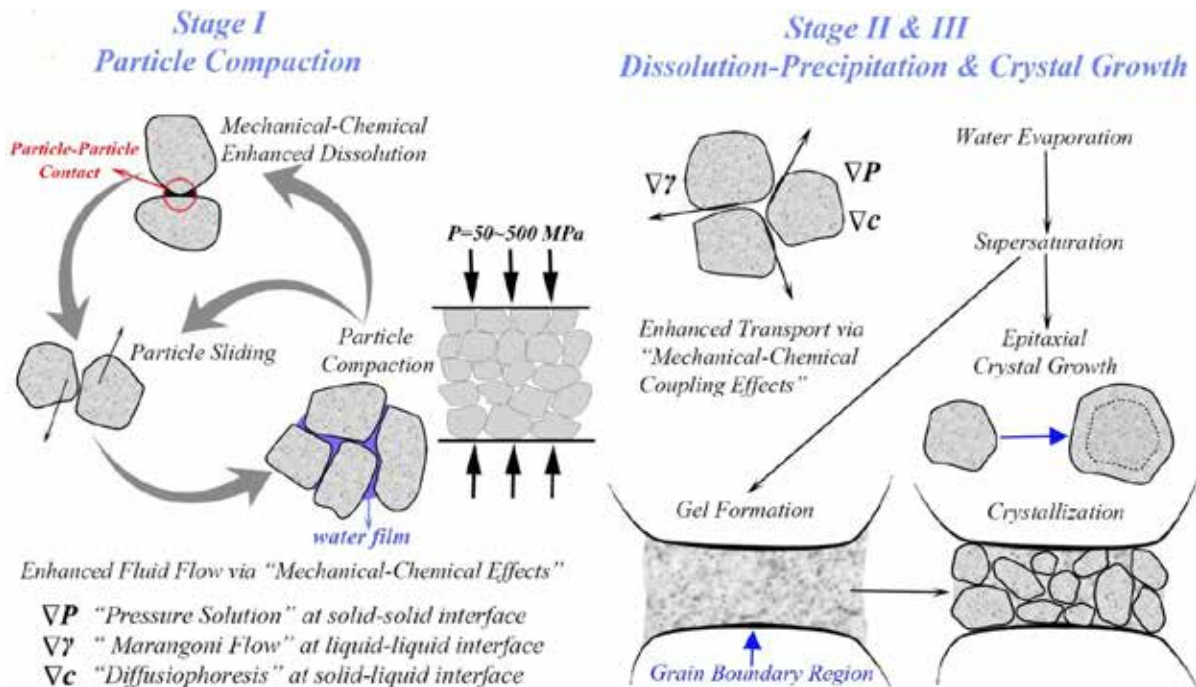


Figure 17 : Différentes étapes de densification des matériaux par CSP [156].

Pour réussir le processus de densification à basse température, plusieurs paramètres, liés soit au matériau soit au procédé de frittage, doivent être pris en considération. L'organigramme, présenté dans la figure 18, résume les différents facteurs qui interviennent dans le processus de densification et illustre les principales voies qui peuvent être envisagées en fonction de la nature de dissolution. Nous allons successivement examiner l'influence du matériau, du solvant, et de quelques paramètres physiques comme la température, la durée ou la pression du frittage.

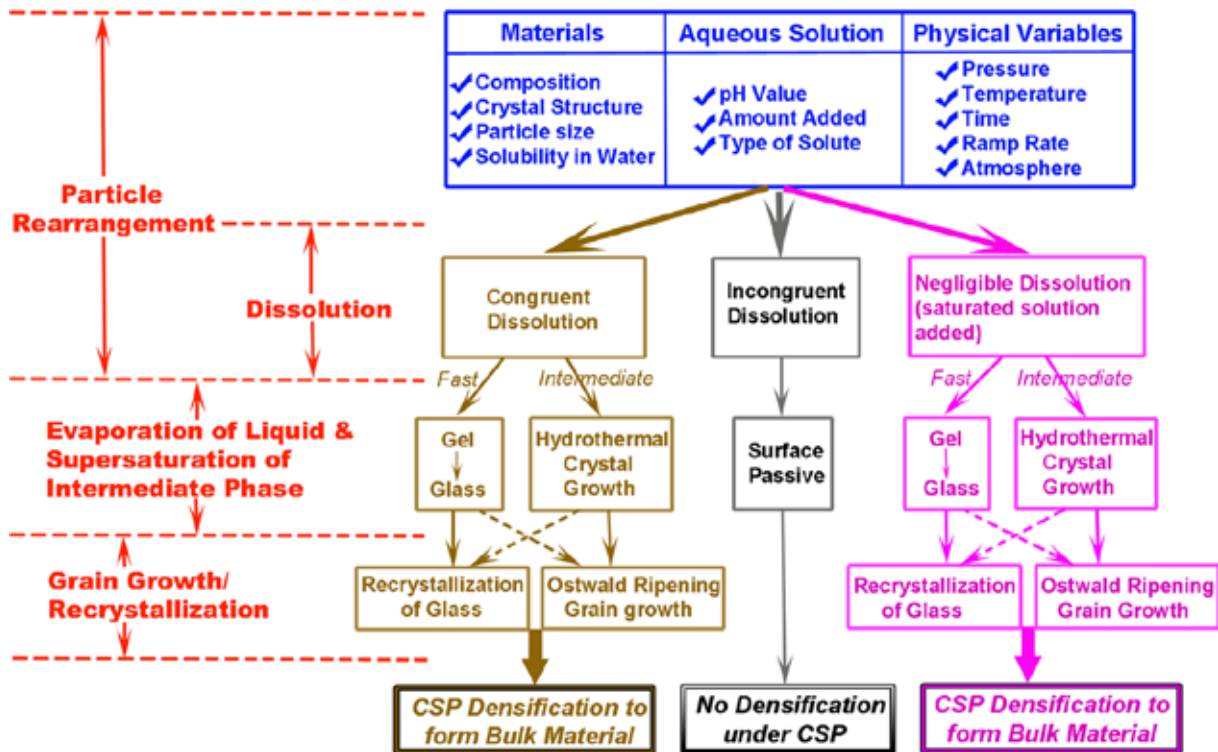


Figure 18 : Organigramme résumant les différents mécanismes fondamentaux et les chemins possibles du processus de densification à basse température pour différents types de matériaux [156].

IV.2.2.2 Matériau

Les paramètres intrinsèques sont déterminés par le matériau lui-même et comprennent différents aspects tels que la composition, la structure cristalline, la taille des particules ainsi que la solubilité dans l'eau. L'état initial de la poudre a fait l'objet de plusieurs études qui ont permis de dégager une certaine tendance. De manière générale, les performances optimales sont obtenues avec des particules sphériques de taille nanométrique présentant une dispersion homogène. En effet la présence d'agglomérats dans la poudre de départ peut conduire à une microstructure inhomogène du matériau final étant donné que les cristallites fines cristallisent à une température faible par rapport à celle des agglomérats. L'utilisation de ces poudres nanométriques est un levier majeur pour abaisser la température de frittage. En effet, la nanostructuration permet d'avoir une énergie de surface plus importante notamment grâce à l'augmentation de la surface spécifique. Il en résulte une diffusion plus rapide des particules ce qui accélère la densification et diminue la température de frittage. La surface spécifique de la poudre influence également l'interaction de la poudre avec la phase liquide. Ainsi l'utilisation de nanoparticules permet d'améliorer la dissolution des particules en augmentant l'interface

liquide-solide ce qui favorise l'augmentation de nombre de sites de précipitation et la croissance des cristaux. Ceci a été démontré dans différents matériaux tels que BaTiO_3 , ZnO , MgO et YSZ (ZrO_2 stabilisé à l'yttrium). Kähäri et al. ont constaté que l'utilisation d'une poudre plus fine nécessite l'ajout d'une plus grande quantité de solvant dans le système afin d'éviter la fissuration [160].

Comme indiqué figure 18, la solubilité du matériau dans la phase liquide est un autre paramètre clé qui influence fortement le processus de densification à basse température. En fonction de la nature de dissolution trois cas peuvent se présenter :

- Pour les matériaux à dissolution congruente ayant une grande solubilité avec l'eau notamment les composés hygroscopiques tels que les chlorures, nitrates, phosphates, le procédé de densification à basse température est relativement simple et se produit d'une manière directe en mélangeant simplement la poudre avec la phase liquide.
- Pour les matériaux à dissolution incongruente, une surface de passivation apparaît entre la phase cristalline et la phase liquide et empêche le processus de précipitation, ce qui limite la densification du matériau. Ce problème a été observé dans le cas du composé BaTiO_3 . Afin d'éviter la dissolution préférentielle de Ba^{2+} , Randall et al. ont proposé de remplacer l'eau pure par une solution saturée contenant une suspension de $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ (figure 19).
- Enfin, pour les matériaux à dissolution faible, il convient d'introduire une solution aqueuse contenant des constitutions chimiques correspondantes au composé cible pour créer un environnement favorable à la densification du matériau.

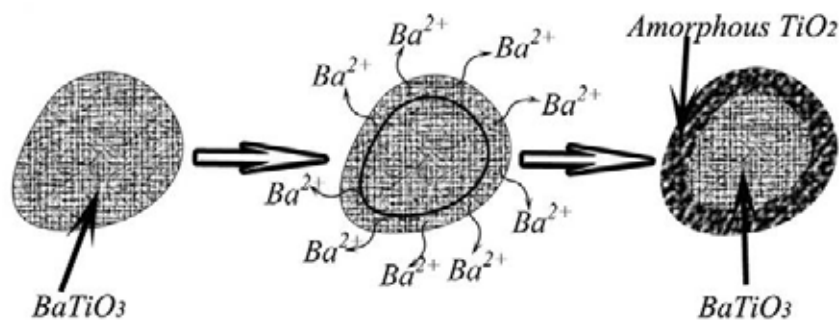


Figure 19 : Illustration schématique de la dissolution incongruente de BaTiO_3 en solution aqueuse [156].

IV.2.2.3 Solvant

La phase liquide est un paramètre important à optimiser dans le processus de densification par CSP. En effet, elle doit assurer un environnement optimal pour la lubrification et la dissolution

des particules solides puis leur transport vers les zones à faibles potentiels chimiques où se produit la précipitation et la recristallisation. Selon le matériau à densifier, le choix du solvant doit prendre en compte différentes variables tel que le pH, le volume, la concentration...etc.

Kähäri et al. ont étudié la densification du matériau dopé par densification à basse température en utilisant l'eau pure comme phase liquide [160]. Ils ont constaté une difficulté qui peut être due à une mauvaise solubilité du matériau dans l'eau et ont proposé l'utilisation d'un solvant acide pour améliorer le processus.

Des études réalisées sur le processus de frittage en phase liquide ont montré que le volume du solvant influence fortement le processus de densification. Les principales conclusions montrent que pour un faible volume de liquide, le système tend vers un frittage en phase solide tandis que pour un volume important la densification se fait par réarrangement de particules. A des volumes de liquide intermédiaires la densification du matériau dépend de la quantité de liquide présent à chaque étape du processus de frittage. Le de volume liquide optimal est compris entre 1 et 30% [161]

IV.2.2.4 Température

Le choix de la température lors du processus de densification à basse température est un paramètre important même si la gamme est relativement réduite, allant de la température ambiante à 350 °C. La température nécessaire à la densification du matériau dépend de la nature du solvant étant donné que la température doit être supérieure au point d'ébullition du solvant. Selon Randall, lorsque la température dépasse légèrement la température d'ébullition du liquide, le liquide s'évapore puis devient sursaturé, ce qui crée un environnement dynamique favorable à la précipitation [157]

L'augmentation de la température favorise la dissolution des particules et la cinétique de transport de matière. Des travaux ont été réalisés afin d'étudier l'effet de la température sur la densification et ont permis de constater que la variation du taux de densification avec la température est associée au taux d'évaporation de la phase liquide à différentes températures. En effet la densification du matériau augmente assez rapidement avec la température de CSP, puis ralenti à haute température car la quantité de liquide diminue par évaporation [162].

IV.2.2.5 Temps

Lors d'une densification à basse température, le temps requis pour achever le frittage est nettement inférieur à celui du frittage conventionnel ce qui permet de limiter la croissance des grains. Le processus de CSP (temps de palier) dure généralement 30 minutes ou même moins. Alors qu'une augmentation de température ne permet pas forcément une augmentation

significative de la densité, l'augmentation du temps de densification à basse température favorise une augmentation progressive de la densité finale, en particulier lorsqu'elle est couplée à une augmentation de la pression [157,159,163,164].

IV.2.2.6 Pression

Le processus de densification à basse température implique l'application d'une pression comprise entre 50 MPa et 500 MPa selon le matériau à fritter. L'application d'une contrainte mécanique permet de concentrer la pression au niveau des zones de contact entre les particules fournissant au système une énergie supplémentaire qui permet de favoriser le réarrangement et les phénomènes de dissolution-précipitation des particules. Ces derniers sont activés par les contraintes intraparticulaires liés à l'application d'une pression uniaxiale. Le processus de transport de la matière se trouve également accéléré conduisant à une augmentation de la cinétique de densification ce qui permet de diminuer le temps et la température de frittage limitant ainsi la croissance granulaire. L'effet de la pression sur la densité de certain matériau obtenus par CSP tels que NaCl [165] et $\text{Na}_{3.256}\text{Mg}_{0.128}\text{Zr}_{1.872}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON dopé au Mg) a été étudié [166]. Il a été démontré que les compacités ont tendance à augmenter avec la pression appliquée. Gonzalez-Julian et al. ont montré que l'augmentation de la pression peut réduire la température de densification, et ainsi limiter la croissance des grains pendant la densification [167]. Ceci a été confirmé par d'autres études effectuées sur les matériaux NaCl [165] et ZnO [168].

III.2.2.7 Dispositif de frittage

Le dispositif de densification à basse température est assez simple par rapport aux autres techniques de frittage telles que le SPS, MVS, ou HPS, qui nécessitent des configurations sophistiquées donc coûteuses et moins facilement industrialisables. Le dispositif expérimental CSP implique principalement une presse et un système de chauffage. Comme illustré dans la figure 20 deux systèmes de chauffage peuvent être envisagés : le premier, utilisé dans cette thèse, consiste en un collier chauffant contrôlé via un régulateur et entourant le moule, et le deuxième consiste en deux plaques chauffantes placées en haut et en bas de la filière.

La poudre à compacter est broyée manuellement avec une solution aqueuse à l'aide d'un mortier et un pilon jusqu'à l'obtention d'une poudre homogènement mouillée. Le mélange est placé dans un moule entouré d'une gaine chauffante qui permet d'assurer le chauffage à une température constante pendant le processus de frittage. Une contrainte mécanique uniaxiale est appliquée au moule à l'aide d'une presse hydraulique dès le début du cycle thermique. Les

paramètres de CSP tels que la quantité de la phase liquide, la température, la pression et le temps de frittage sont spécifiques aux matériaux.

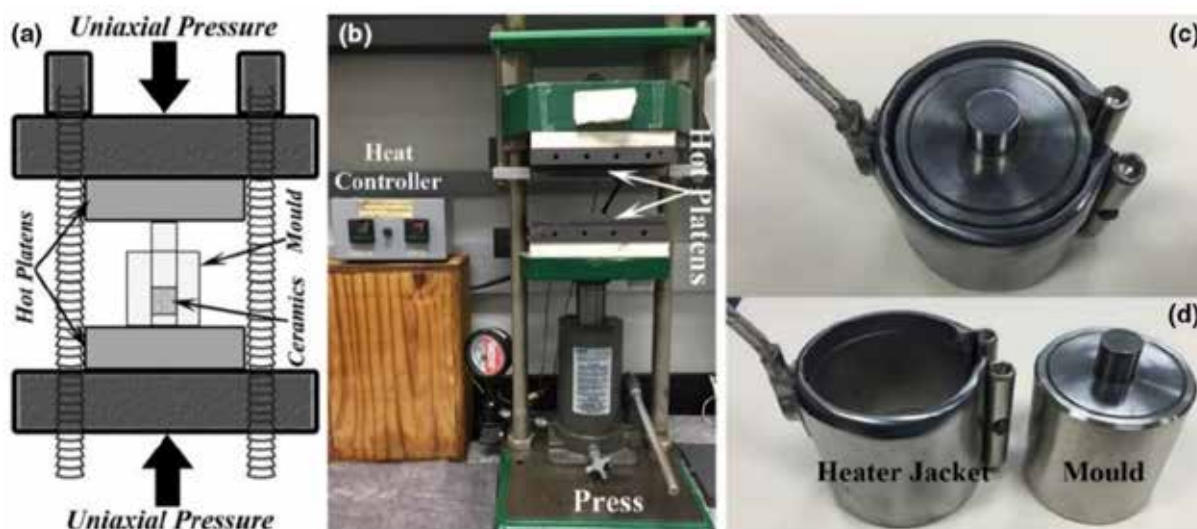


Figure 20 : (a) Illustration schématique du dispositif de CSP. Photographies (b) du dispositif expérimentale du procédé de CSP (c-d) du moule équipé d'une gaine chauffante [156].

L'intérêt de la densification à basse température s'est amplifié après avoir été appliqué avec succès sur une large gamme de matériaux allant des composés binaires aux composés à cations multiples, comprenant des oxydes, fluorures, chlorures, iodures, carbonates et phosphates utilisés dans des applications telles que les thermoélectriques prospectifs, les diélectriques micro-ondes, les matériaux positifs d'accumulateurs Li, les ferroélectriques, piézoélectriques, semi-conducteurs, conducteurs d'oxyde métallique, électrolytes ioniques et matériaux réfractaires. Les tableaux 2 et 3 résument respectivement les principaux matériaux frittés à froid et les conditions expérimentales employées pour l'obtention de certains d'entre eux. Dans la plupart des cas, le CSP est appliqué en utilisant de 1 à 30% en masse de solvant sous des pressions uniaxiales comprises entre 50 et 500 MPa et à des températures comprises entre 25-350 °C pendant 1 à 180 min, conduisant, avec ou sans traitement thermique ultérieur, à des densités relatives comprise entre 80 et 99%. Par rapport aux techniques de frittage conventionnelles, le CSP requiert donc moins d'énergie, tout en conduisant à des densités relatives plus élevées.

Tableau 2 : Liste des différents matériaux frittés par densification à basse température CSP [169].

	Matériau fritté par CSP
Binaires	MoO ₃ , WO ₃ , V ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , ZnO, Bi ₂ O ₃ , CsBr, MgO, PbTe, Bi ₂ Te ₃ , NaCl, ZnTe, AgI, CuCl, ZrF ₄ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃
Ternaires	Li ₂ CO ₃ , CsSO ₄ , Li ₂ MoO ₄ , Na ₂ MoO ₇ , K ₂ MoO ₇ , ZnMoO ₄ , Gd ₂ (MoO ₄) ₃ , Li ₂ WO ₄ , Na ₂ WO ₄ , LiVO ₃ , BiVO ₄ , AgVO ₃ , Na ₂ ZrO ₃ , BaTiO ₃ , NaNO ₂ , Mg ₂ P ₂ O ₇ , BaMoO ₄ , Cs ₂ WO ₄ , Na _x CO ₂ O ₄ , Ca ₃ Co ₄ O ₉ , KPO ₃
Quaternaires	LiFePO ₄ , LiCoPO ₄ , KH ₂ PO ₄ , Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH), (LiBi) _{0.5} MoO ₄
Quinquénaires	Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃ , Li _{0.5x} Bi _{1-0.5x} MoxV _{1-x} O ₄

Tableau 3 : Conditions expérimentales utilisées pour densifier certains matériaux par CSP.

	Solvant	% _{mass} solv	T(°C)	P (MPa)	T (min)	Recuit (T,t)	D _{rel} (%)
BaTiO ₃	Solution Ba(OH) ₂ : TiO ₂ Rapport 1,2:1 (0,1M)	25	180	430	30	900°C, t	90-95 (CSP) 95-98 (recuit)
NaNO ₂	H ₂ O	7	120	350	30	120°C,6h	98
KH ₂ PO ₄	H ₂ O	7	120	350	30	120°C,6h	98
K ₂ Mo ₂ O ₇	H ₂ O	4-25	120	350	15	120°C,6h	95
Li ₂ MoO ₄	H ₂ O	4-25	120	350	15	120°C,6h	93
Na ₂ MoO ₄	H ₂ O	4-25	120	350	20	120°C,6h	94
V ₂ O ₅	H ₂ O	30	120	350	20	120°C,6h	90.2
8YSZ	H ₂ O	30	120	350	60	1200°C,t	95
ZnO	ac. Acétique (1M)	30	126	387	60	-	<99

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait un état de l'art des principaux matériaux utilisés dans les piles à combustible à conduction protonique PCFC, avec pour objectif de faire le choix d'un certain nombre de formulations et avons fait un focus sur les techniques de frittage des matériaux céramiques.

Sur la base des études réalisées sur les piles PCFC, les matériaux à structure pérovskite sont considérés comme les meilleurs candidats adaptés, en tant qu'électrolyte, aux conditions de fonctionnement des PCFC. Les composés $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 0,9$) (BCZY) présentent un bon compromis entre une bonne stabilité chimique sous CO_2 et en milieu réducteur et de bonnes propriétés de conduction protonique.

Concernant l'étape de frittage, nous avons mis en exergue la nouvelle technique de densification à basse température (CSP). Une description du principe et des différents paramètres mis en jeu a été présentée. Dans ce contexte l'objectif principal du chapitre suivant sera d'étudier la faisabilité de CSP sur le matériau électrolyte réfractaire BCZY. En effet, cette technique développée récemment par Randall et permettant de densifier une large gamme de matériaux à des températures inférieures à 350°C en présence d'une phase liquide transitoire sous l'application d'une pression permet dans la plupart des cas d'atteindre une densité relative supérieure à 80%. Pour les compositions les plus adaptées au CSP, des densités relatives supérieures à 90% ont pu être obtenues sans post traitement thermique. Elle paraît donc très prometteuse pour les composés BCZY dont le frittage conventionnel est énergivore. Outre l'optimisation du procédé de mise en forme, l'objectif sera de faire une comparaison des performances électrochimiques du matériau BCZY par CSP et par voie conventionnelle afin d'établir une corrélation entre les propriétés microstructurales et électrochimiques.

La réalisation d'un assemblage de pile à combustible PCFC implique le choix et l'optimisation des matériaux d'électrodes. Dans le cas de l'anode, le matériau choisi doit présenter une activité électrocatalytique élevée, une bonne conductivité ionique et électronique et une porosité suffisante pour un bon fonctionnement de la pile. Le choix s'est porté sur le matériau classiquement employé dans les PCFC : composite conducteur protonique/Nickel (BCZY-Ni). Au niveau cathodique, la sélection d'un matériau propre aux applications PCFC reste toujours difficile. Dans la littérature la majorité des matériaux étudiés sont ceux classiquement utilisés dans les SOFC (des conducteurs électroniques ou des conducteurs mixtes O^{2-}/e^-). Certains matériaux caractérisés par leur bonne conductivité mixte anionique et

électronique, peuvent également présenter des propriétés de conduction protonique. Notre choix s'est porté sur le matériau $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ appartenant à la famille Ruddlensden-Popper et comportant des sites interstitiels disponibles. Ce composé présente une conductivité électronique et ionique intéressante et une activité électrocatalytique particulièrement élevée. Peu d'études se sont portées sur ce matériau en tant que cathode dans les PCFC, c'est dans ce contexte que nous proposons de l'étudier.

Références bibliographiques

- [1] www.unithèque.com La pile à combustible *Unithèque*
- [2] Anggara D Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)
- [3] Thomas D G and Lander J J 1956 Hydrogen as a Donor in Zinc Oxide *J. Chem. Phys.* **25** 1136–42
- [4] Iwahara H, Uchida H and Tanaka S 1983 High temperature type proton conductor based on SrCeO₃ and its application to solid electrolyte fuel cells *Solid State Ionics* **9–10** 1021–5
- [5] Iwahara H, Yajima T, Hibino T and Ushida H 1993 Performance of Solid Oxide Fuel Cell Using Proton and Oxide Ion Mixed Conductors Based on BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-a} *J. Electrochem. Soc.* **140** 1687
- [6] Bonano N, Ellis B and Mahmood M N 1991 Construction and operation of fuel cells based on the solid electrolyte BaCeO₃:Gd *Solid State Ionics* **44** 305–11
- [7] Kurita N, Otsuka K, Fukatsu N and Ohashi T 1995 Measuring apparatus for hydrogen permeation using oxide proton conductor *Solid State Ionics* **79** 358–65
- [8] Kosacki I and Anderson H U 1996 The transport properties of nanocrystalline SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ thin films *Appl. Phys. Lett.* **69** 4171–3
- [9] Iwahara H 1995 Technological challenges in the application of proton conducting ceramics *Solid State Ionics* **77** 289–98
- [10] Bonanos N, Knight K S and Ellis B 1995 Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications *Solid State Ionics* **79** 161–70
- [11] Kreuer K D 2003 Proton-Conducting Oxides *Annual Review of Materials Research* **33** 333–59
- [12] Schmalzried H 1964 F. A. Kröger: The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publishing Company-Amsterdam 1964. 1039 Seiten. Preis: hfl. 110,-. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **68** 608–608
- [13] Bonanos N 1992 Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors *Solid State Ionics* **53–56** 967–74
- [14] Reichel U, Arons R R and Schilling W 1996 Investigation of n-type electronic defects in the protonic conductor SrCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} *Solid State Ionics* **86–88** 639–45
- [15] Potter A R and Baker R T 2006 Impedance studies on Pt|SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃|Pt under dried and humidified air, argon and hydrogen *Solid State Ionics* **177** 1917–24
- [16] De Souza R A, Kilner J A and Steele B C H 1995 A SIMS study of hydrogen in acceptor-doped perovskite oxides *Solid State Ionics* **77** 180–4

- [17] Guan J, Dorris S E, Balachandran U and Liub M 1997 Transport properties of $\text{BaCeO}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ mixed conductors for hydrogen separation 8
- [18] N Z, S W and Jts I 2005 Elaboration of CO_2 tolerance limits of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\text{delta}}$ electrolytes for fuel cells and other applications *Solid State Ion.* **176** 3019–26
- [19] Buannic L, Blanc F, Hung I, Gan Z and P. Grey C 2010 Probing the local structures and protonic conduction pathways in scandium substituted BaZrO_3 by multinuclear solid-state NMR spectroscopy *Journal of Materials Chemistry* **20** 6322–32
- [20] Rolle A, Roussel P, Giridharan N V, Suard E and Vannier R-N 2008 A neutron diffraction study of the oxygen diffusion in molybdenum doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ *Solid State Ionics* **179** 1986–95
- [21] Islam M S, Davies R A, Fisher C A J and Chadwick A V 2001 Defects and protons in the CaZrO_3 perovskite and $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ brownmillerite: computer modelling and EXAFS studies *Solid State Ionics* **145** 333–8
- [22] Bonanos N 2001 Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties *Solid State Ionics* **145** 265–74
- [23] Münch W, Seifert G, Kreuer K D and Maier J 1996 A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO_3 *Solid State Ionics* **86–88** 647–52
- [24] Pionke M, Mono T, Schweika W, Springer T and Schober H 1997 Investigation of the hydrogen mobility in a mixed perovskite: $\text{Ba}[\text{Ca}_{(1+x)/3}\text{Nb}_{(2-x)/3}]\text{O}_{3-x/2}$ by quasielastic neutron scattering *Solid State Ionics* **97** 497–504
- [25] Shimojo F, Hoshino K and Okazaki H 1997 First-Principles Molecular-Dynamics Simulation of Proton Diffusion in Sc-Doped SrTiO_3 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 8–10
- [26] He T, Kreuer K D, Baikov Yu M and Maier J 1997 Impedance spectroscopic study of thermodynamics and kinetics of a Gd-doped BaCeO_3 single crystal *Solid State Ionics* **95** 301–8
- [27] Münch W, Kreuer K D, Adams S, Seifert G and Maier J 1999 The relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides: A case study of Y-doped BaCeO_3 and SrCeO_3 *Phase Transitions* **68** 567–86
- [28] Kreuer K-D, Paddison S J, Spohr E and Schuster M 2004 Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology *Chem. Rev.* **104** 4637–78
- [29] Hempelmann R, Soetratmo M, Hartmann O and Wäppling R 1998 Muon diffusion and trapping in proton conducting oxides *Solid State Ionics* **107** 269–80
- [30] Münch W, Seifert G, Kreuer K D and Maier J 1997 A quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO_3 and BaZrO_3 *Solid State Ionics* **97** 39–44
- [31] Iwahara H 1996 Proton conducting ceramics and their applications *Solid State Ionics* **86–88** 9–15

- [32] Münch W, Kreuer K-D, Seifert G and Maier J 2000 Proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO₃, BaZrO₃, SrTiO₃, and CaTiO₃ using quantum molecular dynamics *Solid State Ionics* **136–137** 183–9
- [33] Kreuer K D 1997 On the development of proton conducting materials for technological applications *Solid State Ionics* **97** 1–15
- [34] Kreuer K D 1999 Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides *Solid State Ionics* **125** 285–302
- [35] Ma G, Shimura T and Iwahara H 1999 Simultaneous doping with La³⁺ and Y³⁺ for Ba²⁺- and Ce⁴⁺-sites in BaCeO₃ and the ionic conduction *Solid State Ionics* **120** 51–60
- [36] Jacobson A J, Tofield B C and Fender B E F 1972 The structures of BaCeO₃, BaPrO₃ and BaTbO₃ by neutron diffraction: lattice parameter relations and ionic radii in O-perovskites *Acta Cryst B* **28** 956–61
- [37] Yamanaka S, Fujikane M, Hamaguchi T, Muta H, Oyama T, Matsuda T, Kobayashi S and Kurosaki K 2003 Thermophysical properties of BaZrO₃ and BaCeO₃ *Journal of Alloys and Compounds* **359** 109–13
- [38] Takeuchi K, Loong C-K, Richardson J W, Guan J, Dorris S E and Balachandran U 2000 The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO₃: their dependence on Y concentration and hydrogen doping *Solid State Ionics* **138** 63–77
- [39] Knight K S 1994 Structural phase transitions in BaCeO₃ *Solid State Ionics* **74** 109–17
- [40] Iwahara H, Yajima T and Ushida H 1994 Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction (H⁺+O²⁻) in BaCeO₃-based electrolytes *Solid State Ionics* **70–71** 267–71
- [41] Bonanos N, Ellis B, Knight K S and Mahmood M N 1989 Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites *Solid State Ionics* **35** 179–88
- [42] Jiang K, He Z, Meng J, Ren Y and Su Q 1999 Low temperature preparation and fuel cell properties of rare earth doped barium cerate solid electrolytes *Sc. China Ser. B-Chem.* **42** 298–304
- [43] Kilner J A 2000 Fast oxygen transport in acceptor doped oxides *Solid State Ionics* **129** 13–23
- [44] Yashiro K, Suzuki T, Kaimai A, Matsumoto H, Nigara Y, Kawada T, Mizusaki J, Sfeir J and Van herle J 2004 Electrical properties and defect structure of niobia-doped ceria *Solid State Ionics* **175** 341–4
- [45] Iwahara H, Uchida H, Ono K and Ogaki K 1988 Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO₃ *J. Electrochem. Soc.* **135** 529
- [46] Fabbri E, D'Epifanio A, Di Bartolomeo E, Licocchia S and Traversa E 2008 Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) *Solid State Ionics* **179** 558–64

- [47] Fabbri E, Pergolesi D, Licocchia S and Traversa E 2010 Does the increase in Y-dopant concentration improve the proton conductivity of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ fuel cell electrolytes *Solid State Ionics* **181** 1043–51
- [48] Katahira K, Kohchi Y, Shimura T and Iwahara H 2000 Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO_3 *Solid State Ionics* **138** 91–8
- [49] Ryu K H and Haile S M 1999 Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO_3 – BaZrO_3 solid solutions *Solid State Ionics* **125** 355–67
- [50] Scholten M J, Schoonman J, van Miltenburg J C and Oonk H A J 1993 Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide *Solid State Ionics* **61** 83–91
- [51] Babilo P and Haile S M 2005 Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO *Journal of the American Ceramic Society* **88** 2362–8
- [52] Fabbri E, Bi L, Tanaka H, Pergolesi D and Traversa E 2011 Chemically Stable Pr and Y Co-Doped Barium Zirconate Electrolytes with High Proton Conductivity for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells *Advanced Functional Materials* **21** 158–66
- [53] Xu X, Tao S and Irvine J T S 2010 Proton conductivity of potassium doped barium zirconates *Journal of Solid State Chemistry* **183** 93–8
- [54] Yamazaki Y, Hernandez-Sanchez R and Haile S M 2009 High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate *Chem. Mater.* **21** 2755–62
- [55] Pergolesi D, Fabbri E, D'Epifanio A, Di Bartolomeo E, Tebano A, Sanna S, Licocchia S, Balestrino G and Traversa E 2010 High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition *Nature Materials* **9** 846–52
- [56] Gao D and Guo R 2010 Structural and electrochemical properties of yttrium-doped barium zirconate by addition of CuO *Journal of Alloys and Compounds* **493** 288–93
- [57] Zhang C, Zhao H, Xu N, Li X and Chen N 2009 Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ synthesized via citrate–nitrate method *International Journal of Hydrogen Energy* **34** 2739–46
- [58] Bi L, Fabbri E, Sun Z and Traversa E 2011 Sinteractive anodic powders improve densification and electrochemical properties of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte films for anode-supported solid oxide fuel cells *Energy Environ. Sci.* **4** 1352–7
- [59] Sun Z, Fabbri E, Bi L and Traversa E 2012 Electrochemical Properties and Intermediate-Temperature Fuel Cell Performance of Dense Yttrium-Doped Barium Zirconate with Calcium Addition *Journal of the American Ceramic Society* **95** 627–35
- [60] Sun Z, Fabbri E, Bi L and Traversa E 2011 Lowering grain boundary resistance of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ with LiNO_3 sintering-aid improves proton conductivity for fuel cell operation *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 7692–700

- [61] Duval S B C, Holtappels P, Stimming U and Graule T 2008 Effect of minor element addition on the electrical properties of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ *Solid State Ionics* **179** 1112–5
- [62] Babilo P and Haile S M 2005 Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO *Journal of the American Ceramic Society* **88** 2362–8
- [63] Cervera R B, Oyama Y and Yamaguchi S 2007 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** 569–74
- [64] Cervera R B, Oyama Y, Miyoshi S, Kobayashi K, Yagi T and Yamaguchi S 2008 Structural study and proton transport of bulk nanograined Y-doped BaZrO_3 oxide protonics materials *Solid State Ionics* **179** 236–42
- [65] Haile S M, Staneff G and Ryu K H 2001 Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites *Journal of Materials Science* **36** 1149–60
- [66] Ma X, Dai J, Zhang H and Reisner D E 2005 Protonic conductivity nanostructured ceramic film with improved resistance to carbon dioxide at elevated temperatures *Surface and Coatings Technology* **200** 1252–8
- [67] Shimada T, Wen C, Taniguchi N, Otomo J and Takahashi H 2004 The high temperature proton conductor $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ *Journal of Power Sources* **131** 289–92
- [68] Zuo C, Zha S, Liu M, Hatano M and Uchiyama M 2006 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ as an Electrolyte for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells *Advanced Materials* **18** 3318–20
- [69] Azad A K and Irvine J T S 2007 Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ *Solid State Ionics* **178** 635–40
- [70] Anon A Stable, Easily Sintered Proton- Conducting Oxide Electrolyte for Moderate-Temperature Fuel Cells and Electrolyzers - Tao - 2006 - Advanced Materials - Wiley Online Library
- [71] Subramaniyan A, Tong J, O'Hayre R P and Sammes N M 2011 Sintering Studies on 20 mol% Yttrium-Doped Barium Cerate *Journal of the American Ceramic Society* **94** 1800–4
- [72] Yin J, Wang X, Xu J, Wang H, Zhang F and Ma G 2011 Ionic conduction in $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Er}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure *Solid State Ionics* **185** 6–10
- [73] Zhan S J, Zhu X F, Wang W P and Yang W S 2012 Stability and Transport Conductivity of Perovskite Type $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ *Advanced Materials Research* **554–556** 404–7
- [74] Lv J, Wang L, Lei D, Guo H and Kumar R V 2009 Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors $\text{BaCe}_{0.45}\text{Zr}_{0.45}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M=In, Y, Gd, Sm) *Journal of Alloys and Compounds* **467** 376–82

- [75] Medvedev D A, Gorbova E V, Demin A K and Antonov B D 2011 Structure and electric properties of $\text{BaCe}_{0.77-x}\text{Zr}_x\text{Gd}_{0.2}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ *Russ J Electrochem* **47** 1404–10
- [76] Ricote S, Bonanos N, Manerbino A and Coors W G 2012 Conductivity study of dense $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{(0.9-x)}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 7954–61
- [77] Ricote S, Bonanos N, Marco de Lucas M C and Caboche G 2009 Structural and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$ at intermediate temperatures *Journal of Power Sources* **193** 189–93
- [78] Guo Y, Lin Y, Ran R and Shao Z 2009 Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $\text{BaZr}_y\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 0.8$) for fuel cell applications *Journal of Power Sources* **193** 400–7
- [79] Yang L, Wang S, Blinn K, Liu M, Liu Z, Cheng Z and Liu M 2009 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** 126–9
- [80] Yang K, Wang J X, Xue Y J, Wang M S, He C R, Wang Q, Miao H and Wang W G 2014 Synthesis, sintering behavior and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors *Ceramics International* **40** 15073–81
- [81] Zhou X, Liu L, Zhen J, Zhu S, Li B, Sun K and Wang P 2011 Ionic conductivity, sintering and thermal expansion behaviors of mixed ion conductor $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by ethylene diamine tetraacetic acid assisted glycine nitrate process *Journal of Power Sources* **196** 5000–6
- [82] Wang S, Zhang L, Zhang L, Brinkman K and Chen F 2013 Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics *Electrochimica Acta* **87** 194–200
- [83] Liu Y, Yang L, Liu M, Tang Z and Liu M 2011 Enhanced sinterability of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ by addition of nickel oxide *Journal of Power Sources* **196** 9980–4
- [84] Wang S, Zhao F, Zhang L and Chen F 2012 Synthesis of $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting ceramic by a modified Pechini method *Solid State Ionics* **213** 29–35
- [85] Iwahara H, Esaka T, Uchida H and Maeda N 1981 Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production *Solid State Ionics* **3–4** 359–63
- [86] Uchida H, Tanaka S and Iwahara H 1985 Polarization at Pt electrodes of a fuel cell with a high temperature-type proton conductive solid electrolyte *J Appl Electrochem* **15** 93–7
- [87] Iwahara H, Uchida H and Tanaka S 1986 High temperature-type proton conductive solid oxide fuel cells using various fuels *J Appl Electrochem* **16** 663–8
- [88] Yamaguchi S, Shishido T, Yugami H, Yamamoto S and Hara S 2003 Construction of fuel cells based on thin proton conducting oxide electrolyte and hydrogen-permeable

- metal membrane electrode *Solid State Ionics* 11th Conference on Solid (SSPC11) vol 162–163 (Elsevier) pp 291–6
- [89] Shimura T, Suzuki K and Iwahara H 1997 High temperature protonic conduction in Sr₂TiO₄-based ceramics with K₂NiF₄-type structure *Solid State Ionics* **104** 79–88
- [90] Tao S W, Wu Q Y, Peng D K and Meng G Y 2000 Electrode materials for intermediate temperature proton-conducting fuel cells *J APPL ELECTROCHEM* **30** 153–7
- [91] Selman J R and Lin Y P 1993 Application of ac impedance in fuel cell research and development *Electrochimica Acta* **38** 2063–73
- [92] Yamaguchi S, Yamamoto S, Shishido T, Omori M and Okubo A 2004 Performance of fuel cells based on thin proton conducting oxide electrolyte and hydrogen-permeable metal film anode *Journal of Power Sources* **129** 4–6
- [93] Canales-Vázquez J, Tao S W and Irvine J T S 2003 Electrical properties in La₂Sr₄Ti₆O_{19-δ}: a potential anode for high temperature fuel cells *Solid State Ionics* **159** 159–65
- [94] Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M and Sano M 2002 A Solid Oxide Fuel Cell Using Y-Doped BaCeO₃ with Pd-Loaded FeO Anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO₃ Cathode at Low Temperatures *J. Electrochem. Soc.* **149** A1503
- [95] Ito N, Iijima M, Kimura K and Iguchi S 2005 New intermediate temperature fuel cell with ultra-thin proton conductor electrolyte *Journal of Power Sources* **152** 200–3
- [96] Sarantaridis D and Atkinson A 2007 Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review *Fuel Cells* **7** 246–58
- [97] Zhu W Z and Deevi S C 2003 A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells *Materials Science and Engineering: A* **362** 228–39
- [98] Nasani N, Ramasamy D, Brandão A D, Yaremchenko A A and Fagg D P 2014 The impact of porosity, pH₂ and pH₂O on the polarisation resistance of Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs) *International Journal of Hydrogen Energy* **39** 21231–41
- [99] Narendar N, Mather G C, Dias P A N and Fagg D P 2012 The importance of phase purity in Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} cermet anodes – novel nitrate-free combustion route and electrochemical study *RSC Adv.* **3** 859–69
- [100] Nasani N, Ramasamy D, Antunes I, Perez J and Fagg D P 2015 Electrochemical behaviour of Ni-BZO and Ni-BZY cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs) – A comparative study *Electrochimica Acta* **154** 387–96
- [101] Zunic M, Chevallier L, Radojkovic A, Brankovic G, Brankovic Z and Di Bartolomeo E 2011 Influence of the ratio between Ni and BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} on microstructural and electrical properties of proton conducting Ni–BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} anodes *Journal of Alloys and Compounds* **509** 1157–62

- [102] Lee J-H, Heo J-W, Lee D-S, Kim J, Kim G-H, Lee H-W, Song H S and Moon J-H 2003 The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC *Solid State Ionics* **158** 225–32
- [103] Coors W G and Manerbino A 2011 Characterization of composite cermet with 68wt.% NiO and BaCe_{0.2}Zr_{0.6}Y_{0.2}O_{3-δ} *Journal of Membrane Science* **376** 50–5
- [104] Rainwater B H, Liu M and Liu M 2012 A more efficient anode microstructure for SOFCs based on proton conductors *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 18342–8
- [105] Anon In-situ redox cycling behaviour of Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} cermet anodes for Protonic Ceramic Fuel Cells - ScienceDirect
- [106] Skarmoutsos D, Tietz F and Nikolopoulos P 2001 Structure – Property Relationships of Ni/YSZ and Ni/(YSZ+TiO₂) Cermets *Fuel Cells* **1** 243–8
- [107] Selman J R 2009 Poison-Tolerant Fuel Cells *Science* **326** 52–3
- [108] Fang S, Bi L, Wu X, Gao H, Chen C and Liu W 2008 Chemical stability and hydrogen permeation performance of Ni–BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} in an H₂S-containing atmosphere *Journal of Power Sources* **183** 126–32
- [109] Zuo C, Dorris S E, Balachandran U and Liu M 2006 Effect of Zr-Doping on the Chemical Stability and Hydrogen Permeation of the Ni–BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α} Mixed Protonic–Electronic Conductor *Chem. Mater.* **18** 4647–50
- [110] Li M, Hua B, Pu J, Chi B and Ji-an L 2015 Electrochemical performance and carbon deposition resistance of M-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (M = Pd, Cu, Ni or NiCu) anodes for solid oxide fuel cells *Scientific reports*
- [111] Suresh A M, Habibzadeh B, Becker B P, Stoltz C A, Eichhorn B W and Jackson G S 2006 Electrochemical Oxidation of H₂, CO, and CO/H₂ Mixtures on Patterned Ni Anodes on YSZ Electrolytes *J. Electrochem. Soc.* **153** A705
- [112] Hecht E S, Gupta G K, Zhu H, Dean A M, Kee R J, Maier L and Deutschmann O 2005 Methane reforming kinetics within a Ni–YSZ SOFC anode support *Applied Catalysis A: General* **295** 40–51
- [113] Fleig J 2003 Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance *Annual Review of Materials Research* **33** 361–82
- [114] Maffei N, Pelletier L and McFarlan A 2004 Performance characteristics of Gd-doped barium cerate-based fuel cells *Journal of Power Sources* **136** 24–9
- [115] Taherparvar H, Kilner J A, Baker R T and Sahibzada M 2003 Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs *Solid State Ionics* **162–163** 297–303
- [116] Wei G-L, Melnik J, Luo J-L, Sanger A R and Chuang K T 2005 Cathodes for fuel cells using proton-conducting Li₂SO₄–Al₂O₃ electrolyte *Journal of Electroanalytical Chemistry* **575** 183–93

- [117] Zhu B, Albinsson I, Mellander B-E and Meng G 1999 Intermediate-temperature proton-conducting fuel cells — Present experience and future opportunities *Solid State Ionics* **125** 439–46
- [118] Zhu B, Liu X and Schober T 2004 Novel hybrid conductors based on doped ceria and BCY20 for ITSOFC applications *Electrochemistry Communications* **6** 378–83
- [119] Mauvy F, Lalanne C, Bassat J-M, Grenier J-C, Zhao H, Huo L and Stevens P 2006 Electrode properties of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Nd, Pr): AC Impedance and DC Polarization Studies *J. Electrochem. Soc.* **153** A1547
- [120] Tarancón A, Burriel M, Santiso J, J. Skinner S and A. Kilner J 2010 Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells *Journal of Materials Chemistry* **20** 3799–813
- [121] Fehring G, Janes S, Wildersohn M and Clasen R 2004 Proton—conducting ceramics as electrode/electrolyte—materials for SOFCs: Preparation, mechanical and thermal-mechanical properties of thermal sprayed coatings, material combination and stacks *Journal of the European Ceramic Society* **24** 705–15
- [122] De Souza R A and Kilner J A 1998 Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion *Solid State Ionics* **106** 175–87
- [123] Yamamoto O, Takeda Y, Kanno R and Noda M 1987 Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells *Solid State Ionics* **22** 241–6
- [124] Tu H Y, Takeda Y, Imanishi N and Yamamoto O 1997 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln = Sm, Dy) for the electrode of solid oxide fuel cells *Solid State Ionics* **100** 283–8
- [125] van Doorn René H E, Fullarton I C, de Souza R A, Kilner J A, Bouwmeester H J M and Burggraaf A J 1997 Surface oxygen exchange of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ *Solid State Ionics* **96** 1–7
- [126] Chiba R, Yoshimura F and Sakurai Y 1999 An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells *Solid State Ionics* **124** 281–8
- [127] Dasgupta N, Krishnamoorthy R and Jacob K T 2002 Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.8$) *Materials Science and Engineering: B* **90** 278–86
- [128] Dyck C R, Peterson R C, Yu Z B and Krstic V D 2005 Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of dual-phase $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 1.0$) *Solid State Ionics* **176** 103–8
- [129] Maffei N and Kuriakose A K 1998 Performance of planar single cell lanthanum gallate based solid oxide fuel cells *Journal of Power Sources* **75** 162–6
- [130] Qiu L, Ichikawa T, Hirano A, Imanishi N and Takeda Y 2003 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells *Solid State Ionics* **158** 55–65

- [131] Fabbri E, Pergolesi D and Traversa E 2010 Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells *Science and Technology of Advanced Materials* **11** 044301
- [132] Yang L, Zuo C, Wang S, Cheng Z and Liu M 2008 A Novel Composite Cathode for Low-Temperature SOFCs Based on Oxide Proton Conductors *Advanced Materials* **20** 3280–3
- [133] Holtappels P, Vogt U and Graule T 2005 Ceramic Materials for Advanced Solid Oxide Fuel Cells *Advanced Engineering Materials* **7** 292–302
- [134] Batocchi P, Mauvy F, Fourcade S and Parco M 2014 Electrical and electrochemical properties of architected electrodes based on perovskite and A_2MO_4 -type oxides for Protonic Ceramic Fuel Cell *Electrochimica Acta* **145** 1–10
- [135] Peng R, Wu T, Liu W, Liu X and Meng G 2010 Cathode processes and materials for solid oxide fuel cells with proton conductors as electrolytes *Journal of Materials Chemistry* **20** 6218–25
- [136] Fabbri E, Oh T, Licoccia S, Traversa E and Wachsman E D 2008 Mixed Protonic/Electronic Conductor Cathodes for Intermediate Temperature SOFCs Based on Proton Conducting Electrolytes *J. Electrochem. Soc.* **156** B38
- [137] Mukundan R, Davies P K and Worrell W L 2001 Electrochemical Characterization of Mixed Conducting $Ba(Ce_{0.8x}Pr_yGd_{0.2})O_{2.9}$ Cathodes *Journal of The Electrochemical Society* **5**
- [138] Hui Z and Michèle P 2002 Preparation, chemical stability, and electrical properties of $Ba(Ce_{1-x}Bi_x)O_3$ ($x = 0.0–0.5$) *Journal of Materials Chemistry* **12** 3787–91
- [139] Grimaud A, Bassat J-M, Mauvy F, Pollet M, Wattiaux A, Marrony M and Grenier J-C 2014 Oxygen reduction reaction of $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ compounds as H^+ -SOFC cathodes: correlation with physical properties *J. Mater. Chem. A* **2** 3594–604
- [140] Grimaud A, Mauvy F, Bassat J M, Fourcade S, Rocheron L, Marrony M and Grenier J C 2012 Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as H^+ -SOFC Cathodes *J. Electrochem. Soc.* **159** B683
- [141] Kim J, Sengodan S, Kwon G, Ding D, Shin J, Liu M and Kim G 2014 Triple-Conducting Layered Perovskites as Cathode Materials for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells *ChemSusChem* **7** 2811–5
- [142] Ma Q, Peng R, Lin Y, Gao J and Meng G 2006 A high-performance ammonia-fueled solid oxide fuel cell *Journal of Power Sources* **161** 95–8
- [143] Ashby M F 1974 A first report on sintering diagrams *Acta Metallurgica* **22** 275–89
- [144] Coble R L 1961 Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models *Journal of Applied Physics* **32** 787–92
- [145] German R M 1996 Sintering Theory and Practice *Solar-Terrestrial Physics*

- [146] Anon *Frittage: Aspects Physico- Chimiques* (Ed. Techniques Ingénieur)
- [147] Vaßen R and Stöver D 1999 Processing and properties of nanophase ceramics *Journal of Materials Processing Technology* **92–93** 77–84
- [148] Elissalde C, Maglione M and Estournès C 2007 Tailoring Dielectric Properties of Multilayer Composites Using Spark Plasma Sintering *Journal of the American Ceramic Society* **90** 973–6
- [149] Shen Z, Zhao Z, Peng H and Nygren M 2002 Formation of tough interlocking microstructures in silicon nitride ceramics by dynamic ripening *Nature* **417** 266–9
- [150] Chaim R, Shlayer A and Estournes C 2009 Densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramic powder by spark plasma sintering *Journal of the European Ceramic Society* **29** 91–8
- [151] Valdez-Nava Z, Guillemet-Fritsch S, Tenailleau Ch, Lebey T, Durand B and Chane-Ching J Y 2009 Colossal dielectric permittivity of $BaTiO_3$ -based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering *J Electroceram* **22** 238–44
- [152] Cologna M, Rashkova B and Raj R 2010 Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C *Journal of the American Ceramic Society* **93** 3556–9
- [153] Takano Y, Takeya H, Fujii H, Kumakura H, Hatano T, Togano K, Kito H and Ihara H 2001 Superconducting properties of MgB_2 bulk materials prepared by high-pressure sintering *Appl. Phys. Lett.* **78** 2914–6
- [154] Yamasaki N, Yanagisawa K, Nishioka M and Kanahara S 1986 A hydrothermal hot-pressing method: apparatus and application *J. mater. sci. lett* **5** 355–6
- [155] Guo H, Bayer T J M, Guo J, Baker A and Randall C A 2017 Cold sintering process for 8 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ceramics *Journal of the European Ceramic Society* **37** 2303–8
- [156] Guo H, Baker A, Guo J and Randall C A 2016 Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics *Journal of the American Ceramic Society* **99** 3489–507
- [157] Guo H, Baker A, Guo J and Randall C A 2016 Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process *ACS Nano* **10** 10606–14
- [158] Sternling C V and Scriven L E 1959 Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the marangoni effect *AIChE Journal* **5** 514–23
- [159] Guo J, Guo H, Baker A L, Lanagan M T, Kupp E R, Messing G L and Randall C A 2016 Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics *Angewandte Chemie* **128** 11629–33
- [160] Kähäri H, Teirikangas M, Juuti J and Jantunen H 2015 Improvements and Modifications to Room-Temperature Fabrication Method for Dielectric Li_2MoO_4 Ceramics *Journal of the American Ceramic Society* **98** 687–9

- [161] German R M 2014 Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase *Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles* ed R M German (Boston: Butterworth-Heinemann) pp 247–303
- [162] Berbano S S, Guo J, Guo H, Lanagan M T and Randall C A 2017 Cold sintering process of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte *Advanced Ceramic Materials* **100** 2123–35
- [163] Guo J, Baker A L, Guo H, Lanagan M and Randall C A 2017 Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development *Journal of the American Ceramic Society* **100** 669–77
- [164] Guo J, Berbano S S, Guo H, Baker A L, Lanagan M T and Randall C A 2016 Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials *Advanced Functional Materials* **26** 7115–21
- [165] Hong W B, Li L, Cao M and Chen X M 2018 Plastic deformation and effects of water in room-temperature cold sintering of NaCl microwave dielectric ceramics *Journal of the American Ceramic Society* **101** 4038–43
- [166] Leng H, Huang J, Nie J and Luo J 2018 Cold sintering and ionic conductivities of $\text{Na}_{3.256}\text{Mg}_{0.128}\text{Zr}_{1.872}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolytes *Journal of Power Sources* **391** 170–9
- [167] Gonzalez-Julian J, Neuhaus K, Bernemann M, Pereira da Silva J, Laptev A, Bram M and Guillon O 2018 Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy *Acta Materialia* **144** 116–28
- [168] Funahashi S, Guo J, Guo H, Wang K, Baker A L, Shiratsuyu K and Randall C A 2017 Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics *Journal of the American Ceramic Society* **100** 546–53
- [169] Baker A, Guo H, Guo J and Randall C 2016 Utilizing the Cold Sintering Process for Flexible–Printable Electroceramic Device Fabrication *Journal of the American Ceramic Society* **99** 3202–4

Chapitre 2 : Techniques et protocoles expérimentaux

Sommaire

I.	Introduction.....	65
II.	Méthode de caractérisation des matériaux.....	65
II.1	Dilatométrie.....	65
II.2	Granulométrie laser.....	66
II.3	Analyse thermique gravimétrique.....	66
II.4	Mesure de surface spécifique par BET.....	67
II.5	Diffraction des rayons X.....	67
II.6	Microscopie électronique à balayage.....	68
II.7	Microscopie électronique à transmission.....	68
III	Méthode de caractérisation électrochimique.....	69
III.1	Spectroscopie d'impédance.....	69
III.1.1	Linéarité de mesure.....	70
III.1.2	Interprétation des diagrammes d'impédance.....	70
III.1.3	Montage expérimental.....	74
IV	Méthode de mise en forme.....	75
IV.1	Sérigraphie.....	76
IV.2	Co-Frittage / Co-pressage.....	79
	Références bibliographiques.....	80

Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales employées pour les caractérisations structurales, microstructurales et électrochimiques des différents composés préparés au cours de cette thèse. La dernière partie sera consacrée à la description des différentes méthodes de mise en forme permettant l'obtention des cellules symétriques.

