

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Thèse

Présentée par :

Mr. FERKHI Mosbah

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat En-Sciences

Option : GÉNIE ELECTROCHIMIQUE

THÈME

**Elaboration, caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base
d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O
(Ln_xM_yO_z) et étude électrochimique**

Devant le jury composé de :

Mr N. Chelali
Mr A. Kahoul
Mr L. Mekhloufi
Mr A. Benabas
Mr S. Khelili
Mr L. Zerroual
Mr M. Cassir

Pr. au C.U de B. Bouaréridj
Pr. à l'Université de Sétif
Pr. à l'Université de Béjaia
Pr. à l'Université de Jijel
Pr. à l'Université de Jijel
Pr. à l'Université de Sétif
Pr. à l'ENSC de Paris

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Encadreur
Co-encadreur
Examineur à l'Etranger

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Thèse

Présentée par :

Mr. FERKHI Mosbah

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat En-Sciences

Option : GÉNIE ELECTROCHIMIQUE

THÈME

**Elaboration, caractérisation et mise en œuvre de matériaux à base
d'oxydes mixtes ternaires de type lanthanide-métal de transition-O
(Ln_xM_yO_z) et étude électrochimique**

Devant le jury composé de :

Mr N. Chelali
Mr A. Kahoul
Mr L. Mekhloufi
Mr A. Benabas
Mr S. Khelili
Mr L. Zerroual
Mr M. Cassir

Pr. au C.U de B. Bouaréridj
Pr. à l'Université de Sétif
Pr. à l'Université de Béjaia
Pr. à l'Université de Jijel
Pr. à l'Université de Jijel
Pr. à l'Université de Sétif
Pr. à l'ENSC de Paris

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Encadreur
Co-encadreur
Examineur à l'Etranger

الى روح أبي الطاهرة
الى المعلم العزيز الذي علمني الصدق وفضائل الأخلاق

A la mémoire de mon père, A ma mère

A ma femme et à mon petit-fils Mohamed el Amine

A mon frère et mes sœurs

A toute ma famille

*«Les piles à combustible seront les sources d'énergie inépuisables,
renouvelables et propres dans l'avenir»*

Remerciements

*Je tiens à remercier mon encadreur en Algérie monsieur le Professeur **S. Khelili** d'avoir accepté de diriger cette thèse durant des années de travail ; je voudrais lui transmettre ma gratitude et mes sincères salutations.*

*Je tiens à remercier mon co-encadreur en Algérie monsieur le Professeur **L. Zerroual** d'avoir codirigé ce travail de thèse ; je lui exprime ici mes sentiments les plus sincères.*

*Je n'oublierais jamais de transmettre mes remerciements à mon co-encadrant à l'étranger, le Professeur **Michel CASSIR**, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie (LECIME-UMR 7575) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour m'avoir accueilli plus de 18 mois dans son laboratoire au sein de l'équipe « Piles à combustible haute température » et diriger une partie de cette thèse et pour ses conseils très constructifs.*

*Je remercie également M^{lle} **Armelle Ringuédé**, chargée de recherche au laboratoire LECIME – ENSCP pour ses précieux conseils et notamment sur les mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance.*

*Je remercie également Monsieur **N. Chelali**, professeur au centre universitaire de Bordj Bouariridje pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Je remercie également les membres de jury, messieurs; **A. Kahoul**, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, **L. Mekhloufi** professeur à l'université de Béjaia et **A. Benabas** professeur à l'université de Jijel, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous les membres de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Toute ma gratitude au Professeur M^{elle} **Rose-Nöelle Vannier** pour sa grande gentillesse, ses conseils scientifiques et pour les analyses de diffraction des rayons X en fonction de la température, ATG, ATD et spectrométrie de masse.*

*Je remercie également M^{elle} **Frédérique DONSANTI** pour les dépôts par ALD effectués à l'ERDEP situé à l'EDF (Electricité de France) de Paris.*

*J'adresse également mes remerciements à toute les personnes qui m'ont aidé à caractériser les composés élaborés : M^{elle} **Odile Majerus** du Laboratoire de Chimie Appliquée à l'Etat Solide de L'ENSCP pour les analyses par diffraction des rayons X, **M. Stéphane Borensztajn** du Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques de l'Université Pierre et Marie Curie pour les observations en microscopie électronique à balayage.*

Je voudrais aussi remercier tous les membres du laboratoire pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur, en particulier, Hanna, Bianca, Liljana, Daoud, Valérie, Virginie, , Messaoud, Samer, Elisabeth, Agnèset tant d'autres.

J'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à mon père qui ma quitté avant l'achèvement de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude pour l'aide et l'affection qu'il m'a portés durant toute sa vie.

Sommaire

Abréviation et symboles.....	viii
Introduction.....	1
Chapitre I: la thechnologie SOFC et les nombreux matériaux d'électrolyte envisagés.....	4
I.1- Historique.....	4
I. 2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	6
I.2.1- Principe de fonctionnement.....	6
I.2.b- Description générale des composants de la cellule.....	8
a) <i>Anode</i>	8
b) <i>Electrolyte</i>	9
c) <i>cathode</i>	10
I.3- Problème et inconvénient des SOFCs.....	12
3.1- Nouveaux matériaux d'électrolyte.....	13
3.1.1- <i>Les oxydes à base de zircone dopée</i>	14
a) <i>Les gallates de lanthane</i>	15
b) <i>les composés pyrochlores et fluorite type (Y, Nb, Zr)O_{2-δ}</i>	16
c) <i>Les BIMEVOX</i>	17
d) <i>Les apatites</i>	18
e) <i>Les LAMOX</i>	19
f) <i>La Cérine dopée</i>	20
3.1.2- <i>Conclusion</i>	23
I.4- <i>Influences des couches minces sur les propriétés d'une pile à combustible (SOFCs)</i>	23
I.4.1- <i>Intérêt des couches minces</i>	23
I. 4.1.a- <i>Couches minces d'YSZ</i>	26
I. 4.1.b- <i>Couches minces d'oxyde de cérium dopé</i>	27
I. 4.1.c- <i>Couches minces de gallates de lanthane (LSGM)</i>	28
I. 4.1.d- <i>Electrolytes à base d'oxyde de bismuth</i>	29

I. 5- La cathode.....	29
I. 4.2- Méthodes et techniques de préparation des couches minces.....	31
a* Inconvénient et avantages des techniques de dépôts.....	32
Références.....	34
Chapitre II : Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode.....	39
II.1. Elaboration et caractérisation des matériaux de cathode " les nickelates".....	39
II.1.1. Introduction.....	39
II.1.1.1. Méthode de synthèse et techniques de dépôt.....	40
* Voie solide-solide.....	40
* Co-précipitation.....	40
* Méthodes faisant intervenir la " <i>chélation des cations</i> ".....	40
a) Méthode nitrate-citrate.....	41
b) Voie gel polyacrylamide.....	41
II.1.2. Résultats et Discussions.....	43
II.1.2.1- Analyses thermiques.....	43
II.1.2.2- Analyse par DRX.....	46
a) Diffraction des rayons X en température.....	46
II.1.2.3- Analyse morphologique.....	51
a) Résultats de l'analyse par MEB.....	51
b) Résultats de l'analyse par EDS.....	52
II.1.2.4- Etudes Electrochimiques.....	54
II.2- Etudes des matériaux de cathodes déficitaires.....	65
II.2.1- Introduction.....	65
II.2.2- Résultats et Discussions.....	65
II.2.2.1- Analyse par DRX.....	65
a) Diffraction des rayons X en température.....	65
b) Etudes micro-structurales.....	67
Echantillon $\text{La}_{1.95}\text{NiO}_{4\pm\delta}$	67
Echantillon $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$	68
II.2.2.2- Analyses par spectroscopie d'Impédance.....	70
II.3. Elaboration de matériaux $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ de la famille Ruddlesden-Popper ($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, $n=3$) par la méthode tartrate influence du dopage.....	78

II. 3. 1. Description.....	78
II. 3. 2. Préparation du matériau.....	79
II. 3. 3. Résultats et discussion.....	81
II. 3. 3. a. Diffraction des rayons X.....	81
II. 3. 3. b. Etude par spectroscopie d'impédance.....	82
II. 3. 4. Comparaison des nickelâtes de lanthane dopés au cobalt avec LSM.....	84
II.3.5. Comparaison avec les matériaux de la famille Ruddlesden-Popper ($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$; $n = 3$) synthétisés utilisant (AC/EG).....	85
II. 2. 6. Conclusion.....	86
Références.....	89
Chapitre III : Synthèse, caractérisation de matériaux d'électrolytes et dépôt par ALD de couches minces d'YSZ.....	91
III.1- Introduction.....	91
III.2- Analyses structurale et thermiques.....	91
III.2.1- Analyses thermiques couplées à la spectrométrie de masse.....	92
III.2.2- Analyse par Diffraction des Rayons X.....	94
III.2.3- Analyse de la microstructure par MEB.....	96
III.3- Etude Electrochimique.....	97
a) LAMOX.....	98
b) YSZ.....	100
c) CGO.....	101
III.4- Préparation de couches minces de YSZ par ALD.....	102
III.4.1- Synthèse et études électrochimiques de couches minces des électrolytes YSZ déposées par ALD sur des nickelates.....	102
III.4.2- Analyse par EDS et DRX.....	104
III.4.3- Etude Electrochimique.....	105
Références.....	112
Conclusion.....	113
Annexe 1.....	116
Annexe 2.....	122
Annexe 2'.....	127

Abréviations et symboles

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i> (pile à combustible alcaline)
ALD	<i>Atomic layer deposition</i> (dépôt par couches atomiques)
ALE	<i>Atomic layer epitaxy</i> (dépôt par couches épitaxiales)
ASR	<i>Area specific resistivity</i> (résistance normalisée de la cellule)
CBD	<i>Chemical bath deposition</i> (dépôt chimique en solution)
CGO	Oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium
Cp	Cyclopentadienyl, C ₅ H ₅
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (dépôt chimique en phase vapeur)
Ea	Energie d'activation
ED	<i>Electroless deposition</i> (CBD redox)
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)
EPD	<i>Electrophoretic deposition</i> (dépôt électrophorétique)
ESD	<i>Electrostatic Spray Deposition</i> (procédé pyrosol utilisant un atomiseur électrostatique)
EVD	<i>Electrochemical vapor Deposition</i> (dépôt électrochimique en phase vapeur)
IDZ	<i>India Doped Zirconia</i> (oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium)
IT-SOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i> (pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire)
LPD	<i>Liquid phase deposition</i> (CBD d'échange de ligand)
LSCF	La _{1-x} Sr _x Co _{1-y} Fe _y O _{3-δ}
LSGM	La _x Sr _{1-x} Ga _y Mg _{1-y} O ₃
LSGMC	La _x Sr _{1-x} Ga _y Mg _{1-y-z} Co _z O ₃
LSM	La _{1-x} Sr _x MnO ₃
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i> (pile à combustible à carbonate fondu)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MOCVD	<i>Metal organic chemical vapor deposition</i>
OCV	<i>Open circuit voltage</i> (potentiel à circuit ouvert)
PAC	Pile à combustible
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i> (pile à combustible à acide phosphorique)

PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i> (pile à combustible à membrane échangeuse de protons)
PLD	<i>Pulsed lase deposition</i> (ablation laser)
PVD	<i>Physical vapor deposition</i> (dépôt physique en phase vapeur)
ScSZ	<i>Scandia-stabilized zirconia</i> (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde de scandium)
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> (pile à combustible à oxyde solide)
TFEL	<i>Thin film electroluminescent</i>
Thd	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione
TOF-ERDA	<i>Time-of-flight elastic recoil detection analysis</i>
TPB	<i>Triple phase boundaries</i> (point de contact triple)
TZP	Oxyde de zirconium dopé avec 3 mol% de Y_2O_3
YDC	<i>Yttria-doped ceria</i> (oxyde de cérium dopé à l'oxyde d'yttrium)
YSZ	<i>Yttria-stabilized zirconia</i> (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium)

Introduction

Introduction

Non seulement les réserves mondiales du pétrole sont épuisables, mais elles sont accompagnées par une consommation très élevée de l'énergie. Par ailleurs, peu à peu la conscience écologique commence à être prise en compte pour des raisons géostratégiques et politiques. Les scientifiques ont orienté leurs recherches de manière à pouvoir répondre à cette nouvelle situation. Parmi, les énergies qui connaissent de nos jours un regain d'intérêt, on peut citer celles connues sous le nom d'« énergies renouvelables » et propres, capables de générer des puissances élevées. Les piles à combustible, le photovoltaïque, l'éolien et la géothermie sont des systèmes énergétiques qui peuvent répondre aux exigences actuelles en matière de stockage et d'utilisation de l'énergie.

Le photovoltaïque, l'éolien et la géothermie sont des moyens de production de l'énergie dépendant du climat, de l'environnement et de sa position lors de leur fonctionnement. Par exemple, en Europe du Nord, l'énergie solaire et/ou photovoltaïque est plus difficile à exploiter. Par contre, la géothermie est une ressource énergétique bien exploitée en Islande. Le climat de l'Afrique, désert de l'Algérie, Maroc etc. est favorable à l'investissement dans le domaine du solaire. Un des dispositifs les plus prometteurs pour produire de l'énergie ne dépendant pas du climat ou d'autres paramètres (difficile à réaliser) est la pile à combustible à cause de son rendement énergétique élevé et ses avantages environnementaux (limites de dégagements gazeux à effet de serre).