I. Méthode de caractérisation des matériaux

II.1 Dilatométrie

La dilatométrie a été utilisée afin de déterminer la température de frittage des différents matériaux synthétisés. L'analyse dilatométrique permet de mesurer, en continu, la variation du retrait linéaire de l'échantillon en fonction de la température et du temps. Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un dilatomètre *Netzsch DIL 402 C* (figure 1). Le matériau à analyser est mis sous forme de pastille à l'aide d'une presse et un moule à pastiller puis placé entre un piston en alumine dont le déplacement mesure la dilatation et une butée. Les mesures ont été faites sous air, et l'appareil est calibré pour tenir compte de la dilatation thermique du porte échantillon et du piston.

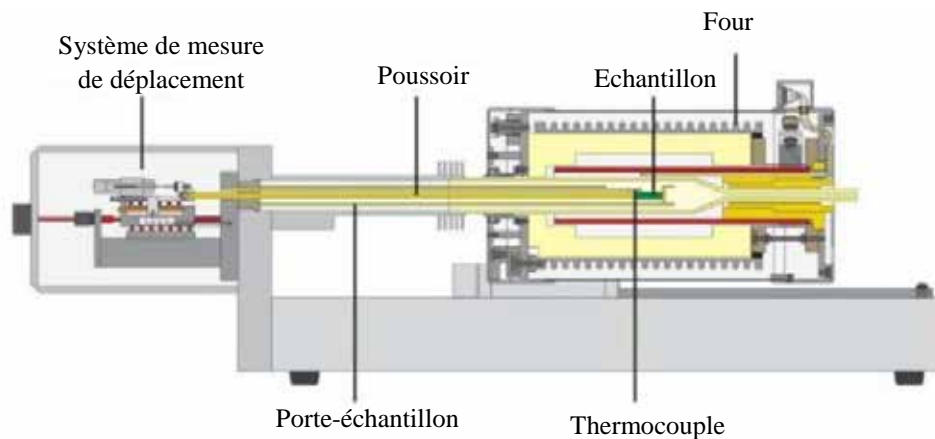


Figure 1 : Représentation schématique de dilatomètre DIL 402 C utilisé [1].

Les conditions d'analyse sont les suivantes : une montée en température avec une vitesse de chauffage de 10°C/min jusqu'à 1600°C, suivie d'une descente à la température ambiante avec la même vitesse. A l'issue de cette analyse, les résultats se présentent sous forme d'une courbe traduisant les phénomènes suivants :

- Une dilatation du matériau soumis à une température croissante traduite par l'augmentation du volume de l'échantillon.
- Un retrait important de l'échantillon qui correspond au phénomène de frittage
- Une contraction de l'échantillon lors du refroidissement.

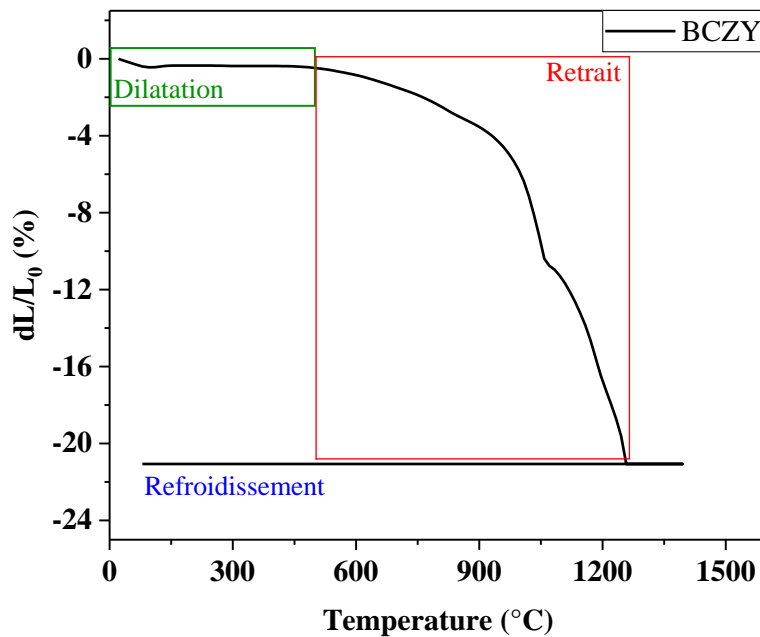


Figure 2 : Courbe de dilatométrie du matériau électrolyte BCZY.

II.2 Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique qui permet de mesurer la taille des particules en se basant sur la diffraction de la lumière. Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un granulomètre laser Beckman-coulter LS230 dont la gamme de tailles de particules mesurable est comprise entre 0.4 et 2000 μm . Les données sont analysées selon le modèle de Fraunhofer qui considère des particules sphériques non poreuses et opaques. Les particules à analyser sont mises en suspension dans l'éthanol absolu sous agitation magnétique. La distribution granulométrique peut ensuite être représentée en nombre de particules ou en volume.

II.3 Analyse thermique gravimétrique

L'analyse thermique gravimétrique est une méthode classique en cinétique chimique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un matériau en fonction du temps et/ou de la température. Lors de ces travaux, les mesures thermogravimétriques ont permis de déterminer

la température de dégradation des agents porogènes ajoutés au matériaux d'anode, ce qui est indispensable pour optimiser le traitement thermique à appliquer à l'anode. L'appareil utilisé est un *STA 449 F3 Jupiter®* fabriqué par *Netzsch*.

II.4 Mesure de surface spécifique par BET

Les mesures des surfaces spécifiques des poudres synthétisées ont été réalisées selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) à l'aide d'un analyseur commercial de type *Micromeritics ASAP 2010*. Cette méthode s'appuie sur la mesure du volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de ce gaz adsorbé à la surface d'une poudre de masse connue à 77 K et dans un certain domaine de pression relative P/P_0 (avec P_0 pression de vapeur saturante et P pression d'équilibre du gaz). Un dégazage préalable des échantillons à 300°C sous vide est nécessaire avant chaque mesure. En supposant les particules sphériques, la mesure de la surface S_{BET} nous permet de calculer le diamètre moyen selon l'équation 1 connaissant la densité théorique ρ du matériau.

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho \times S_{BET}} \quad (1)$$

II.5 Diffraction des rayons X

Des mesures de diffraction de rayons X à température ambiante ont été réalisées afin de vérifier la pureté des matériaux obtenus après synthèse. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre *Bruker AXS D8 Advance* en géométrie de réflexion de type Bragg-Berntano avec une anode de cuivre comme source de rayons X ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). Pendant les mesures la source est fixe alors que l'échantillon se déplace d'un angle θ et le détecteur *PSD LynxEye (1D)* d'un angle 2θ . Les diffractogrammes de RX ont été enregistrés dans une gamme angulaire 2θ comprise entre 10 et 80° avec un pas de 0,0018° pendant 0,8s par pas, soit une durée d'expérience d'une heure environ.

L'affinement des paramètres de maille a été effectué à l'aide du logiciel WinPLOTR [2] de la suite Fullprof (affinement du profil selon la technique "Le Bail") [3]. Afin de déterminer la qualité des affinements du profil, le logiciel FullProf calcule la valeur du facteur χ^2 qui est déterminé à partir de l'équation 2, dans laquelle les valeurs de y_i sont égales aux intensités observées, celles de $y_{ci}(\alpha)$ sont égales à celles calculées par l'affinement, et w_i un terme de pondération, correspondant à l'inverse de la variance des intensités observées. Ainsi, plus le facteur χ^2 est proche de 1, meilleur est l'affinement.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{c,i}(\alpha)\}^2 \quad (2)$$

II.6 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet, en se basant sur l'interaction électron-matière, d'obtenir des images à fort grossissement de la surface de l'échantillon. Son principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode) sur la surface de l'échantillon à analyser à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et de bobines de balayages. L'échantillon réémet alors des électrons secondaires, provenant le plus souvent de la surface, par ionisation due au faisceau d'électrons. Ces électrons sont redirigés et accélérés vers un détecteur qui enregistre l'intensité du flux d'électrons ce qui permet d'obtenir une image traduisant la topographie de l'échantillon avec un bon rapport signal sur bruit et une bonne résolution. En balayant ainsi le faisceau sur la surface d'échantillon, on arrive à faire sa cartographie et déterminer sa morphologie. Quand le faisceau incident interagit avec le noyau des atomes constituant l'échantillon, des électrons rétrodiffusés sont réémis avec une perte d'énergie dépendant du numéro atomique des atomes de l'échantillon : ils permettent donc d'obtenir des images avec un contraste chimique.

La microscopie électronique à balayage peut être couplée avec une microanalyse EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) qui permet une analyse élémentaire des échantillons. En effet l'énergie de l'échantillon est en partie réémise sous forme de rayons X. Chaque élément possède ses propres niveaux d'énergie et émet donc des rayons X de longueurs d'onde caractéristiques, ce qui permet de quantifier la composition chimique des échantillons.

Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées avec un microscope *JEOL JSM 5800LV* équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie *SDD SAMx* permettant l'analyse quantitative. La préparation des échantillons implique une métallisation de la surface par un dépôt d'un film conducteur d'or-palladium afin d'éviter les phénomènes de charges superficielles de l'échantillon.

II.7 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission a été mise en œuvre pour caractériser la morphologie et la taille des grains de la poudre d'amidon pregel utilisée comme agent porogène. Cette technique présente une grande résolution de l'ordre du nanomètre. L'appareillage utilisé est un Hitachi H9000NAR. La préparation de l'échantillon pour l'analyse MET est une étape cruciale. L'analyse nécessite que l'échantillon soit très mince pour que le faisceau d'électron

puisse le traverser en transmission. La poudre de pregel a été mise en suspension dans l'éthanol puis déposée sur une grille.

III Méthode de caractérisation électrochimique

III.1 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) est une technique utilisée pour caractériser les différentes composantes de la cellule. Elle permet de modéliser la cellule, ou une partie de celle-ci, par des circuits électriques équivalents, et de remonter à des grandeurs telles que les capacités et les résistances associées aux différents phénomènes qui se produisent à l'intérieur des matériaux. Elle est basée sur la mesure de la réponse électrochimique d'un système suite à une perturbation sinusoïdale alternative de fréquence variable et de faible amplitude typiquement comprise entre 10 et 50 mV (Figure 3a). En un point de fonctionnement E_0/I_0 , une tension sinusoïdale $U(\omega)$ de pulsation variable ω , et d'expression $\Delta E \sin(\omega t)$, est appliquée à l'échantillon. L'analyseur de réponse en fréquence (FRA) est essentiel pour cette technique puisqu'il mesure la réponse en intensité sinusoïdale alternative $I(\omega)$ et le déphasage ϕ par rapport à la tension d'entrée. $I(\omega)$ peut s'écrire $\Delta I \sin(\omega t + \phi)$. L'impédance du système correspond au rapport $Z(\omega) = U(\omega)/I(\omega)$ [4]. C'est un nombre complexe $z \exp(-j \phi)$, qui peut également s'écrire dans le plan complexe $Z(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + j \cdot \text{Im}(Z(\omega))$.

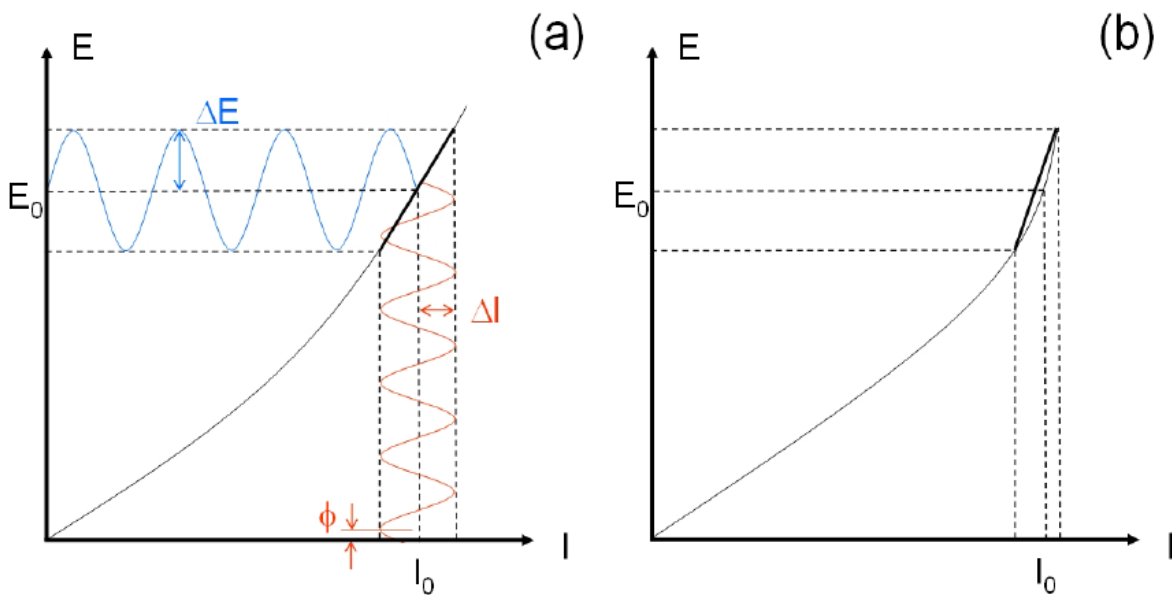


Figure 3 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance : (a) ΔE se situe dans le domaine de linéarité et (b) ΔE est hors du domaine de linéarité.

III.1.1 Linéarité de mesure

Afin de s'assurer que les mesures d'impédance soient correctes, il convient d'ajuster l'amplitude de signal ΔE qui doit être assez faible pour respecter le domaine de linéarité. C'est le domaine où le rapport E/I est assimilable à sa tangente (figure 3). Néanmoins cette amplitude doit également être assez élevée pour que le rapport signal/produit soit le plus grand possible. Cette valeur est donc optimisée en fonction des échantillons.

III.1.2 Interprétation des diagrammes d'impédance

L'impédance $Z(\omega)$ peut être décrite selon différentes représentation : représentation de Nyquist, représentation de Bode, représentation de cole-cole, etc. Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé la représentation de Nyquist dans un repère orthonormé cartésien dont l'abscisse Z' correspond à la partie réelle de $Z(\omega)$ et l'ordonnée, à l'opposé de sa partie imaginaire $-Z''$.

Lors des mesures, on balaye une large gamme de fréquences. Le diagramme d'impédance complexe obtenu rassemble donc l'ensemble des mesures d'impédance réalisées à chaque fréquence. Les hautes fréquences se situent à gauche et les basses fréquences à droite. Un exemple de diagramme de Nyquist obtenu avec un circuit R//C parallèle est illustré dans la figure 4. Dans ce cas, le diagramme est un demi-cercle de rayon $R/2$ centré sur l'axe des réels. La pulsation et la capacité peuvent être calculées à l'aide des formules suivantes :

$$\omega = 2.\pi. f_0 = \frac{1}{RC} \quad C = \frac{1}{2.\pi.f_0.R}$$

où R est la résistance et f_0 la fréquence au sommet du demi-cercle.

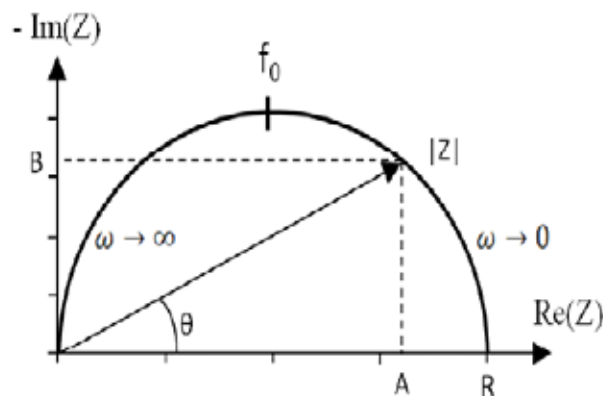


Figure 4 : Représentation de Nyquist d'un circuit R//C [5].

Le diagramme de Nyquist permet donc de déterminer la résistance R, la fréquence de relaxation au sommet du demi-cercle et d'en déduire la capacité C du circuit.

Afin de mieux visualiser l'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence, il est souvent pratique d'utiliser d'autres représentations comme la représentation de Bode. Les différentes représentations de Nyquist et de Bode, sont données dans la figure 5 dans le cas de deux circuits R//C en série.

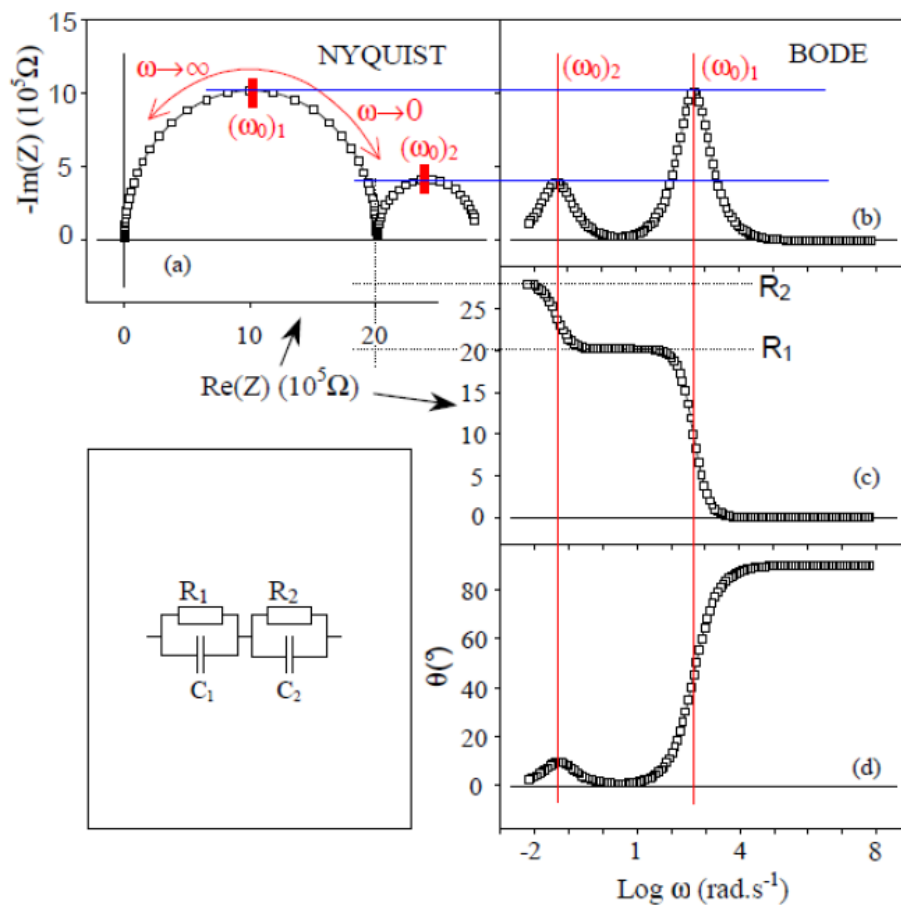


Figure 5 : Représentation dans les plans de Nyquist (a) et de Bode (b-d) de l'impédance d'un circuit $(R_1//C_1) - (R_2//C_2)$ [6].

La mesure s'effectue sur un système constitué d'un matériau céramique recouvert de deux électrodes conductrices et collectrices de courant. Selon la gamme de fréquence scrutée, le diagramme de Nyquist peut rassembler plusieurs contributions notamment celles liées aux grains de la céramique, aux joints de grains et aux électrodes. On observe alors généralement dans le diagramme de Nyquist trois domaines comme le montre la figure 6.

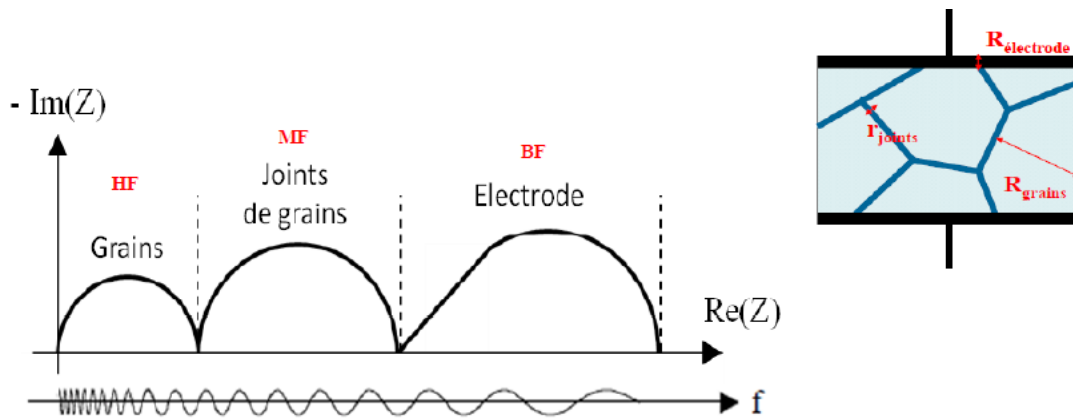


Figure 6 : Spectre d'impédance obtenu pour une céramique [5].

A haute fréquence (HF), on met en évidence les phénomènes associés à la diffusion des ions dans les grains (propriétés intrinsèque du matériau). La capacité surfacique est généralement de l'ordre de 10^{-12} F.cm⁻²

Aux fréquences intermédiaires (MF) apparaissent les phénomènes liés à la présence des éléments bloquants la conduction (pores, joints de grains, fissures, phase secondaire, interface...), avec une capacité surfacique de l'ordre de 10^{-9} F.cm⁻² [7,8].

A basse fréquence (BF), on observe les phénomènes associés à la réaction d'électrode (adsorption et dissociation des espèces gazeuses, réaction des espèces adsorbés au niveau des électrodes, transfert de charge, diffusion ionique), avec une capacité surfacique inférieure à 10^{-6} F.cm⁻² [9].

La modélisation de la réponse d'une cellule électrochimique peut être alors effectuée en utilisant une combinaison de circuits électriques associant une résistance en parallèle avec un élément capacitif. Dans le cas idéal, la réponse électrochimique des grains, des joints de grains et des électrodes peut être modélisée en utilisant l'association de trois circuits R//C en série. Néanmoins les diagrammes d'impédance complexes montrent souvent un comportement non idéal du fait que les arcs de cercle du plan de Nyquist ne sont jamais parfaitement centrés sur l'axe des réels. Ce comportement ne peut pas être modélisé en utilisant que des résistances et des capacités. Pour prendre en compte ce décentrage par rapport à l'axe des réels, l'élément capacitif pur doit être remplacé par un élément à phase constante appelé CPE (Constant Phase

Element) [10]. Ce dipôle est caractérisé par deux paramètres : une pseudo-capacité Q (exprimée en $F.s^{1-p}$) et un exposant p . Il produit un arc de cercle avec un angle de décentrage appelé aussi angle de dépression constant dans le plan complexe. L'impédance de l'élément CPE est donnée par la formule suivante :

$$Z_{CPE(\omega)} = \frac{1}{Q(j\omega)^p}$$

Dans cette formule, Q est la valeur numérique de l'admittance pour $\omega = 1$ rad/s (appelée CPE-T dans le logiciel Zview) et p le paramètre de décentrage (appelé CPE-P dans le logiciel Zview). L'exposant p détermine l'angle de phase β (rad) : $\beta = (1-p) \frac{\pi}{2}$ avec $0 < p < 1$. L'effet de p sur les diagrammes Nyquist est visible sur la figure 7.

En fonction des valeurs de p , l'élément CPE se comporte comme un dipôle pur, ainsi quand

- $p = 1$, $Z(\omega) = \frac{1}{Qj\omega}$, ce qui correspond à une capacité pure.
- $p = 0$, $Z(\omega) = \frac{1}{Q}$: résistance pure avec $R = \frac{1}{Q}$

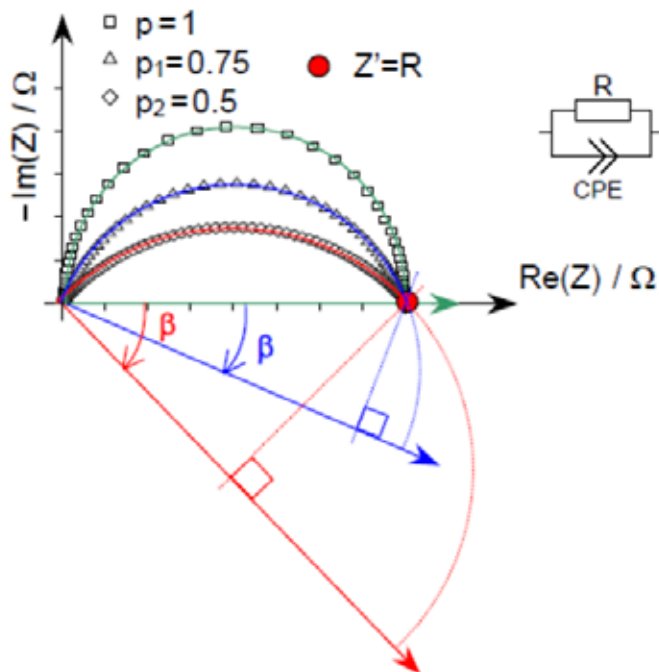


Figure 7 : Représentation de Nyquist de l'impédance d'un circuit (R//CPE) en fonction du paramètre p [6].

Dans ce travail, nous avons utilisé le programme Zview [11] pour modéliser les diagrammes d'impédance. A partir des données de l'affinement CPE-T et CPE-P, les fréquences de relaxation f_0 et les capacités propres C de chaque contribution du diagramme de Nyquist peuvent être déterminées par les équations suivantes :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RQ)^{\frac{1}{P}}}$$
$$C = Q^{\frac{1}{P}} R^{\left(\frac{1-P}{P}\right)}$$

III.1.3 Montage expérimental

Le montage expérimental est représenté sur la figure 8. Pour les caractérisations de l'électrolyte présentées dans le chapitre 3, le matériau est recouvert de deux électrodes en or. En pratique, une couche d'encre contenant des fines particules de ce métal a été déposée manuellement sur chaque face de l'échantillon avant la mesure. Pour les caractérisations des électrodes (anode ou cathode) présentées dans les chapitres 4 et 5, des encres contenant le matériau d'électrode sont élaborées et déposées par sérigraphie sur l'électrolyte. Notre montage expérimental permet de tester jusqu'à 3 cellules symétriques simultanément à une même température. Pour ce faire, les échantillons sont placés dans un même four entre deux collecteurs de courant en or. Un ressort permet d'appliquer une légère pression sur la cellule de mesure. La température d'acquisition est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à proximité des échantillons. Dans le cas des caractérisations d'électrodes, une grille d'or a été disposée entre les électrodes et les collecteurs d'or pour permettre un bon contact entre le gaz environnant et l'électrode.

L'acquisition des mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence Solartron 1260, fonctionnant dans une gamme de fréquence allant de 0,01 Hz à 10^6 Hz. Une entrée et une sortie d'air équipées d'un bulleur sont installées permettant la circulation de gaz pour des mesures sous atmosphère contrôlée.

Le débit de gaz est contrôlé grâce au bulleur placé à l'entrée du système, et le contrôle de l'absence de fuites dans le système est assuré à l'aide de bulleur en sortie. Le four est lié à un programmateur. Le logiciel Micwave, développé à l'IMN, gère à la fois l'acquisition des mesures d'impédances et la programmation du four.

Les conditions expérimentales concernant les gaz, les températures et les gammes de fréquences utilisées seront précisées dans les chapitres correspondants à chaque type de mesure: conductivité de l'électrolyte et/ou résistance de polarisation des électrodes.

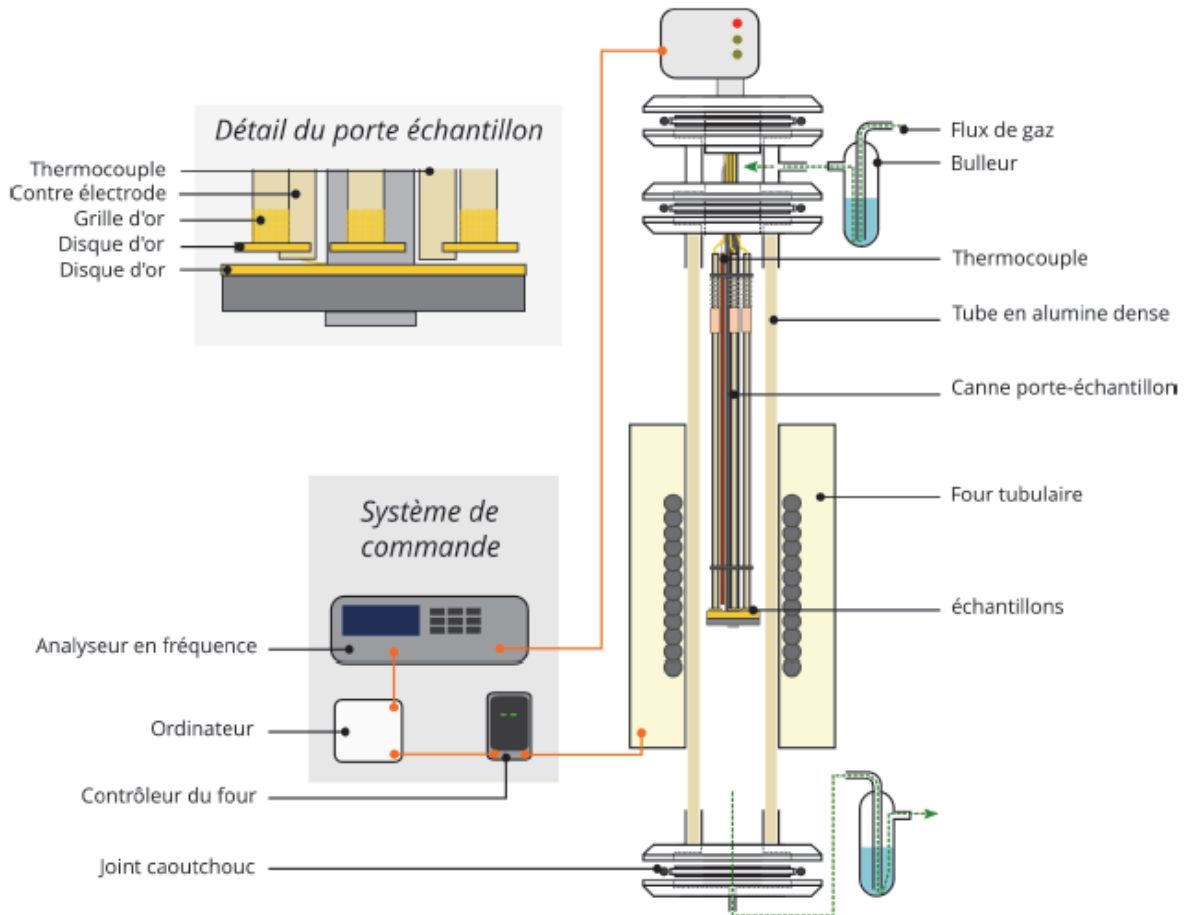


Figure 8 : Schéma représentant le dispositif utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique [12].

IV Méthode de mise en forme

Broyeur planétaire

Quand c'est nécessaire un broyeur planétaire est utilisé pour réduire la taille des particules des poudres synthétisées. La poudre est introduite dans une jarre en nitrure de silicium, avec 6 billes constituées du même matériau. Le broyage planétaire est effectué dans un milieu humide en présence d'éthanol absolu pour assurer une bonne dispersion et homogénéité de la poudre avec une vitesse de rotation de 500 tours/minutes pendant des durées allant de 4 à 12 heures. Le broyeur planétaire utilisé est un modèle *Pulverisette 7* de *Fritsch*.

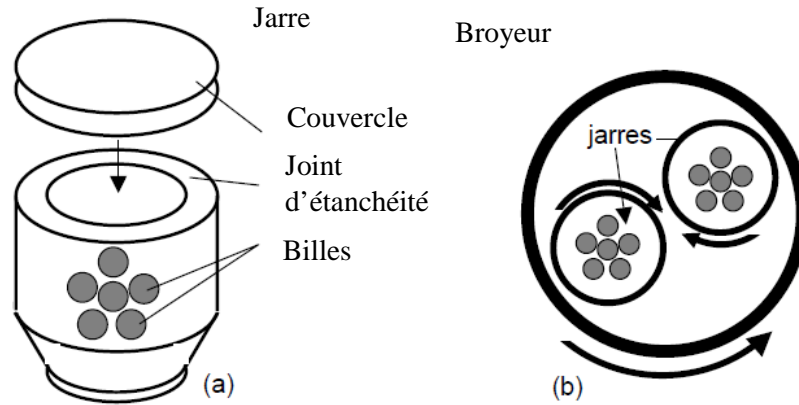


Figure 9: Système de broyage planétaire : (a) jarre en nitrure de silicium (b) principe de rotation du broyeur planétaire [13].

IV.2 Sérigraphie

La sérigraphie est une technique d'impression qui a été utilisée lors de ce travail comme méthode de mise en forme pour déposer les matériaux d'électrodes sur un électrolyte support. Cette technique se base sur l'utilisation d'une grille dont une partie est masquée par un écran. La partie ajourée de la grille laisse passer l'encre sous l'action d'une pression appliquée à l'aide d'une raclette en caoutchouc. Ceci permet de déposer un motif sur le substrat, comme schématisé sur la figure 10. Dans notre cas, le motif était un disque de diamètre < 10 mm.

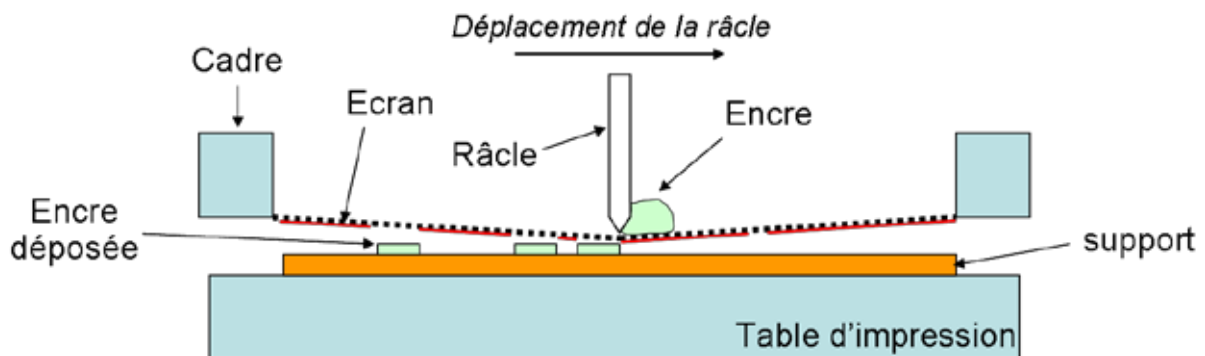


Figure 10 : Schéma de principe de la sérigraphie.

L'encre : L'encre correspondante au produit d'impression est généralement composée de deux éléments qui sont la matière active et le véhicule. La matière active ou charge solide, est le matériau que l'on veut déposer sur le substrat. Dans notre cas, il correspond à la poudre d'électrode qui après traitement thermique va fritter et former une couche accrochée au support

(électrolyte). Le véhicule est constitué de plusieurs éléments qui peuvent être des solvants et des liants organiques. Le solvant doit présenter un faible point d'ébullition pour faciliter le séchage à l'étuve et une faible pression de vapeur saturante pour éviter la dégradation de l'encre lors du dépôt. Les solvants typiquement utilisés sont l' α -terpinéol, le toluène, le trichloroéthylène et le cyclohexanone. Le liant quant à lui permet d'assurer une bonne tenue mécanique de dépôt. Parmi les liants, on trouve classiquement le polyvinyl butiral, l'éthylcellulose et des résines acryliques.

Le véhicule doit présenter un caractère thixotrope. Il est en effet très important que l'encre présente une fluidité suffisante pour pouvoir s'écouler à travers les mailles de l'écran sous la contrainte de la raclette. En même temps elle doit présenter également une viscosité suffisante pour lui permettre de se maintenir en place en dehors de la contrainte appliquée par la racle. La propriété de thixotropie est généralement assurée par le solvant α -terpinéol, auquel on rajoute l'éthylcellulose comme liant pour contrôler la viscosité de l'encre. Ce véhicule disparaît au fur et à mesure des cycles de séchage de dépôt.

Dans ce travail, l'encre est composée d'un mélange contenant 40% en masse de véhicule et 60% en masse de la matière active. Le véhicule est constitué de 5% en masse de liant organique qui est l'éthylcellulose et de 95% en masse de α -terpinéol.

La viscosité du véhicule seule et de l'encre (véhicule + matière active) a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre *Anton Paar Physica MCR 101*. La figure 11 présente l'évolution de la viscosité des deux préparations en fonction de la vitesse de cisaillement. On remarque ainsi que la viscosité diminue avec la vitesse de cisaillement. Ceci confirme la propriété de thixotropie du terpinéol. Aux faibles vitesses de cisaillement la viscosité correspond à la tenue mécanique de l'encre au repos, alors que celle obtenue aux grandes vitesses de cisaillement est caractéristique de la facilité de l'encre à traverser le masque. Il apparaît également que l'ajout de la poudre au véhicule permet d'augmenter la viscosité. Le palier de déliantage peut ainsi être effectué à une température $\geq 150^\circ\text{C}$.

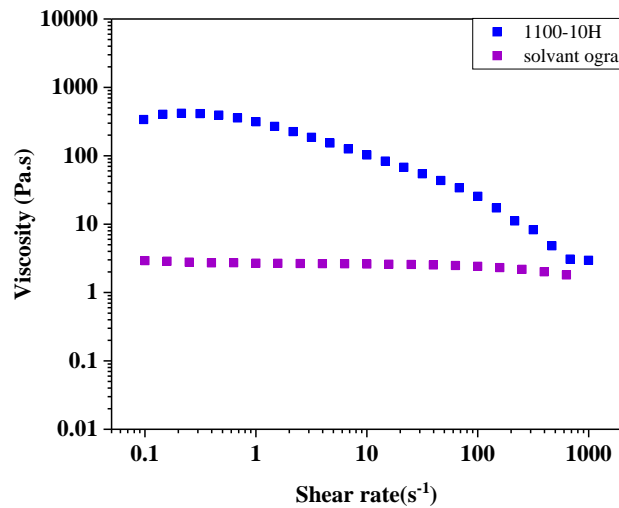


Figure 11 : Evolution de la viscosité du véhicule et de l'encre à 25°C.

Une analyse thermogravimétrique a également été effectuée afin de déterminer le comportement du véhicule avec la température. L'évaporation du liquide commence à 60°C et continue progressivement jusqu'à 150°C.

Le dépôt : La forme et la taille sont contrôlées par la partie ajourée de l'écran. L'épaisseur de dépôt peut être contrôlée par le nombre de passes. Entre chaque passe l'écran doit être lavé à l'éthanol pour s'assurer que le motif de l'écran n'est pas obstrué et le substrat est placé à l'étuve à 130°C pendant 15 minutes.

Séchage : Après réalisation de la première couche de dépôt, l'échantillon est séché à l'étuve à 130°C pendant 15 minutes. Pour augmenter l'épaisseur des dépôts d'autres passes séparées par une étape de séchage peuvent être alors effectuées sur le dépôt précédent si besoin. Quand l'épaisseur souhaitée est obtenue, le dépôt est séché à l'étuve à 150°C pendant une nuit. A la fin de cette étape une grande partie du solvant organique est éliminée. Un traitement thermique d'accrochage est ensuite appliqué.

Le traitement thermique d'accrochage : Cette étape est nécessaire pour assurer l'accrochage du dépôt de l'électrode sur l'électrolyte et faciliter les échanges entre les matériaux (transfert d'ions). Elle permet de définir les caractéristiques finales de dépôt et influence fortement sur les propriétés électrochimiques des matériaux. En effet, ce traitement thermique qui vise principalement à assurer une bonne interface entre les matériaux peut aussi modifier la porosité de l'électrode (frittage) et donc avoir une incidence sur le transfert de matière. La détermination du cycle thermique est donc un paramètre primordial pour assurer une bonne tenue mécanique

et un bon accrochage des dépôts poreux sur l'électrolyte dense. Ce cycle dépend de la composition de l'encre et va être détaillé ultérieurement dans les chapitres 4 et 5.

IV.3 Co-Frittage / Co-pressage

Le procédé de mise en forme par co-pressage / cofrittage est la deuxième méthode qui a été utilisée pour la préparation des demi cellules anode-électrolyte. Comparée à la sérigraphie, cette méthode permet de réduire le nombre d'étapes de mise en forme à deux : (i) un moulage-pressage de l'électrolyte et l'anode à chaud (180°C) suivi (ii) d'un pré-frittage direct de l'ensemble à 1200°C pendant 10h dans un four à moufle. Dans cette étude, les conditions de co-pressage cofrittage (température, pression et temps de palier) sont ajustées en tenant compte de celles permettant d'avoir un électrolyte dense. En effet le cycle de densification devra permettre une meilleure densification de l'électrolyte tout en conservant une porosité suffisante au sein de l'anode pour assurer la diffusion de l'hydrogène dans la cellule. Lors de cette étude le matériau d'anode choisi est le composite BCZY-NiO avec une teneur en oxyde de nickel de 60% en masse. La réduction de l'oxyde de nickel en nickel permet la création d'une porosité suffisante pour un bon fonctionnement de la pile à conduction protonique (>20%). De ce fait il est possible de cofritter l'anode et l'électrolyte à une température relativement élevée égale à 1200°C.

Il est possible que lors du cofrittage d'une demi-cellule électrolyte-anode, on observe la formation de fissures dans les couches et de délaminations au niveau de l'interface. L'apparition de ces défauts est due généralement à des phénomènes thermomécaniques provenant de la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'anode et l'électrolyte. Le matériau présentant le coefficient de dilatation le plus élevé et donc la vitesse de densification la plus rapide subit une contraction lors de refroidissement et est susceptible de se rompre. L'ajustement de ces paramètres est détaillé dans le chapitre 4.

Références bibliographiques

- [1] Anon DIPLOMARBEIT. Umformung im metastabilen Austenitgebiet und der Nachweis eines sich einstellenden TRIP-Effektes bei Vergütungsstählen.pdf
- [2] Roisnel T and Rodríguez-carvajal J 2001 WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction analysis *In Materials Science Forum. Proceedings of the European Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7)*
- [3] Rodríguez-Carvajal J 1993 Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction *Physica B: Condensed Matter* **192** 55–69
- [4] Déportes C, Duclot M and Fabry P 1994 *Électrochimie des solides* (Grenoble: Presses universitaires de Grenoble)
- [5] Constantin G Interfaces et durabilité d'un coeur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire 191
- [6] Hammou A and Georges S 2011 *Électrochimie des solides: exercices corrigés avec rappels de cours* (Les Ulis: EDP sciences)
- [7] Bae J-M and Steele B C H 1998 Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes: I. Role of SiO_2 *Solid State Ionics* **106** 247–53
- [8] Dusastre V and Kilner J A 1999 Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications *Solid State Ionics* **126** 163–74
- [9] Orazem M and Tribollet B 2008 *Tribollet, B.: Electrochemical Impedance Spectroscopy. Wiley-Interscience, New York*
- [10] Agarwal P, Orazem M E and Garcia-Rubio L H 1992 Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: I. Demonstration of Applicability *J. Electrochem. Soc.* **139** 1917
- [11] Anon ZView® For Windows *Scribner Associates*
- [12] Thommy L 2015 *Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour convertisseurs électrochimiques à haute température: piles à combustible et électrolyseurs* Thèse de doctorat (Nantes)
- [13] Georges S 2003 *Etude de nouveaux conducteurs par ions O_2 dérivés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$* Thèse de doctorat (Le Mans)

Chapitre 3 : Synthèse et élaboration du matériau d'électrolyte

Sommaire

I	Introduction.....	85
II	Méthodes de synthèse	85
II.1	Synthèse par auto-combustion	86
II.1.1	Synthèse du matériau électrolyte.....	87
III	Caractérisation structurales et microstructurales de la poudre obtenue après synthèse....	88
III.1	Diffraction des rayons X.....	88
III.2	Morphologie et granulométrie de la poudre	89
III.3	Etude de la friabilité de la poudre BCZY issue de la calcination à 1000°C.....	91
IV	Etude de la densification de la poudre BCZY.....	92
IV.1	Frittage conventionnel	92
IV.2	Mise en forme du matériau par CSP.....	93
IV.2.1	Introduction	93
IV.2.2	Densification à basse température (CSP).....	93
IV.2.3	Calcul de la compacité	93
IV.3	Comparaison des deux méthodes	94
V	Influences des paramètres de densification à basse température	95
V.1	Influence de la quantité de solvant.....	96
V.2	Influence de la pression	99
V.3	Influence de la température de frittage	101
V.4	Influence de la température du post traitement thermique	103
VI	Mesures électrochimiques.....	105
VI.1	Influence de la quantité de solvant	109
VI.2	Influence de la température de CSP	110
VI.3	Influence de la température de post traitement thermique	111
VI.4	Comparaison entre la densification à basse température et le frittage conventionnel	
	112	
VII	Conclusion	113
	Références bibliographiques	115

I Introduction

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le matériau d'électrolyte utilisé dans une PCFC doit être stable chimiquement dans les conditions de fonctionnement de la cellule et présenter un niveau de conductivité ionique élevé. Compte tenu de ce cahier des charges, le choix s'est porté sur le matériau électrolyte de formulation $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Cette formulation, dans la famille BCZY, a été largement étudiée en tant que matériau d'électrolyte car elle présente un bon compromis entre conductivité et stabilité chimique. Après une présentation rapide de la synthèse de poudres par le procédé glycine-nitrate, la première partie de ce chapitre sera consacrée à la mise en forme de ce matériau par la technique de densification à basse température (CSP). Une attention particulière sera portée à l'optimisation des paramètres de cette technique et l'étude de leurs effets sur les propriétés physico-chimiques du matériau. La dernière partie sera consacrée à l'étude électrochimique de cet électrolyte par spectroscopie d'impédance complexe afin d'établir une corrélation entre sa microstructure et ses propriétés de conduction.

II Méthodes de synthèse

Différentes méthodes de synthèse peuvent être envisagées pour préparer la poudre du matériau désiré. De nombreuses études ont été reportées dans la littérature comparant les procédés de synthèse et leur influence sur les propriétés microstructurales et électrochimiques du matériau obtenu. Ces méthodes peuvent être regroupées en deux types: la voie solide et la voie humide. La synthèse par voie solide (SSR pour Solide State Reaction) est le procédé le plus couramment envisagé pour élaborer des poudres de céramiques. Cette méthode consiste principalement à mélanger intimement les précurseurs sous forme solide (en poudres) et d'appliquer un traitement thermique à des températures relativement élevées. Malgré sa simplicité, la synthèse par voie solide présente plusieurs inconvénients notamment le traitement thermique, pour lequel des températures élevées et des durées de traitement longues sont nécessaires pour assurer la diffusion homogène des différents éléments entre les particules séparées par des distances longues pour former la composition souhaitée. La poudre ainsi synthétisée est caractérisée par une taille de grains élevée et non uniforme et une composition chimique parfois inhomogène après le premier traitement [1]. Ceci implique le recours à plusieurs étapes de broyages et de recuits afin d'obtenir un matériau homogène. Cette méthode se révèle donc inadaptée pour la synthèse des poudres fines uniformes et pures.

Des méthodes de synthèse par voie humide conduisant à des poudres nanométriques, ont été développées comme le procédé sol-gel [2], la méthode Pechini modifiée [3], la co-précipitation [4] ou encore l'auto combustion glycine-nitrate [5]. Ces méthodes consistent à synthétiser à partir d'une solution contenant les cations de la formulation souhaitée, une poudre qui sera ensuite généralement calcinée pour obtenir le produit désiré. La calcination des poudres est généralement réalisée à des températures plus basses que celles employées par voie solide.

II.1 Synthèse par auto-combustion

La synthèse par réaction d'auto combustion est la technique choisie dans cette thèse. C'est une technique largement employée pour la synthèse de céramiques notamment d'oxydes avec des compositions complexes. La synthèse par auto combustion est basée sur la complexation des cations par un agent chélatant et met en jeu des réactions exothermiques pour synthétiser le matériau souhaité.

Dans l'optique de travailler à des basses températures de frittage, il est nécessaire de synthétiser des poudres nanométriques comme matériau de départ. En effet, le rapport surface/volume important de ces poudres favorise la réactivité et la diffusion, ce qui permet de diminuer considérablement la température de mise en œuvre.

Dans le cadre de ce travail, notre choix s'est porté sur le procédé glycine-nitrate (GNP). Cette voie de synthèse suscite un grand intérêt car elle permet d'obtenir des particules de taille nanométrique homogènes en composition présentant une bonne aptitude au frittage, et ne nécessitant généralement pas d'étape de broyage intermédiaire [6]. Plusieurs matériaux céramiques ont été élaborés avec succès par voie glycine (G) nitrate (N) comme l'oxyde de zinc [7], des composites cérium/alumine [8] et des pérovskites complexes comme BCY et BZY [5,9]. La glycine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ est l'un des acides aminés les moins chers et connu pour son pouvoir complexant et sa chaleur de combustion. La molécule de glycine possède un groupement acide carboxylique (-COOH) situé à une extrémité de la chaîne et un groupement amine (-NH₂) situé à l'autre extrémité. Ces deux groupements participent à la complexation des ions métalliques, favorisant l'homogénéité des cations en solution et empêchant la ségrégation des éléments avant la réaction de combustion. Les cations alcalins et alcalino terreux sont efficacement complexés par le groupement acide carboxylique tandis que les métaux de transition comme Zr^{4+} , Y^{3+} et les métaux de terres rares comme le Ce^{4+} sont plutôt complexés par le groupement amine. Le choix des nitrates métalliques comme comburant est motivé par leur excellente solubilité dans l'eau et leur fort pouvoir oxydant. La glycine se comporte également comme un réducteur.

L'optimisation des rapports carburant/comburant est indispensable pour assurer une complexation complète lors de l'évaporation de l'eau et élever la température de flamme favorisant ainsi la réactivité et augmentant la cristallinité des composés.

Des études antérieures ont été menées à l'IMN pour optimiser les conditions de synthèse de la pérovskite $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. La nature du combustible, le rapport carburant/combustible et la température de calcination ont été optimisés. La synthèse a finalement été réalisée dans les conditions stœchiométriques (rapport Glycine/nitrates = 5.925/2.25) suivie d'une calcination à 1000°C pendant 10h [10]. Les mêmes conditions ont été employées pour les synthèses des matériaux électrolytiques dans le cadre de cette étude.

II.1.1 Synthèse du matériau électrolyte

La synthèse du composé $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a été réalisée par autocombustion selon le procédé glycine-nitrate à partir des précurseurs nitrates des différents métaux (figure 1) : nitrates de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, d'yttrium $(\text{YNO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de cérium $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et de zirconium $(\text{Zr}(\text{NO}_3)_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les différents précurseurs sont solubilisés séparément dans l'eau distillée puis les solutions sont mélangées ensemble en proportions stœchiométriques. La glycine, solide organique de formulation $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, qui joue le rôle à la fois de complexant et de combustible de la réaction d'auto combustion, est ensuite ajoutée au mélange. Afin d'augmenter l'activité de la glycine, le pH de la solution est neutralisé en ajoutant l'ammoniaque, puis le mélange est porté à ébullition sous agitation magnétique à 80°C. La viscosité de la solution augmente au fur et à mesure du chauffage jusqu'à la formation de bulles et l'obtention d'un gel visqueux. Une fois l'eau évaporée et le gel formé, la température de la plaque chauffante est augmentée fortement pour initier la combustion qui conduit à la formation d'une poudre nanométrique et le dégagement de gaz (vapeurs nitreuses à laquelle s'ajoute vraisemblablement CO_2 , H_2O , N_2 ...) accompagnés d'une flamme. Les poudres obtenues sont broyées manuellement et calcinées à 1000°C pendant 10 heures afin d'éliminer la matière organique restante.

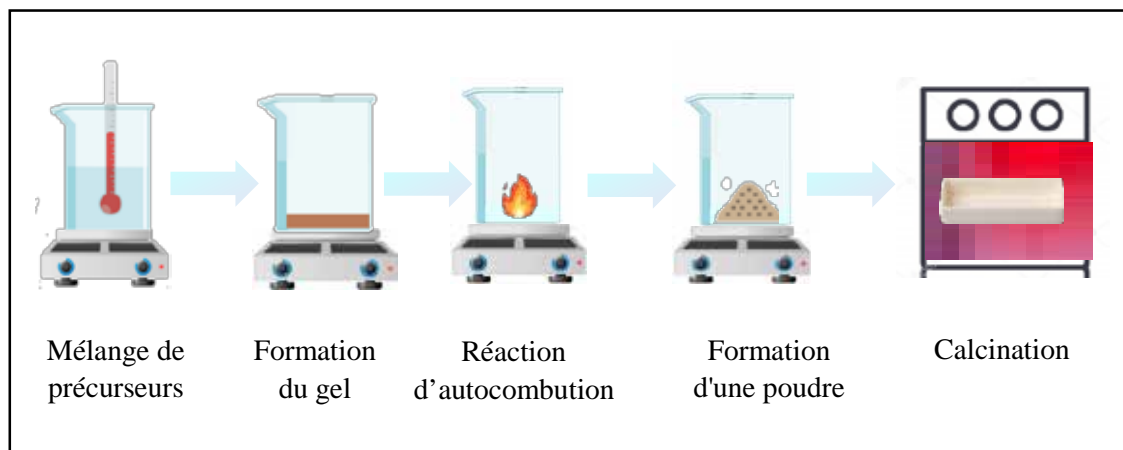


Figure 1: Illustration schématique de la synthèse du matériau électrolyte $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{\delta-3}$ par la méthode glycine nitrate.

III Caractérisation structurales et microstructurales de la poudre obtenue après synthèse

III.1 Diffraction des rayons X

Afin d'identifier les phases cristallines et évaluer la pureté du composé obtenu après calcination, une analyse par diffraction de rayon X (à température ambiante) a été effectuée. Le DRX obtenu est présenté sur la figure 2. Après calcination à 1000°C aucune impureté liée à la présence du carbonate de baryum et aux oxydes de cérium, de zirconium et d'yttrium n'est observée. La seule phase cristallisée correspond au produit souhaité. L'affinement du diffractogramme de la poudre BCZY, calcinée à 1000°C , par la méthode Le Bail (affinement du profil sans prise en compte des paramètres de positions atomiques) à l'aide du programme Fullprof a permis de confirmer la structure orthorhombique de la maille de groupe d'espace Imma avec des paramètres de maille : $a = 6,1980(4) \text{ \AA}$; $b = 8,7423(5) \text{ \AA}$; $c = 6,2242(4) \text{ \AA}$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature. En effet pour la famille de composés $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, à laquelle appartient le système étudié dans ce travail, Katahira *et al.* ont rapporté des compositions monophasiques de symétrie orthorhombique pour $0,0 \leq x \leq 0,2$ et de symétrie cubique pour des valeurs de x comprises entre 0,3 et 0,9 [11]. D'autres auteurs ont montré que la structure du composé $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ présente une transition qui dépend de la valeur x : à température ambiante, la structure est cubique pour $x \leq 0,1$, rhomboédrique pour $x \leq 0,2$ et $x = 0,4$, orthorhombique (Imma) pour $x = 0,6$ et $x = 0,8$ et orthorhombique (Pnma) pour $x = 1$ [12].