Les piles à combustible (PAC) sont des systèmes électrochimiques constitués par deux électrodes (cathode et anode) séparées par un conducteur purement ionique appelé électrolyte. Les deux électrodes sont alimentées par un comburant côté cathode et par le combustible côté anode. La réaction bilan est la réaction de production de l'eau. Selon la nature de l'électrolyte, et le combustible, il y a plusieurs types de piles à combustible. Les piles à combustibles à oxyde solide (*solid oxide fuel cell* - SOFC), par exemple, nécessitant un électrolyte solide, sont largement étudiées ces dernières années vu leurs rendements électriques élevés qui dépassent 50 % et fonctionnent à des températures très élevées. Leur fonctionnement à très haute température permet la cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur utilisable); cependant, à ces températures, la durée de vie de la cellule électrochimique diminue par fragilisation de ses composants. C'est pour cette raison que l'abaissement de la température à des valeurs dites intermédiaires (600 -800 °C) est devenu un défi majeur qu'il faut relever.

L'abaissement de la température a donc pour but de ralentir la dégradation des composants de la pile en empêchant toute réaction indésirable entre ses éléments et diminuant ainsi le coût de production et les pertes d'énergie. Par ailleurs, l'utilisation d'aciers inoxydables en tant que matériaux d'interconnexion devient possible. Néanmoins, cette réduction en température est associée à certains nombre d'inconvénients, à savoir : diminution brusque de la conductivité de l'électrolyte et apparition de surtensions supplémentaires au niveau des électrodes entraînant une chute des performances.

Dans cet objectif, trois axes de recherche ont été développés. Le premier, consiste à rechercher de nouveaux matériaux d'électrolytes capables de se substituer à l'oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium et possédant de bonnes conductivités ioniques à une température de fonctionnement dite intermédiaire, $<750^{\circ}\text{C}$. De nouvelles familles sont en état de développement telles que les LAMOX et les apatites.

Le deuxième axe se concentre sur l'utilisation de microcellules avec des épaisseurs nanométriques en utilisant des couches minces/voir ultraminces d'électrolytes et même d'électrodes dans le but d'analyser le comportement de cellules complètes.

Le troisième axe se focalise sur l'élaboration de nouveaux matériaux de cathode à conduction mixtes (électronique et ionique) en vue d'améliorer la cinétique de réduction du comburant (oxygène) en la délocalisant sur toute la surface de l'électrode et diminuant ainsi les surtensions pouvant se produire quand la température diminue. L'idée est ainsi de remplacer les matériaux d'électrodes classiquement utilisés, les manganites de lanthane substitués au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM).

Notre contribution spécifique est décrite à continuation. Après un bref survol des différents types de piles à combustible, le *chapitre I* s'attachera à présenter de façon plus détaillée la technologie SOFC ainsi que les nombreux matériaux d'électrolyte envisagés. Une brève description de la méthode de synthèse des couches minces est exposée en Annexe 2'.

En ce qui concerne le *chapitre II*, il se focalisera sur la préparation des matériaux de cathode de conduction mixte. Ce deuxième chapitre sera dédié à trois types de matériaux de grand intérêt, les nickelates dopés au cuivre, déficitaires et de la famille Ruddlesden Popper sont également étudiés. Après avoir présenté la méthode de synthèse de Pechini et les études structurales qui y sont associées, les mesures par spectroscopie d'impédance permettront de caractériser les propriétés électriques/électrochimiques des échantillons préparés.

Le *chapitre III* est réservé à la préparation de nouveaux matériaux d'électrolytes massifs de LAMOX, leur utilisation et leur analyse en tant que matériaux d'électrolyte par spectroscopie d'impédance. A la fin de ce chapitre, la technologie ALD, dépôt par couches atomiques

(*atomic layer deposition*), sera décrite dans le but de synthétiser des couches d'électrolytes YSZ sous forme de couches minces sur des supports en nickelates, synthétisés dans le chapitre I. A la fin de ce mémoire, une conclusion dressera le bilan et les perspectives de ce travail.

Chapitre I :

**la technologie SOFC et les nombreux
matériaux d'électrolyte envisagés**

I.1- Historique

Les piles à combustible ont été découvertes en 1839 par Sir William Grove. Leur principe est fondé sur l'oxydation de l'hydrogène (H_2) par l'oxygène (O_2) par voie électrochimique (**figure I. 1**). Cependant, en 1806 déjà, Sir Humphry Davy réalisait l'électrolyse de l'eau distillée en formant de l'hydrogène et de l'oxygène. Ce n'est que vers 1838, que C. F. Schoenbein mit en évidence le principe d'une pile à combustible. Il a pu montrer que grâce à un courant électrique on peut obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène à partir d'une solution aqueuse ; par contre, en coupant le courant, il constata que ces gaz donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier. En 1839, en se basant sur ces phénomènes, Grove inventa la première pile en utilisant deux électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

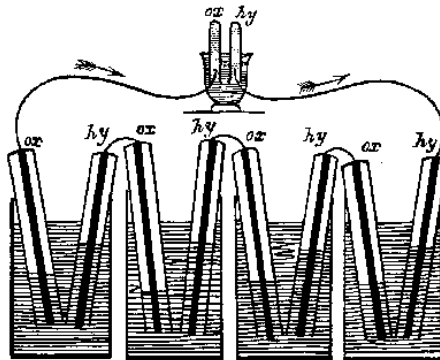


Fig. I.1- Expérience de Sir W. Grove en 1839 [1].

Les besoins immenses en électricité dans divers domaines, tels que le spatial et l'océanographie...etc, ont impliqué un important développement scientifique dans le domaine de l'électrochimie et des piles à combustible. Un prototype de piles à combustible, mis en fonctionnement en 1953, présentait une densité de courant de 1 A/m^2 pour une tension de 0.8 V. Ce type de pile a servi de générateur pour les vols spatiaux habités, Gemini en 1963 (piles de type PEMFC* de General Electrics) et Apollo en 1968 (piles AFC* de Pratt et Whitney). Ayant prouvé leur efficacité, les piles sont toujours utilisées dans les navettes américaines.

D'autre part, les piles à combustible (PAC) ont aussi été utilisées dans des sous-marins de la marine américaine, allant jusqu'à une profondeur de 6000 m.

Les premiers prototypes de véhicules avec piles embarquée aux Etats-Unis ont utilisés des piles de type AFC de 15 kW (tracteur électrique d'Allis-chalmer Manufacturing Company).

Vu l'épuisement attendu et progressif des réserves mondiales du pétrole et de l'aggravation des problèmes environnementaux, la technologie des piles à combustibles (PAC) semble prometteuse.

Deux types de PAC semblent devoir prendre de l'essor dans les domaines de la stationnaire et du transport : les PEMFC et SOFC. Le **tableau I.1**, ci-contre, rassemble les différents types de piles à combustible développées jusqu'à nos jours.

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

Type de pile	Température de fonctionnement	Electrolyte	combustible	Rendement	Ion utilisé	Applications
Alcaline (AFC)	60 – 90	Potasse (liquide)	H ₂	35 %	OH ⁻	Spatial Transport
Polymère (PEMFC)	80-110	Polymère (solide)	H ₂ réformé	35 %	H ⁺	Portable Transport Stationnaire
Acide Phosphorique (PAFC)	160 - 200	Acide phosphorique (liquide)	H ₂ réformé	40 %	H ⁺	Stationnaire
Carbonate Fondu (MCFC)	600 – 800	Sels fondu (liquide)	H ₂ / Co réformé	50 %	CO ₃ ²⁻	Stationnaire
Solid oxide Fuel Cell (SOFC)	800 - 1000	Céramique (solide)	H ₂ /CO/ CH ₄ réformé	70 %	O ²⁻	Stationnaire transport

Les piles à combustible sont constituées d'un électrolyte conducteur ionique et de deux électrodes ; une nommée l'anode (ou l'électrode à combustible) et l'autre nommée la cathode ou électrode à oxygène.

Les piles à combustible à oxyde solide, SOFC (*solid oxide fuel cell*), sont des systèmes électrochimiques tout solide dont le rendement est élevé et les problèmes de corrosion, causés par l'utilisation de solutions aqueuses sont presque absents. Ces systèmes fonctionnent à des températures très élevées (800 -1000 °C) permet la cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur utilisable).

I. 2. Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Ces dernières années, les SOFC ont connu un développement très important, de par leurs rendements élevés et la relative simplicité de leur mise en œuvre.

Les SOFC ne nécessitent qu'un seul combustible (H_2 , CO , CH_4) et un comburant (air ; O_2) comme réactifs chimiques.

Grâce à ces systèmes électrochimiques, la pollution environnementale peut être significativement réduite, la réaction bilan étant une réaction de production de l'eau lorsque l'on utilise de l'hydrogène pur. Les gaz à effet de serre peuvent être très réduits.

La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte conducteur ionique. Les cellules élémentaires sont reliées entre elles par des interconnecteurs assurant le déplacement des électrons (**courant ou électricité**) et la distribution des gaz.

I.2.1- Principe de fonctionnement

La **figure I. 2**, représente un modèle de pile à combustible à oxyde solide élémentaire. Elle est constituée de deux électrodes (anode et cathode) siège de deux réactions : l'oxydation du combustible (H_2) et la réduction du comburant (O_2) respectivement.

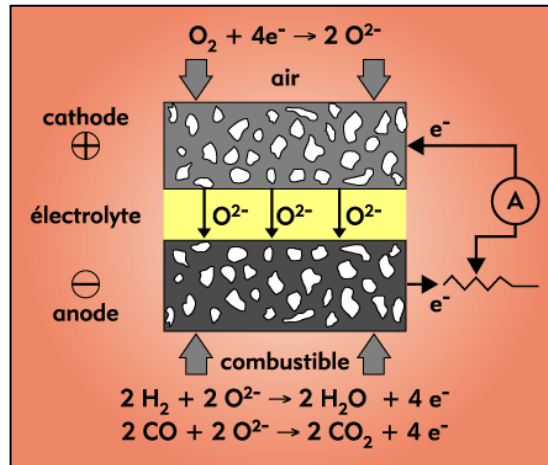
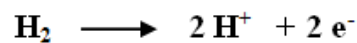
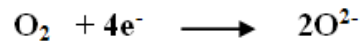


Fig. I.2- Schéma d'une pile élémentaire SOFC.

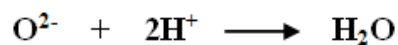
L'hydrogène est introduit dans le compartiment anodique et s'oxyde en donnant des protons et des électrons selon la réaction :



L'oxygène introduit dans le compartiment cathodique capte les électrons venant de l'anode et se réduit en ions oxyde (O^{2-}) selon la réaction de réduction suivante :



Les ions oxyde traversent ensuite l'électrolyte vers l'anode et réagissent avec les protons en formant de l'eau selon la réaction :



Cette réaction se fait à une température élevée, 800-1000°C ; l'eau formée pouvant être évacuée et/ou alimentant une cellule d'électrolyse en utilisant un circuit fermé.

La durée de vie d'une telle cellule dépend de la durée de vie des composants de la cellule qui doivent répondre à certaines propriétés, à savoir :

- 1) Les coefficients de dilatation thermique doivent être proche l'un par rapport aux autres, afin de préserver une bonne tenue mécanique aux interfaces lors de cyclages en température de la pile.

- 2) Stabilité chimique vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustibles).
- 3) Bonne compatibilité et stabilité chimique entre les composants de la cellule (cathode/ électrolyte/anode et matériaux de connexion). Afin d'éviter toute formation de phases indésirables isolantes. La présence de ces phases est à l'origine de l'augmentation de la résistance et provoque des chutes ohmiques aux interfaces et, par conséquent, contribue à la diminution de la tension de la cellule comme le montre l'expression :

$$E = E_{th} - RI - \eta_a - \eta_c \quad (1)$$

Sachant que les surtensions anodique et cathodique dépendent essentiellement de la nature des matériaux de l'anode et de la cathode, la valeur de la chute ohmique (RI) dépend de l'électrolyte. La présence d'une phase bloquante est un phénomène néfaste sur la tension de cellule et diminue sa durée de vie.

I.2.b- Description générale des composants de la cellule

a) Anode : les anodes utilisées dans les piles à combustibles à oxydes solide (SOFC) sont en général les cermets (**Ni-YSZ**) qui sont des matériaux poreux.

Les cermets (céramique métal) sont des matériaux qui présentent des surtensions η_a faibles par rapport à la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Le nickel, qui est le métal du cermet, possède de bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène par rapport à d'autres métaux tels que le fer, le cobalt, le platine et l'or. Leur pouvoir catalytique se classe comme suit : Ni > Fe > Co > Pt = Au [2].

Son coefficient de dilatation thermique (**CDT**), relativement élevé par rapport au matériau d'électrolyte (YSZ), limite le choix de cet élément métallique comme matériau d'anode. L'utilisation d'un cermet (Ni-YSZ) réduit le CDT à des valeurs acceptables. Un mélange du nickel et YSZ permet d'éviter le décollement des dépôts de nickel lors du cyclage thermique.

Par ailleurs, l'utilisation du cermet augmente la zone de contact anode/électrolyte appelée point triple ou point de contact des trois constituants électrolyte, électrocatalyseur et gaz.