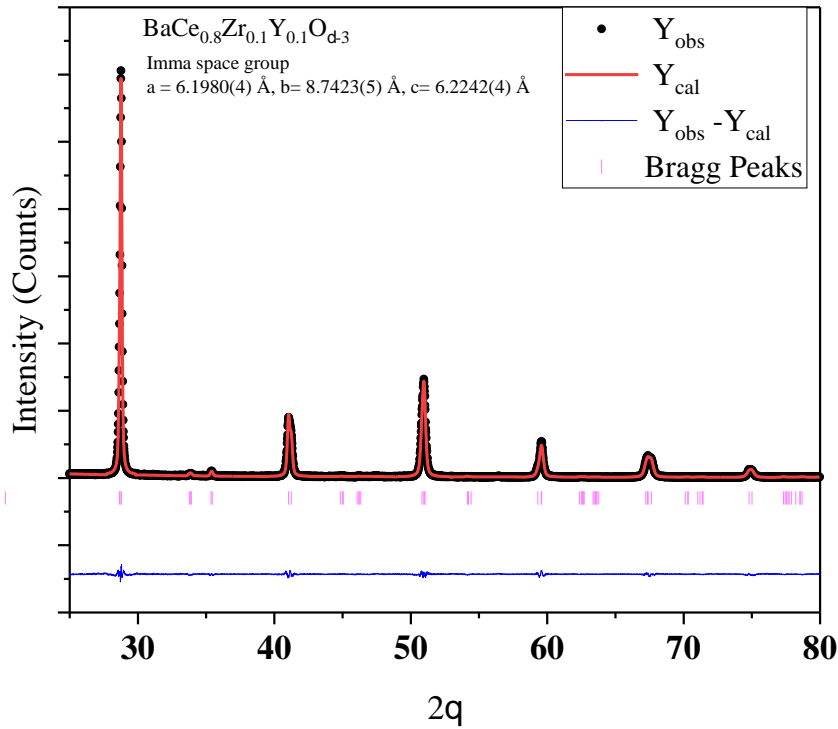


Figure 2 : Affinement du profil du DRX de la poudre $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ calcinée à 1000°C .

L'affinement du profil permet aussi d'estimer le diamètre moyen des cristallites de BCZY de l'ordre de 38 nm suggérant une poudre nanométrique isotrope.

III.2 Morphologie et granulométrie de la poudre

La surface spécifique des poudres synthétisées et calcinées à 1000°C , déterminée à l'aide de la technique BET sous azote, est de l'ordre de $3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. En considérant un modèle de grains sphériques de tailles comparables et non poreux, il est possible de déterminer le diamètre moyen des grains en se basant sur la formule ci-dessous :

$$S = \frac{6}{\rho D_{\text{grain}}} \quad (1)$$

Où S est la surface spécifique de la poudre, ρ la masse volumique de la poudre, et D_{grain} le diamètre des grains équivalents. Ce calcul nous donne une valeur de l'ordre de $0,3 \mu\text{m}$.

Des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour étudier la morphologie des poudres après calcination et estimer la taille des grains. Comme illustrée sur la figure 3, la poudre obtenue par la méthode GNP est finement agglomérée dans une structure spongieuse. Le réseau poreux est dû à la libération de gaz lors de la réaction de combustion. La

taille des grains est de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$. Cette valeur est en accord avec celle estimée via la surface spécifique.

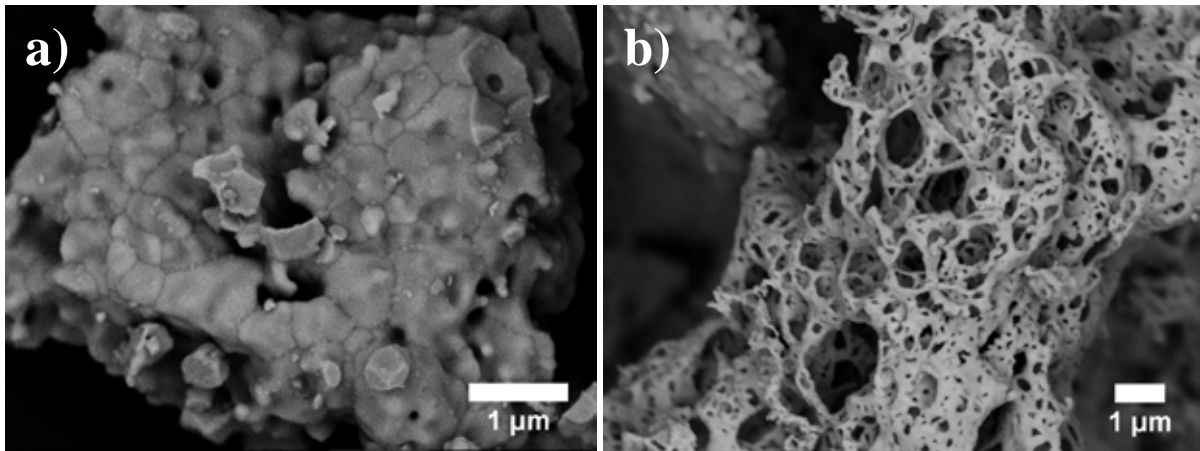


Figure 3 : Micrographies MEB, à différentes échelles, de la poudre $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ après calcination à 1000°C .

Une analyse par granulométrie laser de la poudre BCZY calcinée à 1000°C est présentée sur la figure 4. La poudre est préalablement broyée manuellement puis mise en suspension dans l'éthanol absolu. La distribution de la taille des particules est bimodale centrée autour de $20 \mu\text{m}$ et de $45 \mu\text{m}$ avec un diamètre moyen D_{50} de $20 \mu\text{m}$.

On peut donc conclure de ces observations que la poudre BCZY calcinée à 1000°C est majoritairement constituée de grains submicrométriques associés en agglomérats de $20 \mu\text{m}$.

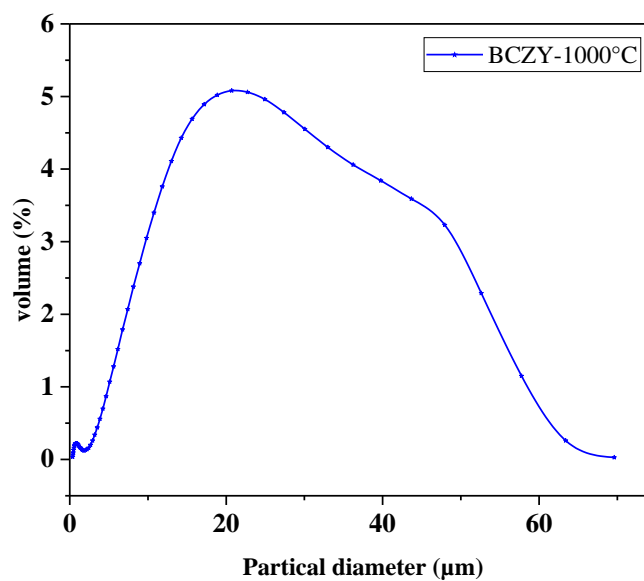


Figure 4 : Granulométrie de la poudre $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ calcinée à 1000°C .

III.3 Etude de la fritabilité de la poudre BCZY issue de la calcination à 1000°C

Une étude préliminaire par dilatométrie a été menée sur une pastille obtenue par compactage à température ambiante sous 125 MPa pendant 5 min de la poudre BCZY calcinée à 1000°C pendant 10h. L'analyse dilatométrique nous permet d'évaluer le retrait du matériau au cours du frittage et de définir les conditions optimales de densification. Le cycle thermique adopté consiste en une montée en température à 1600°C suivie d'un refroidissement avec une rampe de 5°C/min. La courbe dilatométrique obtenue représentée dans la figure 5, montre une première étape d'augmentation du volume du matériau, liée à la dilatation thermique du matériau (domaine 1), suivie d'une étape de rétraction du volume : Le premier retrait correspond à la résorption de la porosité intra granulaire. En augmentant la température au-delà de 900°C, le processus de densification et d'élimination de la porosité intergranulaire est activé. A ce stade la porosité ouverte diminue et se transforme en porosité fermée ce qui correspond au deuxième retrait. Au-delà de 1200°C la courbe de retrait s'infléchit et tend vers un retrait nul. L'exploitation de la courbe dilatométrique nous a permis de déterminer que la température optimale de frittage du matériau BCZY est d'environ 1400°C. Un frittage à cette température conduit à un retrait de 21% et une densité relative du matériau de 95%.

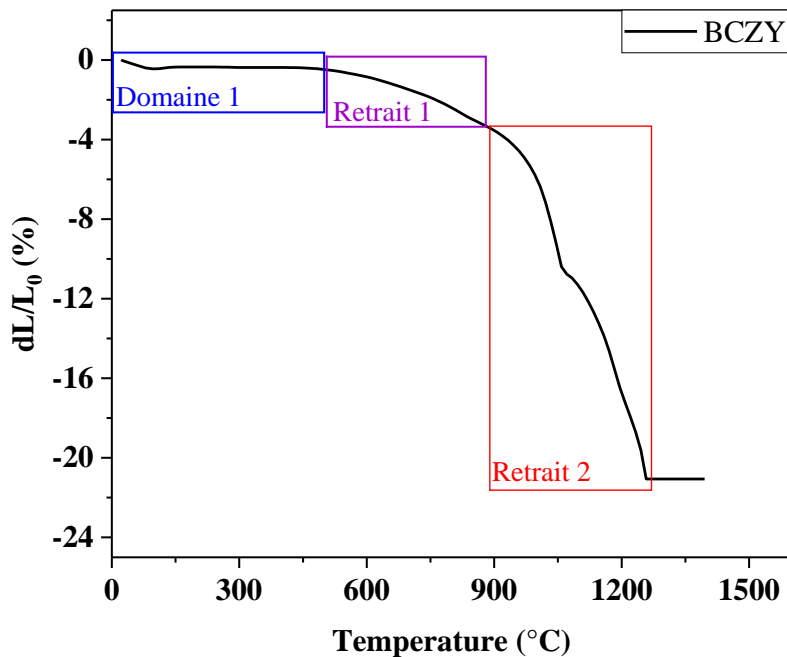


Figure 5 : Courbe dilatométrique du matériau BCZY calciné à 1000°C.

IV Etude de la densification de la poudre BCZY

Lors de cette étude deux méthodes de frittage sont comparées : le frittage conventionnel et la densification à basse température CSP. Dans ce paragraphe, nous avons mis en évidence l'efficacité de CSP sur la densification du matériau par rapport au frittage conventionnel.

IV.1 Frittage conventionnel

Différentes pastilles ont été mises en forme simplement en introduisant la poudre BCZY calcinée à 1000°C dans un moule et en appliquant une pression de 375 MPa à l'aide d'une presse uniaxiale. Les pastilles obtenues sont par la suite frittées au four à moufle sous air. Le cycle thermique adopté (Figure 6) comprend une montée en température à 1400°C avec un temps de palier de 12h suivie d'un refroidissement. La vitesse de chauffage et refroidissement est de 5°C/min.

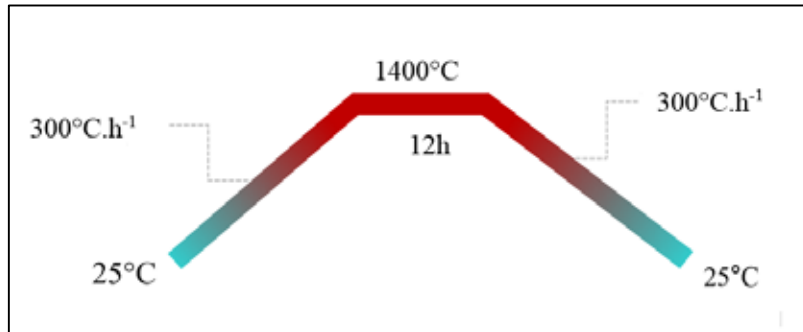


Figure 6 : Cycle du traitement thermique lors de frittage conventionnel des pastilles BCZY.

A l'issue du traitement thermique, le matériau électrolyte obtenu présente une densité relative de 92%. Une observation par microscopie électronique à balayage MEB, présentée à la figure 7, a permis d'étudier la morphologie du matériau. Ce dernier présente une microstructure bien dense caractérisée par l'absence de porosité et présentant des grains de taille qui varie de 5 à 10 µm.

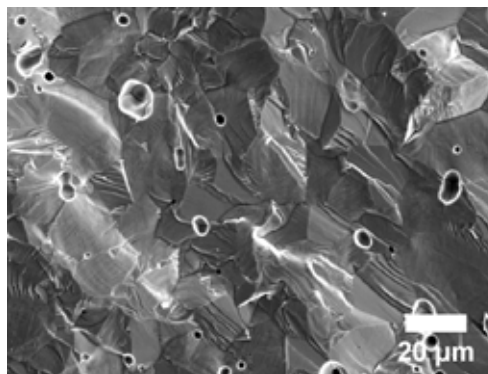


Figure 7 : Micrographie MEB du matériau $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ après frittage conventionnel à 1400°C.

IV.2 Mise en forme du matériau par CSP

IV.2.1 Introduction

Les mécanismes mis en œuvre au cours du CSP ont été détaillés dans le chapitre bibliographique. Sur la base de ces connaissances, l'objectif de cette partie est d'optimiser la densification du matériau électrolyte $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) afin de réduire la température maximum du traitement thermique de frittage. La méthodologie consiste alors à étudier l'influence de chacun des paramètres expérimentaux de la densification à basse température (température, pression, quantité et nature du solvant) afin de déterminer les conditions optimales de densification assurant la meilleure densité relative à température de frittage réduite. Des mesures d'impédance seront réalisées par la suite afin d'établir une corrélation entre la microstructure et les propriétés électrochimiques.

IV.2.2 Densification à basse température (CSP)

Comme décrit dans le premier chapitre, le procédé CSP fait appel à une faible fraction d'une phase liquide transitoire qui assure le transport de la matière sous l'action d'une pression et à des températures sensiblement réduites qui varient de la température ambiante à 200°C [13].

Lors de cette étude la phase aqueuse choisie est l'eau distillée. Différentes quantités de solvant allant de 5% à 20% en masse ont été ajoutées à la poudre $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (calcinée 10h à 1000°C). Le mélange est broyé manuellement à l'aide d'un pilon et un mortier pendant 1 à 2 min puis placé dans une matrice cylindrique de 10 mm de diamètre et pressé de manière uniaxiale à différentes pressions allant de 125 à 500 MPa et à différentes températures : 120°C, 140°C, 160°C et 180°C pendant 30 minutes. Le système est chauffé en utilisant une gaine chauffante placée autour du moule. La vitesse de chauffage et de refroidissement est fixée à 5°C/min. Après le CSP un post traitement thermique est effectué afin d'améliorer la densification du matériau électrolyte.

IV.2.3 Calcul de la compacité

La densité relative est déterminée par le rapport entre la masse volumique apparente (r_{app} en g.cm^{-3}) et la masse volumique réelle ($r_{réelle}$ en g.cm^{-3}).

$$d_{rel} = \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \quad (2)$$

La masse volumique apparente est calculé à partir des dimensions géométriques de la pastille, alors que la masse volumique réelle est déterminée à partir des paramètres de maille selon l'équation 3.

$$\rho_{réelle} = \frac{M*Z}{N_a*V} \quad (3)$$

dans laquelle M est la masse molaire du BCZY, Z le nombre d'unités formulaires par maille (Z = 2), V le volume de la maille (V = a*b*c) et N_a le nombre d'Avogadro (N_a = 6,022 10²³ mol⁻¹). La densité théorique de BCZY vaut 6,21 g.cm³ pour les valeurs de paramètres de maille a = 6,1980(4) Å, b = 8,7423(5) Å, c = 6,2242(4) Å, déterminées par affinement du profil du diffractogramme de BCZY (calciné à 1000°C).

IV.3 Comparaison des deux méthodes

Dans un premier temps l'évolution de la densité relative du matériau électrolyte densifié par frittage conventionnel et CSP avec et sans ajout d'eau a été étudiée. Le tableau 1 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 1 : Comparaison des densités relatives des différents matériaux BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} obtenus par frittage conventionnel et par CSP avec et sans ajout de solvant.

Echantillon de BCZY	Densité relative (%)		
	Après 30 min de pressage (375 MPa)	Après post traitement thermique 1200°C	Après post traitement thermique 1400°C
Pressage à Tamb sans solvant	62	90	92%
Pressage à 180°C sans solvant	66	90	—
CSP (180°C, 375 MPa, 5%wt d'eau)	83	93-94	—

Il est avant tout remarquable de noter une amélioration significative de la densification après CSP par rapport à l'échantillon de référence obtenu après simple pressage à froid, en absence de phase aqueuse. En effet, une densité relative de 62% est obtenue après démoulage pour l'échantillon de référence contre 83% après CSP. Un troisième échantillon a été mis en forme par pressage à chaud à 180°C sans ajout de solvant. Ce dernier a donné une densité relative de

66%. Ceci montre l'importance de l'utilisation de la phase aqueuse pour favoriser la densification. En effet l'ajout du solvant permet de lubrifier la matrice, et d'amorcer la dissolution partielle des particules qui deviennent plus mobiles. La dissolution suivie de la précipitation permet de réduire la distance entre les centres des particules ce qui favorise le retrait et la densification du matériau. Les micrographies (a) et (b) présentées figure 8 confirment ces résultats et montrent une microstructure plus dense et des grains mieux interconnectés suite à l'ajout du solvant. Des cous de frittage commencent à apparaître indiquant un début de densification. Malgré l'amélioration sensible de la densification apportée par l'utilisation de la technique CSP, une densité relative de 83% n'est pas suffisante pour un électrolyte de pile à combustible. Un post traitement thermique est donc nécessaire. Pour ce faire un recuit à 1200°C pendant 10 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/min a été effectué. Comme attendu, une augmentation de la densité relative a été enregistrée : elle atteint 94% pour l'échantillon obtenu par CSP et 90% pour l'échantillon de référence. La microstructure observée par MEB montre un matériau bien dense sans fissure ni délamination figure 8(c). Ces premiers résultats mettent avant tout en exergue le rôle de la phase liquide dans l'amélioration du processus de densification à basse température (CSP) en favorisant la dissolution partielle et le réarrangement des particules ce qui conduit sous pression et température à l'accélération du processus de frittage. Il est important de noter également que malgré l'amélioration de la densification suite à l'ajout de la phase aqueuse, le caractère réfractaire du matériau étudié rend nécessaire de procéder avec un traitement thermique à 1200°C afin de répondre au mieux aux exigences du cahier de charge.

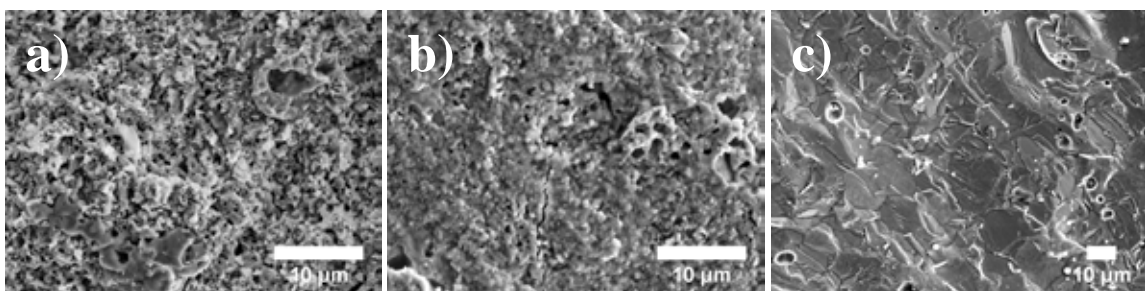


Figure 8 : Micrographie du matériau $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ obtenu après (a) pressage à T_{amb} sans ajout de solvant (b) CSP (C) après CSP suivi d'un post traitement thermique à 1200°C.

V Influences des paramètres de densification à basse température

Plusieurs paramètres liés au procédé CSP peuvent influencer l'évolution microstructurale et électrochimique du matériau compact : température et pression de frittage, quantité de solvant, ou température de post traitement thermique. Le but de cette partie est d'étudier l'influence de

ces différents paramètres afin de déterminer les conditions optimales permettant une densification satisfaisante du matériau électrolyte répondant aux exigences du cahier de charge.

V.1 Influence de la quantité du solvant

La phase liquide est un levier essentiel qui agit fortement sur le processus de densification à basse température. Ce paramètre favorise la réaction de dissolution-précipitation et joue le rôle de vecteur pour le transport de matière. Dans cette étude l'eau pure, simple d'utilisation et peu coûteuse, a été choisie comme phase liquide.

Pour évaluer l'effet de la quantité de solvant sur la densification du matériau une série de mesures a été effectuée en mélangeant la poudre BCZY calcinée à 1000°C avec différentes quantités d'eau distillée allant de 5 à 20% en masse. Le mélange est placé dans un moule à pastiller à 180°C pendant 30 min sous une pression égale à 375 MPa. L'évolution de la densité relative de la pastille après démoulage en fonction de la quantité de solvant est illustrée sur la figure 9 (n). On remarque que la densité relative augmente quand la teneur en solvant augmente de 0 à 10%, et qu'au-delà de cette quantité la densité relative diminue. La quantité optimale permettant d'atteindre la meilleure densité relative (85%) est de 10% en masse. Le post traitement thermique des pastilles à 1200°C pendant 10h permet d'atteindre des niveaux de densification acceptables (figure 9 (●)). Les poudres mélangées avec 5 et 10% en masse de solvant présentent les meilleures densités relatives, avec des valeurs très proches à peu près égales à 93%.

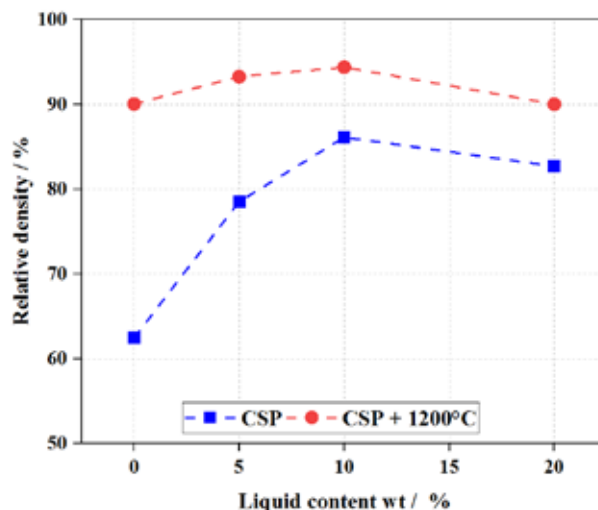


Figure 9 : Evolution de la densité relative du matériau BaCe_{0,8}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-δ} issu de la technique CSP en fonction de la quantité de solvant avant (n) et après (●) post traitement thermique.

Sur le cliché MEB typique d'une surface de fracture d'une pastille avant le post traitement thermique (Figure 8b), on observe que les particules sont interconnectées mais que la densification n'est pas complètement achevée. Ceci est notamment visible par la présence de zones fissurées et poreuses. C'est donc cohérent avec les valeurs des densités relatives déterminées, qui n'excèdent pas 85%. De plus les fissures sont d'autant plus prononcées que la quantité de solvant est importante. Ceci peut être lié à la formation d'impuretés dues à la présence d'eau, comme par exemple du carbonate de baryum. Alors qu'aucune impureté n'est visible sur les clichés DRX de BCZY après calcination ou après traitement thermique à 1200°C (Figure 10), celui réalisé après CSP confirme la présence de BaCO₃. Il est donc raisonnable de penser que la quantité du solvant ajoutée participe à la densification du matériau en amorçant le processus de dissolution-précipitation, mais favorise également la formation du carbonate de baryum conduisant à l'apparition de fissures qui perturbent la densification complète du matériau, et qu'il existe donc une concentration optimale à utiliser.

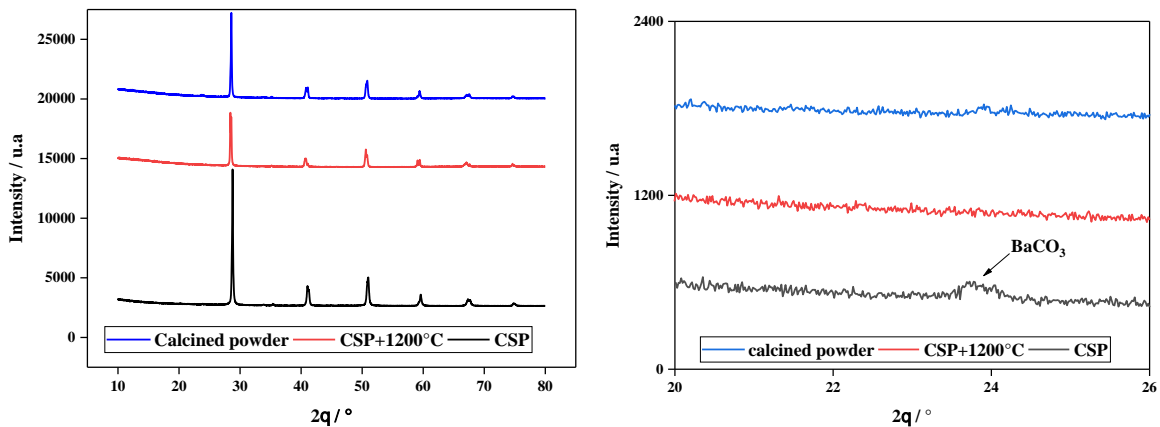


Figure 10 : DRX de la poudre de BaCe_{0,8}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-δ} calcinée à 1000°C, compactée et frittée à froid (5% eau) avant et après recuit à 1200°C. La flèche pointe le pic principal du carbonate de baryum.

Les micrographies MEB des pastilles CSP après traitement thermique à 1200°C sont présentées sur la figure 11. Elles montrent une microstructure bien dense avec des grains et des joints de grains bien clairs ce qui confirme les valeurs des densités relatives enregistrées > 90%. Néanmoins on note la présence de quelques défauts dans la microstructure en fonction de la quantité d'eau ajouté. La micrographie MEB de la pastille préparée avec 10% en masse de solvant montre la présence d'une phase secondaire au niveau des joints de grains (figure 11-b). Cette phase n'est pas distribuée de manière homogène dans tout l'échantillon. Ceci nous mène à penser que la quantité d'eau ajoutée est suffisante pour créer la phase secondaire mais faible

pour induire une précipitation homogène de cette phase. Pour confirmer les résultats trouvés, une analyse EDS a été réalisée sur ce matériau (10% eau). Les résultats, illustrés sur la figure 12, montrent des joints de grains riches en carbone, baryum et oxygène en accord avec la présence du carbonate de baryum. L'échantillon préparé avec 20% en masse de solvant est caractérisé par la présence de fissures (figure 11-c). Ces dernières sont principalement engendrées lors du CSP et sont probablement dues à la phase secondaire $BaCO_3$ qui altère les propriétés microstructurales du matériau. Il semble que la teneur en eau est trop importante ce qui conduit à des fissures plus prononcées et profondes lors de la densification à basse température et qui sont conservées mêmes après traitement thermique à $1200^\circ C$.

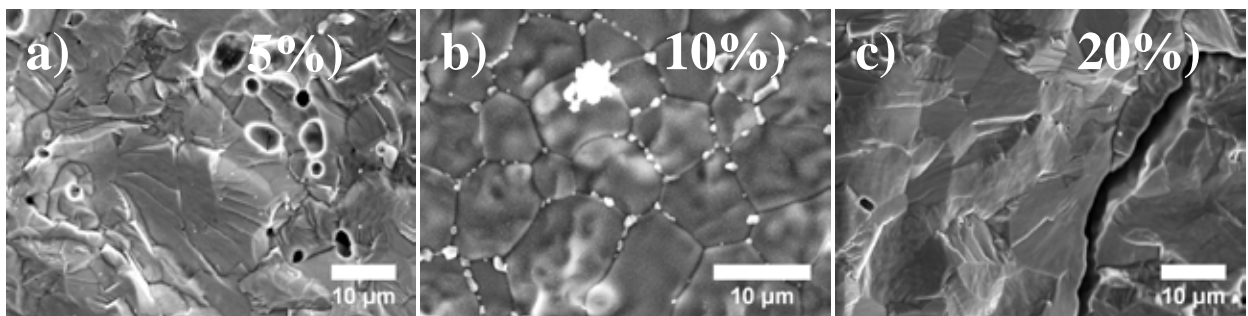


Figure 11: Micrographie du matériau BCZY obtenu par CSP avec différentes quantités de solvant et recuit à $1200^\circ C$.

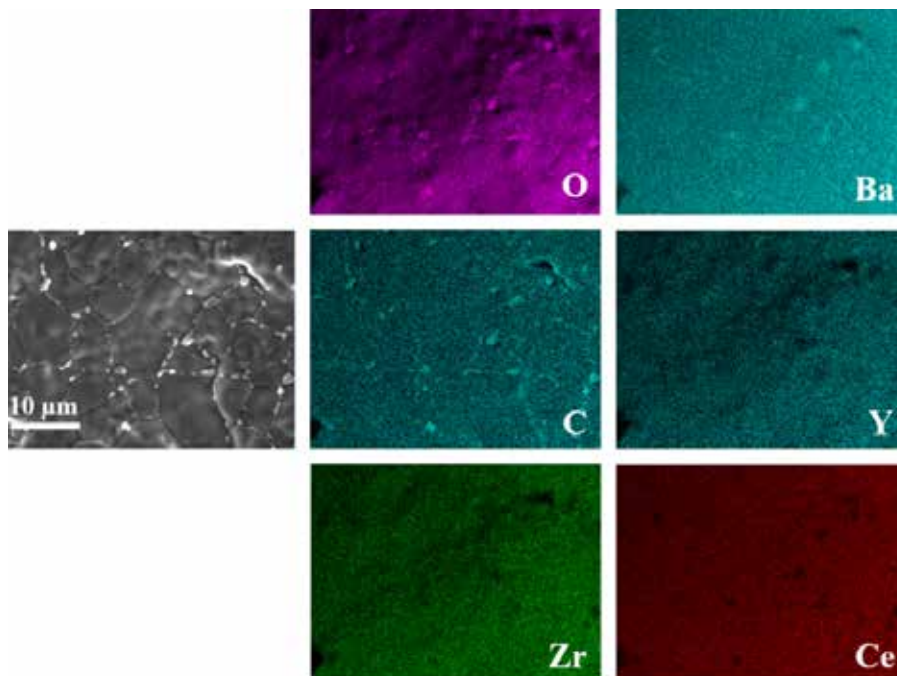


Figure 12 : Cartographie de matériau BCZY obtenu par CSP avec 10% massique d'eau.

L'étude comparative de la densification de la poudre de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) en présence de différentes teneurs en solvant montre qu'une quantité de 5% en masse d'eau est suffisante pour amorcer la densification du matériau à une température faible de 180°C et permettre d'atteindre une valeur de densité relative égale à 94% après traitement thermique sans formation de phase secondaire ni fissure. L'augmentation de la quantité de solvant favorise la formation de BaCO_3 voire de fissures pour 20% en eau d'où la diminution de la compacité observée pour cette composition.

V.2 Influence de la pression

Comme pour le frittage conventionnel, une pression uniaxiale constante est appliquée en CSP pour compacter la poudre et ce paramètre joue un rôle important sur la densité relative et la microstructure finale du matériau.

La densification à basse température a été réalisée sur plusieurs pastilles en variant la pression appliquée de 125 MPa à 500 MPa. La poudre de BCZY (calcinée à 1000°C) a été initialement mélangée avec 5% en masse d'eau distillée, quantité optimale permettant d'éviter l'apparition d'une phase secondaire. La température est maintenue constante à 180°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et un temps de palier de 30 min.

Les résultats des densités relatives obtenues à chaque pression sont représentés sur la figure 13. Comme attendu, la pression favorise le processus de densification. Pour les pastilles obtenues après CSP et démoulage la compacité passe par un maximum à 83% sous 375 MPa. L'augmentation de la pression conduit à un gradient de contrainte intragranulaire plus important facilitant le réarrangement des particules entre elles et activant le mécanisme de dissolution-précipitation. Les interactions particules-particules se renforcent formant des cous de frittage et réduisant ainsi la porosité.

Au-delà de cette valeur seuil on observe cependant une diminution de la densification. En effet l'application, d'une très forte pression uniaxiale peut engendrer des fissures qui affectent la tenue mécanique de la pastille, et conduit à la diminution de la densité relative.

Après le traitement thermique à 1200°C pendant 10h, la densité relative des pastilles est nettement améliorée (Figure 13(●)). Elle atteint des valeurs très proches de 93% pour les 3 pastilles pressées au-delà de 250 MPa. Au contraire, l'application d'une faible pression égale à 150 MPa ne semble pas suffisante pour, même après recuit à 1200°C, achever la densification du matériau, puisque la densité relative obtenue ne dépasse pas 86%.

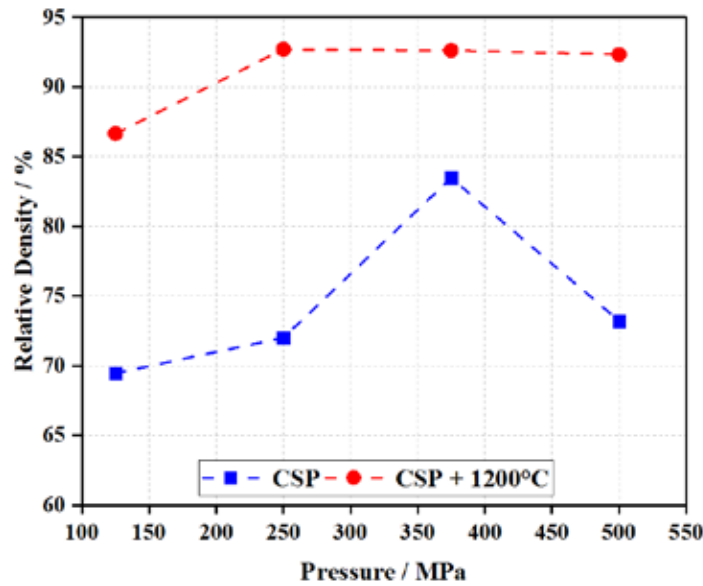


Figure 13 : Evolution de la densité relative du matériau BCZY obtenu par CSP en fonction de la pression avant (n) et après (•) recuit.

La pression peut également avoir une influence sur la température du post traitement thermique. Comme montré sur la figure 13, la pression requise pour obtenir une densité relative de 93% à 1200°C est 250 MPa. Pour atteindre cette même valeur sous une pression de 150 MPa il faudra augmenter la température de recuit au-delà de 1200°C. Ceci confirme que la pression lors d'un CSP permet d'améliorer la cinétique de la densification et baisser ainsi la température de recuit. La caractérisation de la microstructure des différents échantillons par MEB est en bon accord avec les valeurs de densités. En effet, les clichés MEB de la surface fracturée des différentes pastilles après un post traitement thermique (figure 14), montrent une microstructure dense pour les différents échantillons, avec néanmoins des différences minimales en terme de porosité. Pour les faibles pressions on note la présence de quelques pores dispersés de manière inhomogène, la pastille préparée sous 375 MPa semble avoir la meilleure microstructure sans porosité observée, et pour une pression plus élevée on note la présence de quelques traces de fissure, conservées de la morphologie de départ résultant de l'application d'une forte pression. La pression est donc un levier important pour améliorer la densification lors du CSP. Son influence en termes de densité est observée plutôt à des faibles températures de frittage notamment lors de l'étape de la densification à basse température où la température ne dépasse pas 180°C. Après recuit à 1200°C, les densités relatives sont comparables, néanmoins la microstructure n'est forcément pas la même. Une pression de 375 MPa semble être un bon compromis pour atteindre un maximum de densification.

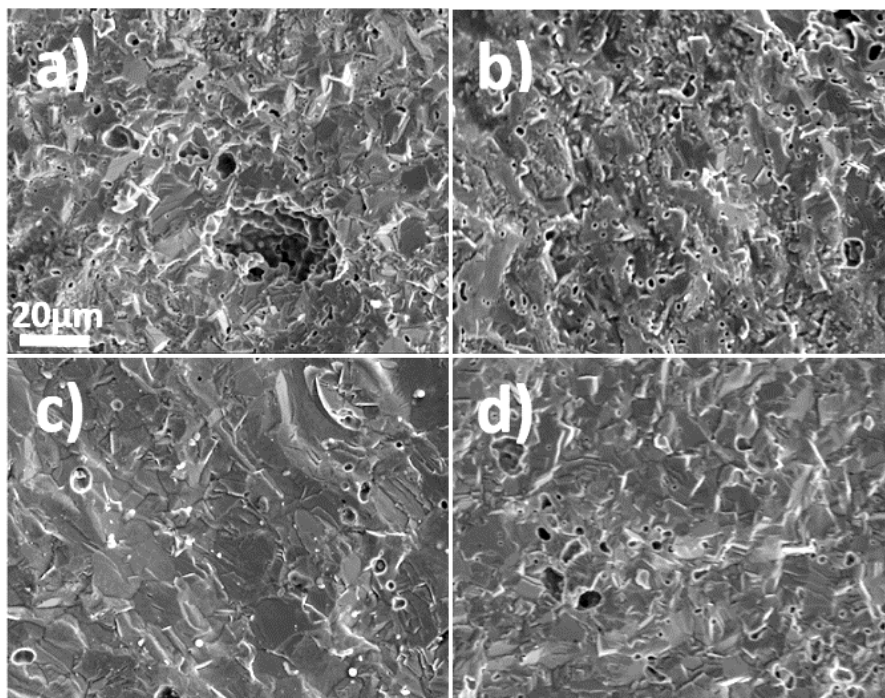


Figure 14 : Micrographie de matériau BCZY obtenu par CSP sous différentes pressions (a) 125MPa, (b) 250MPa , (c) 375MPa, (d) 500 MPa.

V.3 Influence de la température de frittage

Au-delà de l'utilisation d'une phase liquide pour assurer une meilleure densification, la seconde principale différence entre le frittage CSP et le frittage conventionnel est l'application d'un chauffage pendant l'étape de compactage.

La température est donc un paramètre clé de la densification à basse température. Son augmentation favorise la dissolution du matériau dans la phase liquide et accélère la cinétique de transport de matière. C'est pour cette raison que nous avons cherché à comprendre l'effet de la température du CSP sur la densification du matériau. Ceci nous permet d'optimiser le cycle de frittage et de déterminer la température optimale qui conduit à un matériau présentant à la fois une meilleure densification et une bonne microstructure. Pour ce faire une série de mesures a été réalisée sur $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (calciné à 1000°C) mélangé avec la quantité optimale d'eau distillée (5% en masse) puis introduit dans un moule à pastiller et pressé sous 375 MPa à différentes températures : 25°C , 120°C , 140°C , 160°C et 180°C . L'évolution de la densité relative en fonction de la température du traitement de CSP avant et après le post traitement thermique à 1200°C est représentée figure 15. On constate que la densification dépend fortement de la température de l'étape de compactage. Concernant les pastilles après démoulage, la compacité est minimale pour le traitement CSP à température ambiante et augmente d'autant plus que la température augmente jusqu'à atteindre une valeur optimale de 83% à 180°C .

Comme attendu, après un post traitement thermique à 1200°C on note une augmentation significative de la densité relative du matériau, cependant les valeurs enregistrées évoluent peu quelle que soit la température de CSP : entre 92 et 94%.

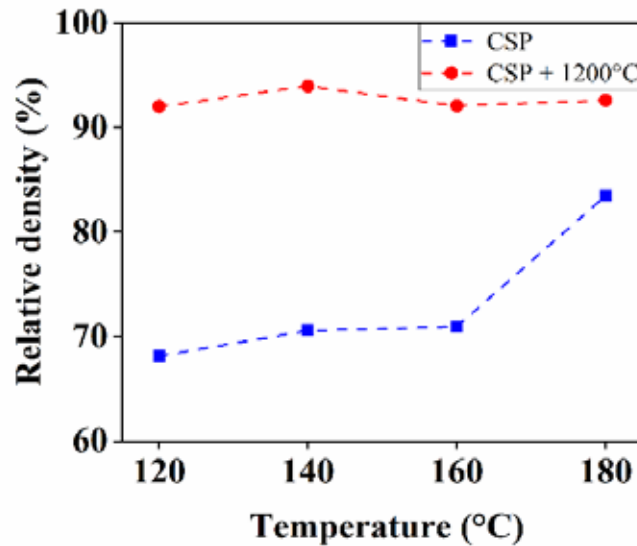


Figure 15 : Evolution de la densité relative des pastilles de BCZY obtenues par CSP avant (n) et après (●) recuit à 1200°C, en fonction de la température de traitement CSP.

La microstructure des faciès de rupture des différents échantillons après traitement thermique à 1200°C a été observée au MEB afin d'étudier l'évolution de la microstructure en fonction de la température du traitement CSP (figure 16). La taille des grains des différents échantillons est quasiment similaire (environ 10 μm), en revanche les observations montrent également une évolution de la microstructure. Pour l'échantillon prétraité à 120°C, on observe une microstructure caractérisée par la présence des joints de grains traduisant la densification du matériau, cependant on remarque également l'apparition de quelques fissures. En augmentant la température, les fissures observées précédemment disparaissent mais on observe toutefois encore quelques pores distribués sur toute la surface. La porosité a tendance à diminuer avec l'augmentation de la température du traitement CSP jusqu'à l'obtention d'une microstructure bien dense avec une porosité fermée pour 180°C. Pour cette température de traitement CSP, le processus de densification est favorisé et les mécanismes de dissolution-précipitation sont suffisamment activés pour établir des joints de grains et donc de réduire la porosité observée à des plus basses températures. Il est important de noter ici que le post traitement thermique permet de favoriser une densification plus élevée du matériau, néanmoins il ne permet pas de supprimer complètement les traces des fissures formées lors de la compaction par densification

à basse température. Ceci montre que l'étape de post traitement thermique est déterminante pour une densification satisfaisante du matériau, mais que ce paramètre n'est pas le seul à impacter la densification finale du matériau. Cette dernière est activée par la synergie du traitement thermique du CSP et du post traitement thermique final. Ces résultats semblent indiquer que la température optimale de CSP pour un meilleur état de densification est égale à 180°C.

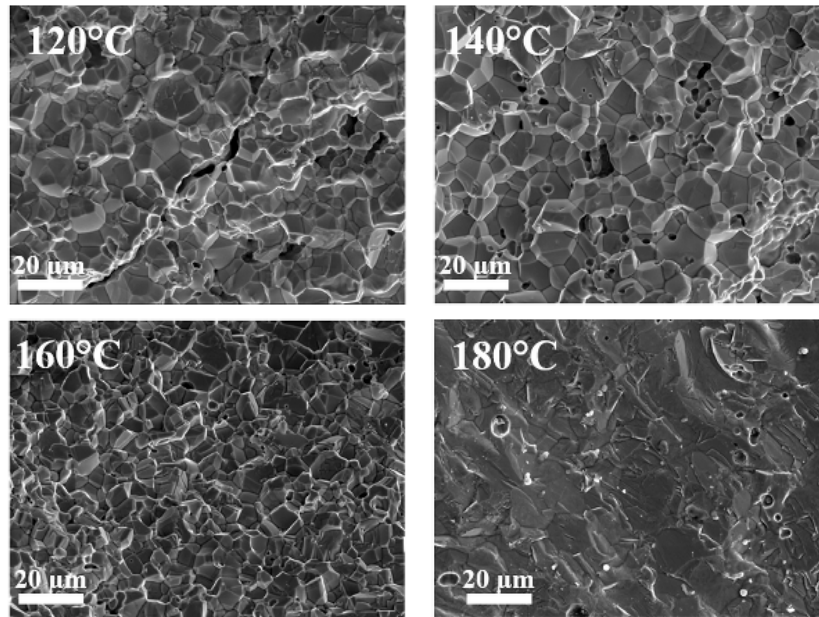


Figure 16 : Micrographie du matériau BCZY obtenu par CSP à différentes température (a) : 120°C, (b) : 140°C, (c) : 160°C, (d) : 180°C puis recuit à 1200°C.

V.4 Influence de la température du post traitement thermique

Selon les résultats précédents, il apparaît que la densification en une seule étape par le procédé de densification à basse température est encore trop faible pour une utilisation comme électrolyte de PCFC. Le recours à un post traitement thermique s'avère nécessaire pour éliminer les phases secondaires et surtout obtenir une compacité supérieure ou égale à 93%.

Afin de déterminer le temps et la température de post traitement thermique minimale permettant d'avoir une densification optimale, différents échantillons de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ont été tout d'abord frittés à froid dans les conditions expérimentales optimales déterminées précédemment, soit 5% en masse d'eau distillée sous 375 MPa et à 180°C pendant 30 min, puis recuits dans un four à moufle à différentes températures : 1000°C, 1100°C et 1200°C en variant le temps de frittage de 6 à 10 h. L'évolution de la densité relative est représentée sur la figure 17. En dessous de 1200°C, la densification n'est pas satisfaisante. Quelle que soit la durée du traitement

thermique, la compacité est inférieure à 90%. L'augmentation de la température de recuit à 1100°C conduit à une amélioration de la densification, cependant on n'atteint toujours pas des densifications satisfaisantes. A 1200°C, la densification est acceptable avec des valeurs de compacité de 93-94% quelle que soit la durée de recuit.

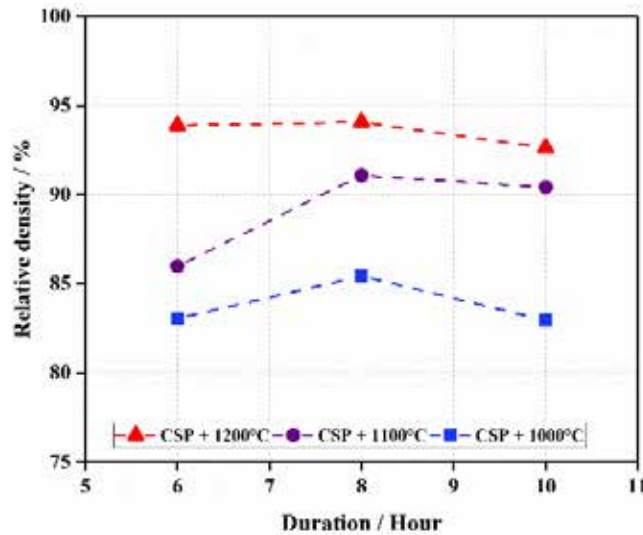


Figure 17 : Evolution de la densité relative du matériau BCZY obtenu par CSP puis recuit à différentes températures en fonction de la durée du traitement thermique.

Les micrographes des différentes pastilles obtenues pas MEB sont présentées figure 18. L'augmentation de la température de recuit s'accompagne d'une diminution de la porosité et d'un grossissement de grains de moins de 1 μm à quelques μm . En effet, à 1000°C, quand les densités relatives sont inférieures à 90%, la porosité observée est ouverte, et bloque la migration des joints de grains tout en limitant la croissance des grains. En augmentant la température à 1100°C, les densités relatives deviennent légèrement supérieures à 90%, et la porosité est moins importante avec une taille de pores réduite. Enfin, à 1200°C la porosité est éliminée, la microstructure apparente est bien dense et la porosité est fermée.

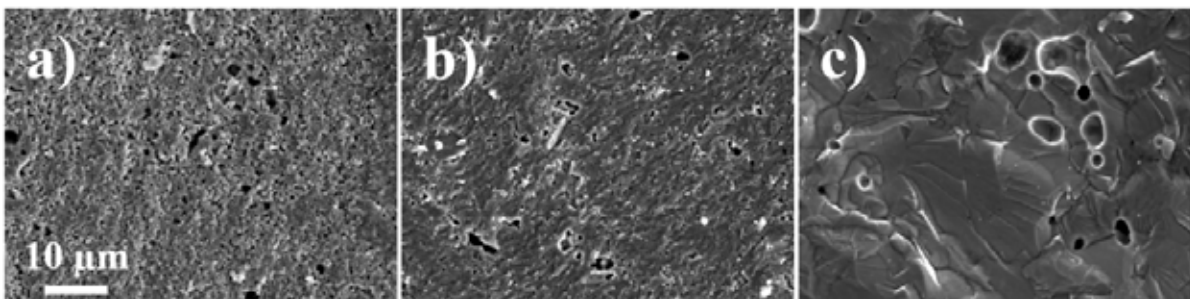


Figure 18 : Micrographie du matériau BCZY obtenu par CSP puis recuit à différentes températures (a) : 1000°C (b) : 1100°C (c) : 1200°C pendant 10h.

VI Mesures électrochimiques

Le but de cette partie est d'évaluer l'effet des paramètres de densification à basse température sur la réponse électrochimique du matériau d'électrolyte et d'en déterminer la conductivité dans les conditions optimales de mise en forme du matériau. La méthode de caractérisation électrochimique utilisée lors de cette étude est la spectroscopie d'impédance complexe. Cette méthode classique nous permet de séparer les réponses électrochimiques des différents éléments microstructuraux du matériau. Les mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance sont réalisées à courant nul.

Pour réaliser les mesures d'impédance, les cellules ont été préparées en déposant des électrodes en or sur chaque face de la pastille d'électrolyte. Le dépôt est réalisé manuellement de manière successive (une face puis l'autre). Après chaque dépôt la pastille est mise à l'étuve pendant 30 minutes à 100°C. L'épaisseur moyenne des pastilles d'électrolyte préparées sont de l'ordre de 1 mm. Ceci permet d'assurer des propriétés mécaniques suffisantes lors de la mise en place de l'échantillon dans l'appareil de mesure. Les mesures sont réalisées à différentes températures allant de 150°C à 700°C sous air humide obtenu en faisant buller l'air dans l'eau. Toutes les mesures sont réalisées après une durée de stabilisation de la température de 30 minutes, dans une gamme de fréquence comprise entre 0,1 Hz et 10 MHz, et avec une amplitude de 50 mV. Un exemple de diagrammes d'impédance typique pour 2 températures (158°C et 548°C), ainsi que les modélisations associées, sont donnés figure 19. Ces réponses ont été obtenues pour $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) après mise en forme de la poudre par CSP dans les conditions optimales mis en œuvre précédemment (375 MPa, 180°C, 5% en masse d'eau distillée) puis recuit à 1200°C pendant 10h.

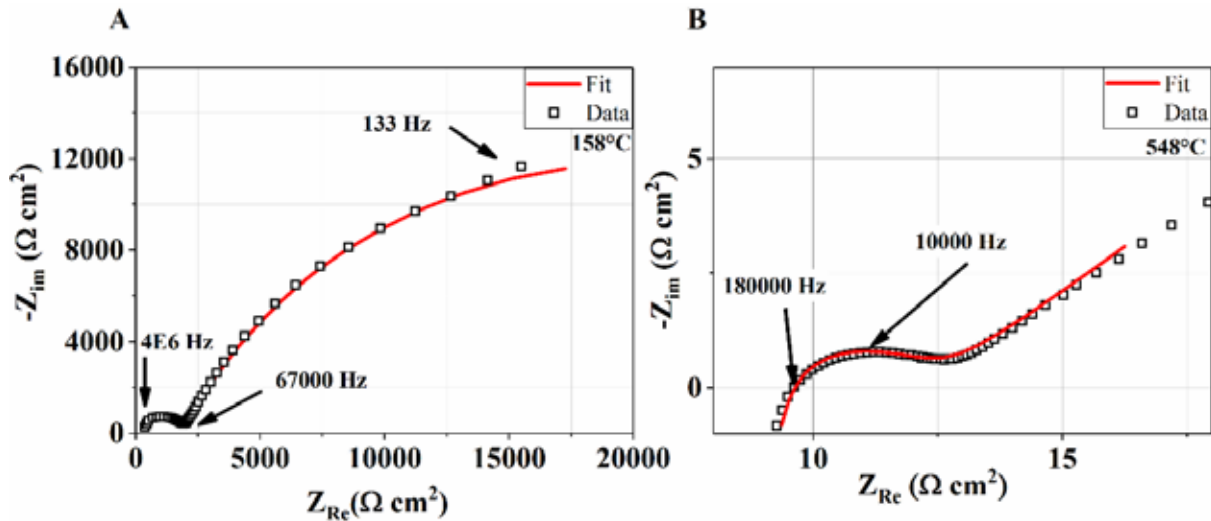


Figure 19 : Exemples de diagramme de Nyquist obtenus à deux températures pour le matériau BCZY sous air humide.

Pour les faibles températures de mesure (par exemple figure 19A à 158 °C), les diagrammes de Nyquist sont généralement constitués de deux ou trois contributions successives, apparaissant comme des demi-cercles. Les demi-cercles enregistrés ne sont pas parfaitement centrés, ils correspondent à la réponse de circuits constitués d'une résistance et d'une pseudo capacité CPE (cf chapitre 2) en parallèle, notés dans ce qui suit $R//CPE$. La déconvolution des diagrammes a été effectuée par le logiciel Zview. Il est possible de modéliser la réponse électrochimique par un circuit électrique équivalent composé de la mise en série d'une inductance L_0 observée à des hautes fréquences et liée à l'impédance des fils de mesure, et de trois éléments $R_1//CPE_1$, $R_2//CPE_2$ et $R_3//CPE_3$. Pour tous les échantillons, la valeur de L_0 est comprise entre 10^{-6} et 10^{-7} H. Les capacités réelles calculées sont respectivement égales à 10^{-10} F.cm⁻², 10^{-8} F.cm⁻² et 10^{-6} F.cm⁻² ce qui montre que les deux premières contributions à hautes et moyennes fréquences représentent la contribution de l'électrolyte et que la troisième contribution est celle des électrodes. Il est possible donc d'attribuer le premier phénomène aux propriétés intra-granulaires, avec une résistance intrinsèque du matériau R_1 , qui à 158°C est égale à 2076 Ω cm², et le deuxième phénomène aux propriétés inter-granulaires qui correspondent à la contribution des joints de grains, avec une résistance de R_2 , qui à 158°C est égale à 8087 Ω cm². En augmentant la température des mesures à 548°C, les réponses attribuées aux grains et joints de grains se déplacent vers les hautes fréquences, et se résument, dans le diagramme, à une unique résistance. Dans ce cas le diagramme de Nyquist peut être modélisé en utilisant un circuit électrique composé d'une inductance L_0 en série avec une résistance R_0 , attribuable à la somme des résistances des grains et joints de grains de l'électrolyte et un élément $R_1//CPE_1$

(attribuable aux électrodes). La résistance R_0 , à cette température, est de l'ordre de $9 \Omega \text{ cm}^2$. La modélisation des diagrammes d'impédance permet donc, à chaque température, de remonter aux résistances (grains et/ou joints de grains) et donc à la conductivité de chaque contribution en se basant sur la formule ci-dessous :

$$\sigma = \frac{e}{SR} \quad (4)$$

Dans laquelle e est l'épaisseur de la pastille en cm, R est la résistance obtenue par modélisation des diagrammes d'impédance (en ohm) et S est la surface de la pastille en cm^2 . La conductivité totale du matériau électrolyte est calculée en prenant en compte la somme des deux résistances R_1 et R_2 à basse température ou R_0 à haute température. L'évolution de la conductivité en fonction de la température peut être tracée dans un plan d'Arrhenius :

$$\log \sigma = f\left(\frac{1000}{T}\right) \quad (5)$$

La figure 20 présente les conductivités des grains et joints de grains en fonction de l'inverse de la température, sous air humide. L'évolution de la conductivité des deux contributions traduit deux comportements différents selon la température de mesure. Pour les températures inférieures à 200°C , la conductivité des grains semble être légèrement supérieure à celle de joints de grains. Dans cette gamme de température la conductivité est donc limitée par la contribution des joints de grains. Par contre pour des températures supérieures à 200°C , la conductivité des grains diminue au profit des joints de grains. Le même comportement a été observé pour le matériau obtenu par frittage conventionnel. Ceci montre que la densification du matériau est suffisamment élevée pour ne pas limiter la conductivité au niveau des joints de grains.