Cependant, les performances électrochimiques de Ni-YSZ (**cermet**) peuvent diminuer en raison des chutes dues à l'oxydation du nickel dans l'air pour former NiO, provoquant ainsi la dilatation de la maille cristalline et entraînant des fissures avec le temps. Le nickel est instable dans les milieux sulfure et carbonyle, provoquant l'empoisonnement de l'élément ce qui fragilise le matériau et influe négativement sur les performances électrochimiques de la cellule [3,4].

Pour y remédier, certaines études ont proposé de substituer le nickel par d'autres métaux à savoir le cobalt ou le ruthénium. Ces deux éléments sont stables en milieu sulfure et même sous l'influence du méthane (combustible) [4,5]. Leur coût plus élevé limite le choix de ces métaux.

Setoguchi et al. [6] ont utilisé un mélange d'oxyde tel que : $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ et les perovskites dopées par un métal noble ou les titanates qui sont des conducteurs mixtes (ionique et électronique).

b) Electrolyte : l'électrolyte sépare les deux matériaux de cathode et d'anode ; il doit être dense pour empêcher tout contact entre carburant et combustible, oxygène et hydrogène respectivement. Tout contact provoque une réaction fortement exothermique. Afin d'éviter tout court circuit, l'électrolyte doit être un conducteur purement ionique par des ions oxydes O^{2-} . Le cahier des charges de l'électrolyte est :

- * conductivité ionique par O^{2-} élevée à 1000 °C ($> 0.1 \text{ S. cm}^{-1}$) et $> 0.01 \text{ S. cm}^{-1}$ à 700 °C.
- * stabilité dans une large gamme de pression partielle d'oxygène ($10^{-21} < pO_2 < 0.21 \text{ atm}$).
- * aucune réaction chimique éventuelle avec les électrodes (cathode et anode) à la température de fonctionnement.
- * doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche à ceux des électrodes.

Depuis la découverte des piles à combustible, la zircone stabilisée à l'yttrium reste jusqu'à nos jours le matériau d'électrolyte le plus utilisé [7]. La stabilisation de la zircone par l'yttrium a pour but d'améliorer les propriétés de conduction ionique. La conductivité de la zircone la plus élevée correspond à un mélange à 8 % de Y_2O_3 (soit **92 %** de ZrO_2 et **8 %** Y_2O_3) voir **figure I. 3**, sa structure est cubique.

La diminution du taux du dopant provoque une diminution rapide de la valeur de conductivité. L'inconvénient majeur de ce matériau est son instabilité chimique par rapport aux autres composantes de la cellule (anode et cathode). Ce qui oblige les chercheurs à trouver d'autres matériaux d'électrolyte stables chimiquement vis-à-vis les matériaux d'électrodes et qui peuvent répondre au même cahier des charges.

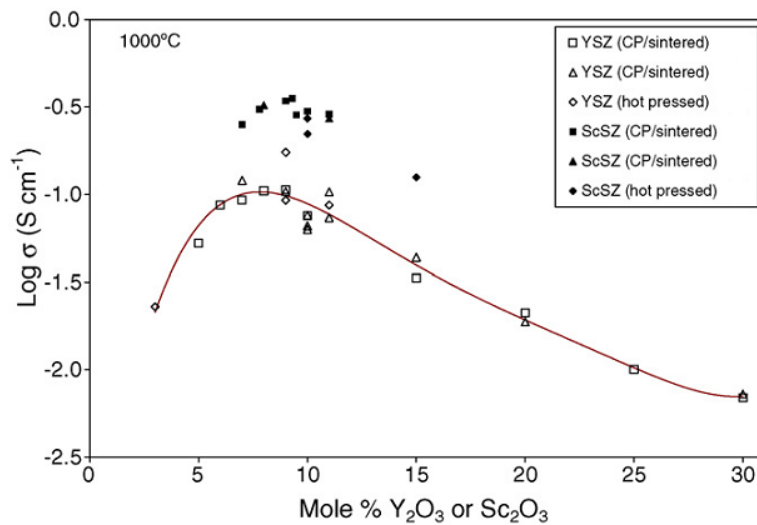


Fig. I.3- Variation de la conductivité de la zircone avec le pourcentage de l'oxyde dopant.

c) cathode : la durée de vie d'une telle cellule électrochimique est contrôlée par la durée de vie de la cathode siège de la réaction de réduction de l'oxygène. La cathode des piles à combustible à oxyde solide doit satisfaire aux conditions ci-après :

- une conductivité électronique élevée ($> 100 \text{ S. cm}^{-1}$).

- bonne compatibilité avec l'électrolyte et le matériau de connexion.
- stable chimiquement en milieu oxydant (sous air).
- doit avoir un coefficient d'expansion thermique proche de ceux des autres composants de la cellule.
- une très bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène.
- doit être poreux pour faciliter le déplacement des espèces gazeuses (O_2) vers l'interface cathode/électrolyte.

Les matériaux de cathode largement utilisés actuellement sont des manganites de lanthane dopés au strontium de type perovskite (ABO_3) ont pour formule générale $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) avec une substitution par le strontium dans le site de lanthane pour améliorer la tenue mécanique [7]. Lors du fonctionnement à des températures très élevées (~ 1000 °C), les électrodes LSM présentent de bonnes propriétés électrochimiques. Néanmoins, la diminution de la température entraîne une chute des propriétés électriques en augmentant la surtension à l'électrode. Pour résoudre ce problème, l'utilisation des matériaux de cathode conducteurs mixtes est l'une des solutions envisagées [8]. L'utilisation des conducteurs mixtes permet l'élargissement de la zone de réaction sur tout le volume de la cathode et pas seulement à la surface où les réactions électrochimiques sont restreintes aux points de contact triples (*triple phase boundaries* – TPB) [9].

La **figure I. 4** représente les différents phénomènes de conduction et la réaction ayant lieu au niveau de la cathode.

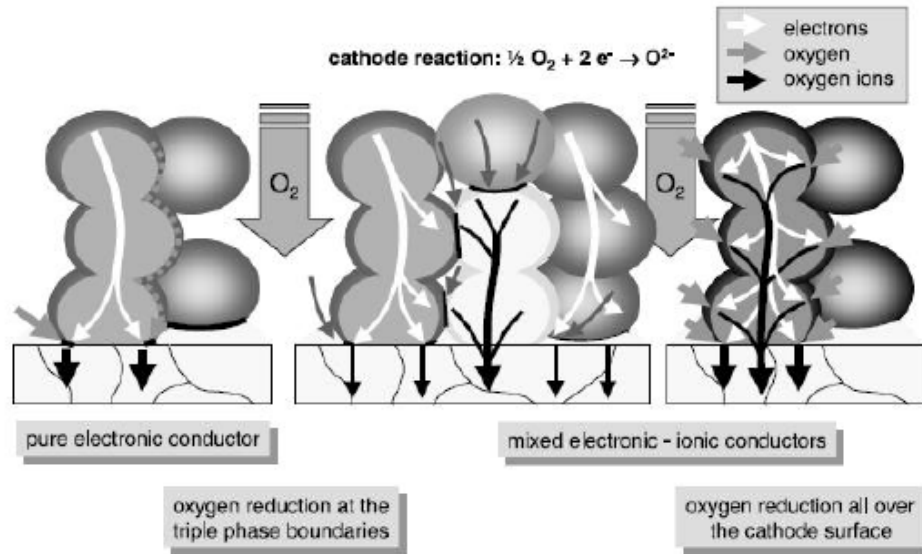


Fig. I. 4- Phénomènes de conduction au niveau des différents conducteurs mixtes et purs [8].

Les phénomènes de conduction changent d'une électrode à conduction électronique pure aux électrodes à conductions mixtes (conduction assurée par le déplacement des ions et des électrons).

Une partie de l'oxygène se réduit en formant des ions oxyde (O^{2-}) qui traversent la cathode vers l'électrolyte. Une autre partie des molécules d'oxygène diffuse vers l'électrolyte en traversant les pores de la cathode afin de se réduire à l'interface cathode/électrolyte.

I.3- Problème et inconvénient des SOFCs

Les SOFC fonctionnent à des températures élevées $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$; avec le temps, les composantes de la cellule se fragilisent et les propriétés électrochimiques se réduisent brusquement. Cet inconvénient peut être réduit par l'abaissement de la température. Cependant, la diminution de la température provoque une chute importante des performances de la cellule en augmentant les résistances interfaciales, en diminuer la conductivité des interconnecteurs et en influant négativement sur la cinétique de la réaction d'oxydation et de

réduction de l'hydrogène et de l'oxygène, respectivement, en augmentant les surtensions aux électrodes. Les recherches actuelles tendent à diminuer la température de fonctionnement des systèmes SOFC à 700 °C afin de ralentir la réactivité chimique entre les constituants de la pile et permettre l'utilisation de matériaux d'interconnexion moins onéreux comme les aciers inoxydables.

Selon l'expression précédente **1** donnant l'expression de la f.é.m (force électromotrice) de la cellule en fonction des surtensions aux électrodes et de la résistance d'électrolyte, on note clairement que les paramètres $R_{\text{ét}}$, η_a et η_c sont inversement proportionnels à la température. Ce qui entraîne, par conséquent, une chute de la valeur de la tension de la pile avec la température.

La valeur de la conductivité de l'électrolyte YSZ (σ_{YSZ}) est de 0.1 S. cm⁻¹ à 1000 °C ; la diminution de la température provoque la diminution de cette valeur d'un facteur 5, environ 0.02 S. cm⁻¹ [10], ce qui ne remplit pas la condition indiquée dans le cahier des charges.

Pour contrecarrer l'augmentation de la résistance de l'électrolyte quand la température de fonctionnement diminue, deux axes de recherches ont été proposés :

- trouver de nouveaux matériaux d'électrolyte meilleurs conducteurs ioniques que YSZ et d'électrodes aux températures intermédiaires répondant à l'ensemble des critères définis auparavant.
- La mise en œuvre de couches très minces (voir ultra minces) de matériaux d'électrolyte couramment utilisés.

3.1- Nouveaux matériaux d'électrolyte

La plus part des études se sont intéressées à de nouveaux matériaux d'électrolyte capables de remplacer la zircone. Les matériaux décrits par la suite présentent de bonnes propriétés de conduction ionique à des températures plus basses, à savoir les gallates de lanthane LSGM

($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$), la cérine dopée au gadolinium $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ (CGO) nommé aussi GDC ou dopée à l'yttrium $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ (CYO) symbolisé ainsi YDC. Les BIMEVOX (BI : bismuth, ME : métal de transition, V : vanadium). Une autre famille a été découverte récemment : les LAMOX (LA : Lanthane, M : Molybdène) qui attirent l'attention vu leur propriétés intéressantes. En outre, la famille des apatites peut constituer aussi une bonne alternative.

Bien qu'ils aient une conductivité électrique sous atmosphère réductrice, les GDC, YDC et les LAMOX restent de bons matériaux pour substituer la zircone dopée.

Le paragraphe suivant dresse un récapitulatif des principales caractéristiques des électrolytes développés jusqu'à nos jours.

3.1.1- Les oxydes à base de zircone dopée

Il est connu depuis longtemps que le dopage a pour but d'améliorer les propriétés électriques en augmentant la conductivité soit ionique, électronique soit les deux à la fois, par la création de sites d'arrivée des électrons et/ou des ions appelés lacunes. La **figure I. 5**, représente la variation de la conductivité de la zircone en fonction de l'élément dopant avec la température. On observe que la conductivité ionique de la zircone dépend fortement de la taille du cation dopant.

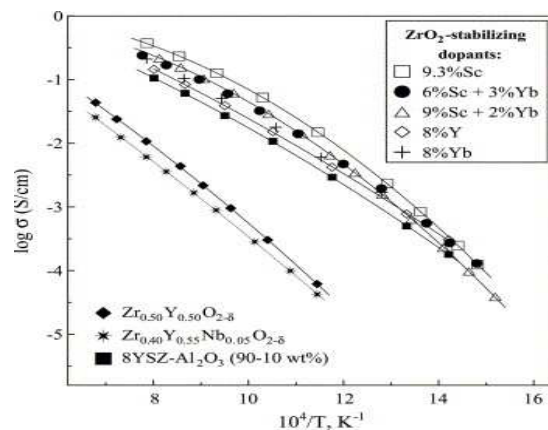


Fig. I.5- Variation de la conductivité de la zircone dopée en fonction de la température [11].

Le Scandium (Sc^{3+}) a un rayon ionique proche de celui de Zr^{4+} et, par conséquent, selon la figure ci-dessus, la zircone dopée au scandium présente les meilleures valeurs de conductivité. Les valeurs les plus élevées de conductivité pour un système ScSZ (zircone stabilisée à l'oxyde de scandium) sont obtenues pour un dopage situé entre 8 et 11 moles %. A partir de 650 °C, la structure de ScSZ subit une transition de phase de la structure rhomboédrique à une structure cubique entraînant une brusque diminution de la conductivité [12]. Pour éviter la dégradation au niveau de la conductivité en évitant tout changement de la phase, on peut réaliser un co-dopage dans l'un des sites de l'oxyde mixte de la zircone stabilisée au scandium [13-17].