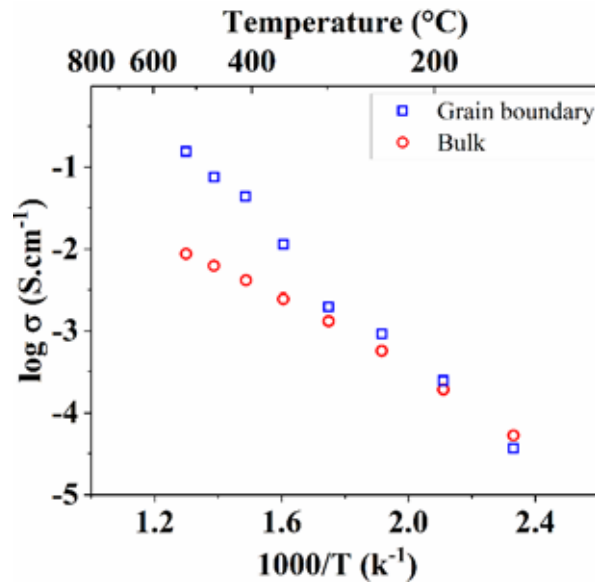


Figure 20 : Evolution de la conductivité des grains et joints de grains du matériau BCZY en fonction de l'inverse de la température.

Des mesures d'impédance ont été menées dans les mêmes conditions que précédemment sur BCZY fritté à froid avant le post traitement thermique à 1200°C pendant 10h. La comparaison des variations de la conductivité obtenue après et avant le post traitement thermique, présentée sur la figure 21A, montre que le recuit permet d'augmenter considérablement la conductivité totale du matériau BCZY. Par exemple, à 700°C la conductivité totale est de $2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ avant traitement à 1200°C et passe à $4 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ après traitement. L'amélioration de la conductivité est en accord avec l'augmentation de la densité relative, qui passe de 83% après CSP sans recuit à 94% après un recuit à 1200°C.

Les figures 21B et 21C montrent l'évolution de la conductivité de grains et de joints de grains avant et après recuit dans la plage de températures dans laquelle elles peuvent être déterminées. Les résultats révèlent que le post-traitement thermique, permet d'augmenter à la fois la conductivité de grains et celle des joints de grains, avec un effet beaucoup plus important pour cette dernière. Cette tendance est en accord avec les observations MEB de la coupe transversale des deux échantillons : avant traitement thermique le matériau est caractérisé par une petite taille de grains avec la présence de quelques pores distribués sur toute la surface fracturée, cohérente avec les résistances totales mesurées élevées. Après recuit à 1200°C, le matériau montre des grains plus gros et mieux interconnectés, avec des joints de grains clairs, ce qui est en accord avec la diminution des résistances totales.

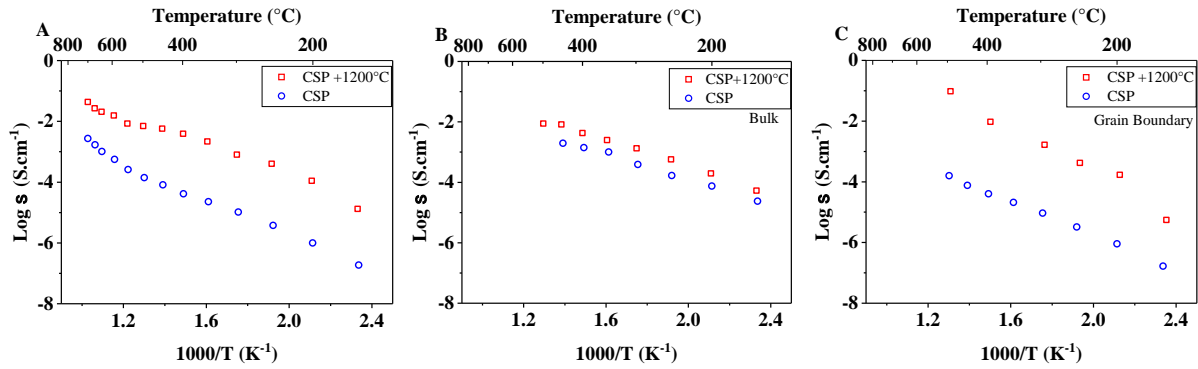


Figure 21 : Evolution de la conductivité (A) totale (B) des grains et (C) des joints de grains du matériau BCZY fritté à froid (CSP) avant et après un post traitement thermique.

VI.1 Influence de la quantité de solvant

Nous avons montré dans le paragraphe V-1 que la variation de la teneur en phase liquide ajoutée lors du processus de densification à basse température avait une forte influence sur la microstructure du matériau et sur la compacité finale du matériau.

Pour corrélérer ces observations avec les propriétés électrochimiques, des mesures d'impédance ont été réalisées sur 3 échantillons de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ se différenciant par la quantité de solvant utilisée lors de l'étape CSP : de 5% à 20% en masse. Les autres paramètres sont identiques : étape CSP avec une pression de 375 MPa pendant 30 min à 180°C puis recuit à 1200°C pendant 10h. Des mesures d'impédance en température ont été extraites les valeurs de conductivité présentées figure 22. Dans les conditions expérimentales de densification mises en œuvre, on remarque que les conductivités des échantillons à 5% et 10% de solvant sont identiques et supérieures à celle de l'échantillon à 20% en masse de solvant. Globalement, ce résultat est cohérent avec les mesures de compacités : de l'ordre de 93% pour les pastilles à 5% et 10% en eau et seulement de 90% pour celle à 20% en eau.

Afin de mieux comprendre la variation de la conductivité en fonction de la quantité de solvant, les réponses électrochimiques des grains et des joints de grains ont été étudiées séparément. Les résultats sont respectivement présentés sur les figures 22B et 22C. La conductivité attribuée à la contribution des grains, qui correspond au transport des ions dans les grains de BCZY (comportement intrinsèque du matériau) est identique pour les échantillons à 5% et 10% de solvant et diminue de manière significative pour celui à 20%.

La réponse électrochimique liée à la contribution des joints de grains correspond à la contribution des facteurs de blocage. Cette contribution s'avère être plus affectée par le taux de solvant utilisé pendant l'étape CSP. La conductivité des grains semble diminuer régulièrement quand la teneur en eau augmente.

Ces résultats sont en accord avec les analyses MEB montrées précédemment (figure 11), montrant la présence de carbonate de baryum au niveau des joints de grain. La présence avérée d'impureté doit vraisemblablement affecter la composition des premières couches de grains ce qui explique l'effondrement de la conductivité de grains de l'échantillon à 20%.

Les résultats électrochimiques confirment donc le choix du taux de 5% en masse d'eau pour le CSP.

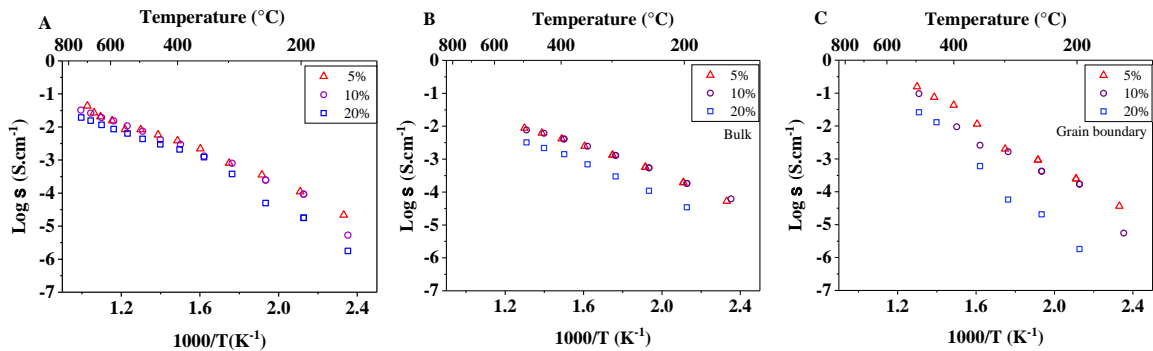


Figure 22 : Evolution de la conductivité (A) totale (B) des grains et (C) des joints de grains du matériau BCZY obtenu par CSP en ajoutant différentes quantités de solvant.

VI.2 Influence de la température de CSP

Des mesures d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment mais sur des échantillons préparés avec 3 températures de CSP différentes (120°C, 140°C et 180°C). Les autres paramètres CSP sont identiques : 5% en masse d'eau, 375 MPa pendant 30 min et recuit à 1200°C pendant 10h.

L'évolution de la conductivité totale des différents échantillons de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ est illustrée figure 23. Bien que la microstructure des différents matériaux observée par MEB semble dépendre fortement de la température de CSP, la conductivité totale est similaire sur toute la gamme de température de mesure quelle que soit la température de CSP. Pour mieux appréhender ce comportement, les variations des conductivités des grains et joints de grains sont représentées séparément sur la figure 23. La contribution des grains semble être identique quelle que soit la température du CSP. Ce comportement est cohérent avec les observations MEB qui montre des tailles de grains comparables après recuit à 1200°C. En revanche, la conductivité des joints de grains semble présenter différents comportements en fonction de la température de mesure. À haute température, les joints de grains présentent le même niveau de conductivité pour tous les échantillons, alors qu'à basse température, la diminution de la température de densification à basse température conduit à une diminution de la conductivité de joints de grains. La microstructure présentée sur la figure 16 confirme ces résultats et montre

la présence de fissures et de porosité pour les échantillons préparés à 120°C et 140°C respectivement, ce qui peut expliquer les performances électrochimiques inférieures par rapport à l'échantillon fritté à froid à 180°C.

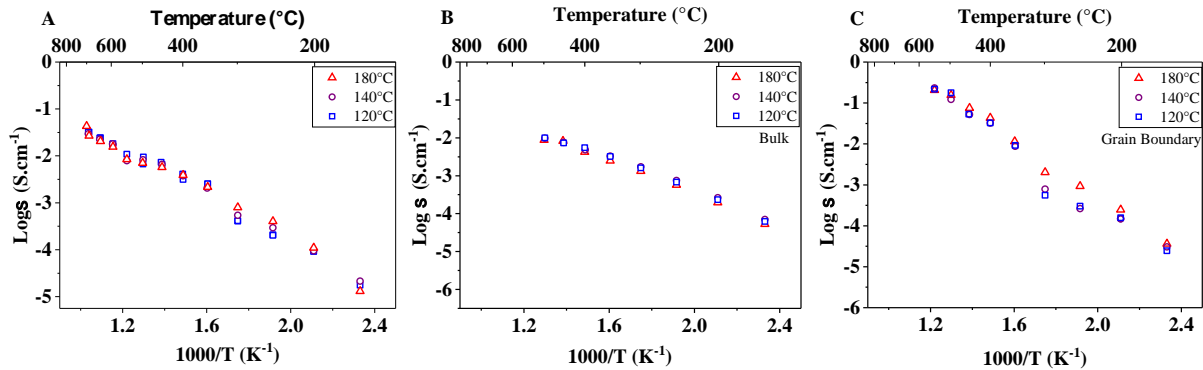


Figure 23 : Evolution de la conductivité (A) totale (B) des grains et (C) des joints de grains du matériau BCZY obtenu par CSP à différentes températures.

VI.3 Influence de la température de post traitement thermique

Nous avons vu dans ce qui précède qu'une deuxième étape de traitement thermique s'avérait nécessaire pour atteindre les niveaux de densification souhaités. Des mesures d'impédance ont été réalisées sur des pastilles préparées par CSP dans les conditions optimales (5% en masse d'eau distillée, 180°C sous 375 MPa) puis recuites pendant 10h à 3 températures différentes : 1000°C, 1100°C et 1200°C. Les résultats des modélisations des diagrammes d'impédance ont permis d'extraire les valeurs de résistance et donc de la conductivité des contributions de l'électrolyte. La figure 24 qui rassemble les valeurs de conductivité vs l'inverse de la température, montre que l'augmentation de la température de recuit engendre une amélioration de la conductivité totale du matériau. Par exemple, à 700°C, $\sigma_{totale} = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour l'échantillon recuit à 1000°C, $2.05 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour celui traité à 1100°C et atteint $4 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la pastille recuite à 1200°C. Cette amélioration est moins marquée pour la conductivité des grains que pour celle des joints de grains. Ainsi à des faibles températures $\leq 300^\circ\text{C}$, les valeurs de la conductivité de grains sont très proches pour les températures de recuit 1200°C et 1100°C et légèrement supérieures à celle de "1000°C". Concernant la conductivité de joints de grains, elle semble être plus affectée par la variation de la température de recuit. C'est en accord avec les analyses MEB correspondantes interprétées précédemment (Figure 18) sur lesquelles on y voyait une diminution de la porosité et un grossissement de grains pour les échantillons recuits à plus haute température. La porosité observée ouverte visible clairement pour la pastille traitée à 1000°C est bloquante pour la migration ionique à travers les joints de grains alors que pour la pastille traitée à 1200°C la porosité est éliminée et la microstructure apparente est bien

dense. Ceci corrobore l'hypothèse selon laquelle l'amélioration de la conductivité totale est principalement due à l'augmentation de la conductivité des joints de grains.

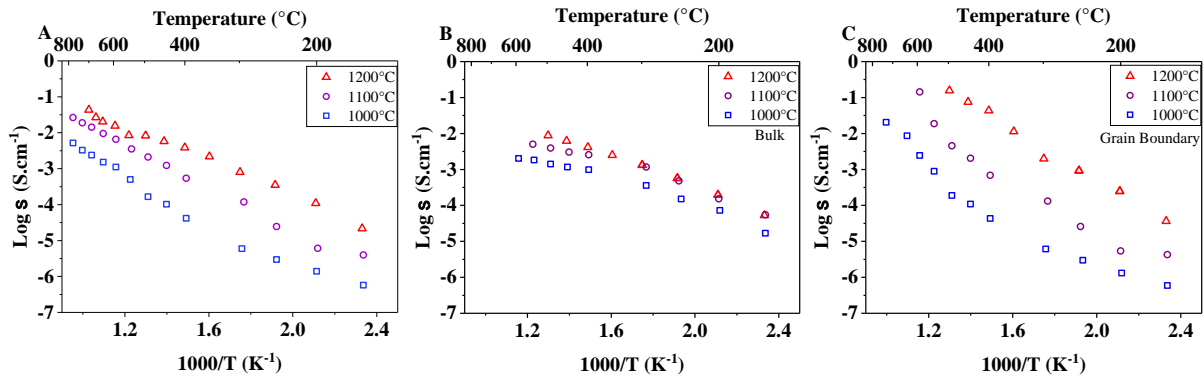


Figure 24 : Evolution de la conductivité (A) totale (B) des grains et (C) des joints de grains du matériau BCZY obtenu par CSP.

VI.4 Comparaison entre la densification à basse température et le frittage conventionnel

Comme nous l'avons montré dans la première partie de ce chapitre, le principal avantage de la densification à basse température consiste à optimiser le processus de densification de la céramique, ici $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY). Ainsi, la technique CSP a permis d'obtenir une densité relative après démoulage égale à 83% seulement, une valeur à comparer avec 62% obtenue avec la même poudre mais pressée à sec. Ces compacités n'étant pas suffisantes pour l'application visée, un recuit est nécessaire. Le passage par la technique CSP permet de diminuer la température et le temps de recuit respectivement qui passe de 1400°C pendant 12 heures pour l'échantillon fritté conventionnellement à 1200°C pendant 10 heures pour l'échantillon fritté à basse température (CSP). Afin de souligner l'avantage clé du CSP, outre le gain d'énergie en termes de température et temps pour l'obtention de densités égales, les performances électrochimiques ont été également évaluées. Les matériaux étudiés sont BCZY traité CSP (5% en masse d'eau distillée, 180°C sous 375 MPa) et fritté 10h à 1200°C et le matériau de même composition mais obtenu par pressage à température ambiante et sans solvant puis fritté à 1400°C (appelé "conventionnel"). Les diagrammes d'impédance complexe ont été enregistrés en fonction de la température puis modélisés pour en extraire les résistances de chaque contribution. Sur la base des résultats de conductivité présentés sur la figure 25, on note un gain des performances électrochimiques de BCZY "CSP" comparées à celles du "conventionnel" dans toute la gamme de température étudiée. Si aux hautes températures la conductivité des

échantillons "CSP" n'est que légèrement plus élevée, l'apport du traitement CSP devient évident à faibles températures.

Les contributions des grains et des joints de grains ont été étudiées séparément et les résultats sont présentés sur la figure 25B et 25C. Ils montrent que l'amélioration de la conductivité totale de l'échantillon fritté à froid est principalement due à l'augmentation de la conductivité des joints de grains. Ceci est en accord avec les analyses MEB présentées dans les figures 6 et 7c montrant le grossissement des grains dans le cas de CSP ce qui permet de baisser considérablement la contribution des joints de grains.

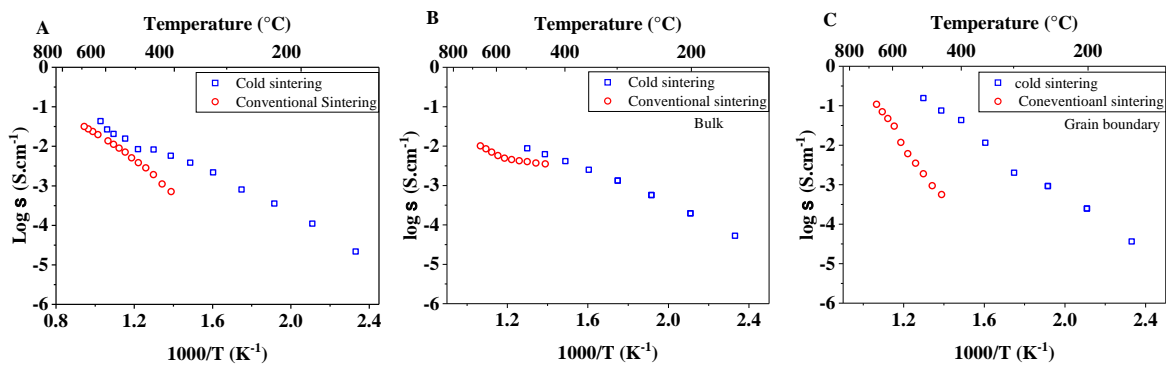


Figure 25 : Evolution de la conductivité (A) totale (B) des grains et (C) des joints de grains du matériau BCZY obtenu par frittage conventionnel et CSP.

VII Conclusion

La synthèse de poudres de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a été réalisée avec succès par le procédé glycine-nitrate. Une poudre homogène en composition, fine en taille de particules a été obtenue après une étape de calcination à 1000°C et caractérisée par DRX, MEB et granulométrie puis mise en forme par pressage avec ou sans procédé CSP.

L'efficacité de la méthode de mise en forme par densification à basse température CSP a été démontrée. Elle permet d'obtenir une pastille de densité relative de 83% après pressage à une température de 180°C . Néanmoins le CSP ne permet pas d'atteindre des densités relatives satisfaisantes, supérieures à 90%, en une seule étape. Un recuit de la pastille CSP pendant 10h à 1200°C permet d'aboutir à la densification souhaitée. Ce résultat est à comparer avec un frittage "classique", sans CSP, de ce matériau qui nécessite un traitement à 1400°C .

L'optimisation du processus de densification à basse température a permis de mener à terme des expériences reproductibles. Au final c'est un compactage d'une poudre de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (calcinée à 1000°C) mélangée à 5% en masse d'eau distillée sous une pression de 375 MPa à 180°C qui est le mieux adapté pour obtenir la meilleure compacité et la meilleure conductivité après démoulage et recuit à 1200°C .

L'influence de différents paramètres sur la microstructure et les propriétés de conduction du matériau $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a été étudiée :

- Lors du processus de densification à basse température, l'eau joue le rôle de solvant favorisant les réactions de dissolution-précipitation et permettant ainsi d'amplifier la cinétique de densification par rapport au frittage conventionnel. Une quantité minimale de 5% en masse d'eau s'avère suffisante pour favoriser une meilleure densification tout en limitant la formation de phase secondaire (carbonate de baryum). La conductivité du matériau électrolyte pressé à 180°C sous 375 MPa atteint à 500°C, $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une compacité de 83%.
- La température du CSP est évidemment un paramètre très important influant la densification du matériau. La densité relative maximale est observée pour une température de CSP de 180°C. Bien que la température du CSP ne semble pas avoir un impact majeur sur la densité relative et les propriétés électrochimiques finales du matériau après le post traitement thermique effectué à 1200°C, la microstructure reste dépendante de la température du CSP.
- L'application d'une pression permet de fournir au système une énergie supplémentaire pour assurer une meilleure densification du matériau. Néanmoins l'augmentation de la contrainte au-delà de 375 MPa altère la microstructure par formation de fissures.
- Le post traitement thermique à 1200°C pendant 10h est une étape nécessaire qui permet d'augmenter d'avantage la densité relative à 94% et d'améliorer la microstructure du matériau, alors qu'un recuit de 1400°C pendant 12h était nécessaire pour obtenir la même densité à partir d'un matériau préparé sans CSP. A densité comparable, la conductivité du matériau issu du CSP est également plus importante, et atteint une valeur de $4 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C après un recuit à une température (1200°C), supérieure à celle de frittage conventionnel égale à $2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ (1400°C).

Références bibliographiques

- [1] West A R 2014 *Solid state chemistry and its applications*
- [2] Cervera R B, Oyama Y and Yamaguchi S 2007 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** 569–74
- [3] AGARWAL V and LIU M 1997 Preparation of barium cerate-based thin films using a modified Pechini process *Journal of Materials Science* **32** 619–25
- [4] Brzezińska-Miecznik J, Haberko K and Bucko M M 2002 Barium zirconate ceramic powder synthesis by the coprecipitation–calcination technique *Materials Letters* **56** 273–8
- [5] Jacquin M, Jing Y, Essoumhi A, Taillades G, Jones D J and Roziere J 2007 Flash combustion synthesis and characterisation of nanosized proton conducting Ytria-doped barium cerate *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **10**
- [6] Chick L A, Pederson L R, Maupin G D, Bates J L, Thomas L E and Exarhos G J 1990 Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders *Materials Letters* **10** 6–12
- [7] Hwang C-C and Wu T-Y 2004 Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method *Materials Science and Engineering: B* **111** 197–206
- [8] Balagopal N, Warriar K G K and Damodaran A D 1991 Alumina-ceria composite powders through a flash combustion technique *J Mater Sci Lett* **10** 1116–8
- [9] Babilo P and Haile S M 2005 Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO *Journal of the American Ceramic Society* **88** 2362–8
- [10] Thabet K, Devisse M, Quarez E, Joubert O and Le Gal La Salle A 2018 Influence of the autocombustion synthesis conditions and the calcination temperature on the microstructure and electrochemical properties of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte material *Solid State Ionics* **325** 48–56
- [11] Katahira K, Kohchi Y, Shimura T and Iwahara H 2000 Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO_3 *Solid State Ionics* **138** 91–8
- [12] Pagnier T, Charrier-Cougoulic I, Ritter C and Lucazeau G 2000 A neutron diffraction study of $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ *The European Physical Journal - Applied Physics* **9** 1–9
- [13] Guo H, Bayer T J M, Guo J, Baker A and Randall C A 2017 Cold sintering process for 8 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ceramics *Journal of the European Ceramic Society* **37** 2303–8

Chapitre 4 : Elaboration du matériau d'anode

Sommaire

I	Introduction.....	119
II	Synthèse et caractérisation des cermets	119
II.1	Synthèse de $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}/\text{NiO}$	120
II.2	Caractérisation physico chimique de la poudre d'anode	120
II.2.1	Morphologie de la poudre	120
II.2.2	Granulométrie laser	121
II.2.3	Mesure de la surface spécifique	122
II.2.4	Analyse DRX	123
III	Mise en forme du cermet	126
III.1	Etude de frittage de la poudre BCZY-NiO par dilatométrie	126
III.2	Microstructure des cermets.....	127
III.3	Détermination de la porosité après frittage.....	128
III.4	Etude des caractéristiques des porogènes	130
IV	Mise en forme des cellules symétriques cermet/électrolyte/cermet	137
IV.1	Co-pressage co-frittage.....	138
IV.2	Dépôt de l'anode par sérigraphie.....	139
IV.3	Test d'accrochage	140
V	Conclusion sur l'élaboration du matériau d'anode	141
VI	Analyse électrochimique par spectroscopie d'impédance	142
VI.1	Etude de l'influence de la température de calcination.....	148
VI.1.1	Résistance de polarisation	150
VI.2	Etude de l'influence de la porosité induite par introduction du porogène.....	153
VI.3	Etude de l'influence de l'épaisseur de l'électrode	158
VI.4	Etude de l'anode par co-pressage cofrittage.....	159
VII	Conclusion	163
	Références bibliographique.....	165

I Introduction

Dans le but de concevoir une cellule élémentaire PCFC performante, une partie importante de cette thèse a été consacrée à l'élaboration et la caractérisation du matériau d'anode. En s'appuyant sur la littérature nous nous sommes principalement orientés vers les matériaux de type composite métal/céramique appelés aussi cermets. Ces matériaux sont couramment utilisés dans les cellules PCFCs et leurs performances dépendent fortement de leurs microstructures. Dans un premier temps le travail s'est consacré à la synthèse et la caractérisation physico-chimique du matériau anodique. Une attention particulière a ensuite été portée sur la technique de mise en forme et deux méthodes ont été envisagées afin d'améliorer la microstructure. Dans un second temps nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement électrochimique des différentes cellules symétriques anode/électrolyte/anode par spectroscopie d'impédance complexe afin de définir les conditions optimales d'élaboration du matériau d'anode.

II Synthèse et caractérisation des cermets

Dans ce travail, le matériau d'anode choisi est un composite métal/céramique, obtenu à partir d'un mélange de 60% massique d'oxyde de nickel (NiO) et de 40% massique de matériau électrolyte BCZY. Le choix de cette composition repose essentiellement sur une étude réalisée sur le matériau BCY-Ni qui montre que cette composition correspond à 45% volumique en nickel dans le solide, ce qui permet une bonne percolation de la phase métallique [1].

En théorie, considérant des particules sphériques de même taille, l'apparition d'une conductivité électronique dans un cermet nécessite une concentration supérieure à 30% volumique d'oxyde de nickel. En dessous de ce seuil, le cermet présente principalement une conductivité de nature ionique. L'augmentation de la concentration en nickel au-delà de 30% en volume de nickel, entraîne une forte augmentation de la conductivité, ce qui correspond à un changement de mécanisme de la conduction ionique à la conduction électronique [2,3]. Le seuil de percolation et par conséquent le comportement électronique du cermet dépend également fortement de plusieurs paramètres microstructuraux tels que la porosité, la taille des pores, la taille et la distribution des poudres brutes. En effet, il a été rapporté que pour le système YSZ-Ni, l'augmentation de la température de frittage entraîne un seuil de percolation plus bas, qui peut être dû à la diminution de la porosité. Il est également à noter que l'augmentation de la taille des particules de nickel donne lieu à un seuil supérieur à 30% [4].

II.1 Synthèse de BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}/NiO

La synthèse du matériau anodique BCZY-NiO, a été effectuée selon le procédé glycine nitrate déjà utilisé pour l'électrolyte BCZY, détaillé dans le chapitre précédent. Il s'agit de solubiliser les précurseurs de BCZY (nitrate de baryum, de cérium, de zirconium et d'yttrium), le nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.6H₂O ainsi que la glycine dans l'eau distillée en proportions stœchiométriques et avec un ratio massique Ni : BCZY de 60 :40. L'évaporation de l'eau est ensuite réalisée en portant la solution à 80°C sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'un gel. La température de la plaque chauffante est ensuite augmentée pour initier la réaction d'autocombustion donnant lieu à une poudre très fine ressemblant à des flocons noirs. Cette poudre est ensuite broyée manuellement avant d'être calcinée. Cette étape entraîne généralement un accroissement de la taille des grains. Afin de déterminer les conditions optimales permettant de limiter le frittage des grains tout en conservant une surface active importantes, différentes températures de calcination ont été testées : 900°C, 1000°C et 1100°C pendant 10h.

II.2 Caractérisation physico chimique de la poudre d'anode

II.2.1 Morphologie de la poudre

Les différentes poudres BCZY-NiO obtenues après calcination ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les micrographies présentées dans la figure 1 montrent des morphologies similaires caractérisées par une forme spongieuse, la porosité observée est due aux dégagements gazeux lors de la réaction d'autocombustion. Les particules forment des agglomérats de taille différentes en fonction de la température de calcination. Pour la poudre BCZY-NiO calcinée à 900°C les particules, de géométrie sphérique, sont regroupées dans des agglomérats aérés. Ces agglomérats sont de plus en plus importants avec l'augmentation de la température de calcination. Des ponts de frittage peuvent être observés accompagnés de la formation d'un facettage qui semble être plus accentué avec l'augmentation de la température ce qui conduit à une structure plus compacte.

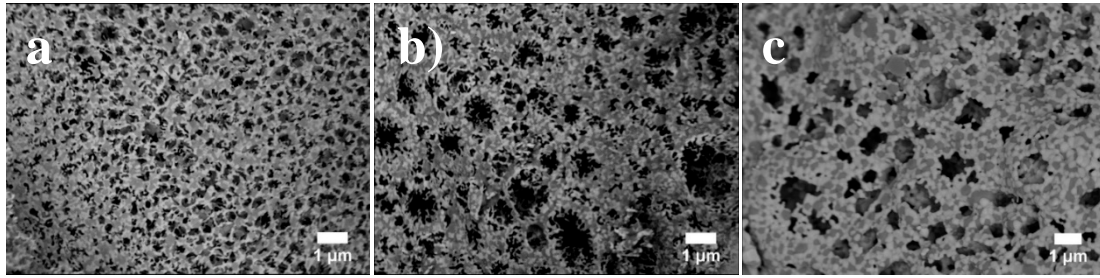


Figure 1 : Microstructure de la poudre d'anode BCZY/NiO calcinée à différentes températures (a) 900°C-10h (b) 1000°C-10h (c) 1100°C-10h.

II.2.2 Granulométrie laser

La distribution granulométrique de la poudre est un paramètre très important influant la mise en forme et les mesures électrochimiques. Une série d'analyse de la taille des poudres d'anode a été réalisée par granulométrie LASER en présence d'éthanol absolu afin d'obtenir une comparaison quantitative de l'évolution de la taille des particules en fonction de la température de calcination. La figure 2 présente la distribution de taille en volume des différentes poudres. Il apparaît clairement que la diminution de la température de calcination conduit à une diminution de taille de particules : la population de grosses particules semble disparaître au profit des particules de taille inférieure. L'estimation du diamètre moyen a été également réalisée par analyse d'image à l'aide du logiciel image J. Les résultats obtenus par les deux méthodes de mesure sont regroupés dans le tableau 1. Une même tendance d'évolution est observée, néanmoins on enregistre un écart important de la taille des particules entre les deux méthodes ce qui suggère une forte agglomération de la poudre d'anode. Ceci est cohérent avec les clichés MEB présentés dans la figure 1 sur lequel on observe une poudre agglomérée en amas de particules sphériques.

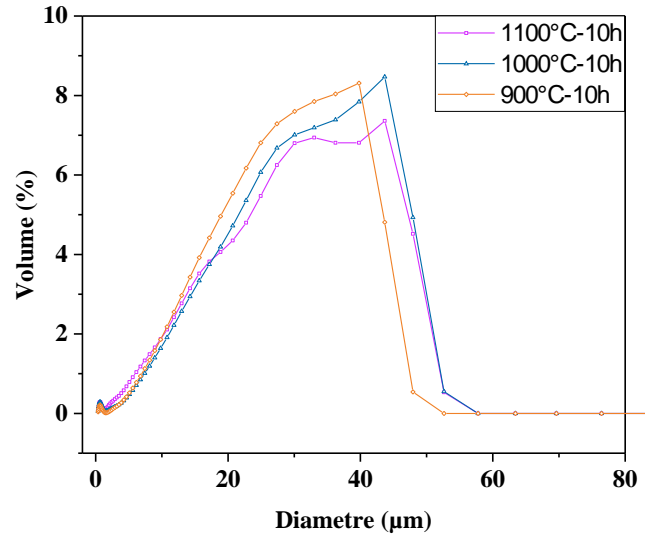


Figure 2 : Répartition volumique de la poudre BCZY-NiO calcinée à différentes températures.

Tableau 1 : Comparaison de la taille moyenne de la poudre BCZY-NiO obtenue par granulométrie LASER et MEB.

	900°C -10h		1000°C -10h		1100°C -10h	
Granulométrie laser (µm)	D(0.5) _v =25,6		D(0.5) _v =27,5		D(0.5) _v =25,4	
MEB (µm)	BCZY	NiO	BCZY	NiO	BCZY	NiO
	0,15	0,18	0,12	0,14	0,6	0,59

II.2.3 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique des poudres correspondants à 1 gramme de poudre est déterminée par la méthode BET à 77K. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2. Les valeurs obtenues sont relativement faibles mais caractéristiques d'une synthèse par glycine-nitrate. Une faible température de calcination permet l'obtention d'une poudre très aérée (Figure 1a) formée de petits grains favorisant l'obtention d'une surface spécifique plus importante que pour une poudre calcinée à plus haute température plus compacte.

Tableau 2 : Surface spécifique de la poudre BCZY-NiO calcinée à différentes températures.

	900°C -10h	1000°C -10h	1100°C -10h
Surface spécifique (m ² /g)	5,8	3,6	1,6

II.2.4 Analyse DRX

Afin de déterminer la pureté du matériau synthétisé, une analyse par diffraction de rayon X a été effectuée. La figure 3 montre les diffractogrammes obtenus pour différentes températures de calcination. On observe clairement l'apparition d'un système bien cristallisé bi-phasé BCZY-NiO quelle que soit la température de calcination. Les pics observés peuvent être attribués à la phase pérovskite BCZY de symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Imma$) et à la phase cubique NiO (groupe d'espace $Fm3m$). Un exemple d'affinement par la méthode de Le Bail réalisée sur la poudre BCZY-NiO calcinée à 1100°C est présenté sur la figure 4. Il a été constaté que les paramètres de maille des deux phases sont cohérents avec ceux attendus. La taille des cristallites de chacune des deux phases, extraite de l'affinement, est reportée dans le tableau 3. L'augmentation de la taille des cristallites avec la température de calcination témoigne d'une meilleure cristallisation et d'un accroissement des grains à des plus fortes températures ce qui est cohérent avec les observations MEB. Les résultats montrent que la taille moyenne des cristallites est bien inférieure au diamètre moyen estimé par MEB ce qui suggère que les particules BCZY et NiO ne sont pas monocristallines. Aucune impureté n'est observée sur les diffractogrammes, contrairement à ce qui a été rapporté par Nasni et al, qui ont constaté l'apparition d'une réflexion supplémentaire liée à la présence de la phase $BaYNiO_2$ obtenue lors de la synthèse de BZY-NiO [5].

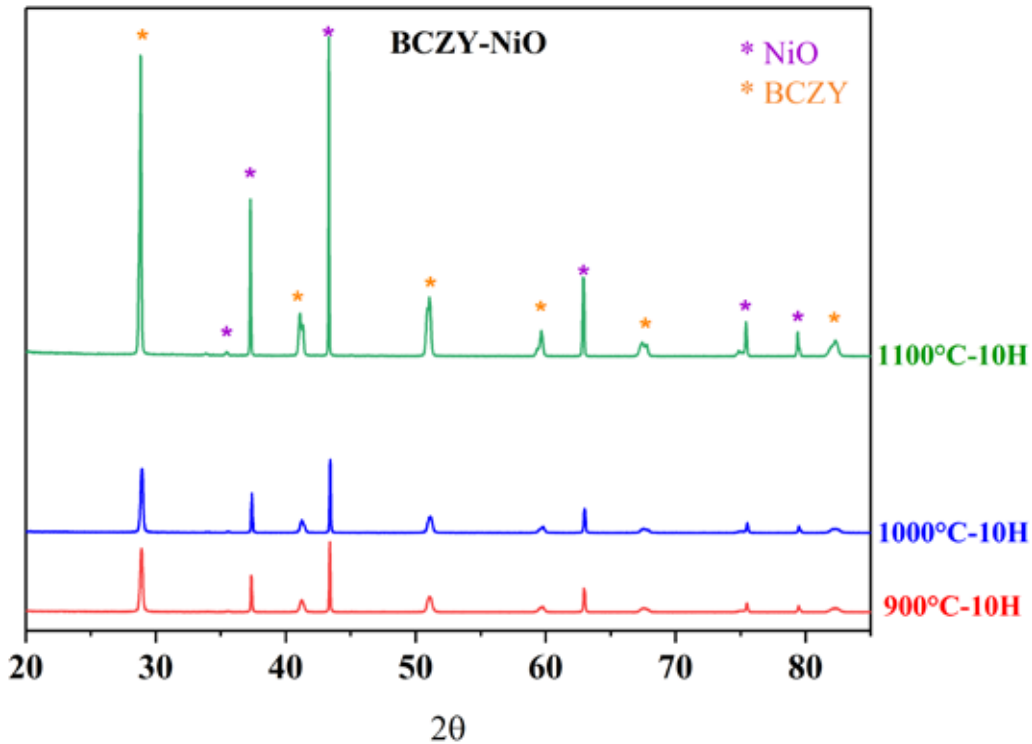


Figure 3 : Diffraction des rayons X des poudre d'anode BCZY-NiO calcinées à différentes températures.

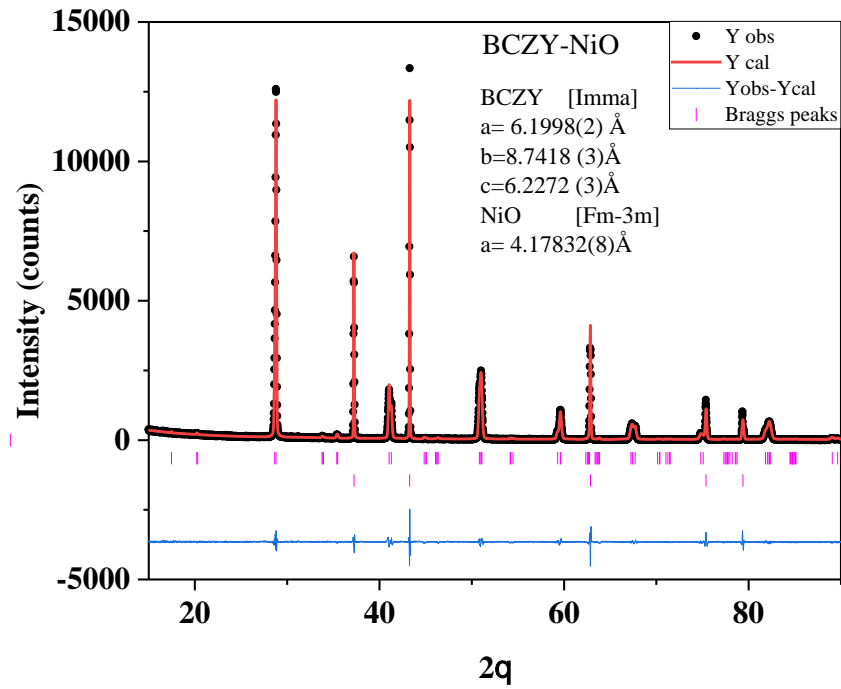


Figure 4 : Affinement Le Bail : DRX observé, calculé de la poudre d'anode BCZY-NiO calcinée à 1100°C.

Tableau 3 : Evolution de la taille des cristallites du matériau BCZY-NiO en fonction de la temperature de calcination.

	900°C-10h	1000°C-10h	1100°C-10h
Taille des cristallites BCZY/NiO par DRX (nm)	34/93	35/92	48/168
Taille des grains BCZY/NiO par MEB (nm)	150/180	120/140	600/590

L'analyse du matériau d'anode après réduction sous 5% H₂/ 95% N₂ à 700°C pendant 10h (figure 5) révèle une poudre parfaitement cristallisée sans aucune phase secondaire. Ce traitement permet de réduire l'oxyde de nickel en nickel métallique suivant la réaction ci-dessous :



L'affinement le Bail représentée sur la figure 6 montre que la phase nickel est cubique et peut être indexée dans le groupe d'espace Fm-3m. Après réduction le volume de maille de la phase BCZY ne semble pas évoluer de manière significative. Il est estimé à 337.54(2) Å, 336.49(3) Å respectivement avant et après réduction pour le matériau calciné à 1100°C.

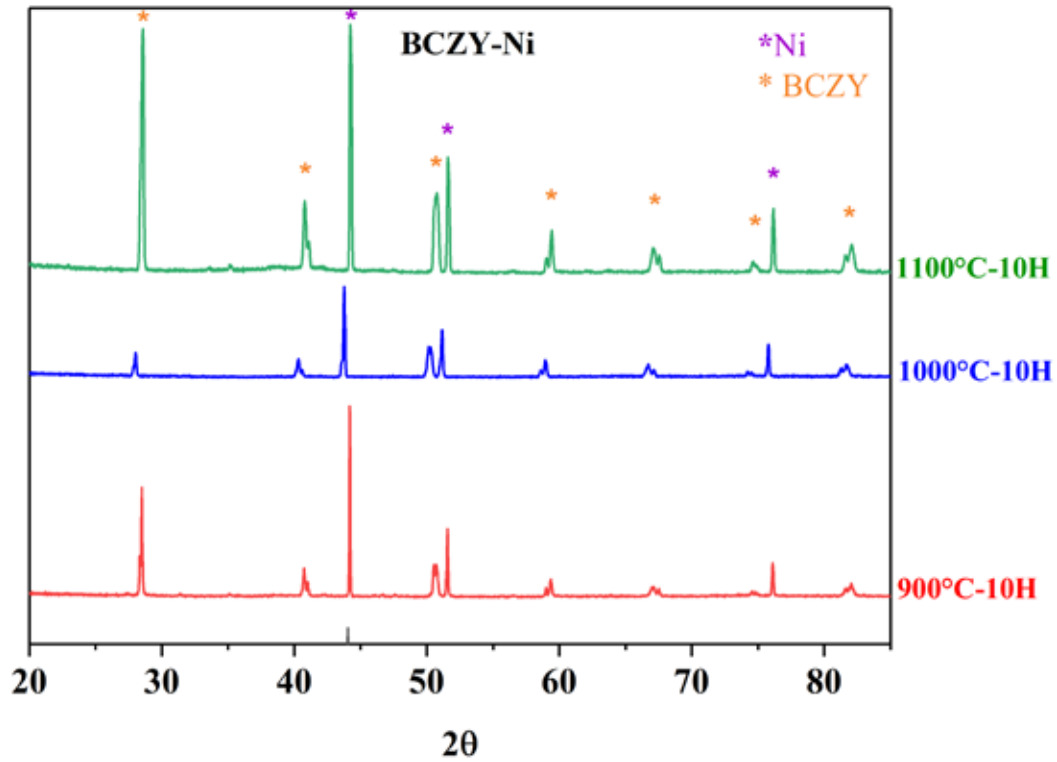


Figure 5 : Diffractogrammes de rayons X des poudres d'anode après traitement thermique sous 5% H_2 / 95% N_2 à 700°C pendant 10h.

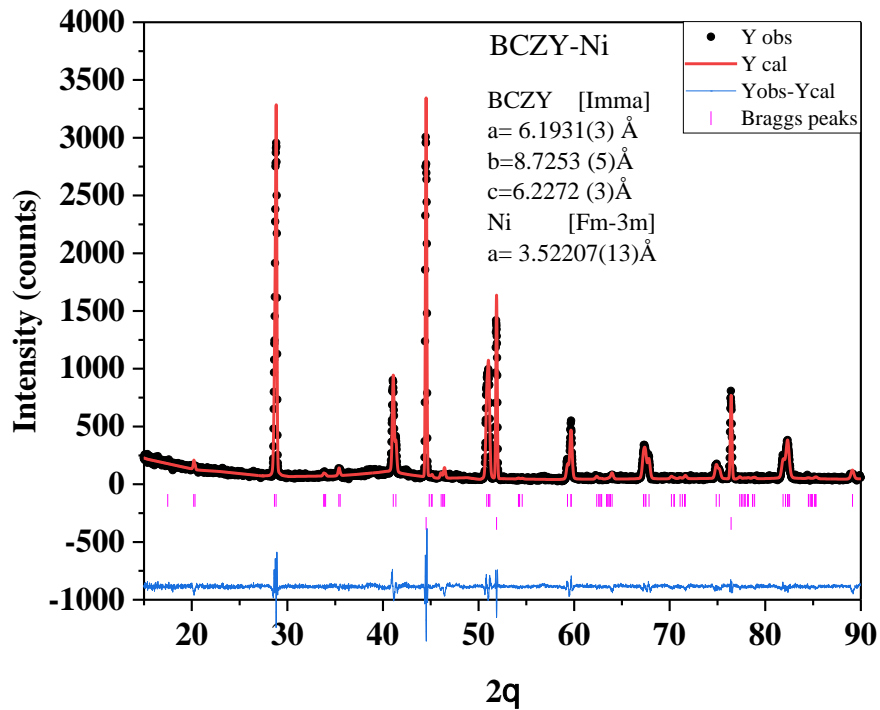


Figure 6 : Affinement Le Bail des diffractogrammes X du matériau d'anode BCZY-Ni obtenu à partir de la poudre d'anode calcinée à 1100°C.

III Mise en forme du cermet

Dans l'optique de pouvoir ultérieurement co-presser et co-fritter l'électrolyte et l'anode, un compactage des poudres NiO/BCZY a été réalisé à l'aide d'une matrice de 10 mm de diamètre et d'une presse uniaxiale manuelle dans les mêmes conditions que celles fixées pour la densification des électrolytes par la méthode de densification à basse température ($P=375$ MPa, $T=180^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min) suivie d'un traitement thermique à 1200°C pendant 10h. La pastille préparée en utilisant la poudre calcinée à 1100°C présente une bonne tenue mécanique sans fissures apparentes contrairement aux autres matériaux obtenus à des températures de calcination plus faibles (900°C et 1000°C), où on observe une friabilité conduisant à une maniabilité difficile. Il était donc difficile d'obtenir de manière reproductible, sous ces conditions de mise en forme, un compacte présentant une bonne tenue mécanique avec des températures de calcination inférieures à 1100°C .

Comme dans le cas précédent, afin de réduire l'oxyde de nickel en nickel métallique, la pastille sera soumise à un traitement thermique réducteur sous flux d'azote hydrogéné 5% H_2 / 95% N_2 à 700°C pendant 10 heures.

III.1 Etude de frittage de la poudre BCZY-NiO par dilatométrie

Une analyse dilatométrique a été réalisée sur une pastille d'anode BCZY-NiO précédente (densification à basse température à 180°C , 375 MPa, pendant 30 min) sous air, de la température ambiante à 1200°C avec une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La variation relative de l'épaisseur de la pastille en fonction de la température (courbe dilatométrique de la figure 7) montre dans une première étape ($< 600^{\circ}\text{C}$) une augmentation de volume du matériau (en considérant une dilatation isotrope) correspondant à la dilation thermique suivie d'une réduction du volume du matériau traduisant son frittage. Cette étape correspond à la formation des joints des grains et l'élimination de la porosité. La température de frittage est déterminée à partir du point d'inflexion de la partie décroissante de la courbe et est égale à 1150°C . Cette analyse conduit à un retrait linéaire de 11.7% avec une densité relative de 95%.

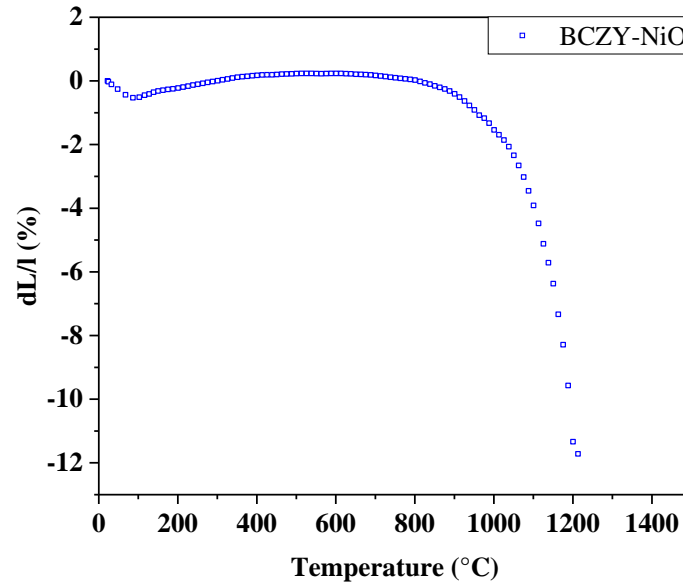


Figure 7 : Analyse dilatometrique du matériau d'anode BCZY-NiO calciné à 1100°C.

III.2 Microstructure des cermets

La microstructure des faciès de fracture des cermets avant et après réduction a été observée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies obtenues en mode rétrodiffusé sont représentées sur la figure 8. Les deux phases BCZY/NiO et BCZY/Ni peuvent être distinguées facilement en se basant sur le contraste chimique. La phase métallique apparaît en noir et la phase pérovskite apparaît en blanc. La répartition de ces deux phases est bien homogène avec une distribution bimodale de taille des grains d'environ 2 μm pour BCZY et 3,5 μm pour NiO. Ceci montre que le traitement thermique conduit à un accroissement de la taille des grains des deux phases par rapport à celle de la poudre calcinée. Après réduction, la taille des grains de la phase pérovskite reste inchangée et la taille de la phase métallique Ni est d'environ 2 μm . La réduction du cermet sous hydrogène conduit à l'apparition d'une porosité supplémentaire intergranulaire sous forme de canaux étroits formés entre les deux phases en raison de la contraction du volume associée à la réduction de NiO en Ni. Cette microstructure a été typiquement observée avec ce type de matériau dans plusieurs études et permet une bonne diffusion de gaz [6,7]. La porosité observée est due à la différence du volume molaire entre Ni et NiO. En effet, selon le coefficient de Pilling-Bedworth dont la définition est rappelée dans l'équation 2, les grains de Ni sont 1,52 fois plus petits que les grains de NiO, ce qui explique la porosité induite lors de l'étape de réduction.

$$R = \frac{V_{NiO}}{V_{Ni}} \quad (2)$$

Avec V_{NiO} et V_{Ni} les volumes molaires de NiO et Ni respectivement.

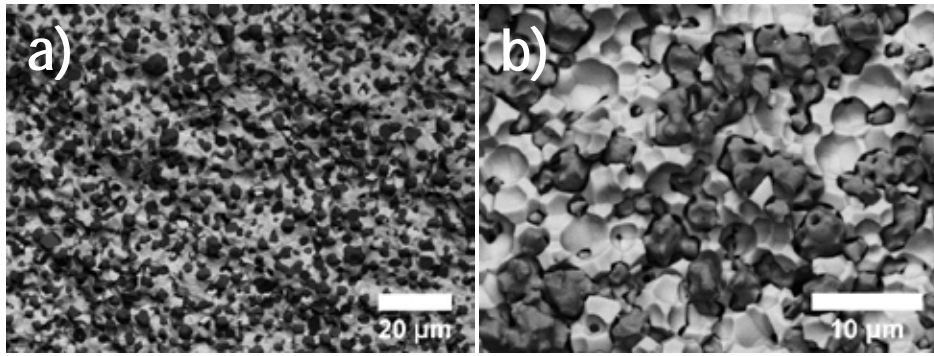


Figure 8 : Micrographie de la surface fracturée du matériau d'anode calciné à 1100°C avant (a) et après réduction (b).

III.3 Détermination de la porosité après frittage

La densité relative du cermet avant réduction est de l'ordre de 95%. Après réduction elle chute à 69% en lien avec l'augmentation de la porosité due à la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique. L'augmentation de la porosité est également constatée sur les micrographies MEB des pastilles présentées sur la figure 9. L'estimation du taux de porosité est évaluée par le calcul de la densité relative du matériau puis comparée à celle obtenue par une analyse des micrographies effectuées sur des sections polies du cermet. Les densités théoriques du matériau avant et après réduction ont été calculées selon les équations 3 et 4 :

$$d_{th}(\text{anode oxydée}) = 0.6 \times d_{th}(\text{NiO}) + 0.4 \times d_{th}(\text{BCZY}) \quad (3)$$

$$d_{th}(\text{anode réduit}) = 0.54 \times d_{th}(\text{NiO}) + 0.46 \times d_{th}(\text{BCZY}) \quad (4)$$

La détermination de la porosité par analyse d'image est effectuée en réalisant une série de trois micrographies MEB d'un même échantillon, obtenues en mode rétrodiffusé. La brillance et le contraste sont réglés et les images sont traitées par le logiciel image J en sélectionnant toutes les zones noires représentant les pores. La porosité totale est donc obtenue par le calcul de l'air moyen des surfaces noires. Les résultats des calculs de porosité des cermets obtenus à partir des poudres calcinées à différentes températures sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Estimation de la porosité du matériau d'anode en fonction de la température de calcination.

	900°C-10h	1000°C-10h	1100°C-10h
Porosité selon les caractéristique des pastilles (%) avant réduction	10.7	11.5	5
Porosité selon les caractéristique des pastilles (%) après réduction	34	36	31

Après réduction de l'oxyde de nickel, la porosité augmente de manière considérable. Pour le matériau d'anode calciné à 1100°C la porosité est d'environ 31% ce qui peut être suffisant pour une anode de pile PCFC. La mesure de la compacité des pastilles de l'anode calcinée à des plus faibles températures est entachée d'erreur étant données leurs tenues mécaniques fragiles. Néanmoins on a pu constater une tendance vers une augmentation de la porosité avec la diminution de la température de calcination du matériau de départ.

L'estimation de la porosité en se basant sur le traitement d'image MEB semble être difficile compte tenue du traitement thermique à 1200°C pendant 10h que subit les différents échantillons et qui peut éliminer les variations microstructurales liées à la température de calcination.