Malheureusement le coût élevé du scandium limite le choix de ce matériau en tant qu'électrolyte pour pile à combustible à oxyde solide.

a) Les gallates de lanthane :

Leur formule chimique générale est ABO_3 (A : Lanthane, B : Gallium) ; ils ont une structure pérovskite peuvent constituer une alternative à la zircone. Skinner et al. [17] représentent les ABO_3 comme une structure cubique où les cations de petite taille occupent les centres du cube et les gros se placent dans les sommets.

Dans cette gamme de matériaux, on peut citer les composés suivants : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ (LSGM) (avec, x varie entre 0.1 et 0.20, y entre 0.15 et 0.20) et $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ (LSGMC) ($x \approx 0.9 - 0.2$, $y \approx 0.8$, $z \approx 0.085$) qui ont l'avantages d'être stables chimiquement en milieu réducteur et oxydant [18,19].

La conductivité des LSGM, figure I.6-, est supérieure à celles de YSZ à 700 °C qui est de l'ordre de 0.08 S. cm^{-1} [18,20-23]. Parmi ses inconvénients importants et qui reste à résoudre, on note :

- Prix élevé des oxydes de gallium.

- Réactivité chimique avec les matériaux d'électrolyte en formant des phases secondaires à faibles températures telles que SrLaGaO_7 et $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ [24-26].

La substitution d'une partie du site B peut remédier les problèmes de réactivité chimique de ces matériaux avec ceux des composants de la cellule.

A l'heure actuelle, on peut considérer que l'emploi de cette famille de matériaux reste limité.

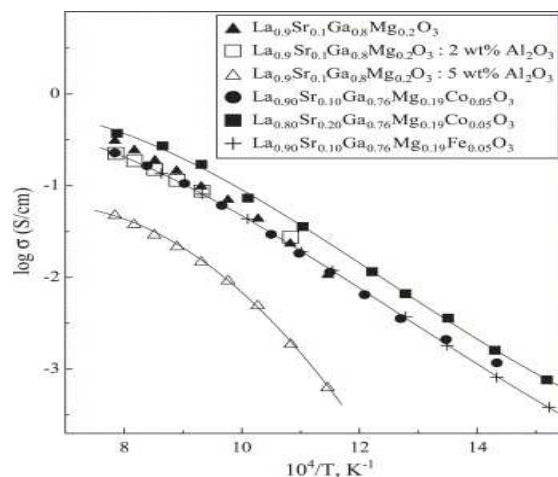


Fig. I. 6- Variation de la conductivité des gallates de lanthane en fonction de la température sous air [18,19].

b) les composés pyrochlores et fluorite type $(Y, Nb, Zr)\text{O}_{2-\delta}$:

Les composés pyrochlores, de formule générale $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, ont été étudiés. Les composés de cette famille qui présentent de bonnes conductivités ioniques sont : les oxydes mixtes à base de gadolinium, l'élément B dans ce cas est le zirconium ou le titane, soient $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (figure I.7). De plus, le dopage par le calcium ($x = 0.2$) [27] de $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ montre la conductivité la plus élevée. Comme tous les matériaux, leur inconvénient majeur est leur nombre de transport électronique (t_e) faible et inférieur à 0.01. Sous atmosphère réductrice la conductivité électronique devient très importante ce qui crée un court circuit et le matériau après un certain temps devient inutilisable.

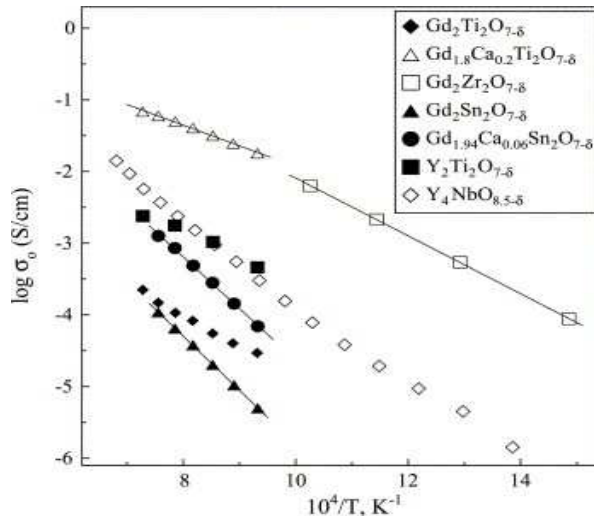


Fig. I.8- Variation de la conductivité des différents matériaux pyrochlores avec la température

[14].

c) Les BIMEVOX :

Les BIMEVOX sont des oxydes mixtes à base de bismuth. L'oxyde de base est le Bi_2O_3 qui présente de très bonnes valeurs de conductivités ionique par rapport aux YSZ, GDC, LSGM [28-31]. Le mécanisme de transport des ions oxydes dans cet oxyde se fait par saut.

Le quart des sites où les ions oxydes peuvent se déplacer sont vides. Par contre, ces oxydes sont, malheureusement, instables thermodynamiquement sous atmosphère réductrice. D'autre part, ils ont une faible résistance mécanique. L'ajout du vanadium au sein de la structure cristalline de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) permet l'obtention d'une structure de formule ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) [32-34]. La substitution d'une partie du vanadium par un élément de transition (Me) conduit à synthétiser la famille BIMEVOX (BI: Bismuth, ME: métal de transition, V: vanadium) et, par conséquent, permet de conserver une valeur de conductivité constante à des températures modérées.

Le vanadium V^{5+} à des températures de fonctionnement des SOFCs (> 800 °C) se réduit en V^{4+} introduisant un changement du mode de conduction constituant un phénomène inverse et néfaste lors de son fonctionnement. Pour éviter ce phénomène, une couche d'un matériau plus stable dans le but de couvrir les BIMEVOX est nécessaire en cas d'utilisation dans des milieux réducteurs [35].

d) Les apatites :

Les structures apatites sont de formule $A_{10-x}(MO_4)_6O_{2\pm\delta}$ (figure I. 9) dont, A : cation de terre rare, alcalino-terreux ou métal de transition. M ; silicium ou germanium. Les apatites silicatées de terres rares présentent des structures ouvertes avec des canaux susceptibles de favoriser la mobilité des ions oxyde [36-44].

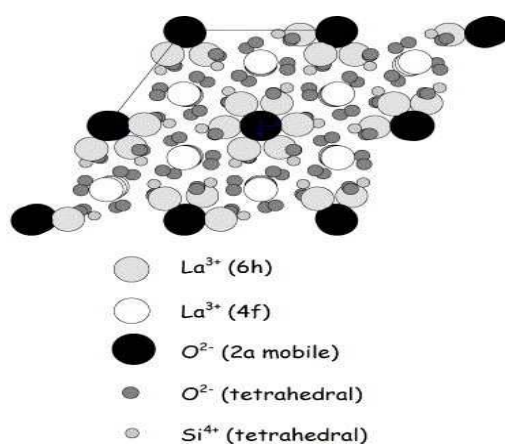


Fig. I.9- Structure apatite de type $La_{10-x}(SiO_4)_6O_{2\pm\delta}$ [14,38].