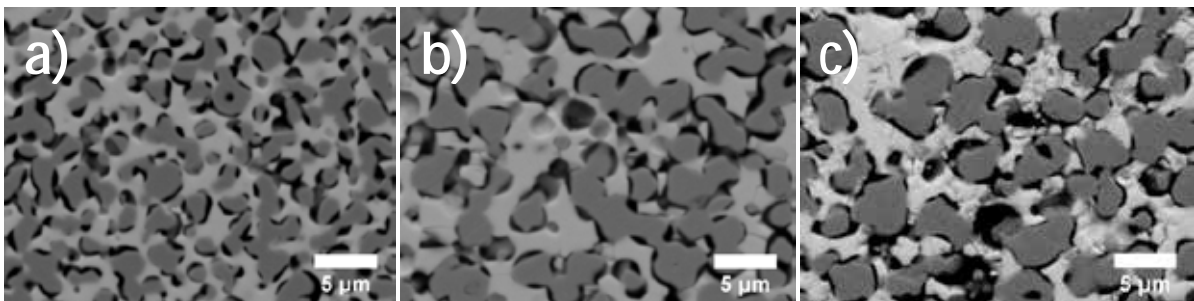


Figure 9 : Micrographie de section polie de la surface fracturée des pastilles de cermet Ni/BCZY obtenues après frittage et traitement thermique de réduction des poudres du matériau BCZY-NiO calciné a) 10h à 900°C, b) 10h à 1000°C et c) 10h à 1100°C. (Gris clair : BCZY, Gris foncé : Ni, Noir : porosité).

La microstructure et la porosité des anodes jouent un rôle très important sur le transfert des espèces ioniques vers l'électrolyte. En revanche, à ce jour les études de la littérature sont insuffisantes pour définir une microstructure optimale des cermets dans les PCFC. Coors et al. ont suggéré qu'une porosité élevée peut ne pas être essentielle dans les anodes PCFC, car l'hydrogène, caractérisé par sa petite taille, présente la seule espèce qui y diffuse, contrairement aux anodes à conduction anionique où la vapeur d'eau doit également y être contre-diffusée [7]. Ces auteurs ont étudié la microstructure du matériau d'anode de formulation Ni-

$BaCe_{0.2}Zr_{0.6}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, présentant une teneur de l'ordre de 40% en volume de Ni. Les résultats ont montré qu'une porosité de 26%, créée uniquement à partir de la réduction de NiO en Ni, peut être suffisante pour un bon fonctionnement sans la nécessité d'un agent porogène [7]. Taillades et al. ont étudié l'effet d'ajout de l'amidon gélifié en tant qu'agent porogène sur la porosité et la microstructure d'une anode de formulation Ni – $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ (40% volumique de Ni). Les résultats ont montré une légère diminution de la conductivité lorsque les niveaux de porosité approchaient 44% [8]. Rainwater et al. ont étudié le comportement électrochimique des piles à combustible composées d'un électrolyte $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb), d'une cathode $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) et d'une anode Ni-BZCYYb. Les auteurs ont rapporté qu'en augmentant la quantité de porogène dans l'anode, le taux de porosité croît et les performances électrochimiques de la cellule diminuent [9]. Les résultats suggèrent que l'augmentation de la porosité entraîne une augmentation de l'ASR de l'électrode. Néanmoins, il est difficile de distinguer la cause sous-jacente de l'augmentation de l'ASR par des tests complets des piles à combustible. En effet, la dégradation des performances peut être attribuée à une résistance de polarisation anodique plus élevée, à des variations des performances cathodiques ou à une résistance de contact variable avec une porosité anodique croissante. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la porosité introduite par l'ajout de porogène sur la microstructure et les performances électrochimiques du matériau d'anode.

III.4 Etude des caractéristiques des porogènes

L'introduction d'un agent porogène dans le matériau d'anode de SOFC a été largement reportée dans la littérature lorsque la porosité n'est pas suffisamment élevée pour permettre le passage du gaz à travers l'électrode poreuse jusqu'à l'électrolyte dense. Parmi les porogènes les plus couramment utilisés on peut citer le noir de carbone (carbon black de type super P) [10,11] et l'amidon [8,12–16].

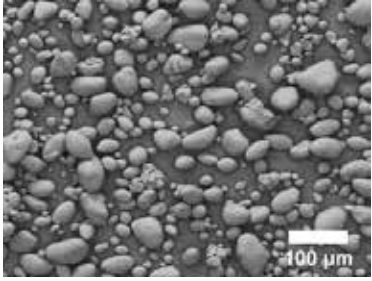
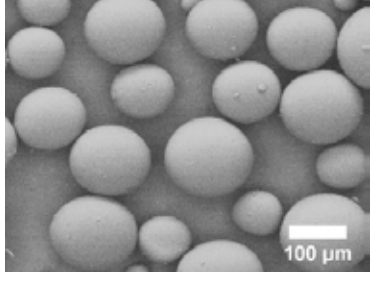
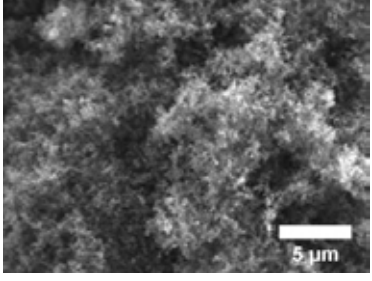
L'agent porogène est un élément organique, qui ne doit pas interagir avec le matériau anodique, et qui, lors du recuit, se dégrade en laissant place à la porosité. Le volume ainsi que la forme de la porosité engendrée dépendent de la nature et la quantité du porogène introduit. Les particules de porogène doivent également présenter une taille plus importante que celle des grains, au moins un ordre de grandeur, pour éviter la résorption des pores lors du frittage. Il est important donc, avant tout utilisation, de sélectionner un porogène répondant aux critères de la porosité finale souhaitée. Dans cette étude trois types de porogènes ont été utilisés à savoir, le Carbon Black (super P), le Poly methacrylate de méthyle (PMMA) et l'amidon. Ces derniers ont été mélangés avec le matériau d'anode BCZY-NiO, après calcination, à des proportions différentes

Chapitre 4 : Elaboration et caractérisation du matériau d'anode

allant de 5 à 20% en masse. Dans un premier temps, la morphologie et la granulométrie de chaque type de porogène ont été étudiées.

L'amidon se présente sous forme de particules allongées de taille moyenne égale à 31 μm avec une distribution en taille inhomogène. Le PMMA se trouve sous forme sphérique de taille de grain moyenne plus petite égale à 16 μm . Le noir de carbone est composé de très fines particules de taille inférieure à 10 nm formant des agglomérats de taille 23 μm (Tableau 5).

Tableau 5 : Caractéristiques des agents porogènes utilisés.

Porogène	d50	Morphologie
Amidon	31 μm	
Poly méthacrylate de méthyle PMMA	16 μm	
Carbone noir	23 μm	

Les agents porogènes doivent être facilement éliminés de la matrice céramique à des températures inférieures à la température de frittage du matériau. Afin de déterminer la température de décomposition de ces composés, des analyses thermogravimétriques (Figure 10) ont été réalisées sous air dans une gamme de température comprise entre 25°C et 800°C avec une vitesse de chauffage égale à 1°C.min⁻¹.

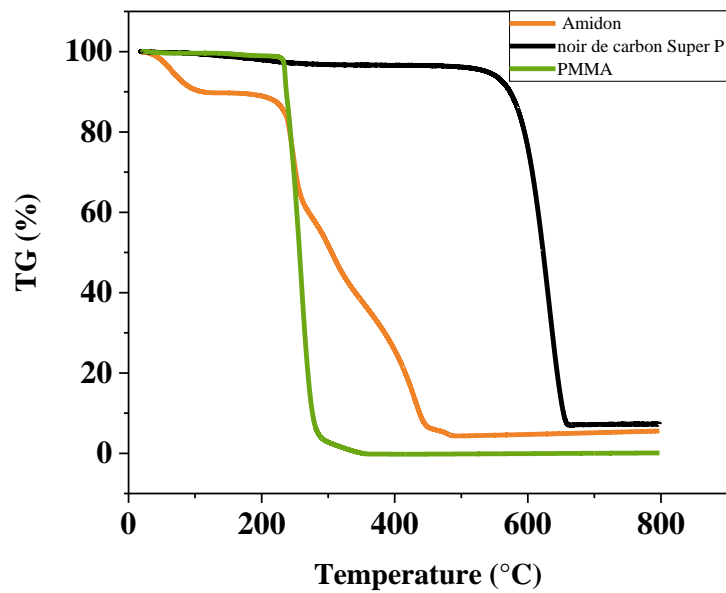


Figure 10 : Courbe ATG des différents agents porogènes.

Le PMMA présente la température de décomposition la plus basse, égale à 350°C, suivie de l'amidon qui se décompose totalement à 550°C. Le noir de carbone est, quant à lui, éliminé à une température nettement plus importante égale à 650°C.

Pour éviter la fissuration du matériau lors de dégradation du porogène, une cinétique d'élimination lente a été appliquée avec une vitesse de chauffage de 1°C.min⁻¹ suivie d'un palier de 4h à une température légèrement supérieure à celle de dégradation pour une élimination complète de l'agent porogène.

Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer le type de porogène le mieux adapté pour notre étude ainsi que la quantité de porogène satisfaisante à introduire afin de répondre au mieux aux exigences du cahier des charges. Différents cermet ont été réalisés et observés par microscopie électronique à balayage :

- Le noir de carbone a été introduit au matériau anodique avec une proportion massique de 1%. L'avantage de ce type de porogène est sa faible taille de particule qui permet de favoriser une répartition homogène dans le matériau anodique. La microstructure observée figure 11 révèle une surface dense sans porosité visible, ce qui ne correspond donc pas à la microstructure souhaitée. Ceci peut être due à une température de frittage assez élevée qui favorise une croissance importante des grains. La quantité utilisée ne semble donc pas suffisante pour limiter l'accroissement des grains et générer de la porosité ouverte. Afin d'introduire plus de porosité dans la matrice céramique, il convient d'augmenter la teneur en noir de carbone. Néanmoins,

l'ajout d'une quantité plus importante de ce type de porogène fragilise la tenue mécanique de l'anode, qui devient inadaptée à l'utilisation.

- Le PMMA a été introduit avec des quantités plus élevées, de 5 à 20% en masse. Du fait de sa taille importante (16 μm), le PMMA entraîne l'apparition de pores de taille relativement élevée (Figure 11 c, d, e, f), isolés les uns des autres et répartis de manière inhomogène dans le matériau anodique pour les quantités de porogène inférieures à 10% en masse. Au-delà de 15% en masse de porogène, la porosité devient interconnectée mais n'est pas débouchante. Cette microstructure ne semble donc pas être appropriée à l'obtention d'un cermet pour pile à combustible respectant le cahier des charges de la microstructure.

- Différentes quantités d'amidon ont été mélangées avec le matériau anodique. La microstructure illustrée dans la figure 11 (g, h, i, j) montre une bonne distribution de la porosité pour une teneur en porogène supérieure ou égale à 15 % en masse. A taux de porogène égal, la porosité est mieux interconnectée comparée au PMMA.

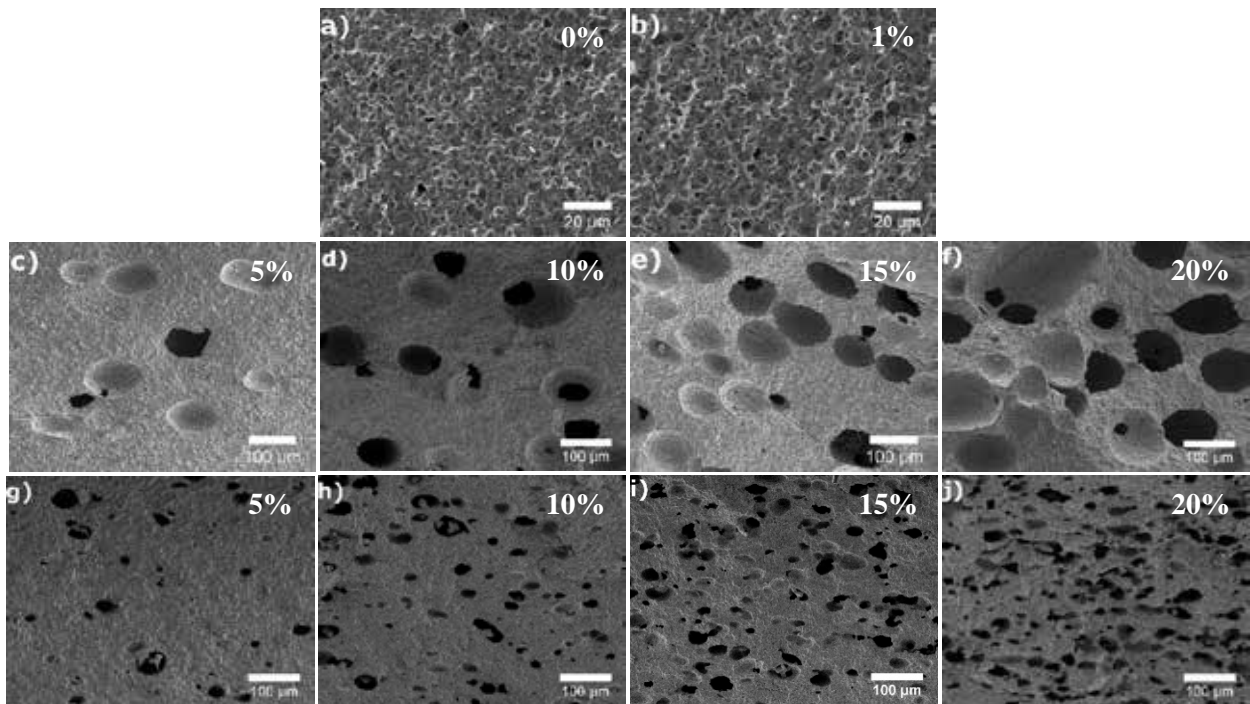


Figure 11 : Micrographie des surfaces fracturées des cermets obtenus (a) sans porogène, avec (b) noir de carbone (c,d,e,f) PMMA (g,h,i,j) amidon. Le pourcentage massique de porogène est indiqué.

L'estimation de la porosité générée par l'introduction de l'amidon a été déterminée à partir du calcul de la densité relative et confirmée par l'analyse des images MEB. Le tableau 6 résume les résultats obtenus. L'analyse des valeurs montre que l'augmentation du taux de porogène conduit à l'augmentation du taux de porosité avant et après réduction. D'après les observations

MEB, l'insertion d'une quantité supérieure à 10% en masse de porogène est nécessaire pour observer une porosité interconnectée mais cela fragilise la tenue mécanique du cermet. Au-delà de 10% en masse la compacité des pastilles est inférieure à 60%. Ces valeurs sont faibles pour une application anodique, en effet comme rapporté dans la littérature la porosité de cermet doit être comprise entre 30% et 40% pour permettre la circulation des gaz. Un bon compromis tenue mécanique/porosité est obtenu avec l'anode élaborée avec 5% en masse d'amidon qui présente une porosité de 36% en accord avec la porosité requise pour un bon fonctionnement de la pile. Néanmoins, comme montré précédemment dans les micrographies, la microstructure des cermets préparés avec 5% en masse d'amidon ne semble pas présenter une porosité distribuée de manière homogène.

Tableau 6 : Estimation de la porosité des différents cermets.

Cermet	Pourcentage porogène	Porosité estimée avant réduction	Porosité estimée après réduction	Tenue mécanique
BCZY-NiO	0%	5%	31%	++
BCZY-NiO- Amidon	5%	16%	36%	++
	10%	25%	47%	+
	15%	30%	60%	-
	20%	41%	80%	-

Afin de diminuer la taille des pores et mieux contrôler le taux de porosité, nous avons adopté une nouvelle approche qui consiste à utiliser l'empois d'amidon comme agent porogène. Cette démarche s'appuie sur des travaux de recherche initiés à l'ICG de Montpellier et consistant à élaborer le cermet à partir d'un pré-gel d'amidon, permettant d'avoir une porosité plus fine et mieux contrôlée, conduisant à une meilleure microstructure et par conséquent de meilleures performances électrochimiques.

A température ambiante, l'amidon brut est insoluble dans l'eau distillée, il interagit facilement avec les molécules d'eau en créant des liaisons hydrogène conduisant à un léger gonflement. En augmentant la température entre 65 et 80°C, un gonflement irréversible des grains se manifeste dû à la rupture des liaisons hydrogène (Figure 12). Les grains d'amidon se déstructurent et libèrent leurs constituants macromoléculaires qui se dispersent et se solubilisent. Cette étape est caractérisée par une baisse de la viscosité liée à la perte de la

structure granulaire de l'amidon. Au cours du refroidissement l'amidon gélatinisé forme un gel suite à la réorganisation des macromolécule d'amylose et amylopectine : c'est le phénomène de rétro dégradation.

L'empois d'amidon se présente sous forme d'une suspension caractérisée par la présence des macromolécules solubilisées obtenues lors de la gélification. C'est cet état particulier de l'amidon que nous allons maintenant étudier en tant qu'agent porogène.

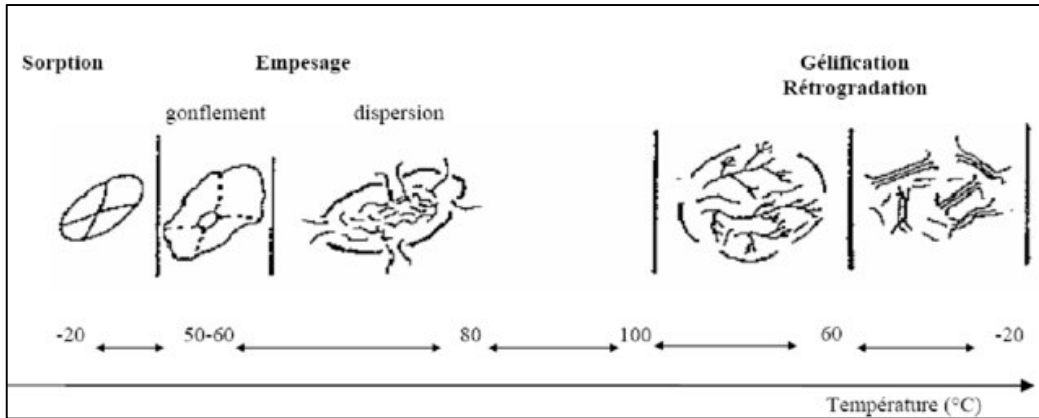


Figure 12 : Etat des grains d'amidon en fonction de la température de dissolution.

Dans le cadre de ce travail, l'état « pré-gel » a été obtenu par chauffage d'une suspension d'amidon à 80°C. La solution obtenue est séchée à l'étuve à 100°C pendant 24 heures pour donner lieu à des cristaux de pré-gel. Un broyage planétaire pendant 8h a été réalisé afin d'obtenir une poudre fine d'amidon pré-gélifié.

Le comportement thermique de la poudre de pré-gel d'amidon a été étudié par analyse ATG sous flux d'air à 800°C. Le résultat présenté dans la figure 13a montre un comportement similaire à celui de l'amidon brute. La dégradation de l'empois d'amidon est totale au-delà de 500°C.

L'image de Microscopie Electronique en Transmission (MET) présentée figure 13b révèle un aspect de particules différent de celui de l'amidon avec des grains translucides. Cette analyse nous a permis de déterminer la taille des grains de pré-gel estimée à 90 nm.

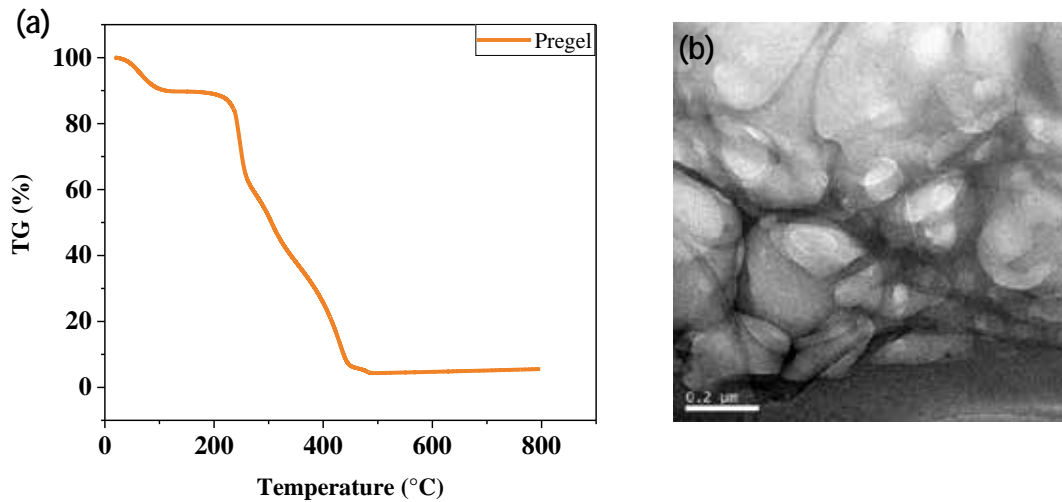


Figure 13 : (a) Courbe ATG de la poudre de pregel utilisée comme agent porogène (b) et microstructure obtenue par MET.

Différents cermet ont été réalisés en introduisant des quantités de poudre de prégel comprises entre 5 et 20% en masse. Après traitement thermique à 1200°C, les anodes contenant 5 et 10 % en masse de prégel présentent une bonne tenue mécanique, tandis qu'à partir de 15% en masse de prégel, des fissures macroscopiques commencent à apparaître à la surface et sur les bords de la pastille (figure 14). La morphologie des différents cermets observée par MEB montre une amélioration de la microstructure du cermet par rapport à celle obtenue avec l'amidon brut. La porosité est répartie de manière homogène au-delà de 15% en masse d'agent porogène et est caractérisée par un réseau de pores mieux interconnectés conduisant à un volume poreux mieux contrôlé et plus fin comparé à celui obtenu pour le porogène "amidon". La forme et la taille des pores reflètent celles de la poudre d'amidon pré-gélinifiée. Le taux de porosité est calculé en se basant sur la densité relative du matériau. Les résultats obtenus, regroupés dans le tableau 7, montrent une augmentation de la porosité avec l'introduction de quantités plus importantes de pregel. Au-delà de 10% en masse, la porosité calculée dépasse 40% ce qui induit une fragilisation du matériau.

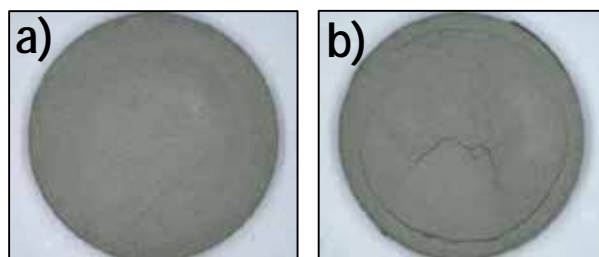
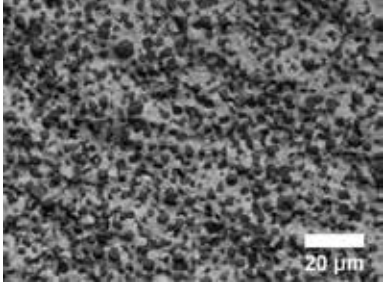
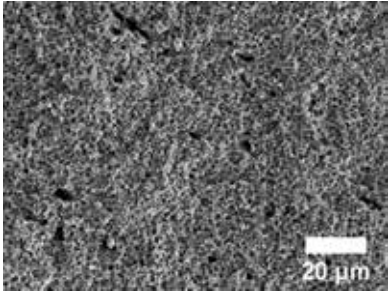
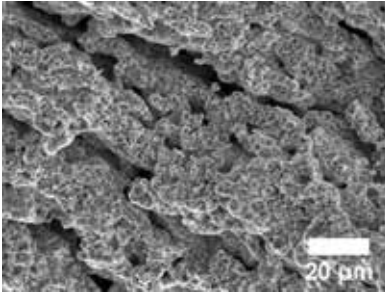


Figure 14 : Photographie des cermets obtenus avec ajout de (a) 15% en masse de pregel (b) 20% en masse de pregel.

Tableau 7 : Caractéristiques des différents cermets obtenus après ajout de pregel (% massiques).

Echantillon	Compacité (%)	Porosité (%)	Morphologie
Cermet 0%	73	27	
Cermet 5%	65	35	
Cermet 20%	45	55	

IV Mise en forme des cellules symétriques cermet/électrolyte/cermet

La mise en forme de cellules est une étape cruciale qui influence fortement les performances électrochimiques de la pile. Concernant plus particulièrement la mise en forme de matériau d'électrode, plusieurs méthodes sont citées dans la littérature, comme le dip-coating, le spray-coating, le co-presseage-cofrittage et la sérigraphie. Toutes ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients. Pour notre étude, nous avons envisagé le co-frittage et la sérigraphie pour lesquelles nous avons une certaine expérience [17–19] et le matériel.

L'objectif est de réaliser des cellules symétriques Anode/Electrolyte/Anode pour effectuer des mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance et permettre d'obtenir des informations sur les résistances de polarisation d'électrode, paramètre essentiel pour qualifier une électrode de pile à combustible.

IV.1 Co-pressage co-frittage

La technique co-pressage co-frittage a permis d'élaborer des demi-cellules électrolyte/anode ainsi que des cellules symétriques anode/électrolyte/anode. Comme mentionné précédemment dans le chapitre 2, l'avantage de cette technique est de permettre un assemblage simple en une seule étape et de contrôler l'épaisseur de chaque empilement en fonction de la masse des poudres. Elle consiste à co-presser des couches de poudres empilées les unes sur les autres puis à les co-fritter en utilisant un cycle thermique unique.

Pour ce faire, une couche de poudre de BCZY calcinée à 1000°C est déposée sur une couche (demi-cellule) ou entre deux couches de poudre de BCZY-NiO (cellule symétrique). L'ensemble est densifié dans les mêmes conditions que celles étudiées pour la mise en forme de matériau électrolyte (pressage sous 375 MPa à 180°C pendant 30 min) suivi d'un post traitement thermique à 1200°C pendant 10h. Différentes cellules ont été élaborées avec et sans porogène. Une densification de l'électrolyte est ainsi attendue ainsi qu'une élimination des agents porogènes pour laisser place à un réseau anodique poreux. Des micrographies MEB de la demi cellule sont reportées sur la figure 15. Elles montrent une bonne interface électrolyte/anode sans délamination, une couche d'électrolyte dense et une couche d'anode poreuse. Concernant l'assemblage symétrique anode/électrolyte/anode, des fissures et des délaminations apparaissent au niveau de l'électrolyte pour les cellules sans et avec ajout de porogène (Figure 16), ce qui les rend impropres aux mesures électrochimiques. Ces gros défauts sont visibles à l'œil nu (figure 17).

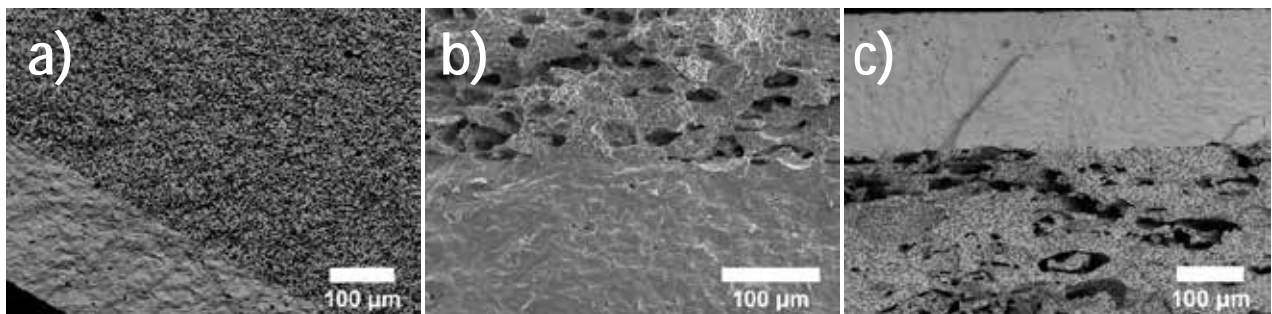


Figure 15 : Micrographie de l'interface électrolyte/anode des demi cellules (a) sans porogène, avec (b) 20% amidon (c) 20% pregel.

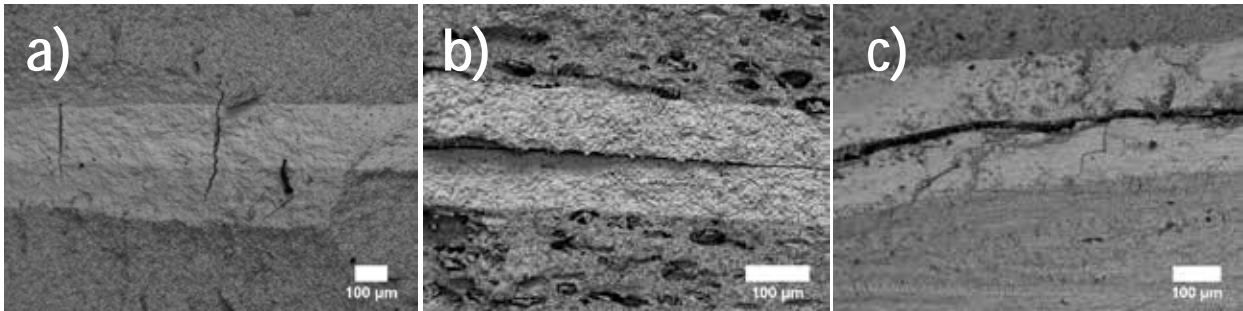


Figure 16 : Micrographie de la face fracturée des cellules symétriques (a) sans porogène (b) avec 5% masse d'amidon (c) 5% en masse de pregel.

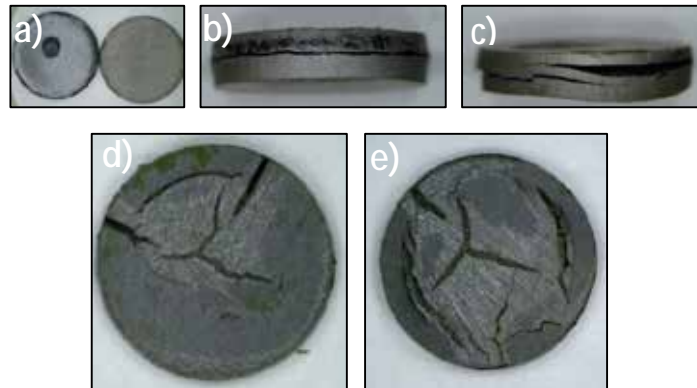


Figure 17 : Photographie des cellules symétriques préparées (a) sans porogène (b) 5% (c) 10% (d) 15% (e) 20% en masse de pregel.

IV.2 Dépôt de l'anode par sérigraphie

La deuxième méthode de mise en forme qui a été envisagée consiste à déposer une couche d'anode sur l'électrolyte par sérigraphie. Dans ce cas, l'électrolyte dense est le matériau support, car le plus épais, ce qui confère à la cellule sa stabilité mécanique. Dans cette approche, la réalisation de la cellule se déroule en deux étapes. La première consiste à élaborer l'électrolyte support par densification à basse température selon le protocole développé dans le chapitre 3. La mise en forme préalable de l'électrolyte assure un frittage de l'anode à une température plus basse que celle nécessaire pour la densification de l'électrolyte. Ceci est donc plus favorable à l'obtention d'une porosité adéquate. Pour obtenir une cellule symétrique, le dépôt de la couche d'anode est effectué par sérigraphie sur chaque face de l'électrolyte comme décrit précédemment. Les encres sont préparées en mélangeant 60% en masse de la poudre d'électrode avec une solution organique (terpinéol et ethyl-cellulose en proportions massiques 95% et /5% respectivement). Afin d'homogénéiser la préparation et de casser les agglomérats,

la solution est laminée entre les rouleaux céramiques d'un tricylindre pendant 15 min. Le dépôt de l'anode est effectué sur une surface plus petite que celle de l'électrolyte. La description de cette technique est détaillée dans le chapitre 2. Différentes encres ont été préparées : une série contenant uniquement le matériau anodique BCZY-NiO calciné à différentes températures (1100°C-1000°C-900°C pendant 10h), et une autre série contenant en plus 5% massique d'agent porogène. On a observé que les encres contenant les poudres de plus faible température de calcination donc de surface spécifique plus élevée conduisent à des encres plus visqueuses. Ceci est vraisemblablement lié à la difficulté d'imprégnation de ces poudres par le solvant organique. Un traitement thermique sous air a été réalisé afin d'assurer une bonne cohésion des grains et une bonne adhérence de la couche d'anode sur l'électrolyte support. L'objectif ici est d'obtenir un accrochage satisfaisant entre les deux matériaux tout en conservant une microstructure poreuse de l'anode. Pour ce faire, plusieurs températures allant de 800°C à 1100°C ont été testées. Le cycle du traitement thermique du dépôt est effectué selon le protocole décrit dans le chapitre 2 (figure 18). Dans le cas des dépôts contenant un porogène un palier de 4h est réalisé à une température légèrement supérieure à la température de dégradation du porogène afin de s'assurer de son élimination.

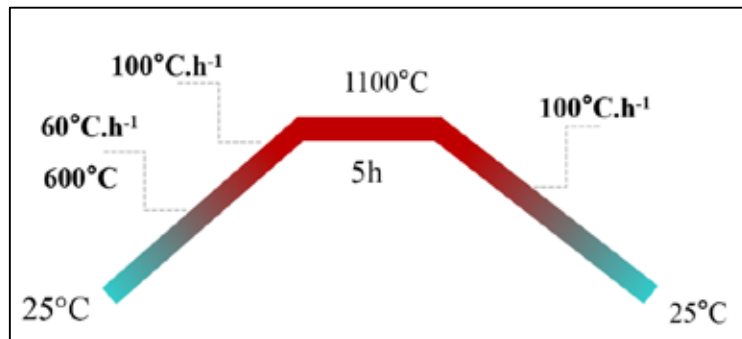


Figure 18 : Cycle thermique d'accrochage.

La détermination de la température d'accrochage optimale est réalisée par un scratch test simple décrit dans le paragraphe suivant.

IV.3 Test d'accrochage

A l'issue du traitement thermique des tests d'accrochage ont été réalisés pour vérifier la bonne adhésion des dépôts après un traitement thermique à différentes températures allant de 900°C à 1100°C. Pour ce faire, un ruban adhésif est déposé à la surface des dépôts puis retiré. Si aucun décollement de dépôt n'est observé, l'accrochage peut être considéré de bonne qualité. Dans le cas contraire la rupture peut être soit adhésive (le décollement se fait au niveau de l'interface

électrolyte/électrode) soit cohésive (le décollement se fait au sein du dépôt). Le tableau 8 résume les résultats des tests d'adhésion. A l'issue du test d'accrochage, une mauvaise cohésion a été observée après traitement thermique pendant 5 heures à 900°C, 1000°C et 1100°C pour tous les dépôts d'anode. Seules les dépôts traités à 1100°C ne présentent aucune rupture.

Tableau 8 : Résumé du test d'accrochage du matériau d'anode sur l'électrolyte.

	900°C	1000°C	1100°C
Sans porogène	Rupture cohésive	Rupture cohésive	Aucune rupture
Pregel d'amidon	Rupture cohésive	Rupture cohésive	Aucune rupture

Un deuxième test d'accrochage a été mené après l'étape de réduction et seulement sur les dépôts traités à 1100°C pendant 5 heures afin de s'assurer que l'adhésion a bien été conservée. La réduction est effectuée à 700°C pendant 24 heures sous 5% H₂ / 95% N₂ avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. La réduction de NiO en Ni n'a entraîné aucune décohésion de la couche d'anode pour tous les échantillons.

V Conclusion sur l'élaboration du matériau d'anode

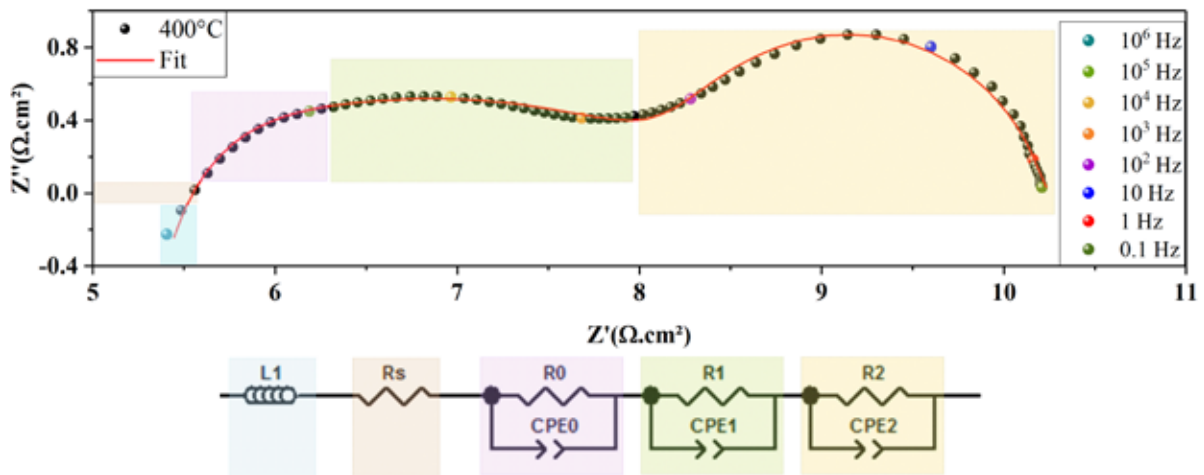
Le composite anodique BCZY-NiO a été synthétisé avec succès en une seule étape selon la méthode glycine-nitrate puis calciné à différentes températures (900°C, 1000°C et 1100°C). Le cermet BCZY-Ni est obtenu ensuite par un traitement thermique réducteur à 700°C. Des cellules symétriques ont été réalisées selon deux méthodes : (i) co-pressage et cofrittage du matériau d'anode et d'électrolyte en une seule étape. Les résultats ont montré qu'il n'était possible d'obtenir de manière reproductible des cermets présentant une tenue mécanique suffisante pour leur manipulation qu'avec la poudre d'anode calcinée à 1100°C. L'incorporation d'agents porogène a été testée. Le noir de carbone entraînant une fragilisation du cermet, il a été abandonné. L'amidon à 5% en masse conduit à un matériau présentant une bonne tenue mécanique mais caractérisé par une porosité inhomogène. L'utilisation de 5% en masse de pregel a permis d'avoir une porosité plus fine et mieux contrôlée. Néanmoins, pour une température de calcination égale à 1100°C, les cellules symétriques présentent des fissures au niveau de l'électrolyte quel que soit le type de porogène. (ii) la sérigraphie de la couche d'anode sur un électrolyte support. En utilisant cette méthode, et en introduisant 5% en masse de porogène (pregel d'amidon), nous avons pu finalement réaliser des assemblages

anode/électrolyte, qui après accrochage à 1100°C pendant 5h, résistent parfaitement aux tests d'adhésion.

VI Analyse électrochimique par spectroscopie d'impédance

Les cellules symétriques BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni présentées précédemment ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance. Les mesures ont été effectuées tous les 50°C pour des températures comprises entre 400°C et 750°C, dans une gamme de fréquence allant de 1MHz à 0.01Hz avec une amplitude de 50 mV. La modélisation des diagrammes de Nyquist obtenus est réalisée grâce au logiciel Zview qui permet de séparer la contributions des différents éléments de la cellule.

La figure 19 illustre l'allure générale des spectres d'impédance obtenus à différentes températures de mesure, sous 5% H₂/ 95% N₂ sec, pour une cellule symétrique constituée de deux électrodes BCZY-Ni, dont la poudre de départ est calcinée à 900°C pendant 10h, de surface 0,196 cm² et d'épaisseur de 18 µm, déposées par sérigraphie sur une pastille dense d'électrolyte BCZY d'épaisseur ≈ 0,95 mm. Les valeurs de résistance présentées dans ce chapitre sont normalisées et seront exprimées en Ω.cm². Par ailleurs, étant donné que les mesures sont réalisées sur des cellules symétriques, nous introduirons, pour les grandeurs d'anode R₁, R₂ et R₃, la notion d'ASR, déduite des valeurs de résistance par division par un facteur 2 : ASR = R/2.



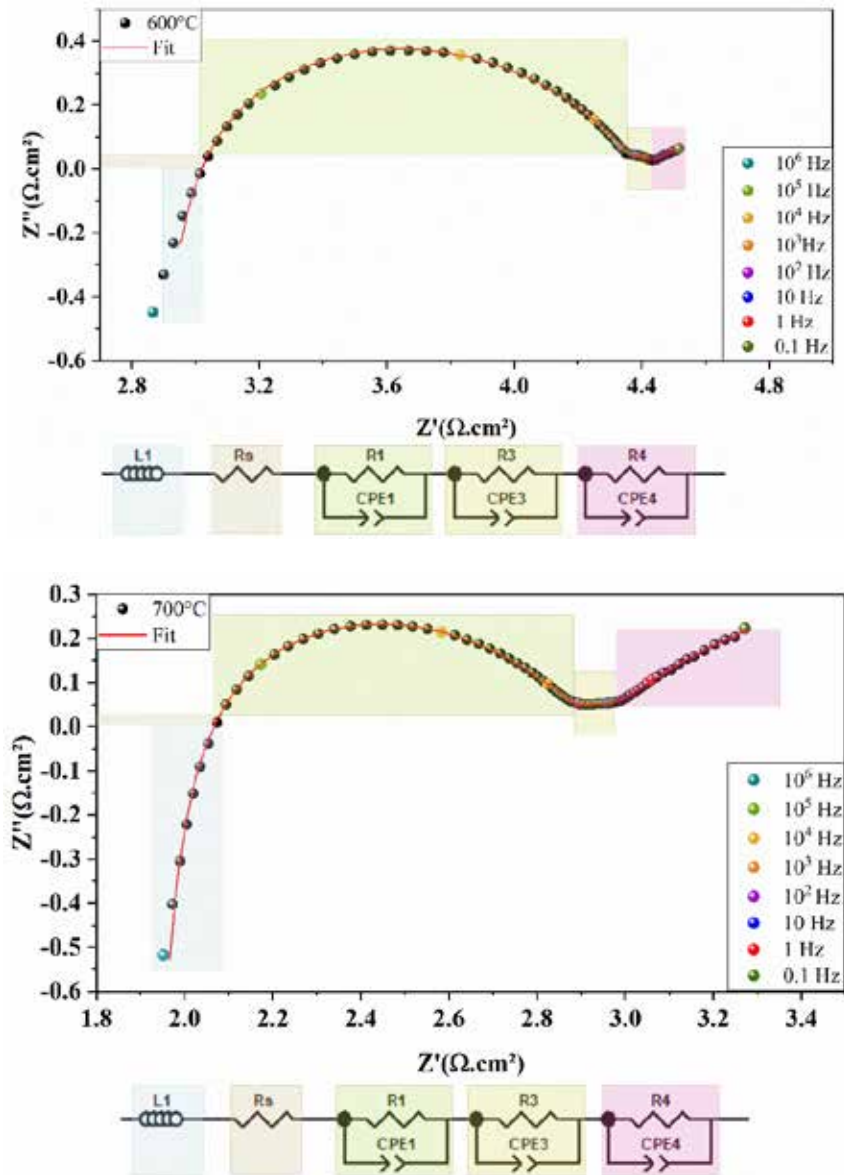


Figure 19 : Diagrammes de Nyquist d'une cellule symétrique BCZY-Ni obtenue à différentes températures.

Pour des températures $\leq 550^{\circ}\text{C}$, le diagramme de Nyquist est constitué de trois demi-cercles, dont le premier est visible à hautes fréquences (entre $10^6 - 10^5$ Hz) et disparaît progressivement avec l'augmentation de la température de mesure.

L'intersection du diagramme avec l'axe des réel est théoriquement attribuée à la résistance ohmique de la cellule qui correspond idéalement à la résistance de l'électrolyte, étant donné que la résistance électronique des électrodes et la résistance au interfaces sont considérées comme négligeables.

Les deux autres contributions sont observées à moyennes (autour de 10^4 Hz) et basses fréquences (50-10 Hz).

Chapitre 4 : Elaboration et caractérisation du matériau d'anode

Ces diagrammes peuvent être modélisés par un circuit équivalent composé par la mise en série d'une inductance L_0 associée à l'impédance des fils de mesure, d'une résistance en série R_s et de trois circuits $R//CPE$ en série : $R_0//CPE_0$, (hautes fréquences), $R_1//CPE_1$, (moyennes fréquences) et $R_2//CPE_2$, (basses fréquences).

Pour les températures $> 550^\circ\text{C}$, le diagramme de Nyquist est constitué d'une partie inductive suivie de deux demi-cercles à moyennes (autour de 10^4 Hz) et basses fréquences (50-10 Hz) suivis d'un segment de droite de début de demi-cercle à très basses fréquences. Ces diagrammes sont modélisés par la mise en série de l'induction L_0 associée à l'impédance des fils de mesure, une résistance R_s et trois circuits $R_1//CPE_1$, (moyennes fréquences) et $R_3//CPE_3$, (basses fréquences) et $R_4//CPE_4$ (très basses fréquences). Le tableau 9 regroupe les valeurs de capacités obtenues pour les circuits $R//CPE$ ainsi que les fréquences de relaxation correspondantes mesurées à trois températures différentes.

Tableau 9 : Valeurs de fréquences et capacités propres à chaque contribution en fonction de la température pour l'anode BCZY-Ni.

Température de mesure	C_0 (HF) (F.cm ²)	F0 (Hz)	C_1 (MF) (F.cm ²)	F1 (Hz)	C_2 (MF) (F.cm ²)	F2 (Hz)	C_3 (MF) (F.cm ²)	F3 (Hz)	C_4 (F.cm ²)	F4 (Hz)
400°C	10^{-7}	4.10^5	9.10^{-6}	10^4	$2,3.10^{-2}$	29			-	-
600°C	-	-	8.10^{-6}	2.10^4	-	-	8.10^{-1}	10	20	1.13
700°C	-	-	10^{-5}	3.10^4	-	-	3.10^{-1}	29	18	0.01

Au vu des résultats présentés dans le tableau 9 on peut noter que :

- La contribution hautes fréquences, observée seulement pour les températures \leq à 550°C , présente une capacité C_0 de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-8} F.cm² caractéristique de la contribution des joints de grains de l'électrolyte.
- La deuxième contribution apparait à moyennes fréquences avec une capacité C_1 comprise entre 10^{-6} - 10^{-5} F.cm² assignée aux phénomènes de transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte.
- A plus basses fréquences, les capacités enregistrées sont comprises entre 10^{-4} – 10^{-2} F.cm² pour les températures $< 500^\circ\text{C}$ et 10^{-1} - 1 F.cm² pour les températures $> 500^\circ\text{C}$. Cette contribution correspond globalement aux phénomènes diffusionnels qui peuvent être décomposés en deux étapes : l'étape de la diffusion d'ion au sein de l'électrode (C_2

= 10^{-4} - 10^{-2} F.cm²) et l'étape d'adsorption, dissociation et diffusion de l'hydrogène dans la phase gaz à la surface de l'électrode ($C_3 = 10^{-2}$ - 1 F.cm²).

- Enfin, à très basses fréquences et à partir de 600°C, on note l'apparition d'un phénomène caractérisé par des valeurs de capacité élevées de l'ordre d'une dizaine de F.cm², dont l'importance augmente significativement avec la température de mesure. Ces capacités élevées suggèrent qu'il ne s'agit pas d'un phénomène lié à la contribution de l'électrode mais plutôt à un phénomène parasite au niveau du collecteur d'or. Cette contribution n'a pas été prise en compte dans le calcul des résistances de polarisation de l'électrode.

Ces observations sont similaires pour toutes les cellules étudiées dans cette partie et les valeurs de la capacité caractéristique de chaque contribution sont comparables à celles rapportées dans la littérature [20].

L'évolution des fréquences de relaxation pour les différentes contributions en fonction de la température sont représentées à la figure 20. Ce paramètre, indépendant des caractéristiques géométriques de l'échantillon, peut présenter une signature d'identification. Les fréquences caractéristiques des contributions basses et moyennes fréquences sont thermiquement activées, de manière quasi exponentielle pour les phénomènes basses fréquences (2 et 3). En revanche, l'évolution de la capacité présentée sur la figure 21 est quasi constante en fonction de la température.

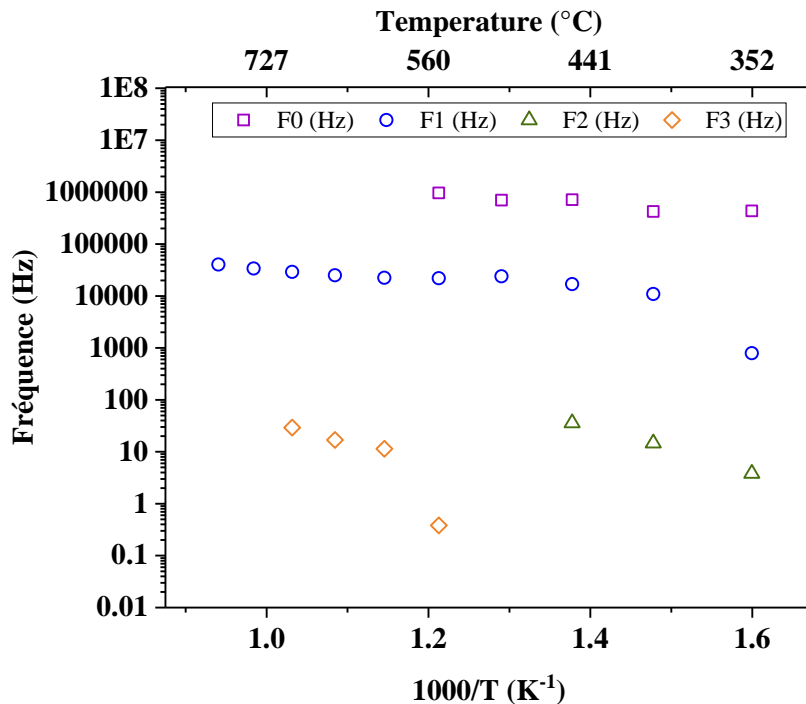


Figure 20 : Evolution thermique de la fréquence de relaxation de l'anode BCZY-Ni.

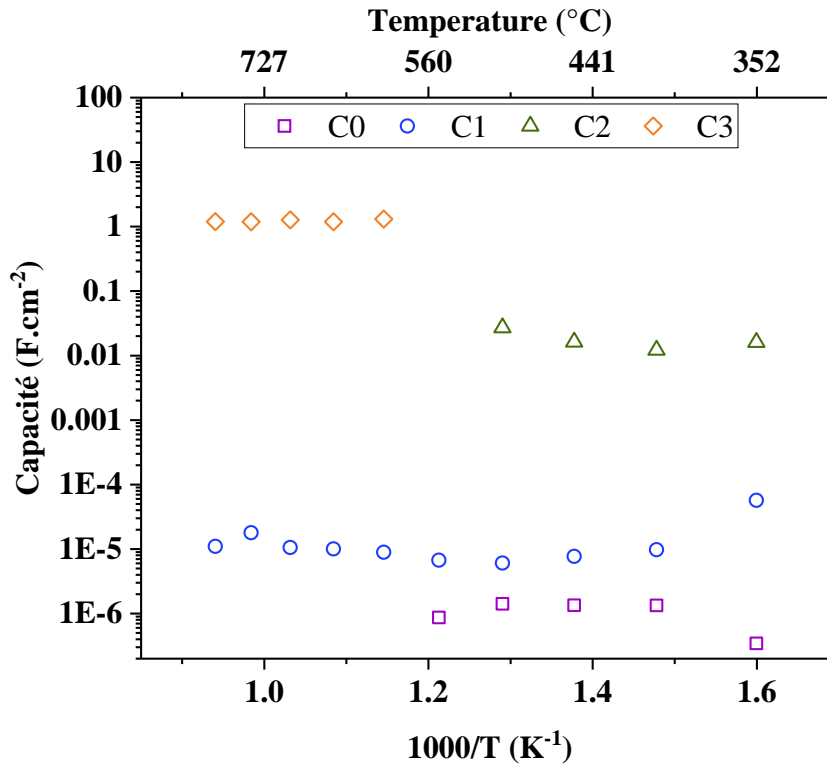


Figure 21 : Evolution thermique de la capacité de l'anode BCZY-Ni.

La figure 22 illustre l'évolution de la conductivité obtenue à partir des mesures de la résistance hautes fréquences (notée par la suite R_{HF}) sous 5% H_2 / 95% N_2 , pour les différentes cellules symétriques, comparée à celle de BCZY obtenue sous air humide avec des électrodes en or. Cette dernière, déjà caractérisée dans le chapitre précédent sera notre référence (notée BCZY-or). Pour des températures inférieures à 500°C, la valeur de la résistance R_{HF} correspond à la somme de la résistance en série R_s et la résistance R_0 associée à la contribution R_0/CPE_0 présentant une capacité de l'ordre de 10^{-8} F. Tandis qu'à plus hautes température la résistance R_{HF} correspond seulement à la résistance en série R_s . La conductivité associée peut être calculée à partir de la formule ci-dessous :

$$\sigma_{\text{Electrolyte}} = e / (R_{HF} \cdot S)$$

Où e est l'épaisseur de l'électrolyte et S la surface d'électrode.

L'évolution de la conductivité de l'électrolyte de la cellule symétrique présente deux comportements différents selon la plage de température étudiée. A basses températures (<600°C), la conductivité de l'électrolyte pour les différentes cellules symétriques est supérieure à celle de la référence BCZY vraisemblablement lié à une concentration en hydrogène plus importante suite à l'injection de H_2 . Ceci met en évidence la conductivité protonique du matériau d'électrolyte. En augmentant la température au-dessus de 560°C, les

courbes d'Arrhenius sont superposables suggérant la présence d'une conduction principalement anionique.

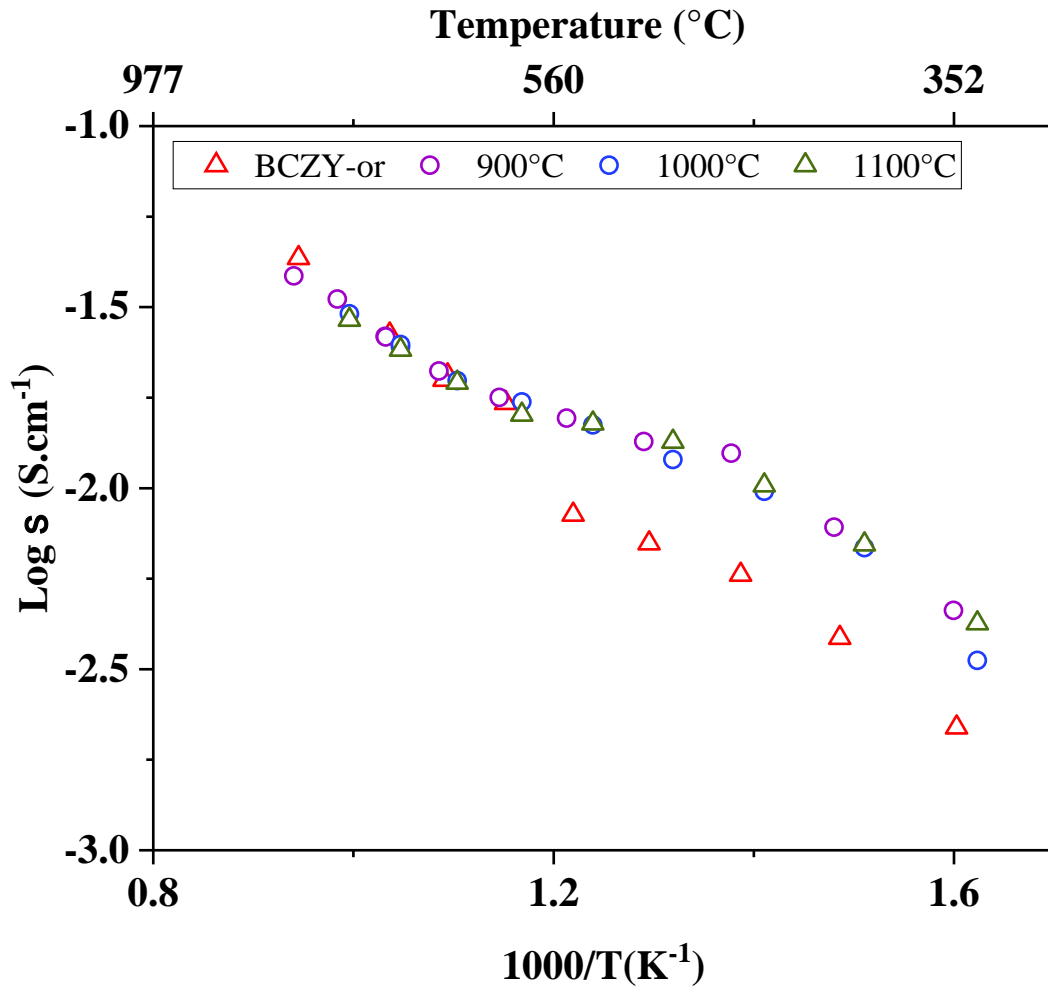


Figure 22 : Variation de la conductivité calculée à partir de R_{HF} des cellules symétriques BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni comparée à celle de référence : BCZY avec des électrodes en or. L'évolution de la résistance de polarisation des différentes contributions aux moyennes et basses fréquences en fonction de la température de mesure est représentée à la figure 23. La résistance (ASR1) liée à la contribution moyennes fréquences prédomine par rapport aux valeurs ASR2 et ASR3 sur toute la gamme de température de mesure. Ceci suggère que l'étape limitante correspond au transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode. De plus, alors qu'ASR2 dépend fortement de la température, il n'en n'est pas de même pour ASR3, confirmant qu'il s'agit bien de phénomènes de transfert de masse d'origine physique différente, la valeur d'ASR3 étant vraisemblablement plus liée à un phénomène d'adsorption plutôt que de diffusion [21].

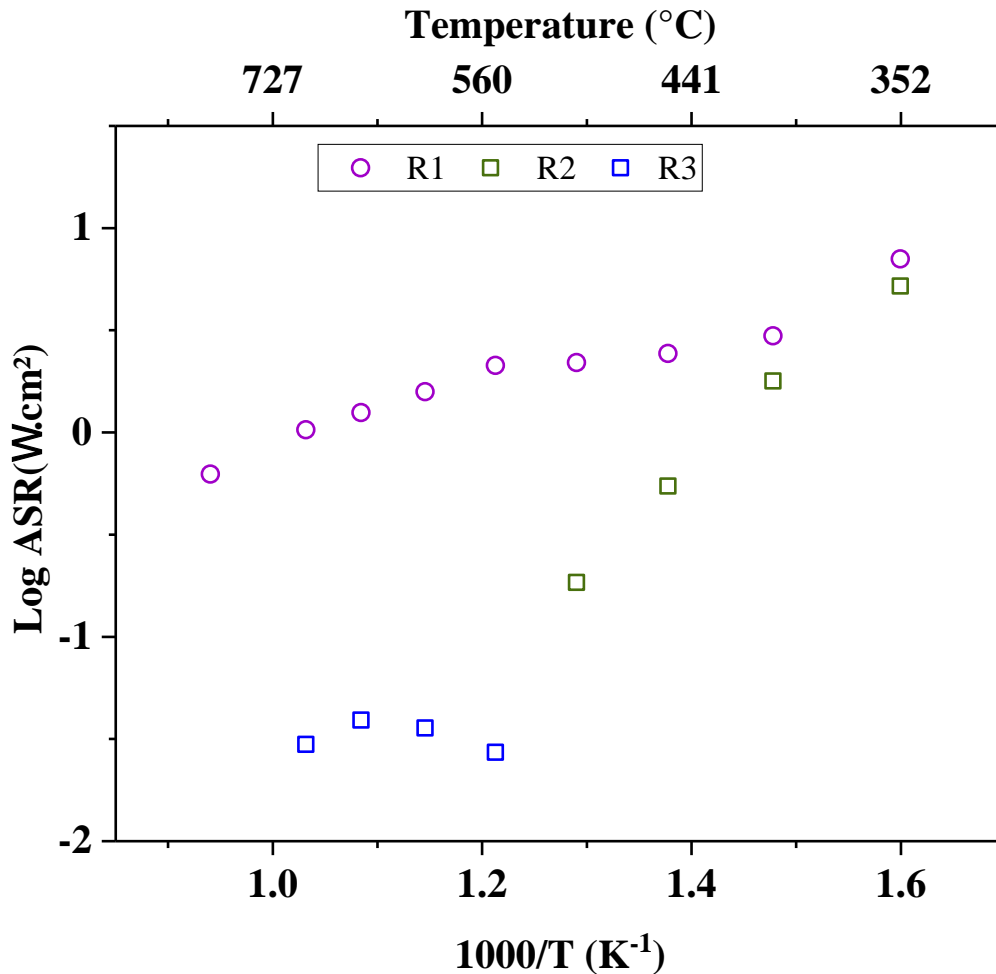


Figure 23 : Evolution thermique des différentes contributions de la cellule symétrique BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni.

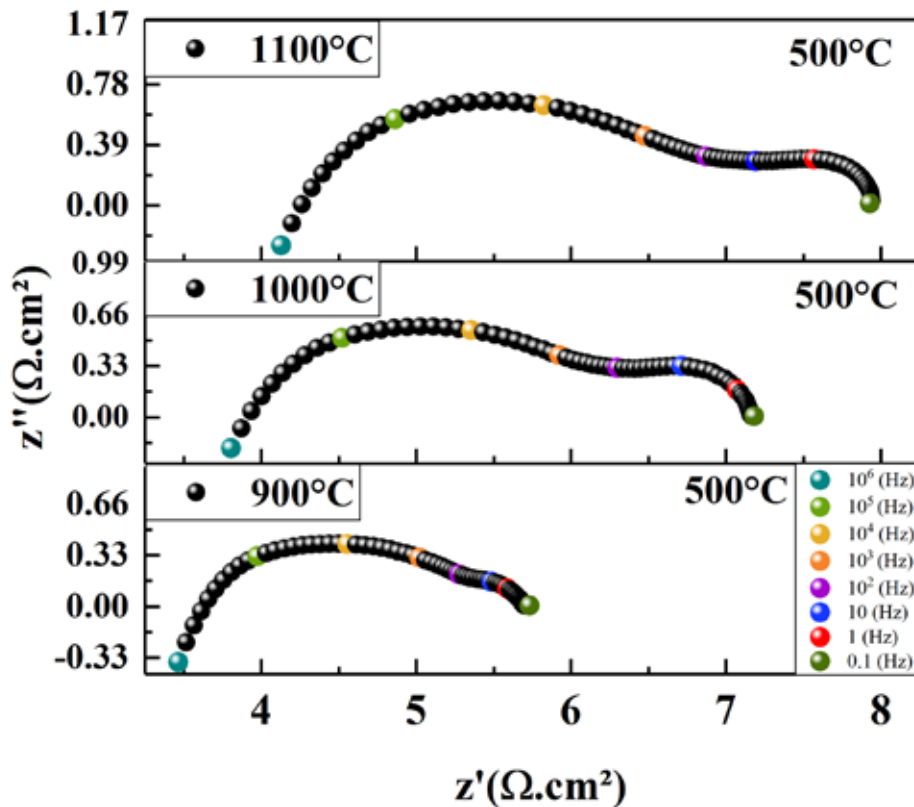
VI.1 Etude de l'influence de la température de calcination

La microstructure de l'anode est un point clé pour l'optimisation des performances électrochimique de la cellule. Le matériau d'anode de notre étude est un composite métal/céramique, dans lequel l'oxydation de l'hydrogène se fait au niveau de la zone de contact entre le gaz, la céramique et le métal (zone de points triples TPB). Une microstructure poreuse et une surface spécifique importante sont donc indispensables pour assurer la diffusion du gaz dans le matériau anodique et la réaction d'électrode au niveau des points triples. Ces paramètres dépendent fortement de la microstructure de la poudre de départ et par conséquent du traitement thermique que subit le matériau d'anode. Dans cette étude, nous avons cherché à déterminer la température optimale de calcination du matériau d'anode qui nous permet d'obtenir une microstructure adaptée à des performances électrochimiques de la cellule correcte.

La figure 24 présente les diagrammes de Nyquist enregistrés à 500°C, et 750°C sous 5% H₂/95%N₂, pour les cellules symétriques BCZY-Ni/ BCZY/ BCZY-Ni dont la poudre de départ est calcinée à différentes températures : 900°C, 1000°C et 1100°C.

Au vu des diagrammes de Nyquist obtenus, différentes constatations peuvent être faites :

- Pour la température de mesure (500°C), on remarque que la température de calcination du matériau d'anode a une légère incidence sur la résistance Rs, qui diminue légèrement avec la température de calcination. De la même façon la résistance de polarisation a tendance à baisser significativement pour les plus faibles températures de calcination. D'après les diagrammes de Nyquist, la contribution basses fréquences suit la même tendance et semble être significativement influencée par la température de calcination. Ainsi les meilleures performances électrochimiques sont enregistrées pour l'anode calcinée à 900°C.
- En augmentant la température de mesure à 750°C par exemple, l'évolution de la résistance Rs garde la même tendance que celle observée précédemment, néanmoins cette fois la résistance de polarisation varie dans le sens inverse, et la résistance totale de la cellule la plus faible est enregistrée pour le matériau d'anode calciné à plus haute température (1100°C). L'origine de cette évolution de la résistance de polarisation est étudiée plus en détail dans ce qui suit.



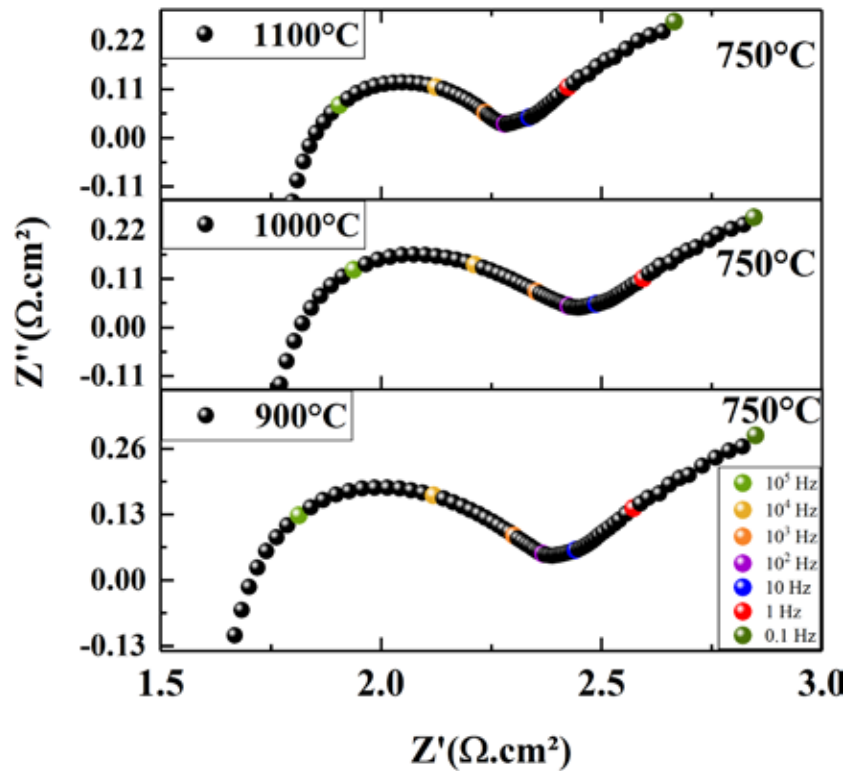


Figure 24 : Diagramme de Nyquist enregistrée à 500°C et 750°C des cellules symétriques BCZY- Ni/BCY/BCZY-Ni dont l'anode est calcinée à différentes températures (indiquées dans le cadre en haut à gauche).

VI.1.1 Résistance de polarisation

L'évolution thermique de l'ASR pour les différentes cellules symétriques est reportée sur la figure 25. Rappelons que celles-ci ont été calculées à partir de la résistance de polarisation R_p (en $\Omega.cm^2$) associée aux contributions moyennes et basses fréquences, selon la formule :

$$ASR = R_p * S / 2$$

Où S est la surface du dépôt d'anode.

La résistance de polarisation sera calculée comme ceci :

$$R_p = R_1 + R_2 \text{ pour les températures } < 550^\circ\text{C} \text{ et}$$

$$R_p = R_1 + R_3 \text{ pour les températures } > 550^\circ\text{C}.$$

Le tableau 10 regroupe les différents résultats des résistances moyenne et basse fréquences obtenues à 500°C et 700°C.

Tableau 10 : Résistance MF et BF pour les cellules symétriques en fonction de la température de calcination du matériau BCZY-Ni à différentes températures de mesure (500°C et 700°C).

	Température de mesure			
	500°C		700°C	
	R ₁ (Ω.cm ²)	R ₂ (Ω.cm ²)	R ₁ (Ω.cm ²)	R ₃ (Ω.cm ²)
BCZY-Ni- calciné à 900°C	2.19	0.18	1.017	0.055
BCZY-Ni- calciné à 1100°C	2.95	0.33	0.734	0.032

Les résultats obtenus confirment les constatations établies précédemment et montrent que les plus faibles valeurs d'ASR dans la gamme de température de mesure inférieure à 550°C sont enregistrées pour le matériau calciné à 900°C. Les résistances relatives aux moyennes et basses fréquences obtenues à 500°C pour ce matériau sont respectivement égales à 2.19 et 0,18 Ω.cm² contre 2,95 et 0,33 Ω.cm² pour le matériau calciné à 1100°C. Ceci suggère que la diminution de la température de calcination permet de favoriser les phénomènes de charge mais aussi de transfert de masse qui sont également responsables de la réduction de la résistance de polarisation. Ces phénomènes associés à l'adsorption et dissociation de l'hydrogène à la surface de l'électrode, sont fortement liés à la microstructure de la phase métallique. Cette dernière est caractérisée par une taille de grains de nickel plus faible dans le cas du matériau calciné à 900°C et donc par une surface spécifique plus importante. La diminution de la température de calcination de la poudre de départ conduit à l'amélioration de l'activité catalytique du matériau notamment grâce à l'augmentation de la surface spécifique. L'estimation de ce paramètre n'a pas été étudié lors de ce travail. En revanche il est connu dans la littérature que la diminution de la taille des grains de la poudre de départ permet d'obtenir une plus grande surface spécifique du matériau d'électrode conduisant à une résistance de polarisation plus faible. Ainsi, il est cohérent que cette contribution soit inférieure pour le matériau calciné à plus basse température. Au-delà de 550°C les meilleures performances sont enregistrées pour le matériau calciné à 1100°C. Ceci est liée principalement à la diminution de la contribution moyennes fréquences estimée à 1.017 Ω.cm² et 0,734 Ω.cm² à 700°C pour les températures de calcination 900°C et 1100°C respectivement. Cette contribution est fortement dépendante de la microstructure de l'anode et régie par la conductivité protonique de la phase céramique. Il est ainsi logique que cette contribution soit inférieure dans le cas du matériau calciné à plus haute température. D'un point de vue général, on peut conclure que selon la température de fonctionnement de la cellule il est possible d'améliorer les performances électrochimiques et de favoriser un transfert de charge ou de masse en contrôlant les conditions de synthèse du matériau de départ.

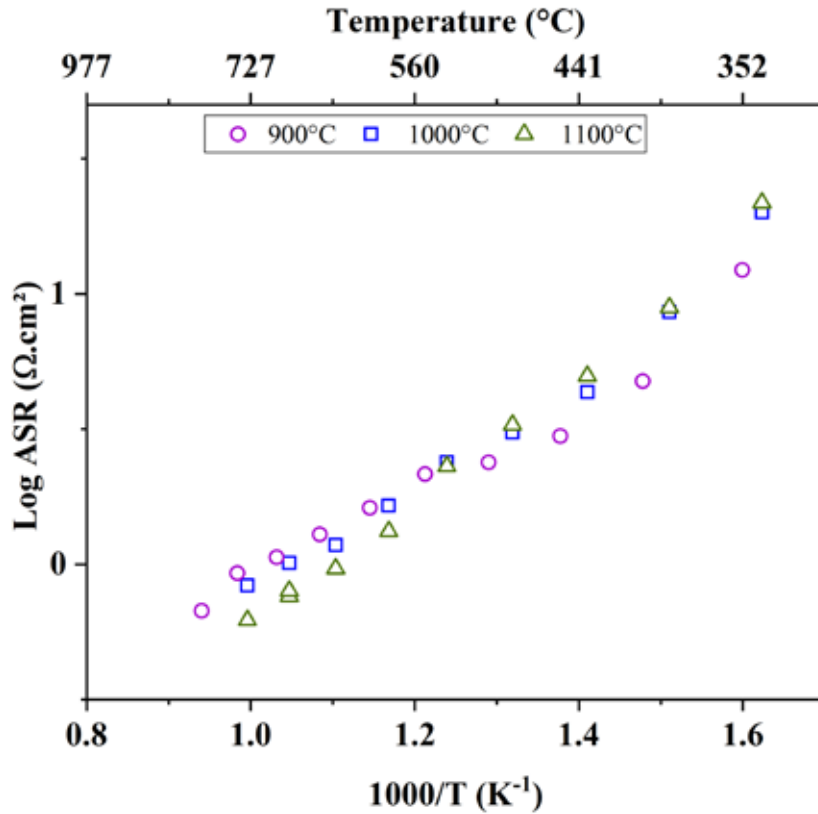


Figure 25 : Variation thermique des ASR des cellules symétriques BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni en fonction de la température de calcination du matériau d'anode BCZY-Ni.

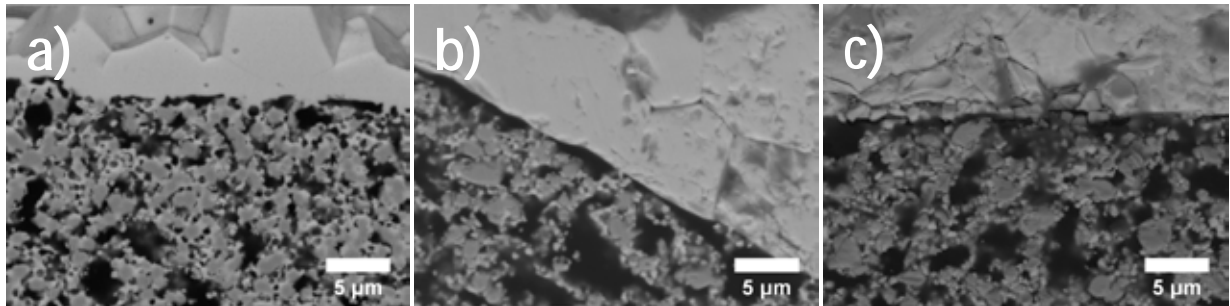


Figure 26 : Micrographie de l'interface Ni-BCZY/BCZY en fonction de la température de calcination de l'anode (a):900°C-10h, (b): 1000°C-10h, (c) : 1100°C-10h.

Des observations par MEB (Figure 26) ont été réalisées sur les sections polies des surfaces fracturées de différentes cellules symétriques, après mesures d'impédance. Le matériau d'électrolyte semble être bien dense et donc imperméable au gaz provenant des compartiments anodiques. L'anode présente une microstructure poreuse avec une variation notable selon la poudre utilisée : celle calcinée à 900°C, plus fine, fritte plus facilement, s'accroche bien à la

surface de l'électrolyte mais forme de gros agglomérats. A l'opposée, celle calcinée à 1100°C, plus grosse en taille, fritte moins bien et donc laisse de plus grosses porosités. L'accrochage du dépôt est correct avec de nombreux points de contact entre l'électrolyte et l'anode favorisant la cinétique de transfert des ions entre les deux matériaux, mais perfectible. Quelques zones de décollement entre la couche d'anode et de l'électrolyte sont en effet observées. Ce phénomène, observé dans la plupart des échantillons, est dû aux contraintes mécaniques lors de la préparation des sections polies pour les observations MEB. En effet la fracture de la pastille et les étapes de séchage de la résine et de polissage peuvent entraîner une dégradation de la quantité de l'interface électrolyte/électrode.

VI.2 Etude de l'influence de la porosité induite par introduction du porogène

La porosité de l'anode est un paramètre essentiel à optimiser pour assurer un bon fonctionnement de la pile à combustible. En effet une microstructure suffisamment poreuse est indispensable pour assurer la diffusion du gaz au sein de l'électrode et favoriser ainsi la cinétique de la réaction. Afin d'étudier l'influence de la porosité sur les performances électrochimiques de l'électrode, différentes cellules symétriques ont été élaborées par sérigraphie en introduisant des quantités variées de pregel en tant que porogène dans le matériau d'anode : 0%, 5% et 10% en masse (voir le paragraphe). Les micrographies MEB de la surface fracturée de ces électrodes, présentées figure 27, montrent une répartition homogène de la porosité dans le matériau d'anode. L'estimation du taux de porosité a été effectuée par analyse d'image en utilisant le logiciel image J. Les résultats sont regroupés dans le tableau 11. Comme attendu, la porosité croît avec l'augmentation de la quantité de l'agent porogène de 23%, à 33% puis à 38% pour les quantités de porogène de 0%, 5% et 10% en masse respectivement. En parallèle, l'interface électrolyte-anode est nettement meilleure pour la cellule sans porogène, caractérisée par de nombreux points de contact entre les 2 matériaux.

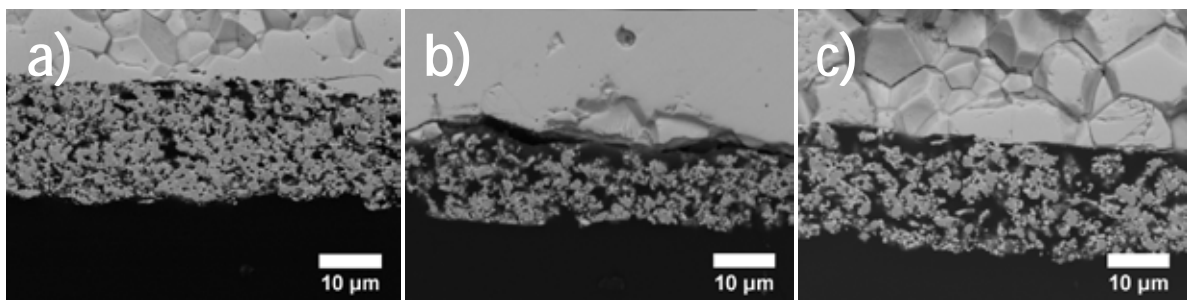


Figure 27 : Micrographie de la surface fracturée des cellules symétriques BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni en fonction de la quantité de pregel (a) 0% wt (b) 5% wt (c) 10% wt.

Tableau 11 : Porosité calculée à partir de l'analyse d'image, en fonction de la quantité de porogène.

Temperature (°C)	0%	5%	10%
Porosité (%)	23	33	38

La figure 28 regroupe les diagrammes de Nyquist des trois cellules symétriques enregistrés à 750°C sous 5% H₂/ 95% N₂. A cette température, comme précédemment, ces diagrammes présentent la succession de plusieurs phénomènes distincts dont 2 correspondants à l'électrode à moyenne et basse fréquence et 1 pour l'électrolyte à haute fréquence. Les spectres ont été modélisés par des circuits équivalents composés d'une résistance R_s et deux R//CPE. L'analyse de ces diagrammes montrent que, à 750°C, la résistance R_s augmente avec la quantité de porogène. Il en va de même pour la résistance de polarisation. Les valeurs de ces résistances sont regroupées dans tableau 12.

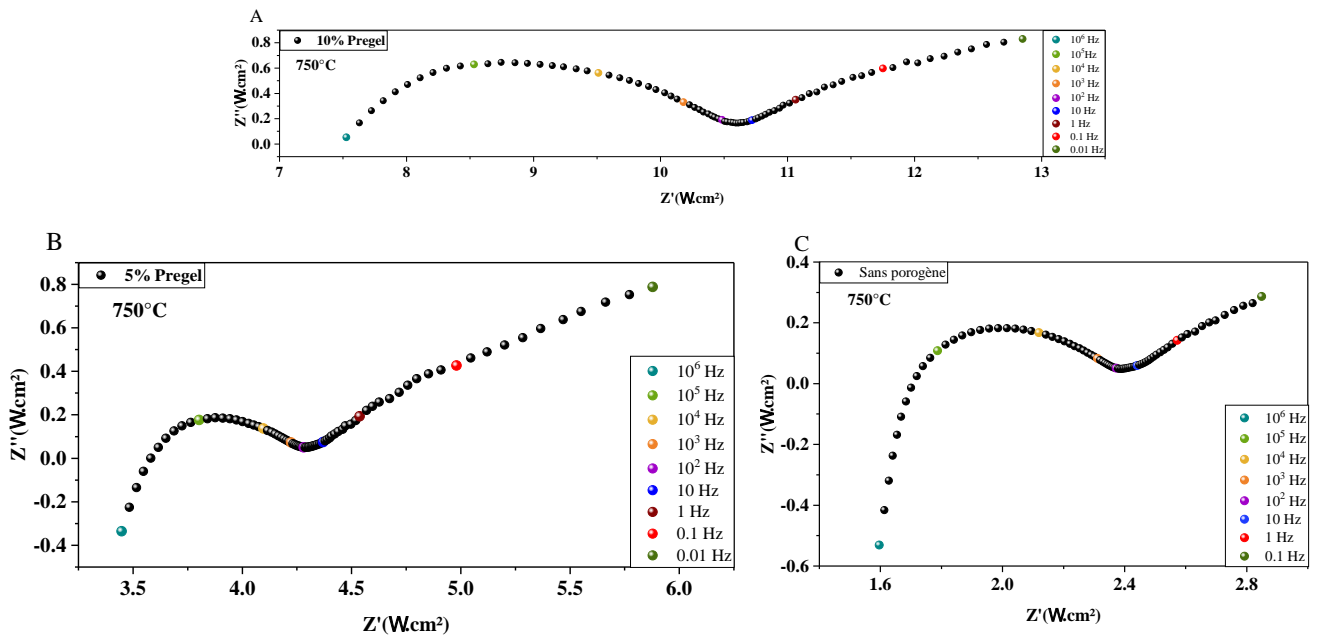


Figure 28 : Diagramme de Nyquist enregistré à 750°C des cellules symétriques BCZY- Ni/BCY/BCZY- Ni avec (A) 10% wt (B) 5%wt et (C) sans porogène.

Tableau 12 : Résistance R_s et R_p pour les cellules symétriques sans et avec ajout de 5 et 10% wt de pregel.

	R_s (Ω)	R_p (Ω)
0% wt pregel	2.8	29
5% wt pregel	32	60
10% wt pregel	67	62

La conductivité équivalente de l'électrolyte a été calculée à partir de la résistance haute fréquence R_s des cellules dont l'anode est obtenue sans et avec 5% wt de porogène (Figure 29). Comme précédemment (Figure 22) la conductivité de l'électrolyte dans le cas de la cellule obtenue sans ajout d'agent porogène est similaire à celles de BCZY-or (référence) pour les températures supérieures à 550°C et est supérieure en dessous de cette température, du fait de la présence d'une composante protonique dépendante de l'humidité de l'atmosphère utilisée. La cellule dont l'anode est plus poreuse (ajout de 5% wt de porogène) montre une diminution de cette conductivité sur toute la gamme de température.

Pour expliquer l'origine de la diminution de conduction ionique de l'électrolyte on peut invoquer une modification du matériau d'électrolyte, ou une réactivité chimique à l'interface électrolyte/électrode impliquant une couche barrière avec un niveau de conductivité ionique faible ou une mauvaise interface. Les diffractogrammes ne montrent aucun changement quant au matériau d'électrolyte. Les analyses quantitatives au MEB ne montrent pas de couche barrière. Les images MEB montrent par contre une diminution du nombre de site de contact entre l'électrode et l'électrolyte pour les cellules avec une anode fabriquée avec du porogène. Les cellules avec l'électrolyte de référence (BCZY-or) et celle avec l'anode sans porogène présentent une interface électrolyte/électrode continue et parfaitement définie. Ce n'est pas le cas des cellules avec une anode avec porogène. La diminution du nombre de contact entraîne une erreur sur la valeur de résistance surfacique du fait de la mauvaise évaluation de la surface de contact.

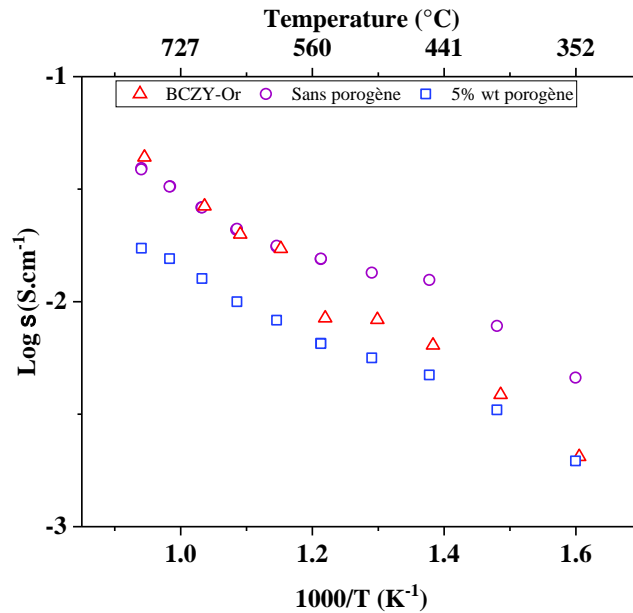


Figure 29 : Evolution thermique de la conductivité ionique de l'électrolyte des cellules symétriques BCZY-Ni /BCZY/BCZY-Ni obtenues sans et avec ajout de 5% wt de pregel. La conductivité de l'électrolyte de référence BCZY-or est présentée à titre de comparaison.

L'évolution thermique de la résistance de polarisation et celle des différentes contributions de l'électrode, en fonction de la quantité de porogène est présentée figure 30. Au vu de ces résultats on peut constater que la résistance R_1 assignée aux contributions moyennes fréquences, ainsi que la résistance liée à la contribution basses fréquences R_2 , augmentent avec la quantité de porogène introduite, la résistance de polarisation totale présentant une évolution très similaire à celle de R_1 . Les meilleurs résultats sont donc enregistrés pour le matériau d'anode préparé sans porogène. Ces résultats peuvent être expliqués par l'évolution de la microstructure du matériau, différente selon que la porosité est générée par la réduction du nickel ou par l'ajout d'un porogène. Dans le cas de l'ajout d'un porogène, la formation de pores de taille plus importante permet effectivement une diffusion plus facile du gaz à la surface de l'anode que dans les canaux plus étroits de l'anode sans porogène. Toutefois ces derniers, entourant les particules de nickel, présentant finalement des surfaces de contact Ni/hydrogène plus importantes favorisant les réactions anodiques et réduisant la résistance de polarisation de la cellule. De plus la surface de contact entre l'anode et l'électrolyte, qui assure le transfert d'ions, semble diminuer suite à la création d'une porosité plus importante par ajout de porogène et entraîne probablement une augmentation de la contribution moyennes fréquences. Une porosité importante facilite la réduction de l'oxyde de nickel mais elle peut dans certains cas entraîner une diminution de la surface spécifique et/ou une rupture du réseau de nickel conduisant à une

dégradation des performances de la cellule. Ainsi, on peut conclure que l'ajout de porogène n'a pas permis dans ce cas précis d'améliorer les performances électrochimiques de la cellule.

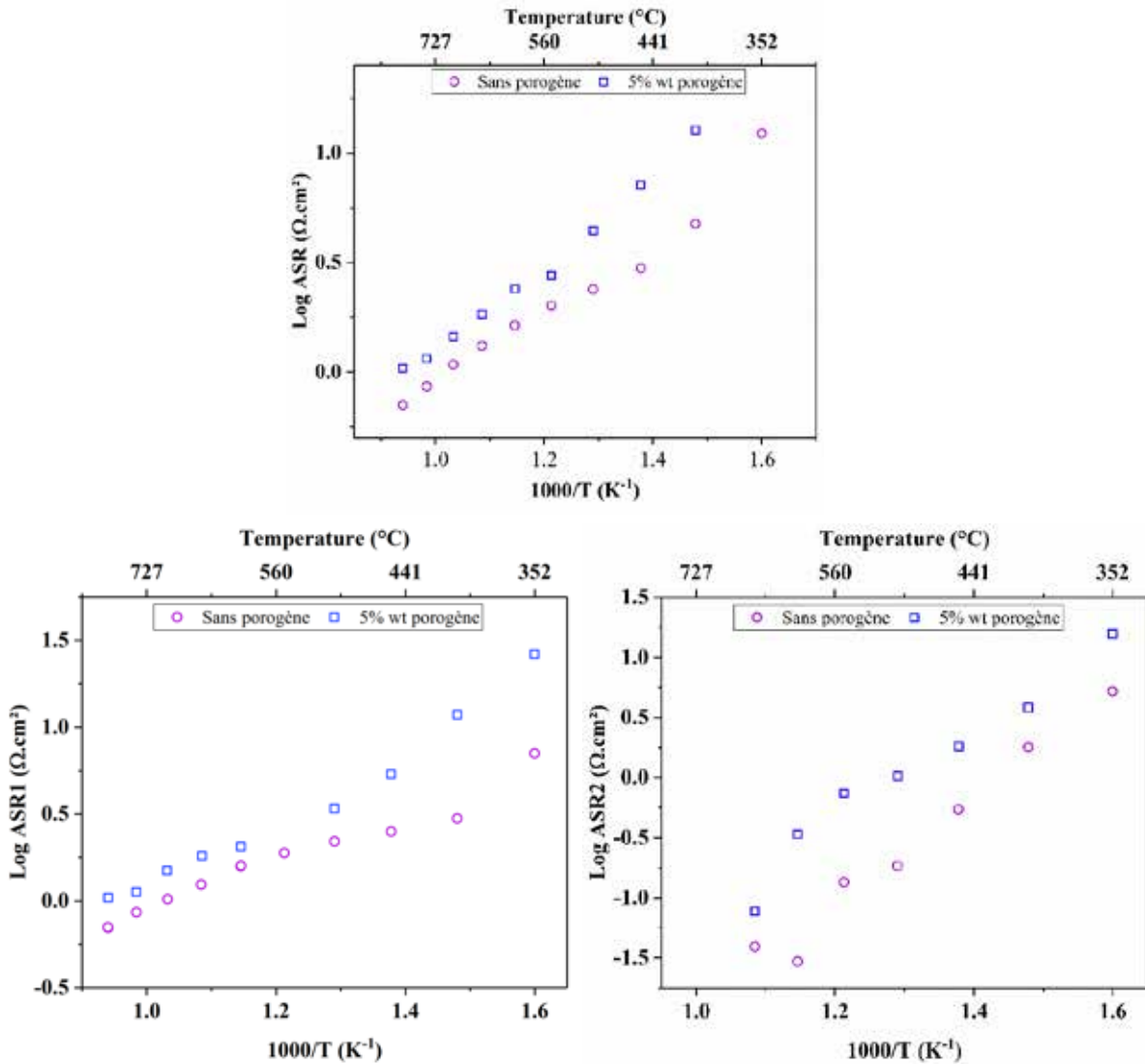


Figure 30 : Evolution thermique de la résistance R_p , R_{MF} (ASR1) et R_{BF} (ASR2) des cellules symétriques BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni obtenues sans et avec 5%wt de porogène.

Ces résultats sont cohérents avec ceux reportés dans la littérature, montrant que contrairement aux SOFCs où un taux de porosité de 40% est nécessaire pour l'obtention d'une bonne anode, la porosité du matériau anodique pour une application PCFC peut être plus limitée. Ainsi Coors et al. ont étudié un cermet à base de BCZY et ont montré qu'une porosité de 26% obtenue après réduction de NiO en Ni est suffisante pour un bon fonctionnement de la pile [7]. D'autres études ont également montré que l'augmentation de la porosité provoque une dégradation des performances électrochimiques de la cellule [8,9].

VI.3 Etude de l'influence de l'épaisseur de l'électrode

Afin de déterminer l'épaisseur optimale de la couche d'anode et étudier son influence sur les performances électrochimiques de la cellule, différents dépôts de BCZY-NiO ont été réalisés avec le matériau d'anode calciné à 900°C sans ajout de porogène. Le même traitement thermique décrit précédemment, de 1100°C pendant 5h, est effectué pour assurer l'accrochage de dépôt. Les micrographies de la surface fracturée des trois cellules après réduction de l'anode et mesure d'impédance, sont montrées sur la figure 31. Les images MEB permettent de mettre en évidence une bonne interface anode-électrolyte mais également entre les différents dépôts d'anode, quelle que soit l'épaisseur finale de celle-ci, qui est estimée à 12 μm , 18 μm et 22 μm .

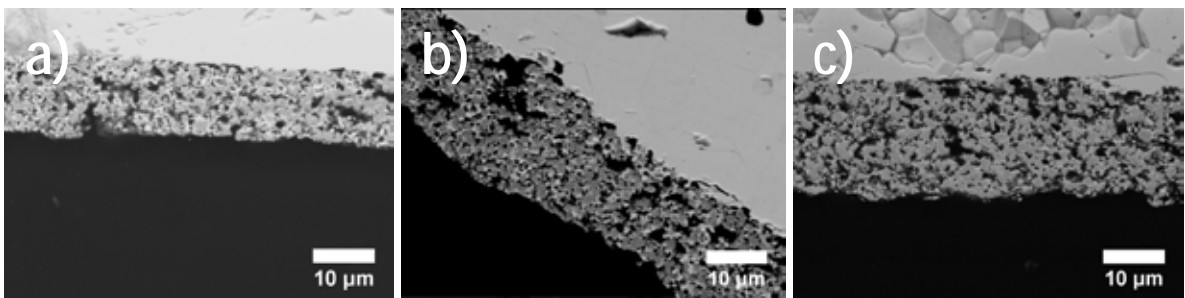


Figure 31 : Micrographie de la cellule BCZY-Ni/ BCZY / BCZY-Ni en fonction de l'épaisseur (a) 12 μm , (b) 18 μm , (c) 22 μm .

Les performances électrochimiques des trois cellules ont été évaluées par mesure d'impédance. La forme des diagrammes de Nyquist obtenus ne semble pas dépendre de l'épaisseur de l'électrode. Néanmoins, la résistance de polarisation de la cellule est fortement influencée par l'épaisseur de l'électrode.

La figure 32 illustre l'évolution thermique de l'ASR de polarisation des trois cellules symétriques. La cellule ayant l'électrode la plus fine présente les ASR de polarisation les plus élevées estimé à 1,39 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 700°C. Les performances électrochimiques optimales traduites par les ASR les plus faibles sont obtenus avec une épaisseur intermédiaire de 18 μm avec une valeur d'ASR de l'ordre de 0,67 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ contre 1,06 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 700°C pour l'électrode de 22 μm .

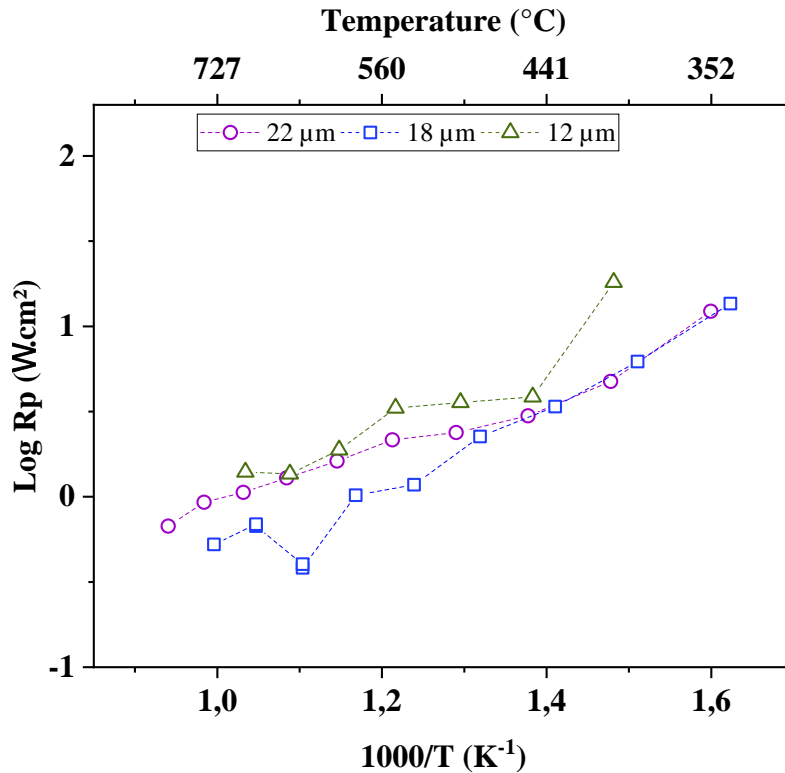


Figure 32 : Evolution thermique de l'ASR des cellules symétriques BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni en fonction de leurs épaisseurs.

VI.4 Etude de l'anode par co-pressage cofrittage

Le cermet Ni-BCZY a aussi été élaboré par co-pressage co-frittage. Les mesures d'impédance obtenues sur des cellules symétriques BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni sont présentées dans la suite de ce chapitre.

Nous avons vu précédemment (paragraphe III), que seul le matériau calciné à 1100°C peut être mis sous forme de pastilles mécaniquement stables dans les conditions de densification à basse température de l'électrolyte (180°C sous 375 MPa puis recuit à 1200°C pendant 12 heures). Pour des températures de calcination d'anode plus faibles les pastilles obtenues présentent une mauvaise tenue mécanique (fissures et délamination) ne permettant pas de faire des mesures électrochimiques.

Les diagrammes de Nyquist de la cellule préparée par co-pressage cofrittage ont été enregistrés sous une atmosphère réductrice 5% H₂ / 95% N₂. Compte tenu des très faibles valeurs de résistance mesurées, les diagrammes de Nyquist obtenus pour les températures de mesure supérieures à 550°C n'ont pas pu être exploités, et pour les autres températures, seule l'ASR de polarisation totale a pu être déterminée. La figure 33 montre les diagrammes obtenus.

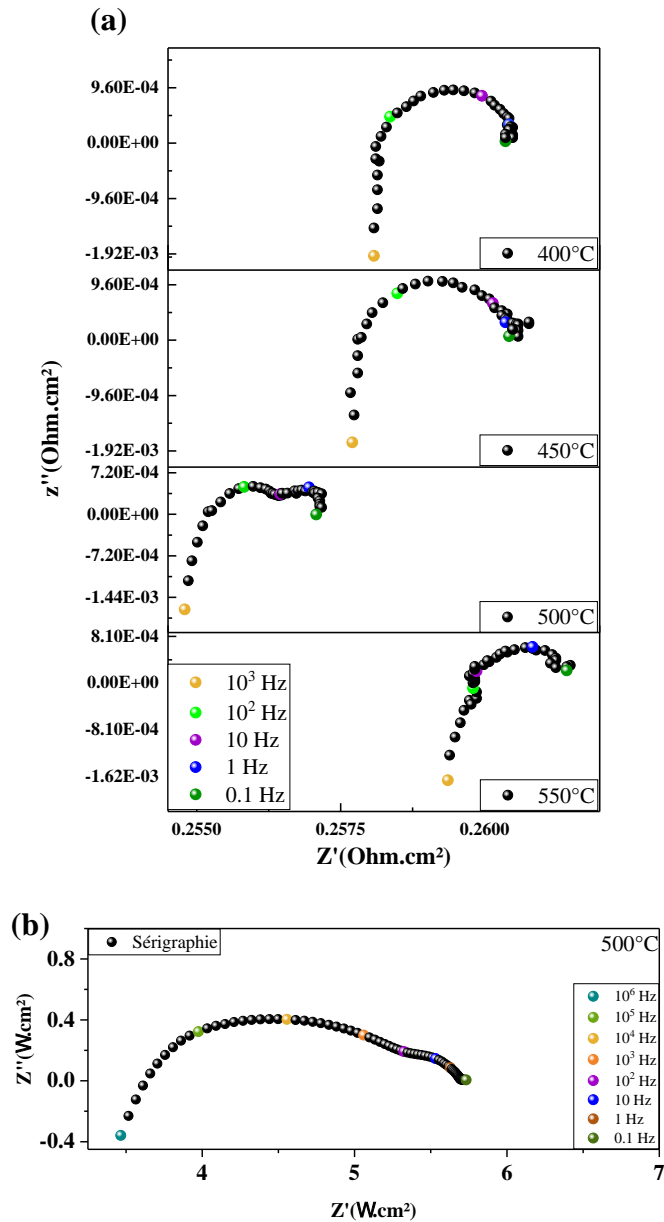


Figure 33 : Diagrammes de Nyquist d'une cellule symétrique BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni obtenues par (a) co-pressage cofrittage (b) sérigraphie.

Sur cette figure est également représenté le diagramme de Nyquist obtenu à 500°C pour la cellule symétrique préparée par sérigraphie. Le diagramme de l'électrode préparée par co-pressage cofrittage montre la présence d'un demi-cercle à basses fréquences avec une capacité de 0.3 F suivi d'un deuxième demi-cercle à très basses fréquence de capacité 26 F liée à la contribution de collecteur de courant. La résistance de polarisation, déterminée par simple lecture sur le diagramme est estimée à 0.003 $\Omega.cm^2$ contre 3.95 $\Omega.cm^2$ pour l'électrode sérigraphie. La conductivité de l'électrolyte, estimée à partir de la résistance R_s , qui correspond à l'intersection du diagramme avec l'axe des abscisses, est de l'ordre de $4.7 \cdot 10^{-2} S.cm^{-1}$ à 500°C. L'électrode préparée par co pressage cofrittage subit un traitement thermique plus prolongé et

à plus haute température (1200°C pendant 10 heures) par rapport à l'électrode sérigraphiée frittée à 1100°C pendant 5 heures. Malgré ce traitement thermique plus intense qui favorise le frittage du matériau d'anode et par conséquent diminue la surface spécifique conduisant normalement à des performances moins bonnes, les résistances de polarisation sont plus faibles. L'écart de performance observé, dû essentiellement à la disparition totale de la résistance mesurable aux moyennes fréquences, pourrait être dû à une interface électrolyte/anode extrêmement peu résistive dans le cas de la cellule co frittée.

Pour vérifier cette hypothèse, des observation MEB ont été réalisées sur la surface fracturée de la cellule "co-pressée-co-frittée" et comparées à celles de la cellule "sérigraphiée" (Figure 34). Les micrographies mettent en évidence une bonne interface électrode/électrolyte pour les deux échantillons. Aucune délamination ni fissure n'est observée. Ce qui diffère, c'est la taille des agglomérats de BCZY et la porosité. Les agglomérats semblent plus petits et leur répartition plus homogène. La porosité semble être suffisante pour permettre la diffusion de gaz au sein de l'électrode, mais elle semble néanmoins plus petite et mieux répartie, dans le cas de la cellule co-frittée, ce qui pourrait expliquer la diminution de résistance associée aux phénomènes basses fréquences. De plus dans le cas de la cellule obtenue par co-frittage, il semble y avoir un mélange plus intime entre anode et électrolyte, conduisant à une surface d'échange qui semble plus importante, ce qui pourrait expliquer la diminution drastique de résistance associée aux phénomènes moyennes fréquences, qui devient impossible à évaluer.

Les analyses MEB donnent des pistes quant à l'origine de l'écart des performances électrochimiques entre les deux cellules. Ces premiers résultats devront être complétés par une étude plus détaillée de la microstructure de l'électrode. Toutefois, les réponses électrochimiques enregistrées permettent d'envisager l'utilisation de matériau BCZY-Ni, obtenus par co pressage cofrittage dans les mêmes conditions que la densification à basse température, en tant qu'anode pour une application PCFC.

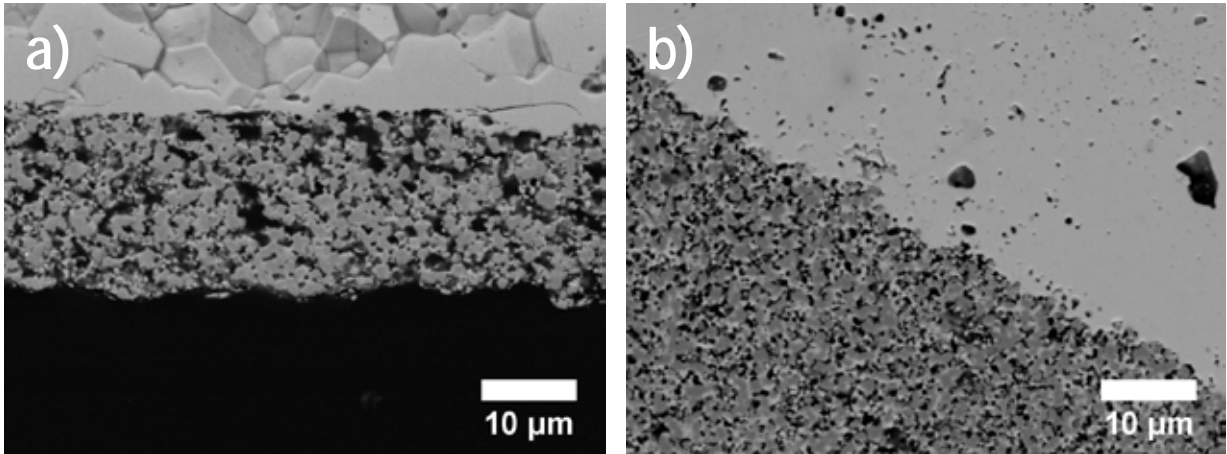


Figure 34 : Surface fracturée des deux cellules symétriques par (a) sérigraphie (b) par co-pressage cofrittage.

Afin d'étudier l'influence de la porosité sur les performances électrochimiques de l'anode mise en forme par co-pressage cofrittage, des mesures d'impédance ont été réalisées sur deux cellules symétriques obtenues sans et avec ajout de 5% en masse de pregel. Comme indiqué précédemment, cette dernière présente en plus d'une microporosité homogène, une grosse porosité supplémentaire. Les diagrammes de Nyquist enregistrés à 500°C sous 5% H₂/ 95% N₂ sont donnés à la figure 35. Comme dans le cas de l'anode sérigraphiée, l'ajout de porogène entraine une dégradation de la réponse électrochimique du matériau d'anode, on note ainsi une augmentation la résistance de polarisation qui passe de 0,003 Ω.cm² à 0,13 Ω.cm² respectivement pour les cellules sans et avec porogène.

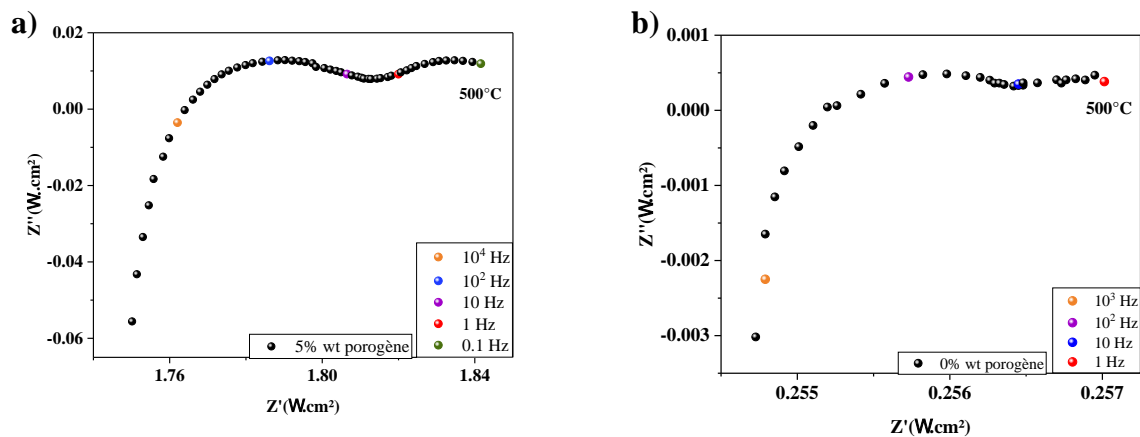


Figure 35 : Diagrammes de Nyquist à 500°C des deux assemblages Anode/électrolyte/anode réalisés par co-pressage cofrittage (a) avec 5% de pregel (b) sans pregel.

VII Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer les performances du matériau d'électrode de formulation BCZY-Ni utilisé en tant qu'anode de pile à combustible.

Des poudres de composite BCZY-NiO ont été synthétisées par voie glycine-nitrate et caractérisées. Trois températures de calcination, 900, 1000 et 1100°C, ont été évaluées afin de déterminer les meilleures conditions permettant d'obtenir un cermet répondant aux exigences du cahier des charges. Seul le matériau calciné à 1100°C a permis d'obtenir un cermet présentant une bonne tenue mécanique. La porosité du cermet a été également étudiée en introduisant différents types de porogène avec des quantités variées.

Des cellules symétriques BCZY-NiO/ BCZY/ BCZY-NiO ont ensuite été mises en forme selon deux méthodes :

- Par co-pressage cofrittage avec les mêmes conditions que celles fixées pour la densification à basse température du matériau d'électrolyte : Les cellules symétriques obtenues sont constituées d'un électrolyte BCZY d'une épaisseur de 240 μm et d'une anode d'une surface de 0,62 cm^2 . Après frittage et réduction une bonne interface entre le matériau d'anode et le matériau d'électrolyte a été obtenue. Néanmoins, il a été difficile d'obtenir de manière reproductible des cellules symétriques avec une bonne cohésion mécanique.
- Par sérigraphie : Cette méthode nous a permis de moduler plus facilement le matériau d'anode et d'obtenir des cellules symétriques avec un électrolyte d'une épaisseur de 950 μm et une anode d'une surface de 0,19 cm^2 . Les tests d'adhésion associés aux observations microscopiques ont permis de déterminer la température d'accrochage, de 1100°C sans altérer la tenue mécanique et la microstructure de la cellule.

La caractérisation des performances électrochimiques par spectroscopie d'impédance (EIS) des cellules symétriques obtenues selon les deux méthodes de mise en forme a été réalisée sous une atmosphère réductrice 5% H_2 / 95 % N_2 sec. Dans un premier temps l'influence de la température de calcination du matériau d'anode a été évaluée et les résultats ont montré qu'il est possible de contrôler la réponse électrochimique de l'électrode en favorisant le transfert de charge ou de masse selon la température de calcination.

L'effet de la porosité du matériau d'anode a été également étudié et les résultats ont suggéré qu'une porosité de 23% est suffisante pour un bon fonctionnement de l'anode BCZY-Ni sans recours à l'utilisation de porogène. Le troisième paramètre qui a été optimisé est l'épaisseur de la couche d'anode qui a été fixé à 18 μm .

Chapitre 4 : Elaboration et caractérisation du matériau d'anode

Une comparaison entre les deux méthodes de mise en forme a été également réalisée et a montré de meilleures performances électrochimiques pour le matériau d'anode obtenu par co-pressage cofrittage malgré la difficulté d'obtenir de manière reproductible un matériau sans fissure.

La prochaine étape de ce travail est la réalisation du matériau de cathode de pile à combustible dans le but de concevoir une cellule complète.

Références bibliographique

- [1] Batocchi P 2012 *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* These de doctorat (Montpellier 2)
- [2] Zhu W Z and Deevi S C 2003 A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells *Materials Science and Engineering: A* **362** 228–39
- [3] Dees D W, Claar T D, Easler T E, Fee D C and Mrazek F C 1987 Conductivity of Porous Ni / ZrO₂ -Y₂O₃ Cermets *J. Electrochem. Soc.* **134** 2141–6
- [4] Yu J H, Park G W, Lee S and Woo S K 2007 Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode *Journal of Power Sources* **163** 926–32
- [5] AGARWAL V and LIU M 1997 Preparation of barium cerate-based thin films using a modified Pechini process *Journal of Materials Science* **32** 619–25
- [6] Narendar N, Mather G C, Dias P A N and Fagg D P 2012 The importance of phase purity in Ni–BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} cermet anodes – novel nitrate-free combustion route and electrochemical study *RSC Adv.* **3** 859–69
- [7] Coors W G and Manerbino A 2011 Characterization of composite cermet with 68wt.% NiO and BaCe_{0.2}Zr_{0.6}Y_{0.2}O_{3-δ} *Journal of Membrane Science* **376** 50–5
- [8] Taillades G, Batocchi P, Essoumhi A, Taillades M, Jones D J and Rozière J 2011 Engineering of porosity, microstructure and electrical properties of Ni–BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} cermet fuel cell electrodes by gelled starch porogen processing *Microporous and Mesoporous Materials* **145** 26–31
- [9] Rainwater B H, Liu M and Liu M 2012 A more efficient anode microstructure for SOFCs based on proton conductors *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 18342–8
- [10] Balachandran U B, Lee T H and Dorris S E 2007 SOFC Based on Proton Conductors *ECS Trans.* **7** 987
- [11] Chevallier L, Zunic M, Esposito V, Di Bartolomeo E and Traversa E 2009 A wet-chemical route for the preparation of Ni–BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} cermet anodes for IT-SOFCs *Solid State Ionics* **180** 715–20
- [12] Zhao L, He B, ling Y, Xun Z, Peng R, Meng G and Liu X 2010 Cobalt-free oxide Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} for proton-conducting solid oxide fuel cell cathode *International Journal of Hydrogen Energy* **35** 3769–74
- [13] Sun W, Zhu Z, Jiang Y, Shi Z, Yan L and Liu W 2011 Optimization of BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}-based proton-conducting solid oxide fuel cells with a cobalt-free proton-blocking La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} composite cathode *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 9956–66

- [14] Tao Z, Bi L, Yan L, Sun W, Zhu Z, Peng R and Liu W 2009 A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC *Electrochemistry Communications* **11** 688–90
- [15] Bi L, Fang S, Tao Z, Zhang S, Peng R and Liu W 2009 Influence of anode pore forming additives on the densification of supported $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membranes based on a solid state reaction *Journal of the European Ceramic Society* **29** 2567–73
- [16] Bi L, Zhang S, Fang S, Tao Z, Peng R and Liu W 2008 A novel anode supported $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cell *Electrochemistry Communications* **10** 1598–601
- [17] Letilly M 2010 *Mise en forme et évaluation des performances de cellules de piles à combustible SOFC à base de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07)* These de doctorat (Nantes)
- [18] Thommy L 2015 *Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour convertisseurs électrochimiques à haute température : piles à combustible et électrolyseurs* These de doctorat (Nantes)
- [19] Buvat G 2014 *Réalisation et performances d'une cellule de pile à combustible SOFC avec l'électrolyte $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ et la forme réduite amorphe de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ comme matériau d'anode* These de doctorat (Nantes)
- [20] Bi L, Fabbri E, Sun Z and Traversa E 2011 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -NiO Composite Anodic Powders for Proton-Conducting SOFCs Prepared by a Combustion Method *J. Electrochem. Soc.* **158** B797
- [21] Leonide A, Sonn V, Weber A and Ivers-Tiffée E 2008 Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells *J. Electrochem. Soc.* **155** B36

Chapitre 5 : Elaboration et caractérisation du matériau de cathode

Sommaire

I.	Introduction.....	171
II.	Matériaux de cathode.....	171
II.1	Méthode de synthèse.....	173
II.2	Caractérisation physicochimique.....	173
II.2.1	Analyse par diffraction de rayon X (DRX).....	173
II.2.2	Caractérisation microstructurale.....	175
II.2.3	Granulométrie.....	177
II.3	Méthode de mise en forme.....	178
II.4	Réactivité vis-à-vis de l'électrolyte.....	178
III	Mesure d'impédance.....	179
III.1	Influence de la température de calcination du matériau de cathode.....	186
III.1.1	Domaine haute fréquence R_{HF}	187
III.1.2	Résistance de polarisation totale.....	188
III.1.3	Etude des résistances basses et moyennes fréquences.....	192
III.2	Influence de l'épaisseur de la cathode.....	192
III.2.1	Microstructure des dépôts.....	193
III.2.2	Diagrammes d'impédance.....	193
III.2.3	Domaine haute fréquence $R(HF)$	194
III.2.4	Résistance de polarisation.....	195
III.2.5	Domaine moyenne et basse fréquence $R(MF)$ et $R(BF)$	196
IV	Conclusion.....	197
	Références Bibliographique.....	199

I. Introduction

Dans ce chapitre, notre étude s'est portée sur l'élaboration du matériau de cathode adapté au matériau d'électrolyte BCZY. L'objectif de cette partie de la thèse n'est pas la recherche de nouveaux matériaux de cathode mais simplement la synthèse et la mise en forme d'un composé déjà connu et bien adapté pour cette application. Le choix s'est porté sur les matériaux cathodiques ayant une structure de type Ruddlesden-Popper K_2NiF_4 dont la formule chimique est $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Ce matériau a des propriétés de conceptions mixtes, ionique et électronique et est chimiquement compatible avec les matériaux d'électrolyte fonctionnant dans une gamme de température intermédiaire. Pour ces raisons, il a été largement étudié pour les applications SOFC.

La première partie de ce chapitre détaille la synthèse du matériau de cathode $Pr_2NiO_{4+\delta}$ selon la méthode glycine-nitrate ainsi que sa caractérisation physico-chimique. La poudre obtenue est mise en forme par sérigraphie sur l'électrolyte. Seront présentées ensuite les performances électrochimiques du matériau de cathode évaluées par spectroscopie d'impédance complexe sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. L'influence de la température de calcination et de l'épaisseur de l'électrode sur la microstructure et les propriétés électrochimiques sera aussi présentée.

II. Matériaux de cathode

Le matériau de cathode destiné aux applications PCFC doit être stable chimiquement dans les conditions de fonctionnement de la pile notamment l'atmosphère humide liée à la formation d'eau par réaction des protons provenant de l'électrolyte et des molécules d'oxygène de l'air ($2H^+ + 1/2 O_2 (\text{air}) + 2e^- \rightarrow H_2O$). Il doit aussi présenter une bonne conductivité ionique (H^+) et électronique, une activité électrocatalytique conséquente et être compatible avec les autres composants de la cellule.

Parmi les matériaux d'électrode à oxygène, les conducteurs mixtes électronique et ionique (MIEC) appartenant à la série Ln_2NiO_4 ($Ln = Pr, La, Nd$) sont considérés comme des bons candidats de matériaux de cathode pour PCFC. Les propriétés de ces matériaux sont généralement liées à leur structure cristalline (Figure 1) constituée d'une succession de couches : des plans d'octaèdres MO_6 partageant des sommets, décalés les uns par rapport aux autres de $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ qui alternent avec des feuillets AO de type NaCl. En considérant que le métal M (ici le nickel) est de coordination plan carré (MO_2), la structure peut être décrite comme une succession de feuillets de plans carrés MO_2 et de couches A_2O_2 de type NaCl [1].

Cette structure permet d'insérer naturellement sous air de l'oxygène en sur-stœchiométrie conduisant à une valence mixte due à l'oxydation partielle de Ni^{2+} en Ni^{3+} . Ceci entraîne à la fois une bonne conductivité ionique et électronique (O^{2-}/e^-) et confère à la phase une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis de la réaction d'échange gaz-solide. La sur-stœchiométrie dépend étroitement de la taille du cation A. Ainsi le plus grand taux d'oxygène interstitiel inséré est observé pour le matériau Pr_2NiO_4 en raison de son rayon ionique plus faible ($r(\text{Pr}^{3+}) = 1,13 \text{ \AA}$ vs $r(\text{La}^{3+}) = 1,16 \text{ \AA}$) ce qui permet d'induire des plus grandes contraintes structurales intrinsèques dans la maille cristalline engendrant une insertion d'oxygène interstitiel plus importante [2],[3].

Les coefficients de diffusion d'oxygène (D^*) et d'échange de surface (k^*) de ces matériaux figurent parmi les valeurs les plus élevées disponibles dans la littérature, en particulier aux températures intermédiaires ($600 < T^\circ\text{C} < 800$). Par exemple, les valeurs D^* rapportées à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sont $1,5 \times 10^{-8}$, $2,5 \times 10^{-8}$ et $7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ respectivement [4],[5],[6]. La conductivité ionique de ces matériaux est directement liée à la valeur D^* , et le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a effectivement fait preuve des meilleures caractéristiques expérimentales en termes de diffusion de l'oxygène et de coefficient d'échange de surface [1].

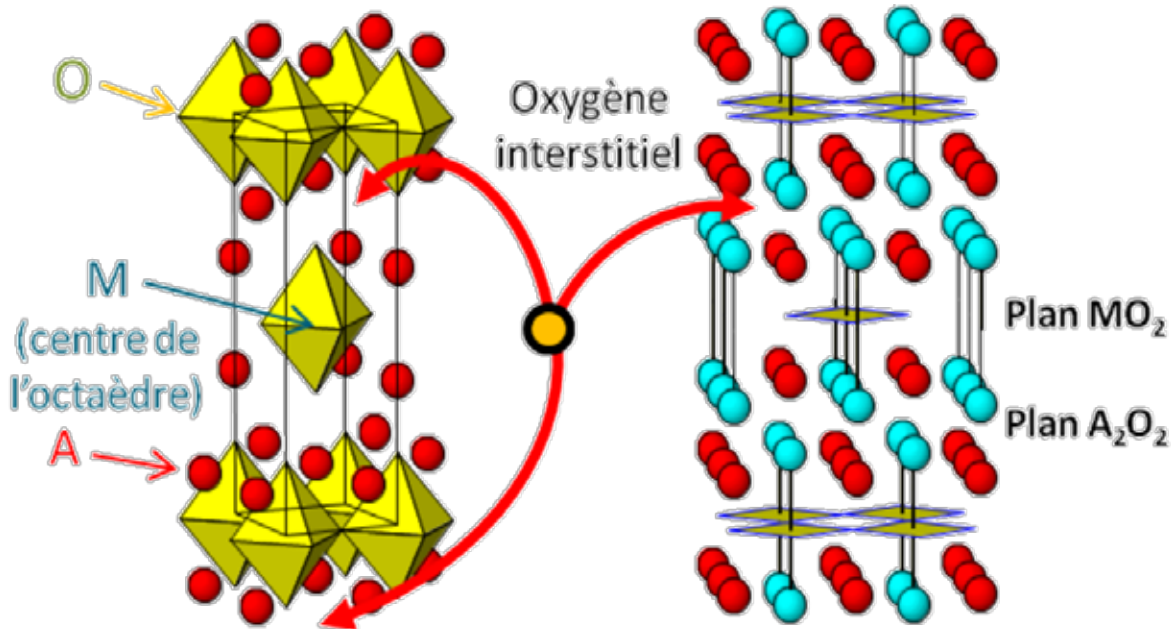


Figure 1 : Structure de Pr_2NiO_4 de type K_2NiF_4 avec indication de la position des sites interstitiels.

Il a été démontré récemment que ce matériau présente aussi une conductivité protonique lui permettant de remplir les spécifications requises pour être utilisé dans les piles PCFCs. Quelques études ont montré que le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ présente effectivement des propriétés

électrochimiques intéressantes en cellule complète. Dailly et al. ont étudié le système Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} /BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCY)/ Pr₂NiO₄, et ont reporté une densité de puissance maximale de l'ordre de 130 mW cm⁻² obtenue à 650°C [7]. Plus récemment une étude a été portée sur le système Ni-BaCe_{0.55}Zr_{0.3}Y_{0.15}O_{3-δ} / BaCe_{0.55}Zr_{0.3}Y_{0.15}O_{3-δ} / Pr₂NiO_{4+δ} et a démontré de bonnes performances électrochimiques de la cellule avec une densité de puissance de 820 mW.cm⁻² et une faible résistance ohmique de 0,06 Ω.cm² à 650°C [8]. Ces résultats montrent que Pr₂NiO_{4+δ} est un composé de choix pour réaliser un matériau de cathode de pile à combustible PCFC, il a donc été retenu pour notre étude.

II.1 Méthode de synthèse

La synthèse de Pr₂NiO_{4+δ} a été effectuée par autocombustion selon le procédé glycine-nitrate GNP. Comme mentionné précédemment cette méthode de synthèse est simple et ne nécessite généralement pas d'étape de broyage intermédiaire. Elle permet ainsi l'obtention d'une poudre de composition homogène, caractérisée par des particules de petites tailles. Pour se faire, les précurseurs de nitrate de métaux Pr(NO₃)₃·6H₂O et de Ni(NO₃)₃·6H₂O, préalablement dissouts dans un minimum d'eau distillée, ont été mélangés. La glycine qui joue le rôle de complexant, a été ensuite ajoutée. Le mélange est neutralisé par l'ajout d'ammoniaque (solution d'hydroxyde d'ammonium), en prenant garde à ne pas dépasser pH 7 afin d'éviter la précipitation d'hydroxyde de praséodyme. La solution est ensuite chauffée à 80°C pour évaporer l'eau jusqu'à l'obtention d'un gel puis portée à haute température pour initier la réaction d'auto combustion donnant lieu à une poudre fine. Cette dernière est calcinée afin d'achever la réaction de formation de Pr₂NiO_{4+δ}. Afin d'étudier la formation de la phase Pr₂NiO_{4+δ}, différentes températures de calcination sous air ont été testées : 800°C, 1000°C et 1200°C. La durée du traitement thermique a été fixée à 4h.

II.2 Caractérisation physicochimique

II.2.1 Analyse par diffraction de rayon X (DRX)

Des analyses DRX ont été réalisées sur le matériau obtenu après l'étape de calcination. La figure 2 illustre les diffractogrammes obtenus pour les 3 températures de calcination. Le traitement thermique à 800°C ne révèle qu'un mélange NiO et Pr₆O₁₁ et des traces de PrO₂. A 1000°C, les pics liés au composé Pr₂NiO_{4+δ} commencent à apparaître. Seul le traitement à 1200°C permet d'obtenir un composé monophasé Pr₂NiO_{4+δ}. Un traitement à une température intermédiaire n'a pas été testé.

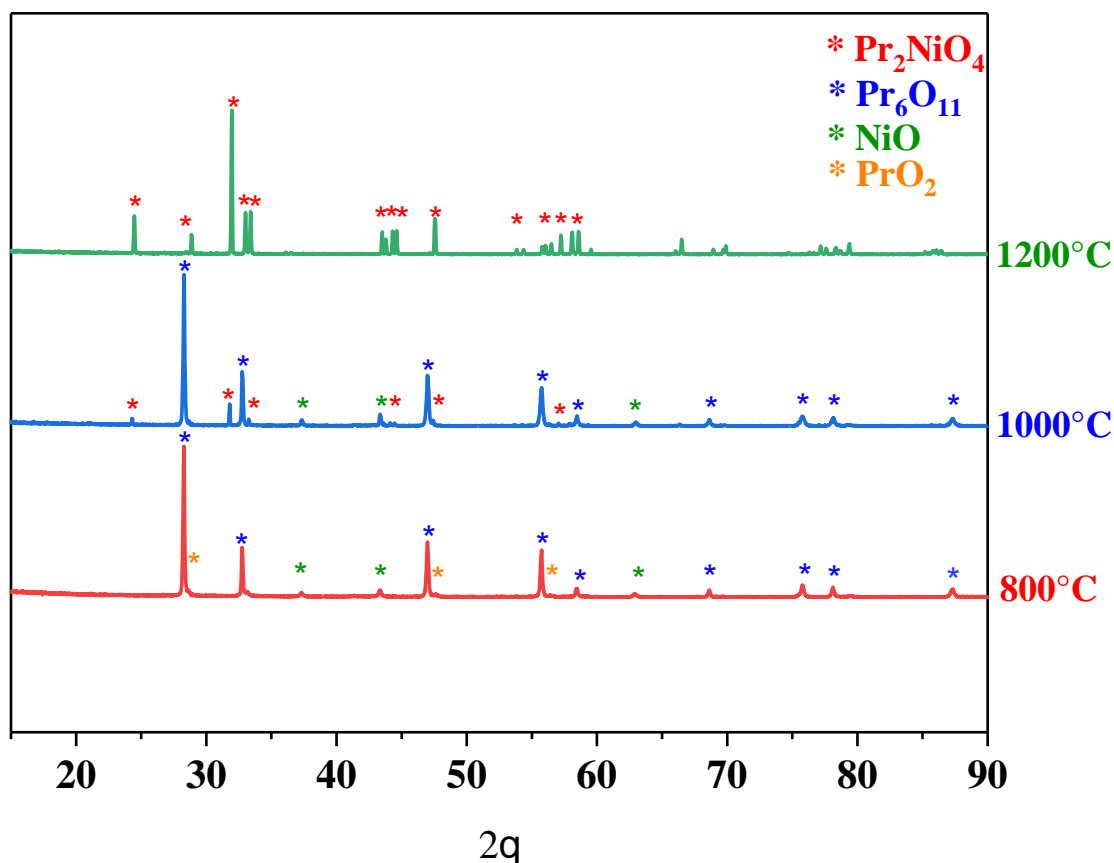


Figure 2 : DRX sur poudres du matériau de cathode calciné à 800°C, 1000°C et 1200°C. Les étoiles de couleur font référence aux divers oxydes présents.

Le diffractogramme des poudres calcinées à 1200°C, obtenus à température ambiante, a été modélisé par la méthode le Bail à l'aide du logiciel Fullprof et les résultats de l'affinement sont représentés sur la figure 3. Comme attendu, le composé $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cristallise dans une structure de type K_2NiF_4 , de symétrie orthorhombique, groupe d'espace BmaB. Les paramètres de maille sont : $a = 5,396(1) \text{ \AA}$, $b = 5,459 \text{ \AA}$ (1), $c = 12,459(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La taille des cristallites est de l'ordre de 100 nm. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [1],[9],[10].

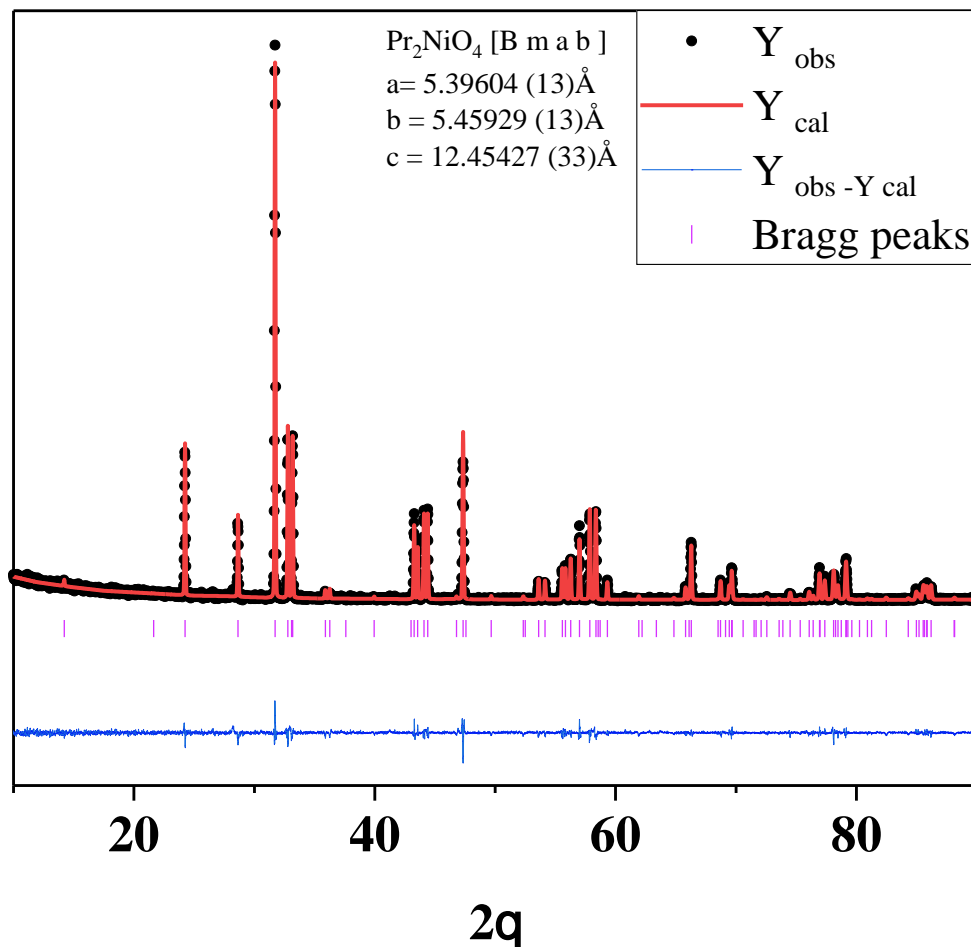


Figure 3 : Affinement par la méthode Le Bail du DRX du matériau Pr₂NiO_{4+δ} calciné 4h à 1200°C.

II.2.2 Caractérisation microstructurale

La morphologie des poudres observée par MEB, présentée à la figure 4, montre des particules micrométriques sphériques liées par des ponts de frittage formant un réseau très aéré en forme de dentelle.

Ces observations réalisées en mode rétrodiffusé confirment qu'après un traitement thermique à 800°C et 1000°C les matériaux sont multiphasés. Les cartographies EDX correspondantes (figure 5) montrent une répartition inhomogène des éléments avec la présence de zones très riches en Ni et O ce qui suggère la présence d'oxyde de Nickel NiO comme phase secondaire. Pour une température de calcination de 1200°C, le matériau est monophasique avec des grains de diamètre moyen de l'ordre de 1,5 μm (estimation réalisée en utilisant Image J). Les images MEB montrent une tendance à l'augmentation de la taille des particules en fonction de la température de calcination.

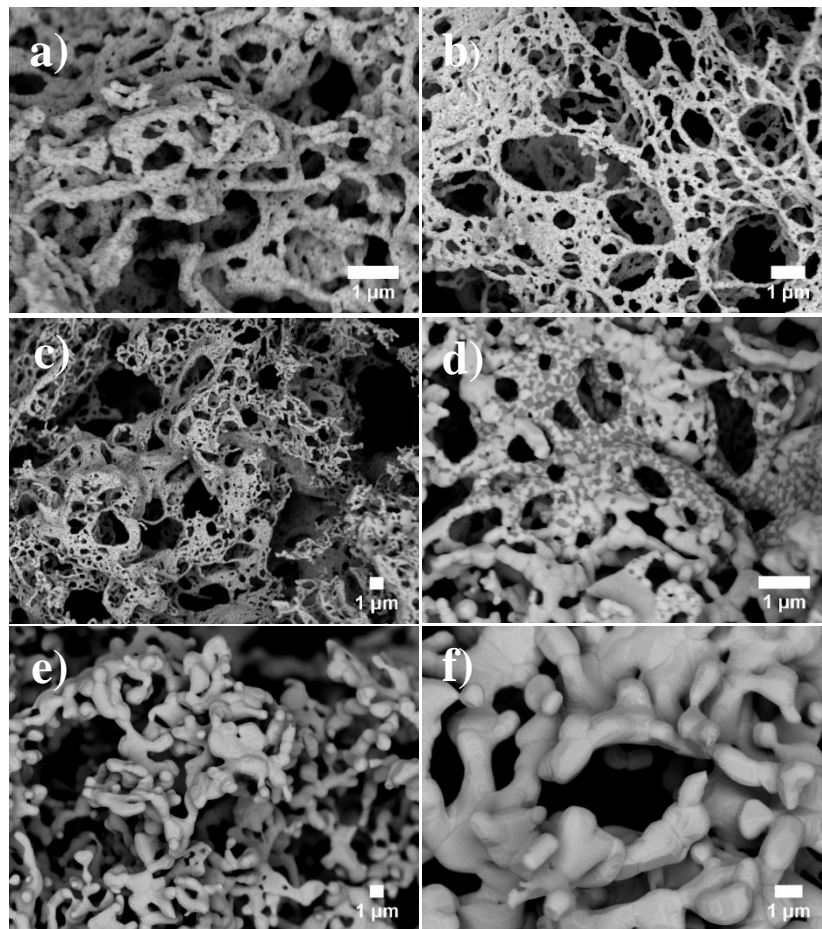


Figure 4 : Images MEB en mode rétrodiffusé de la poudre de cathode après calcination à (a-b) 800°C (c-d) 1000°C (e-f) 1200°C. Pour chaque matériau 2 images ont été prises à des grossissements différents.

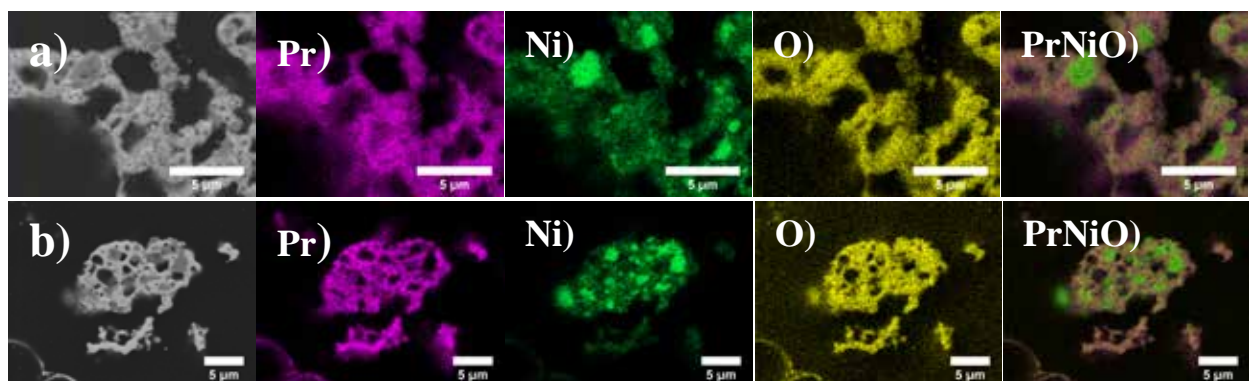


Figure 5 : Cartographie EDX de la poudre $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ après calcination à (a) 800°C et (b) 1000°C.

II.2.3 Granulométrie

L'augmentation de la taille des particules en fonction de la température de calcination a été confirmée par granulométrie laser de la poudre en suspension dans une solution d'éthanol (figure 6). Les distributions de taille sont bimodales. Pour la poudre calcinée à 800°C on observe 2 pics centrés sur 5 et 30 µm avec un diamètre moyen D50 de l'ordre de 20 µm. Ce dernier s'élève à 26 µm et 28 µm pour les températures de calcination 1000°C et 1200°C respectivement (tableau 1). Ces valeurs sont plus importantes que les diamètres estimés par MEB, ce qui montre que les particules sont associées dans des agglomérats.

La surface spécifique des poudres synthétisées a été déterminée à l'aide de la technique BET sous azote. La mesure montre une surface spécifique de l'ordre de 2.1 m².g⁻¹. A l'aide de cette valeur et en considérant un modèle de grains sphériques de même ordre de grandeur, il est possible de déterminer le diamètre moyen des grains en se basant sur la formule ci-dessous :

$$S = \frac{6}{\rho D_{\text{grain}}} \quad (1)$$

où S est la surface spécifique de la poudre, ρ la masse volumique de la poudre (7,3 g.cm⁻³), et D_{grain} le diamètre des grains équivalents. Ce calcul nous donne une valeur de diamètre de l'ordre de 390 nm pour le matériau calciné à 1200°C. Cette valeur est beaucoup plus petite que celle des grains observés par MEB. La poudre initiale est donc constituée de cristallites de 100 nm associés en agglomérats.

L'augmentation des tailles de particules avec la température de calcination est cohérente avec l'augmentation de la surface spécifique, déterminée par BET (tableau 1).

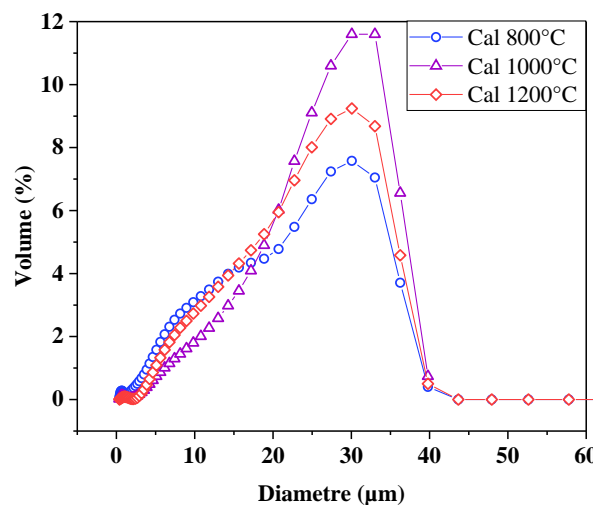


Figure 6 : Distribution volumique des tailles de particules obtenue par granulométrie laser effectuée sur le matériau de cathode calciné à différentes températures.

Tableau 1 : Taille moyenne de la poudre $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ obtenue par granulométrie laser.

	800°C-4h	1000°C -10h	1200°C -10h
Granulométrie laser	$D(0.5)_v=20,5$	$D(0.5)_v=25,6$	$D(0.5)_v=27,5$
Surface spécifique m^2/g	4.8	3.1	2.1

II.3 Méthode de mise en forme

La méthode de mise en forme choisie pour réaliser une électrode, c'est-à-dire déposer une fine couche du matériau sur l'électrolyte afin d'obtenir par exemple des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode est la sérigraphie. Nous ne reviendrons pas en détail sur les étapes de cette technique qui ont été décrites dans les chapitres 2 et 4. Les encres contiennent 60% en masse de matériau cathodique en suspension dans un solvant organique constitué de 95% de terpinéol et 5% en masse d'éthyle cellulose. Après dépôts, les cellules symétriques sont stockées à l'étuve à 120°C pendant une nuit afin d'éliminer la matière organique puis subissent un traitement thermique d'accrochage dans un four à moufle à 1100°C selon le profil indiqué sur la figure 7.

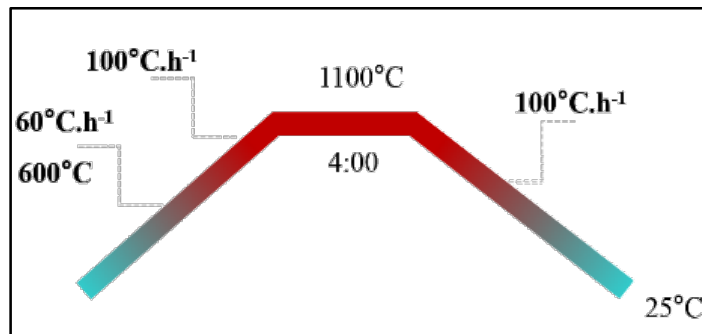


Figure 7 : Traitement thermique d'accrochage du matériau de cathode après sérigraphie.

Un scratch test au ruban adhésif est effectué afin de s'assurer de la bonne adhésion des deux couches électrolyte/cathode. Ce dernier n'a entraîné aucune rupture du dépôt.

II.4 Réactivité vis-à-vis de l'électrolyte

$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et BCZY doivent être compatibles chimiquement à la température de fonctionnement de la cellule. On doit vérifier l'absence de formation d'une phase secondaire isolante qui pénaliserait les propriétés électrochimiques de la cellule. Pour ce faire des mélanges intimes de poudres composées de 50% en masse du matériau de cathode calciné à 1200°C et de 50% en masse d'électrolyte ont été broyées manuellement puis recuits à 800° et 1100°C (pendant 4h). A

l'issue de ce traitement thermique des analyses DRX ont été réalisées. Le mélange de poudres ne montre aucune réactivité notable entre les deux matériaux à ces températures.

III Mesure d'impédance

Il est important dans un premier temps de définir les étapes élémentaires mises en jeu lors de la réduction de l'oxygène et la formation d'eau à la cathode d'une pile à combustible à conduction protonique. Plusieurs études ont été réalisées et ont permis de décomposer le mécanisme de fonctionnement de la cathode en six étapes représentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Etapes élémentaires de la réduction de l'oxygène à la cathode d'une pile à conduction protonique.

Etapes de la réduction	Réactions
1- L'adsorption de l'oxygène	$O_{2(g)} \rightarrow O_{2(ads)}$
2- La dissociation de l'oxygène en deux atomes d'oxygène adsorbés	$O_{2(ads)} \rightarrow 2O_{(ads)}$
3- Transfert de charge et insertion d'un atome d'oxygène sur un site vacant	$O_{(ads)} + 2e^- + V_o^{\bullet\bullet} \rightarrow O^x_{o(cath)}$
4- Transfert d'un proton de l'électrolyte vers la cathode	$OH^{\bullet}_{O(electrolyte)} + O^x_{O(cath)} \rightarrow O^x_{O(electrolyte)} + OH^{\bullet}_{O(cath)}$
5- Formation de l'eau à la cathode	$OH^{\bullet}_{O(cath)} + OH^{\bullet}_{O(cath)} \rightarrow H_2O_{(ads)} + V_o^{\bullet\bullet} + O^x_{O}$
6- Evacuation de l'eau	$H_2O_{(ads)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

Dans le but d'évaluer les propriétés électrochimiques du matériau de cathode, les cellules symétriques $Pr_2NiO_{4+\delta} / BCZY / Pr_2NiO_{4+\delta}$ obtenues par sérigraphie ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance complexe. Deux paramètres ont été pris en compte : la température de calcination de la poudre initiale et l'épaisseur de l'électrode.

Les mesures d'impédances ont été effectuées sous air humidifié tous les 50°C dans une gamme de température comprise entre 400°C et 750°C, après un temps de stabilisation de 30 min, et

dans la gamme de fréquences 1 MHz – 0,01 Hz. Des grilles d'or sont utilisées comme collecteur de courant.

La figure 8 rassemble les diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures de mesure sur une cellule symétrique $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / BCZY / $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, dont la cathode est calcinée à 800°C et présente une épaisseur de 30 μm . La déconvolution des différentes contributions a été réalisée à l'aide du logiciel Zview®.

Selon la température de mesure, on note un changement de contributions observable sur les diagrammes de Nyquist : La contribution relative à l'électrolyte, visible aux basses températures, disparaît progressivement quand la température augmente. A l'opposé, les contributions caractéristiques de la réponse électrochimique de l'électrode apparaissent aux hautes températures :

- Pour $T < 600^\circ\text{C}$, les diagrammes de Nyquist obtenus sont constitués de trois contributions : Une première à hautes fréquences ($f > 1000$ Hz), qui disparaît progressivement quand la température augmente et n'est plus visible à partir de 630°C. Deux autres contributions apparaissent à moyennes et basses fréquences et correspondent à la réponse électrochimique du matériau de cathode. Ces diagrammes sont modélisés en utilisant un circuit équivalent constitué d'une inductance L_0 attribuée à l'impédance des fils de mesure, d'une résistance en série R_s qui peut être attribuée majoritairement à la résistance des grains de l'électrolyte et de trois circuits R//CPE en série.
- Pour $T > 630^\circ\text{C}$, la contribution de l'impédance des fils de mesure est le seul phénomène visible à hautes fréquences. Les diagrammes sont constitués d'un ou deux arcs correspondant à la contribution moyennes fréquences et basses fréquences. Le diagramme de Nyquist peut être affiné avec une inductance L_0 , une résistance en série R_s et un ou deux circuits R//CPE en série permettant de calculer la résistance de polarisation.

Les circuits électriques permettant de modéliser la réponse électrochimique de la cellule symétrique suivant les domaines de températures sont rappelés sur la figure 8.

Dans la littérature, la réponse électrochimique des conducteurs mixtes (ioniques et électroniques) est souvent modélisée par des composants de type Gerischer. Adler et al. ont montré que le comportement électrochimique d'un tel système est caractérisé par une droite de pente 45° à hautes fréquences traduisant la diffusion ionique dans l'électrode et se terminant par un arc de cercle quasi parfait [11],[12]. Néanmoins la modélisation avec des circuits R//CPE a été également employée par d'autres auteurs comme I.M.Torres da Silva

et al. et a donné des résultats satisfaisants [13]. C'est ce dernier type que nous avons employé dans notre étude dont l'objectif est de déterminer les principaux phénomènes limitants et non pas de faire de la théorie de la modélisation électrochimique.

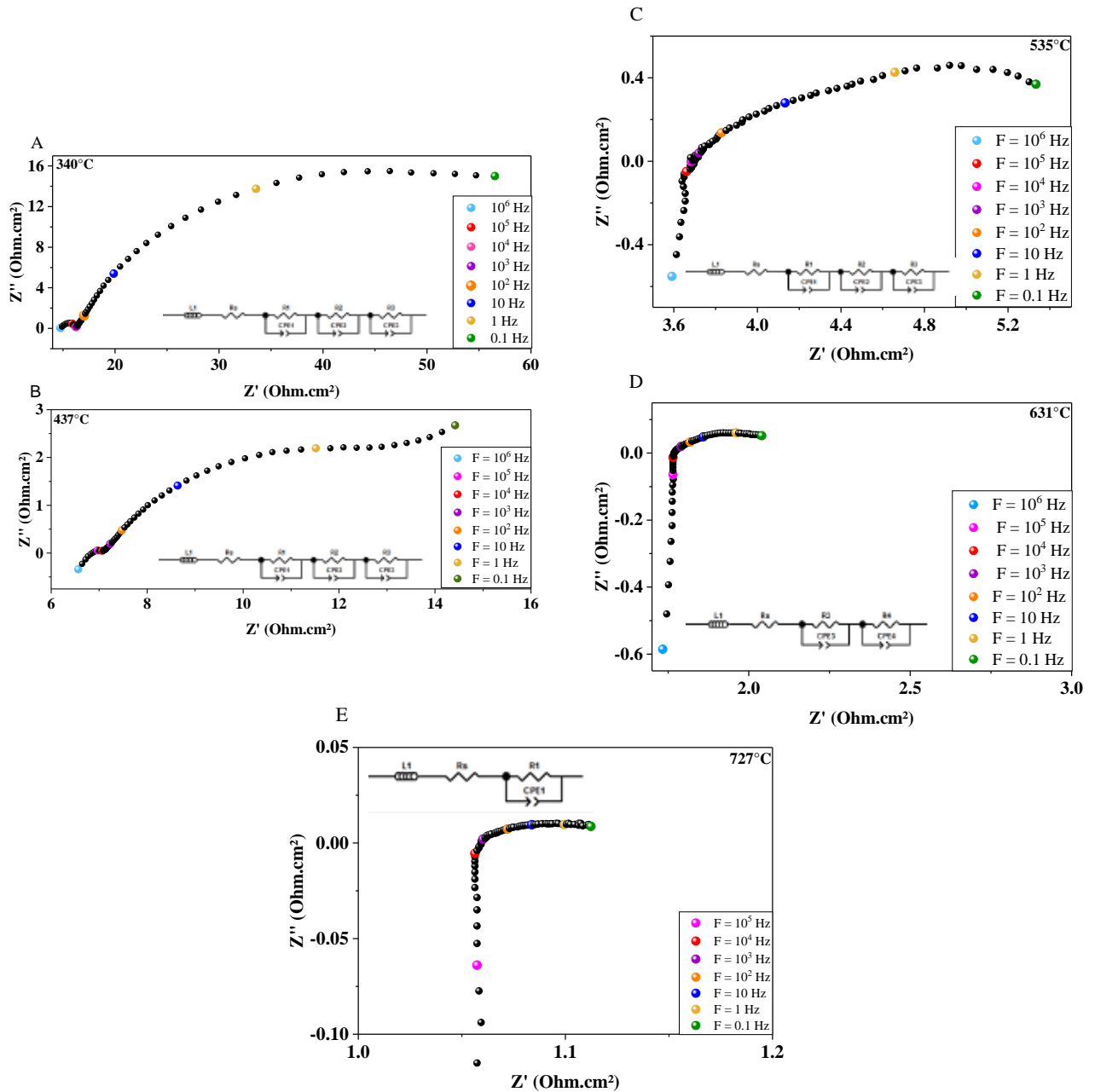


Figure 8 : Diagramme de Nyquist des cellules symétriques $Pr_2NiO_{4+\delta}/BCZY/Pr_2NiO_{4+\delta}$ obtenus à différentes températures de mesure sous air humide. $Pr_2NiO_{4+\delta}$ utilisé a été calciné à 800°C.

Dans le tableau 3 sont reportées les valeurs des capacités obtenues pour les circuits R//CPE ainsi que les fréquences de relaxation correspondantes à deux températures.

Tableau 3 : Valeurs de fréquences et capacités propres à chaque contribution en fonction du temps pour la cathode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Température de mesure	C1 (F)	F1 (Hz)	C2 (F)	F2 (Hz)	C3 (F)	F3 (Hz)
727 °C					$8 \cdot 10^{-2}$	3
485 °C	$6 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	4	$8 \cdot 10^{-2}$	0.1

La variation thermique des résistances (R_1 , R_2 , R_3) est représentée sur la figure 9. La résistance R_1 de capacité 10^{-8} F, est théoriquement associée à la contribution des joints de grains de l'électrolyte. Une étude rapportée dans la littérature, réalisée sur une cellule symétrique de formulation $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} / \text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avait effectivement assigné les phénomènes ayant des fréquences de relaxation supérieures à 10^2 Hz à la réponse électrochimique de l'électrolyte [14]. Dans notre cas, cette résistance est thermiquement activée et diminue avec l'augmentation de la température pour disparaître à partir de 678°C, pour laquelle on ne peut qu'évaluer la résistance de l'électrolyte totale R_s .

Les résistances R_2 et R_3 associées aux contributions MF et BF diminuent de manière significative en fonction de la température due à l'activation thermique des réactions au sein de l'électrode. R_2 et R_3 ont des valeurs presque équivalentes. Pour des températures supérieures à 727°C, la contribution associée à la résistance R_2 disparaît. Il a été rapporté dans la littérature que la contribution MF pour le matériau de cathode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, est attribuée aux phénomènes localisés à l'interface électrode/électrolyte qui correspondent aux étapes de transfert du proton et transfert de charge. Par contre la contribution BF est attribuée aux étapes d'adsorption et dissociation de l'oxygène en surface de l'électrode.

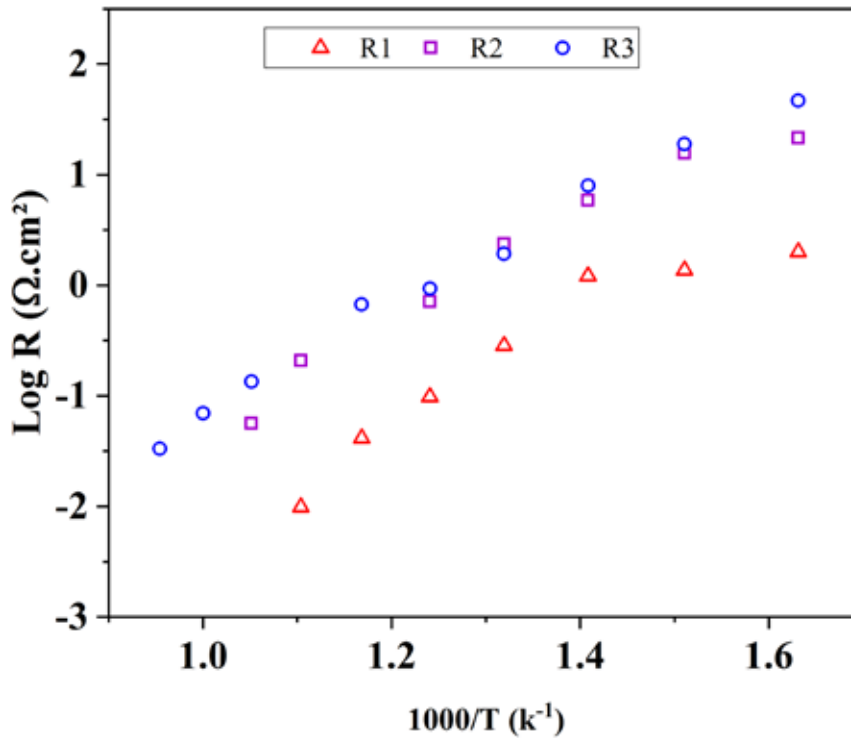


Figure 9 : Evolution thermique des résistances RHF, RMF, RBF pour la cellule symétrique $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta} / \text{BCZY} / \text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

L'évolution des fréquences de relaxation en fonction de l'inverse de la température est représentée à la figure 10. Cette fréquence est déduite à partir de la capacité et la résistance de chaque contribution selon la formule suivante :

$$F_{relaxation} = \frac{1}{2\pi CR} \quad (2)$$

Les différentes contributions sont observées dans des domaines de fréquences différentes. Ceci peut constituer, selon la méthodologie proposée par Schouler et al. une « signature d'identification » des différentes contributions [15].

Au vu de ces résultats, l'évolution caractéristique des hautes fréquences semblent être globalement constantes en fonction de la température de mesure. En réalité ces fréquences varient légèrement mais l'échelle logarithmique atténue généralement les écarts mesurés. Toutefois, on peut raisonnablement attribuer les phénomènes observés à hautes fréquences à la contribution de l'électrolyte. L'évolution des moyennes et basses fréquences en fonction de la température semble être plus importante. Ces phénomènes pourraient être attribués à la réduction de l'oxygène à l'interface électrode / gaz.

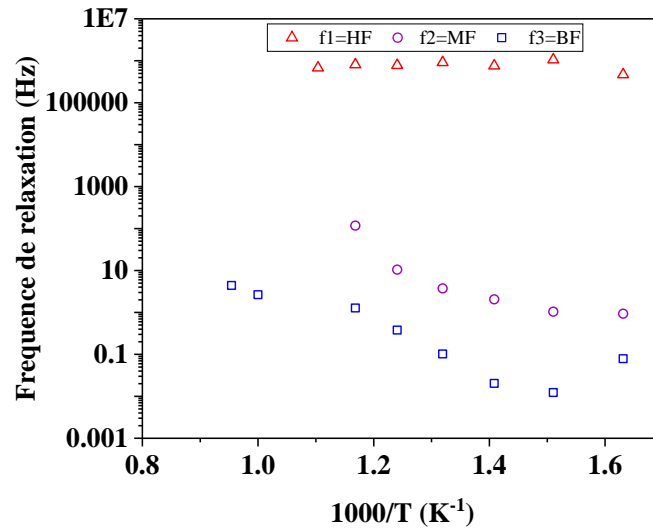


Figure 10 : Variation thermique des fréquences de relaxation des différentes contributions pour la cellule symétrique $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / BCZY / $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

L'évolution des capacités en hautes, moyennes et basses fréquences est représentée à la figure 11. La capacité C_1 en hautes fréquences, de l'ordre de 10^{-8} F, est donc bien caractéristique de la contribution des joints de grains de l'électrolyte. Les capacités C_2 et C_3 en moyennes et basses fréquences varient dans une gamme de 10^{-4} - 10^{-2} F et 10^{-3} - 10^{-2} F respectivement, et peuvent être assignées aux phénomènes électrochimiques liés au transfert ionique à l'interface électrolyte/électrode et aux phénomènes électrochimiques liés à l'adsorption, dissociation et diffusion à l'interface électrode/phase gazeuse [12].

Ces résultats et leur interprétation sont parfaitement en accord avec ceux publiés précédemment par Grimaud et al. [14] sur le même type de cellule symétrique.

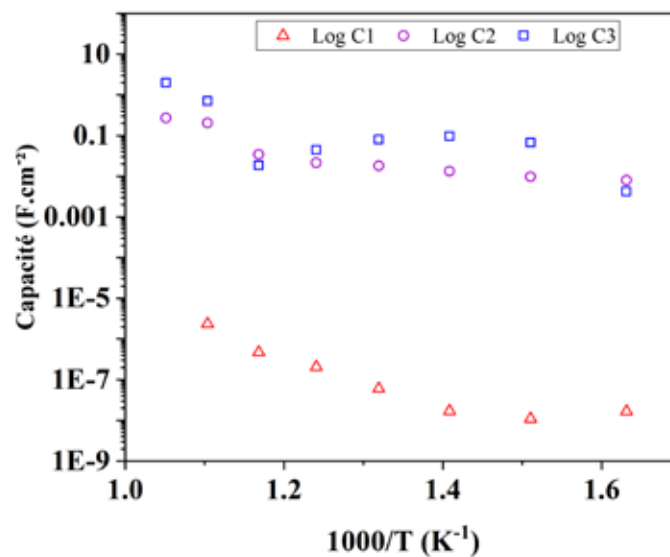


Figure 11 : Variation thermique des capacités en hautes, moyennes et basses fréquences pour la cellule symétrique $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /BCZY/ $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Des valeurs de R_1 et R_s , nous avons calculé la conductivité équivalente de l'électrolyte. La figure 12 compare l'évolution de la conductivité obtenue avec celle de l'électrolyte BCZY de référence (avec des électrodes en or).

Pour des températures inférieures à 630°C , la valeur de la résistance R_{HF} correspond à la somme des résistances série R_s et R_1 (associé au phénomène à 10^{-8} F), tandis que à plus haute température, R_1 ayant disparu, la résistance R_{HF} correspond seulement à la résistance en série R_s . La conductivité associée peut être calculée à partir de la formule ci-dessous :

$$\sigma = \frac{e}{R_{HF} * S} \quad (3)$$

dans laquelle e est l'épaisseur de l'électrolyte et S sa surface.

Quelle que soit la température de mesure, les valeurs de conductivité obtenues à partir de la résistance haute fréquence sont inférieures à celles de l'électrolyte dits de référence, mesurées entre deux couches d'or. En ne considérant que la résistance série R_s seulement la même tendance est observée. Les observations MEB de la figure 17 expliquent parfaitement cette différence par un faible nombre de points de contact électrode / électrolyte.

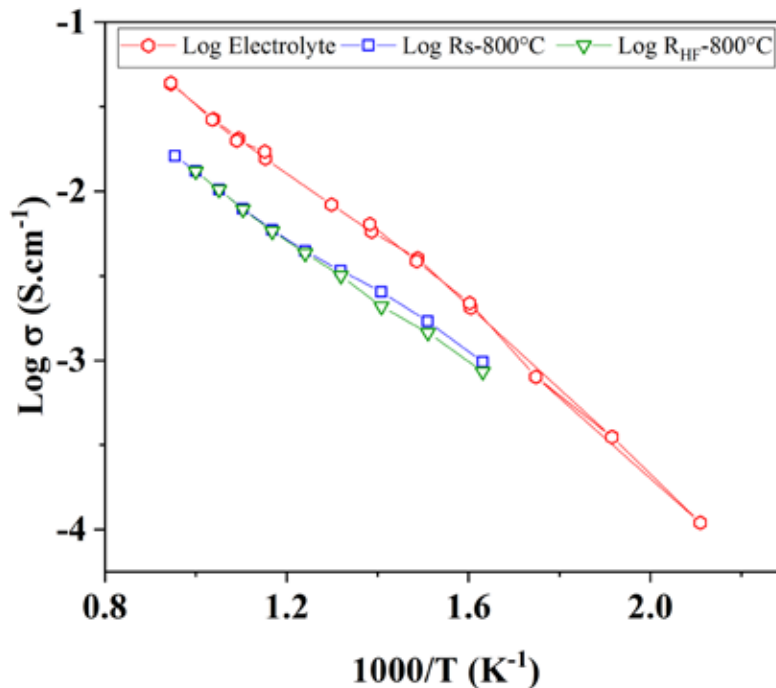


Figure 12 : Variation de la conductivité calculée à partir de R_s et R_{HF} pour la cellule symétrique $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / BCZY / $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ comparée à celle de l'électrolyte seul.

III.1 Influence de la température de calcination du matériau de cathode

Dans les chapitres précédents, nous avons déjà constaté que la température de calcination a une influence sur la taille des grains, la porosité et la densité apparente du matériau de départ. L'optimisation de ce paramètre est indispensable pour assurer des performances électrochimiques satisfaisantes. Pour ce faire, trois cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode ont été réalisées à partir du matériau de cathode calciné à 800°C, 1000°C et 1200°C. Chaque cellule subit un traitement thermique d'accrochage à 1100°C.

Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées. La figure 13 représente les diagrammes de Nyquist des différentes cellules symétriques Pr₂NiO_{4+δ}/BCZY/Pr₂NiO_{4+δ} obtenus à 727°C sous air humide. L'allure des diagrammes de Nyquist est globalement identique pour les trois cellules. Cependant, quelques observations peuvent être faites :

- La résistance R_s semble augmenter avec la température de calcination. En effet, pour une même température de mesure (727°C), elle passe de 1,06 Ω.cm² à 2,32 Ω.cm² pour les températures de calcination 800°C et 1200°C respectivement.
- La résistance de polarisation R_p qui représente la somme des résistances mesurées à moyennes et basses fréquences est meilleure pour la cellule constituée du matériau de cathode avec la plus basse température de calcination. A 727°C, Pr₂NiO_{4+δ} calciné à 800°C présente une R_p de 0,069 Ω.cm² contre 0,13 Ω.cm² pour le matériau calciné à 1200°C. Cet écart est d'autant plus marqué que la température de mesure est basse.

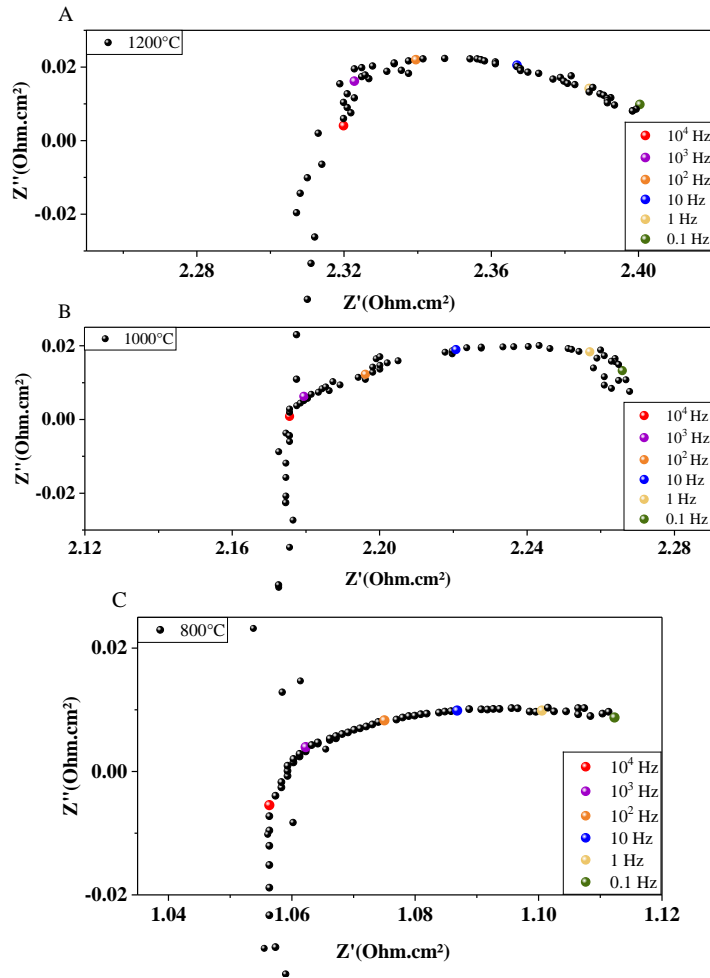


Figure 13 : Diagramme de Nyquist à 727°C sous air humide des cellules symétriques $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / électrolyte / $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ avec $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ calciné au préalable à (a) 1200°C (b) 1000°C (c) 800°C.

III.1.1 Domaine haute fréquence R_{HF}

Comme mentionné précédemment, la résistance hautes fréquences R_{HF} , qui correspond à la somme de la résistance R_s et la R_1 , associée à la contribution $R_1//CPE_1$ présente une capacité de l'ordre de 10^{-8} F. L'évolution de la conductivité calculée à partir de la R_s pour les trois cellules symétriques a été comparée à celle de l'électrolyte BCZY de référence (électrodes en or). Les résultats sont présentés sur la figure 14. On constate à nouveau que la résistance série R_s est supérieure à celle de l'électrolyte de référence. Une résistance additionnelle liée à une surface de contact électrolyte / électrode plus faible (voir images MEB de la figure 17) peut expliquer cette différence. Cette résistance est moindre pour le matériau calciné à 800°C. L'évolution de la résistance R_1 suit également la même tendance et semble diminuer avec la température de calcination.

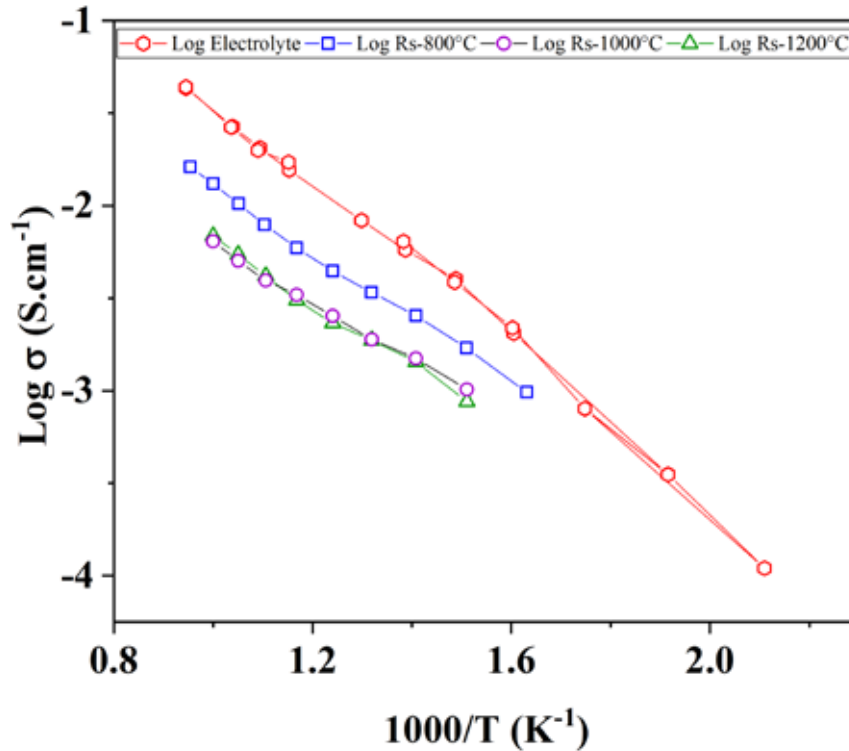


Figure 14 : Variation de la conductivité calculée à partir de Rs pour les trois cellules symétriques Pr₂NiO_{4+δ}/BCZY/Pr₂NiO_{4+δ} comparée à celle de l'électrolyte de référence.

III.1.2 Résistance de polarisation totale

La figure 15 présente l'évolution de la résistance de polarisation normalisée ASR en fonction de l'inverse de la température pour les trois cellules symétriques. Les ASR ont été calculées à partir des résistances de polarisation.

$$R_p = R_2 + R_3 \quad (4)$$

L'évolution de l'ASR suit une loi d'Arrhenius sur toute la gamme de température de mesure. Les cellules avec le matériau de cathode calciné à 1000°C et 1200°C conduisent à des résistances de polarisation très proches et plus grandes que celles du matériau calciné à 800°C. Ainsi, ce dernier présente les meilleures performances, avec par exemple à 727°C $R_p = 0,068 \Omega \cdot \text{cm}^2$ contre $0,133 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le matériau calciné à 1200°C. Cette amélioration des performances obtenue en diminuant la température de calcination suggère bien que les paramètres microstructuraux de la poudre de départ tels que la taille des grains, la cristallinité, la morphologie...etc, sont des critères importants pour l'optimisation des performances électrochimiques de la cellule. Cela montre aussi que l'on peut utiliser un matériau de départ multiphasé sans pour autant avoir des performances moindres.

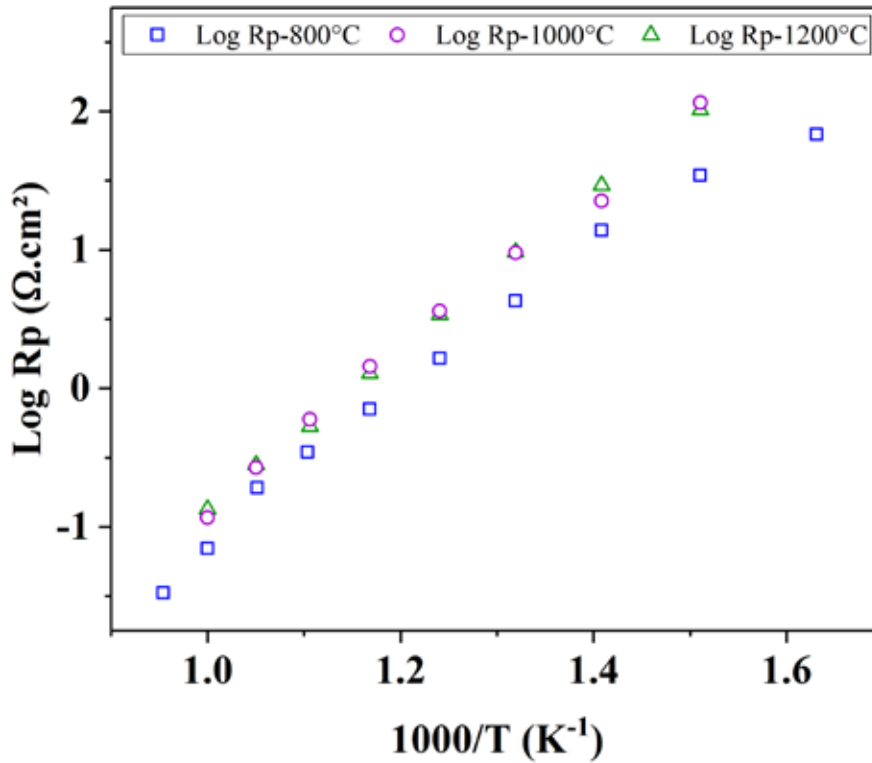


Figure 15 : Comparaison de la variation thermique de la résistance de polarisation de trois cellules symétriques $\text{Pr}_2\text{NiO}_4/\text{BCZY}/\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ obtenues avec un matériau cathodique calciné à 800, 1000 ou 1200°C.

Comme la montré l'étude DRX, la calcination du matériau de cathode, brut de synthèse, à 800°C conduit à la formation d'une poudre multiphasique constituée majoritairement de Pr_6O_{11} et NiO . Le dépôt d'une encre de ce matériau par sérigraphie implique un traitement thermique à 1100°C afin d'assurer l'accrochage de ce matériau sur l'électrolyte. Cette étape de recuit entraîne la cristallisation du matériau de cathode et la formation in situ de la phase $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sur l'électrolyte. Ceci est confirmé par une analyse EDX effectuée sur le matériau calciné à 800°C après un traitement thermique d'accrochage à 1100°C (tableau 4). Une cartographie de ce matériau, présentée sur la figure 16, confirme l'obtention d'un matériau monophasique avec une répartition homogène des éléments. Pour les températures de calcination de 1000°C et 1200°C la phase $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ est partiellement voire totalement formée avant l'étape d'accrochage.

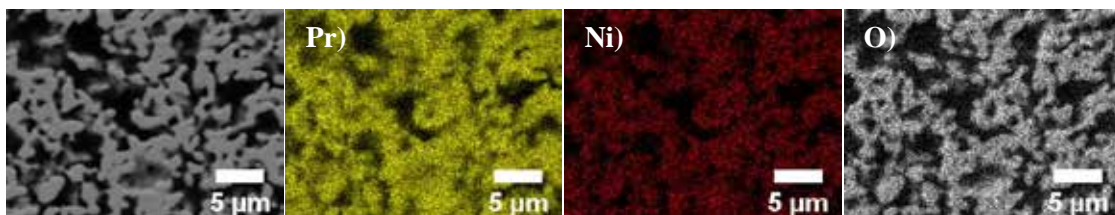


Figure 16 : Cartographie de la cathode calcinée à 800°C après le traitement thermique à 1100°C.

Tableau 4 : Composition évaluée par EDX du matériau de cathode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ calciné à 800°C.

Eléments	Pr	Ni	O
Pourcentage atomique (%)	31.38	14.29	54.33

Afin de corréler les résultats trouvés par impédance aux éventuelles évolutions de la microstructure, les surfaces fracturées des différentes cellules symétriques après dépôt et recuit à 1100°C ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les micrographies de l'interface $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{BCZY}$ sont représentées figure 17 (sections polies en mode rétrodiffusé). Il apparaît clairement que le traitement thermique d'accrochage a conduit à un début de frittage du dépôt tout en conservant une certaine porosité interconnectée. Globalement l'adhérence cathode – électrolyte est bonne. Cependant, des décollements apparaissent localement quel que soit l'échantillon. Ceci est probablement dû aux contraintes mécaniques exercées lors de la préparation des sections polies pour les observations MEB (la découpe de la pastille et les étapes de polissage).

Les analyses EDX réalisées à l'interface cathode/électrolyte (figure 18) montrent une bonne séparation des éléments entre les deux matériaux indiquant l'absence de diffusion ou de réaction à l'interface.

La microstructure obtenue avec la poudre calcinée à 800°C semble être plus fine avec une porosité mieux répartie. Le taux de porosité de chaque cathode, estimé à partir des micrographie MEB à l'aide de logiciel Image J, semble varier de 35 % à 30 % puis à 32 % lorsque la température de calcination du matériau de cathode passe de 800°C à 1000°C, puis 1200°C respectivement. C'est donc l'augmentation de la porosité, et surtout la meilleure répartition de celle-ci, qui, dans le cas du matériau calciné à 800°C, permet de favoriser la diffusion du gaz au sein de la cathode et d'améliorer l'activité electrocatalytique, et donc de minimiser la résistance de polarisation et l'ASR.

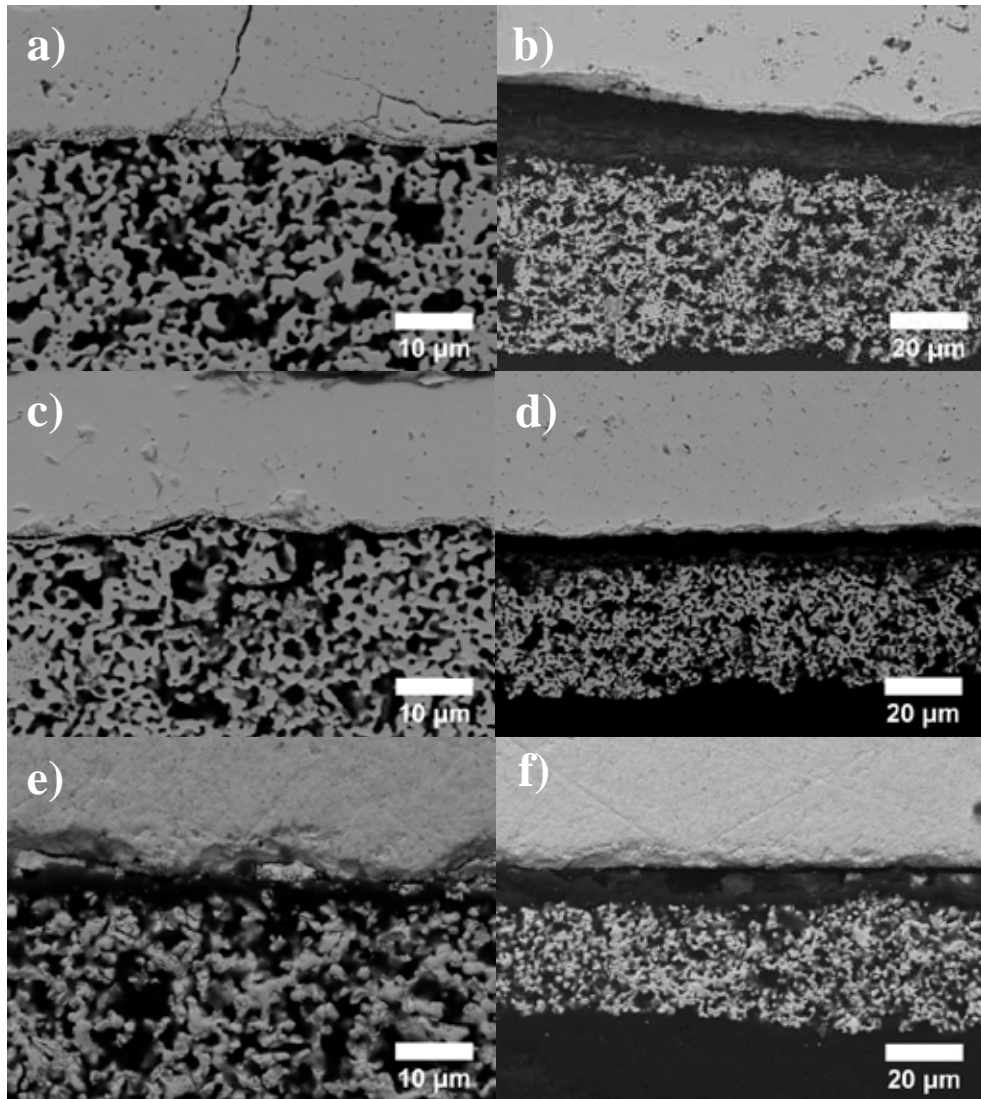


Figure 17 : Microstructure de la surface fracturée des différentes cellules symétriques (a,b) 800°C, (c,d) 1000°C, (e,f) 1200°C.

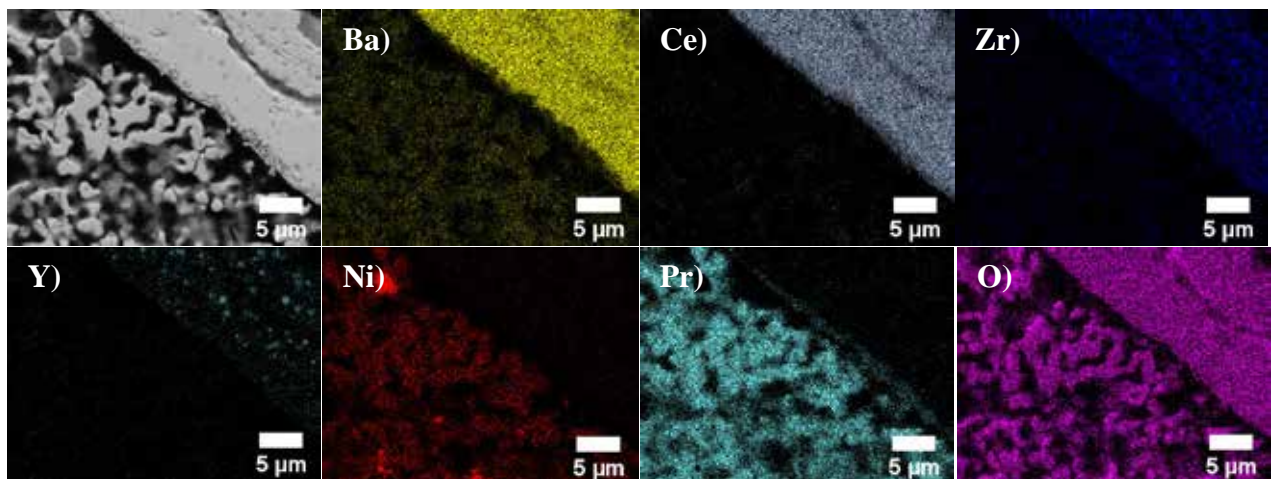


Figure 18 : Micrographie de l'interface $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /BCZY.

III.1.3 Etude des résistances basses et moyennes fréquences

La figure 19 présente les évolutions des résistances BF et MF en fonction de la température pour les trois cellules symétriques réalisées à partir des poudres de cathodes calcinées à différentes températures. Les allures des courbes semblent identiques quelle que soit la température de calcination. La résistance moyennes fréquences semble être plus faible pour les faibles températures de calcination. Cette tendance est plus marquée pour la résistance basses fréquences.

On peut ainsi avancer que le principal facteur limitant la résistance de polarisation est plutôt la diffusion d'ions au sein de l'électrode. Ainsi, le matériau d'électrode calciné à 1200°C, de surface spécifique plus faible, conduit à une diffusion limitée du gaz à la partie supérieure de la couche de cathode. Ceci est en accord avec des études qui montre que la dépendance de la température va plutôt dans le sens de limitation par la diffusion, et pas par l'adsorption [16],[17],[18],[19],[20].

On peut ainsi conclure que malgré le traitement thermique d'accrochage à 1100°C, la différence de granulométrie de la poudre de départ a un impact sur les performances électrochimiques de la cellule.

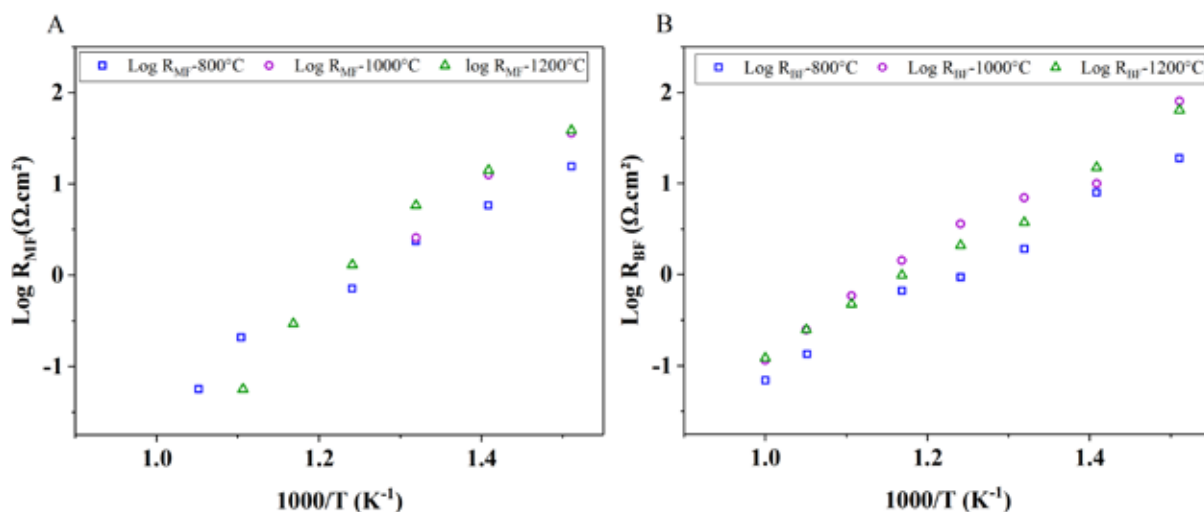


Figure 19 : Evolution thermique des résistances de polarisation en fonction de la température de calcination de la cathodes $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

III.2 Influence de l'épaisseur de la cathode

Une étude de l'influence de l'épaisseur de la cathode sur les performances électrochimiques de la cellule a été réalisée. Ce paramètre est contrôlé par le nombre de couches déposées par sérigraphie. Trois épaisseurs différentes ont été testées. Cette étude a été faite en utilisant le

matériau de cathode calciné à 800°C qui présente les meilleures performances électrochimiques.

III.2.1 Microstructure des dépôts

La surface de fracture des différents échantillons a été observée par MEB et les micrographies obtenues sont représentées sur la figure 20. Au vu de ces images, on peut constater que l'épaisseur de dépôt est homogène pour les différents échantillons. Elle est estimée à 18 μm , 21 μm et 30 μm .

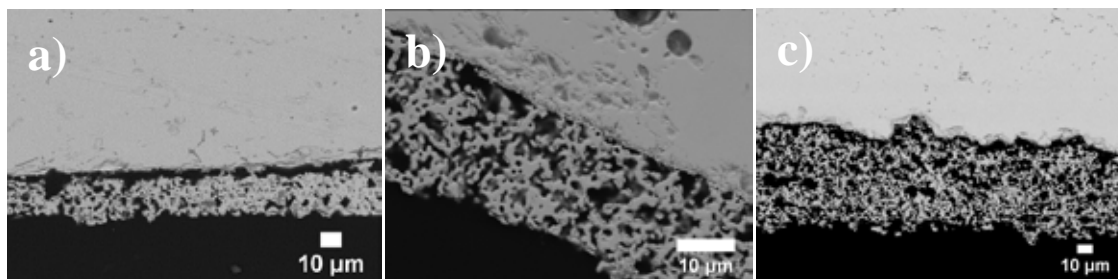


Figure 20 : Micrographie de la surface fracturée de l'interface BCZY/ $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en fonction de l'épaisseur (a) 18 μm (b) 21 μm (c) 30 μm .

III.2.2 Diagrammes d'impédance

La figure 21 présente les diagrammes de Nyquist obtenus à 727°C pour les 3 électrodes présentant des épaisseurs différentes. Globalement, l'allure est identique pour les différents échantillons. Cependant, on note une diminution de la résistance totale ($R_{\text{HF}}+R_{\text{P}}$) avec l'augmentation de l'épaisseur de la cathode, qui passe de 2,38 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour une épaisseur de 18 μm à 1,28 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ et 1,13 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour les épaisseur 21 μm et 30 μm respectivement. Ainsi, la résistance globale la plus faible est obtenu pour l'électrode la plus épaisse. Ces résultats montrent que le mécanisme de la réaction au niveau de l'électrode ne varie pas en fonction de l'épaisseur mais qu'une épaisseur minimale est toutefois nécessaire. La mise en évidence d'une telle variation de la résistance d'une électrode avec l'épaisseur, passant par un optimum, a déjà été observée au laboratoire pour le matériau de cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ déposé sur un électrolyte de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$.

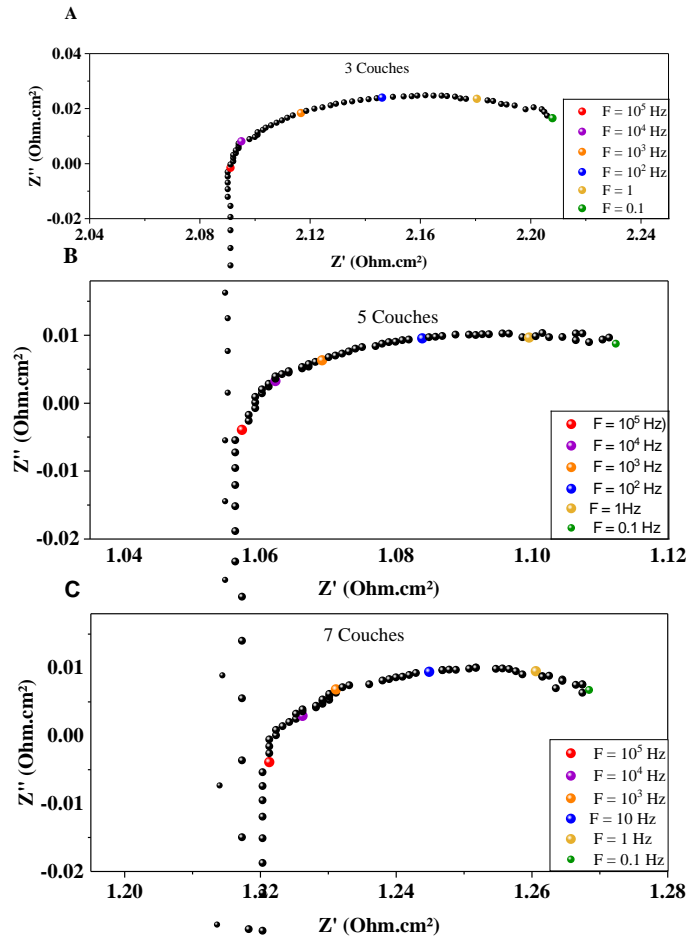


Figure 21 : Diagramme de Nyquist à 700°C comparant trois cellules symétriques $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{BCZY}/\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ d'une épaisseur.

III.2.3 Domaine haute fréquence R(HF)

La figure 22 montre l'évolution thermique de la résistance R_{HF} pour les trois cellules symétriques $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}/\text{BCZY}/\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ présentant des épaisseurs différentes et pour BCZY de référence. L'évolution de la résistance R_{HF} pour les trois électrodes présente la même allure et suit une loi d'Arrhenius. Comme mentionné précédemment, la résistance R_{HF} est supérieure à celle de la résistance de l'électrolyte de référence. De plus, on constate une diminution de la résistance R_{HF} avec l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode. Elle passe de 2.1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour l'électrode de 18 μm à 1.06 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour l'électrode de 30 μm . Cette diminution peut être due à la diminution de la résistance additionnelle lorsque l'épaisseur de l'électrode augmente puisque celle de l'électrolyte devrait être constante.

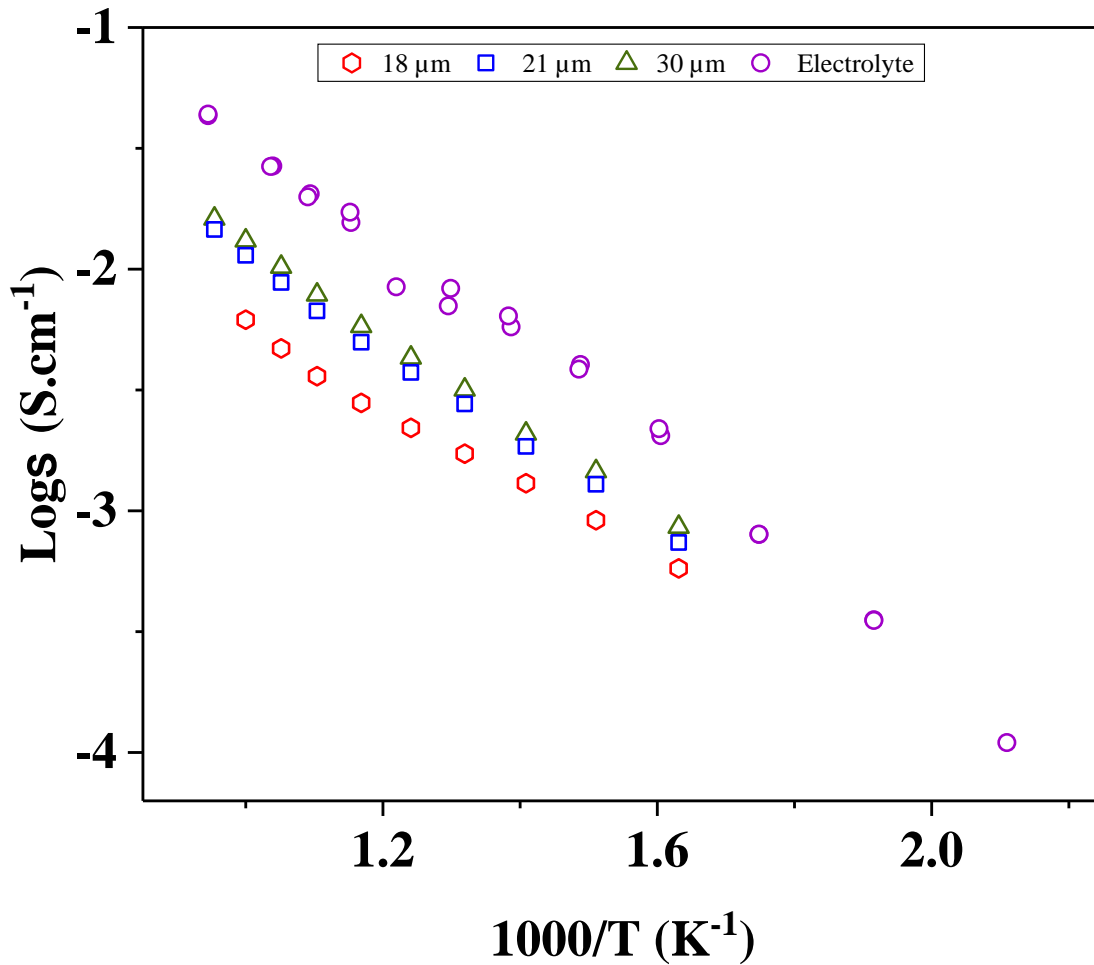


Figure 22 : Evolution thermique de la conductivité de BCZY correspondante à la contribution HF pour les trois cellules symétriques présentant des épaisseurs différentes. A titre de comparaison, la conductivité de BCZY de référence est aussi représentée.

III.2.4 Résistance de polarisation

La figure 23 représente l'évolution thermique de l'ASR ((RMF+RBF)/2) des cellules symétriques précédentes. On remarque que sur toute la gamme de température de mesure, l'ASR suit une loi d'Arrhenius ce qui traduit une activation thermique indépendante de l'épaisseur. Les électrodes ayant une épaisseur de 21 μm et 30 μm présentent des valeurs d'ASR très proches et plus faibles, sur toute la gamme de température de mesure, que celle d'épaisseur plus fine (18 μm).

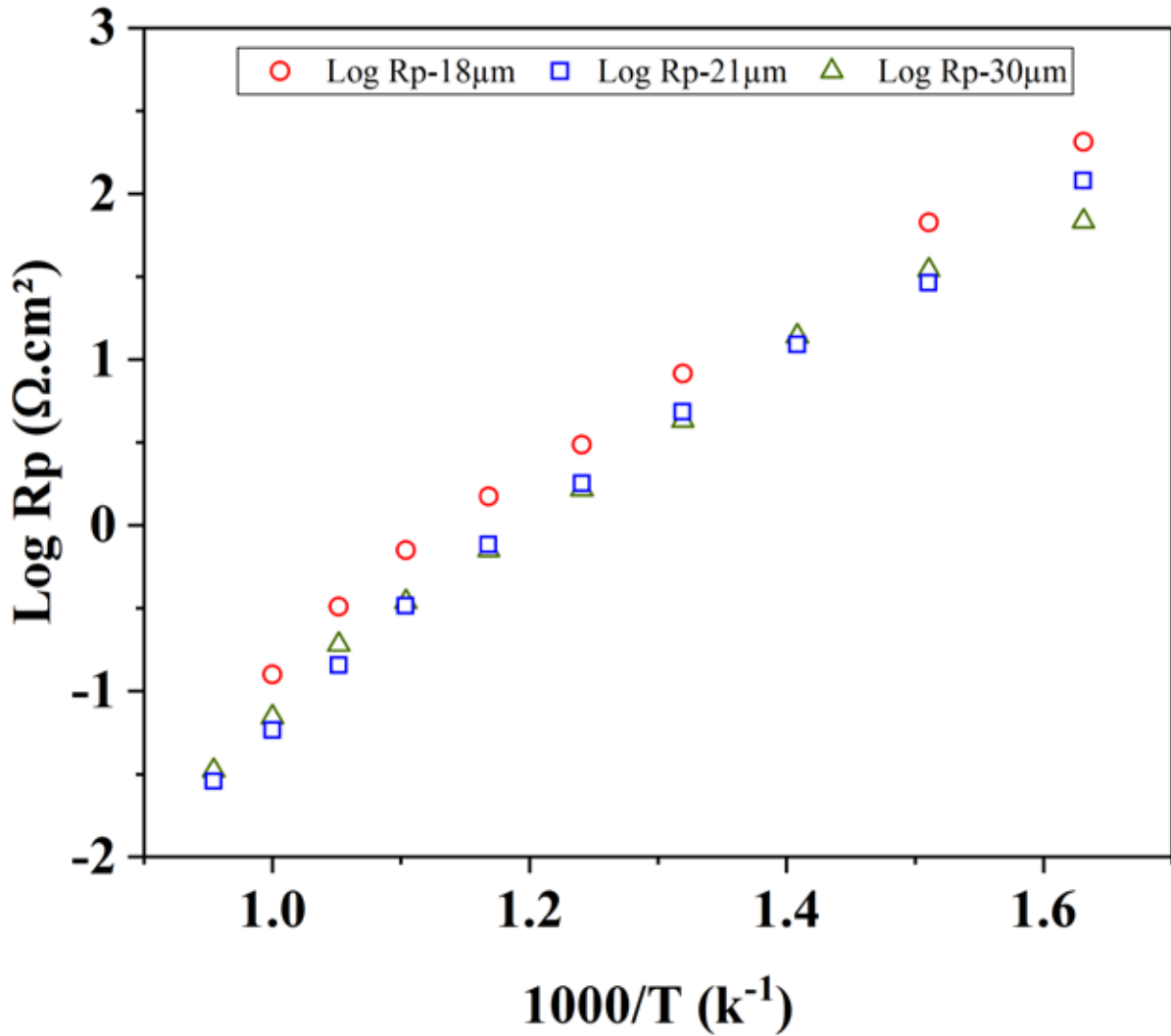


Figure 23 : Evolution thermique de la résistance de polarisation des cathodes en fonction de leur épaisseur.

III.2.5 Domaine moyenne et basse fréquence R(MF) et R(BF)

La figure 24 montre les évolutions thermiques des contributions basses et moyennes fréquences pour les cellules symétriques en fonction de l'épaisseur de la cathode. Les valeurs de la contribution MF sont comparables quelle que soit l'épaisseur. Ceci montre que le transfert protonique de l'électrolyte à la cathode est le même pour toutes les épaisseurs. Néanmoins la résistance de polarisation BF semble être plus importante pour l'électrode présentant l'épaisseur la plus fine. Comme on peut penser que les phénomènes d'adsorption sont indépendants de l'épaisseur de l'électrode, ces résultats suggèrent que les phénomènes de diffusion, qui eux dépendent de l'épaisseur de l'électrode, contribuent à cette résistance basses fréquences, qui ne serait donc pas uniquement liée à des phénomènes d'adsorption.

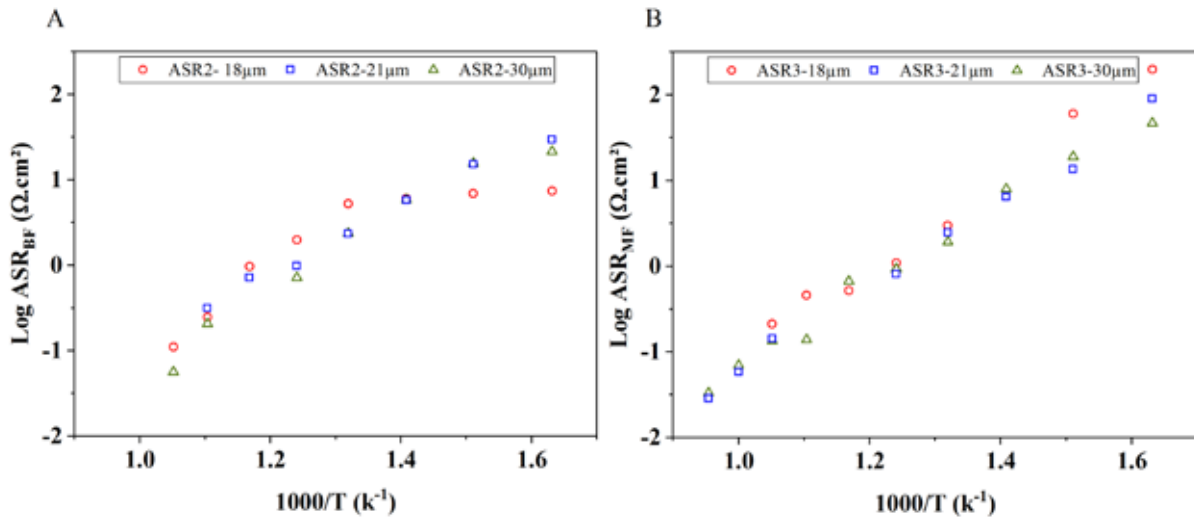


Figure 24 : Evolution thermique de la résistance basses fréquences et moyennes fréquences en fonction de l'épaisseur de la cathode $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

IV Conclusion

$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ a été synthétisé avec succès par la méthode glycine-nitrate. Une calcination à 800°C , 1000°C ou 1200°C a permis de faire varier la composition et la microstructure. 1200°C a permis d'obtenir un matériau pur mais avec une microstructure moins fine que celle du matériau calciné à 800°C qui lui est biphasé. Des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode ont été réalisées par sérigraphie de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sur BCZY. Trois contributions majoritaires à la résistance totale des cellules symétriques ont été identifiées par impédance complexe :

- La contribution haute fréquence représente la somme de la résistance d'électrolyte et d'une résistance additionnelle liée à un faible nombre de points de contact cathode/électrolyte. Compte tenu de la valeur élevée de cette résistance, cette contribution présente l'étape limitante de la réaction de cathode. L'optimisation de la température de calcination et de l'épaisseur de l'électrode permet de diminuer cette résistance ce qui laisse entrevoir des perspectives d'optimisation.
- La contribution moyenne fréquence caractérisée par une capacité de l'ordre 10^{-3} F rassemble les phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte qui correspondent aux étapes de transfert du proton et de charge.
- La contribution basse fréquence ayant une capacité de 10^{-2} F est attribuée aux étapes d'adsorption, dissociation et diffusion à l'interface électrode/ phase gazeuse. La dépendance de cette résistance avec l'épaisseur de l'électrode, mais aussi son activation thermique importante, suggèrent que le phénomène limitant qui contribue à cette résistance est majoritairement d'origine diffusionnelle.

Le matériau calciné à 800°C présente la valeur de résistance de polarisation la plus faible, 0.068 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 727°C. La micrographie de la surface fracturée de la cellule symétrique révèle un électrolyte dense et une électrode présentant un taux de porosité de 35%. Aucune réactivité n'est observée à l'interface électrolyte/électrode. La diminution de la température de calcination du matériau de départ implique une augmentation de la porosité conduisant à un meilleur apport d'oxygène avec une augmentation de la surface d'échange. La résistance moyenne fréquence se trouve ainsi diminuée.

L'optimisation de l'épaisseur de l'électrode a permis d'obtenir une valeur optimale de résistance de polarisation de 0.068 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une épaisseur de l'ordre de 30 μm . C'est donc $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ calciné à 800°C qui sera choisi pour effectuer les mesures électrochimiques sous polarisation sur des cellule complète BCZY-Ni / BCZY / $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Références Bibliographique

- [1] Boehm É 2002 *Les nickelates $A_2MO_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température* These de doctorat (Bordeaux 1)
- [2] Buttrey D J, Ganguly P, Honig J M, Rao C N R, Scharman R R and Subbanna G N 1988 Oxygen excess in layered lanthanide nickelates *Journal of Solid State Chemistry* **74** 233–8
- [3] Allançon C, Gonthier-Vassal A, Bascat J M, Loup J P and Odier P 1994 Influence of oxygen on structural transitions in $Pr_2NiO_{4+\delta}$ *Solid State Ionics* **74** 239–48
- [4] Skinner S J and Kilner J A 2000 Oxygen diffusion and surface exchange in $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ *Solid State Ionics* **135** 709–12
- [5] Boehm E, Bassat J-M, Dordor P, Mauvy F, Grenier J-C and Stevens Ph 2005 Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $Ln_{2-x}NiO_{4+\delta}$ oxides *Solid State Ionics* **176** 2717–25
- [6] Skinner S J and Kilner J A 1999 A Comparison of The Transport Properties of $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Fe_yO_{4+\delta}$ where $0 < x < 0.2$ and $0 < y < 0.2$
- [7] Taillades G, Dailly J, Taillades-Jacquín M, Mauvy F, Essouhmi A, Marrony M, Lalanne C, Fourcade S, Jones D J, Grenier J-C and Rozière J 2010 Intermediate Temperature Anode-Supported Fuel Cell Based on $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$ Electrolyte with Novel Pr_2NiO_4 Cathode *Fuel Cells* **10** 166–73
- [8] An H, Shin D and Ji H-I 2018 $Pr_2NiO_{4+\delta}$ for Cathode in Protonic Ceramic Fuel Cells *J. Korean Ceram. Soc* **55** 358–63
- [9] Ogier T 2012 *Nouveaux matériaux d'anode et cellules architecturées pour électrolyseur à haute température* These de doctorat (Bordeaux 1)
- [10] Zhang Z and Greenblatt M 1995 Synthesis, Structure, and Properties of $Ln_4Ni_3O_{10-\delta}$ ($Ln = La, Pr, \text{ and } Nd$) *Journal of Solid State Chemistry* **117** 236–46
- [11] Lin Y and Barnett S A 2008 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ - $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\theta}$ composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells *Solid State Ionics* **179** 420–7
- [12] Adler S B 2000 Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes *Solid State Ionics* **135** 603–12
- [13] Silva I M T da, Nielsen J, Hjelm J and Mogensen M 2009 Comparison of the Degradation of the Polarisation Resistance of Symmetrical LSM-YSZ cells, with Anode Supported Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ SOFCs *ECS Trans.* **25** 489
- [14] Grimaud A Propriétés de conduction mixte $O^{2-} / H^+ / e^-$ dans quelques phases dérivées de la perovskite 237

- [15] Schouler E J L, Mesbahi N and Vitter G 1983 In situ study of the sintering process of yttria stabilized zirconia by impedance spectroscopy *Solid State Ionics* **9–10** 989–96
- [16] Leonide A, Sonn V, Weber A and Ivers-Tiffée E 2008 Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells *J. Electrochem. Soc.* **155** B36
- [17] Leonide A, Rüger B, Weber A, Meulenberg W A and Ivers-Tiffée E 2009 Impedance Study of Alternative (La, Sr) $\text{FeO}_{3-\delta}$ and (La, Sr) (Co, Fe) $\text{O}_{3-\delta}$ MIEC Cathode Compositions *J. Electrochem. Soc.* **157** B234
- [18] Primdahl S and Mogensen M 1999 Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes *J. Electrochem. Soc.* **146** 2827–33
- [19] Primdahl S and Mogensen M 1998 Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes *J. Electrochem. Soc.* **145** 2431–8
- [20] Nielsen J and Hjelm J 2014 Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes *Electrochimica Acta* **115** 31–45

Conclusion Générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux d'électrolyte, d'anode et de cathode utilisés pour les piles à combustible à conduction protonique PCFCs. L'objectif majeur de ce travail consistait à tester la méthode de mise en forme CSP et à étudier l'influence des procédés de mise en forme dont CSP sur la microstructure des matériaux et sur leurs propriétés électrochimiques.

Ainsi au cours de cette thèse, nous nous sommes d'abord intéressés à la synthèse et la caractérisation physico-chimique du matériau électrolytique de formulation $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. La poudre de ce matériau a été synthétisée avec succès par le procédé glycine-nitrate. La température de calcination a été ajustée à 1000°C afin d'obtenir un composé pur tout en gardant une taille de particules submicrométrique. Par la suite, nous nous sommes intéressés aux méthodes de densification de la poudre compactée afin d'obtenir des pastilles denses pour des températures de frittage réduites. Un échantillon de référence a d'abord été obtenu par frittage conventionnel, c'est-à-dire par pressage de la poudre à température ambiante suivi d'un traitement thermique de consolidation. 92% de densité relative a été obtenue pour une température de frittage à 1400°C (pendant 12h). Une nouvelle méthode de densification à basse température, appelée en anglais « cold sintering process » (CSP), qui consiste à presser une poudre mélangée avec un solvant sous une température modérée a été appliquée avec succès. Les paramètres de CSP tels que la température, la pression, la quantité de solvant...etc ont été optimisés afin d'obtenir les meilleures propriétés microstructurales et électrochimiques. Une pastille de BCZY de 83% de densité relative a été obtenue à seulement 180°C sous une pression de 375 MPa pendant 30 min en utilisant 5% en masse d'eau comme solvant. La caractérisation électrochimique du matériau a été réalisée par mesures d'impédances à différentes températures. Chaque diagramme a été modélisé par des circuits électriques équivalents pour en extraire les résistances des contributions de grains et de joints de grains. La conductivité ionique de cet échantillon est de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 500°C , ce qui est correct mais inférieur à la mesure sur l'échantillon de référence proche de $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 500°C . Une étape de post traitement thermique dont la température a été optimisée à 1200°C (pendant 10h) s'est avérée nécessaire afin d'atteindre une densité relative équivalente voire supérieure (94%) à l'échantillon de référence. Un gain de 200°C sur la température de frittage est ainsi obtenu en utilisant le procédé CSP. Une conductivité de $4 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 700°C est obtenue contre $2 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ avec le frittage conventionnel, et à 500°C la conductivité est même 4 fois plus grande,

Conclusion générale et perspectives

passant de $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à $8 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette amélioration est principalement due à la diminution de la résistance au niveau des joints de grains.

Des efforts se sont concentrés par la suite sur l'élaboration d'une électrode à hydrogène compatible avec le matériau d'électrolyte $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ et sur l'optimisation de sa microstructure ainsi que de ses performances électrochimiques. Le cermet $\text{BaCe}_{0,8}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ -Ni (40/ 60% en masse) a été synthétisé par auto combustion selon le procédé glycine-nitrate. Des cellules symétriques BCZY-Ni/BCZY/BCZY-Ni ont été élaborées et caractérisées aux niveaux de leur microstructure et de leurs propriétés électrochimiques. Deux méthodes de mise en forme ont été appliquées avec succès :

- Le co-pressage / co-frittage : Cette méthode a consisté à co-presser et cofritter les poudres d'électrolyte et d'anode ensemble en une seule étape dans les mêmes conditions que le frittage de l'électrolyte seul par CSP. La difficulté majeure de cette partie de thèse a résidé dans la difficulté à obtenir de façon reproductible des cellules symétriques sans fissure ni délamination. Malgré tout, des cellules symétriques anode/électrolyte/anode ont été élaborées par cette méthode à partir d'une poudre de BCZY/Ni calcinée à 1100°C puis co-frittée avec l'électrolyte à 1200°C . Cette méthode nous a permis d'obtenir une excellente valeur d'ASR de $0.003 \Omega.\text{cm}^2$ à 500°C sous $5\% \text{H}_2 / 95\% \text{N}_2$.

- La sérigraphie de BCZY-Ni sur pastilles de BCZY dense : Cette méthode a permis d'évaluer plus facilement les caractéristiques du matériau d'anode, comme la température de calcination de la poudre d'anode, la présence de porogène ou l'épaisseur de la couche. Les meilleurs résultats électrochimiques sont obtenus pour une épaisseur de $18 \mu\text{m}$, une porosité de 26%, et une température de calcination de 900°C si les cellules fonctionnent en dessous de 550°C ou de 1100°C si les cellules fonctionnent à des températures supérieures à 550°C . A 500°C et sous $5\% \text{H}_2 / 95\% \text{N}_2$, une résistance de polarisation $3.95 \Omega.\text{cm}^2$ est observée.

Cette nette différence de R_p entre les 2 méthodes a été reliée à la microstructure : une porosité qui semble plus petite et mieux répartie, dans le cas de la cellule co-frittée, qui pourrait expliquer la diminution de résistance associée aux phénomènes basses fréquences. Un mélange plus intime entre anode et électrolyte, conduisant à une surface d'échange qui semble plus importante dans le cas de la cellule obtenue par co-frittage pourrait expliquer la diminution drastique de résistance associée aux phénomènes moyennes fréquences.

Nous avons ensuite étudié le matériau de cathode avec la synthèse et la caractérisation physicochimique de $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Ce dernier a été synthétisé par autocombustion selon le procédé

Conclusion générale et perspectives

glycine-nitrate, puis calciné à différentes températures variant de 800°C à 1200°C. La mise en forme des électrodes a été réalisée par sérigraphie sur support dense d'électrolyte BCZY. Seules les poudres de cathode calcinées à 1200°C permettent d'obtenir la phases $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ pure. Néanmoins le traitement thermique d'accrochage à 1100°C a permis la formation de la phase $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ in situ sur l'électrolyte pour les matériaux calcinés à 800 et 1000°C. L'influence de la température de calcination du matériau de cathode ainsi que l'épaisseur de l'électrode sur les propriétés microstructurales et électrochimiques ont été étudiées.

Les mesures d'impédance sous air humide et en température ont été entreprises sur des cellules symétriques $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta} / \text{BCZY} / \text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Une couche d'épaisseur de l'ordre de 30µm obtenue après dépôt de poudres de cathode calcinées à 800°C et accrochée à 1100°C, permet d'obtenir les meilleures performances électrochimiques en terme de résistance de polarisation : 1.64 7 Ω.cm² et 0,068 Ω.cm² respectivement à 530 et 727°C. Cette valeur est inférieure à celle observée pour les matériaux de cathode calcinés à plus hautes températures; une amélioration due à un meilleur apport d'oxygène et une augmentation de la surface d'échange réduisant ainsi la résistance moyenne fréquence.

Ces résultats prouvent qu'il est possible de réaliser à partir de ces matériaux des cellules complètes anode/électrolyte/cathode complètes performantes, et des essais sont en cours au laboratoire.

Les résultats de cette étude montrent entre autres que l'utilisation du nouveau procédé de densification à basse température CSP permet d'obtenir pour BCZY des compacités supérieures à 80% pour des faibles températures comme ici 180°C. C'est la première fois que ce procédé a été appliqué à un conducteur protonique céramique. Il s'agira dans le futur d'améliorer encore ce procédé pour atteindre des densités relatives supérieures à 90% pour accéder à l'application PCFC. Une piste intéressante est de chercher un nouveau solvant qui assure une bonne dissolution-précipitation du matériau sans formation de phase secondaire. Le procédé CSP pourrait être aussi étendu à d'autres compositions dans la famille de matériaux $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{YO}_{3-\delta}$ notamment ceux plus riches en zirconium, plus réfractaires. Ces matériaux imposent en effet des températures de frittage très élevées généralement supérieures à 1500°C.

Les mécanismes intervenant au cours même de ce processus de dissolution-précipitation sont encore insuffisamment connus et compris, des études supplémentaires sont donc indispensables pour une optimisation plus rapide des paramètres de cold-sintering pour d'autres matériaux.

Conclusion générale et perspectives

Cette méthode fera donc l'objet de plusieurs développements au laboratoire dans les années à venir. Dans un premier temps, elle sera utilisée dans le cadre de la thèse de Pablo Castellani qui a démarré fin 2020 au laboratoire en collaboration avec EIFER en Allemagne.



Titre : Pile à combustible à céramique conductrice protonique : élaboration et caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des matériaux et optimisation de la mise en forme par le procédé de densification à basse température CSP

Mots clés : PCFC, densification à basse température, spectroscopie d'impédance complexe, autocombustion, électrolyte, électrode, céramiques

Abstract : Cette étude présente l'élaboration de matériaux constituant les piles à combustible à céramique conductrice protonique (PCFC) opérant dans le domaine de température 400-700°C. L'électrolyte est $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY), l'anode est le cermet Ni-BCZY et la cathode est $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Des poudres pures de ces composés ont été synthétisées par auto combustion selon le procédé glycine-nitrate et leur microstructure a été caractérisée finement. La spectroscopie d'impédances complexes a permis d'obtenir la résistance de chaque contribution. La technique de densification à basse température (CSP) a été appliquée pour la première fois au composé réfractaire BCZY et a permis d'obtenir 95% de densité à 1200°C et une conductivité de $4 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C, supérieure à celle de BCZY obtenue sans CSP à 1400°C. Cette amélioration a été reliée aux aspects microstructuraux. Des cellules symétriques anodiques et cathodiques ont été mise en forme par co-pressage co-frittage en utilisant la technique CSP et par sérigraphie. La microstructure des électrodes a été optimisée afin d'obtenir les meilleures résistances de polarisation: $0,003 \text{ }\Omega\text{.cm}^2$ pour l'anode et $0,068 \text{ }\Omega\text{.cm}^2$ pour la cathode à 700°C.

Title: Protonic conducting ceramic fuel cell: elaboration and physico-chemical and electrochemical characterizations of materials and optimization of shaping by the low temperature CSP densification process

Keywords: PCFC, Cold Sintering Process, Electrochemical Impedance Spectroscopy, autocombustion, Electrolyte, electrode, ceramics

Abstract: This work presents the development of materials constituting Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC) operating in the temperature range 400-700°C. The electrolyte is $\text{BaCe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY), the anode is a cermet Ni-BCZY and the cathode is $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Pure powders of these compounds have been synthesized by self-combustion according to the glycine-nitrate process and their microstructure has been finely characterized. Electrochemical impedance spectroscopy allows to obtain the resistance of each contribution. The low temperature densification process CSP (Cold Sintering Process) was successfully applied to the refractory BCZY compound allowing 95% of relative density at 1200°C and a conductivity level of $4 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 700°C, higher than that of the same material without CSP and sintered at 1400°C. It has been shown that this improvement is mainly due to microstructural aspects. Symmetrical anode and cathode cells were realized by co-pressing co-sintering method using the CSP and also screen printing techniques. The microstructure of the electrodes has been optimized to obtain the best polarization resistances: $0.003 \text{ }\Omega\text{.cm}^2$ for anode and $0.068 \text{ }\Omega\text{.cm}^2$ for cathode at 700°C.