Les meilleures valeurs de la conductivité sont obtenues dans le cas où A est le lanthane [43-44] (figure I. 10). La substitution de La^{3+} par Ca^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} améliore la conductivité dans l'ordre suivant : $Sr > Ca > Y$. Selon les données du tableau périodique, on peut corréler la valeur de la conductivité avec le rayon du cation. La conductivité la plus élevée a été attribuée au matériau à base de lanthane substitué par le Sr. Il est à noter que l'objectif principal de ces

substitutions est d'introduire pour les cations bivalents des lacunes anioniques dans les tunnels de migration des ions oxydes et de modifier la dimension de ces tunnels.

Dans un autre cas de figure, la substitution du silicium (Si) par un autre dopant plus grand fait dilater la maille en facilitant la diffusion des ions oxyde.

Les silicates de lanthane possèdent des propriétés de conduction nettement supérieures à celle de YSZ [45]. Les substitutions de Si par le germanium (Ge) ou par l'aluminium (Al) diminuent les énergies d'activation ce qui résulte de la facilité de déplacement des ions oxyde au sein de la structure cristalline due à la présence des sites supplémentaires de conduction.

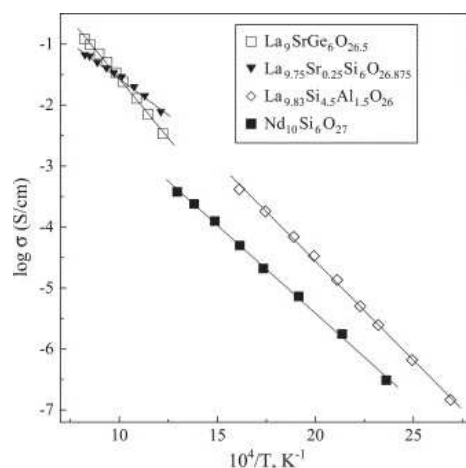


Fig. I.10- Variation de la conductivité des apatites en fonction de la température [38].

e) Les LAMOX :

La réactivité chimique avec les matériaux de cathode et d'anode ainsi que l'incompatibilité thermique entre eux et la nécessité d'abaisser la température de fonctionnement en gardant les bonnes propriétés obligent les électrochimistes et les cristallographes à trouver d'autres composés pouvant répondre au cahier des charges de chaque matériau. Récemment, P. Lacore et al. [46] ont mis au point un matériau de LAMOX et ont étudié ses propriétés de conduction anionique.

Les LAMOX font partie de la famille de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Le problème de ces composés se situe au niveau de la transformation de phase autour de 580°C due à la réduction du Mo^{6+} . A

température ambiante (25 °C), les $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ cristallisent sous une structure monoclinique légèrement distordue ($\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$). Au delà de 580 °C, cette structure se transforme et devient ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) avec un groupe d'espace P_{213} [47,48]. Cette transformation est de type ordre/désordre et contribue, malheureusement, à l'augmentation du volume de la maille liée à une augmentation de 2 ordres de grandeur de la conductivité ionique ($6 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 800 °C) [47,48].

La transformation de phase limite l'utilisation de ce matériau pour l'application SOFC sous cette forme ζ -à-d $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. On peut le rendre stable en fonction de la température avec une structure cubique en utilisant une substitution d'une partie du lanthane ou du molybdène par un autre cation [46-47, 49]. S. Georges et al. [50] ont étudié l'influence du dopage par le tungstène dans le site du molybdène ; ils ont pu montrer une influence positive en rendant le matériau plus stable et présentant une conductivité meilleure par rapport à celle de YSZ quelle que soit la température de travail.

f) La Cérine dopée :

La cérine est le matériau potentiellement le plus intéressant pour remplacer le YSZ. Sa structure est stable naturellement et n'a pas besoin de se stabiliser comme la zircone, elle est de type fluorine.

La cérine stœchiométrique (CeO_2) est un oxyde conducteur mixte ionique et électronique. Sa conductivité ionique est inférieure à celle de YSZ (la conductivité σ d'un solide non métallique est la somme de deux contributions, l'une électronique (σ_e), l'autre ionique (σ_i) :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i = n_e B_e e + \sum_i n_i B_i Z_i e,$$

où n_e , B_e et e représentent respectivement le nombre de porteurs de charges électroniques « électrons ou trous », leur mobilité et leur charge, n_i , B_i et $Z_i e$, le nombre de porteurs de charges ioniques, leur mobilité et leur charge ; i varie avec le nombre d'espèces ioniques diffusantes).

. En général, pour accroître sa conductivité ionique et décroître sa conductivité électronique, la cérine subit un dopage par un cation de valence moindre (R^{3+}) dans le site de Ce^{4+} afin de créer des lacunes de conduction et respecter la condition d'électroneutralité du cristal [17,51-52]. Comme dans le cas de la zircone, B. C. H. Steel [53] a montré qu'un taux de dopant variant entre 8 et 12 % mole permet la création de 2 à 3 % de lacunes. Par ailleurs, le dopage de la cérine a pour but de le rendre moins réductible à de faibles pressions partielles d'oxygène [54]. Le rayon du cérium relativement gros ($r = 0.097$ nm) offre plus de choix de dopants. Le dopage au samarium [52], comme le montre la figure I. 11, est la solution qui permet d'obtenir les meilleures valeurs de conductivité. Malheureusement, le coût du samarium est très élevé et, par conséquent, les études s'orientent vers le gadolinium (Gd) qui est le meilleur candidat potentiel pour remplacer le YSZ à des températures dites intermédiaires.

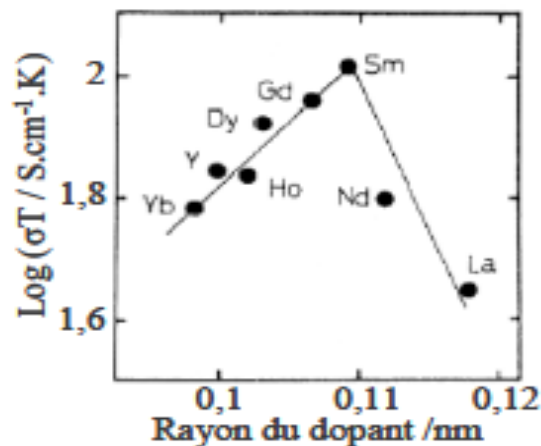


Fig. I.11- Variation de la conductivité en fonction de la nature du dopant [55].

Quelque soit le dopant utilisé, les composés à base de cérine possèdent une conductivité supérieures à celle de YSZ dans le domaine des températures intermédiaires. A $700^{\circ}C$, la conductivité ionique de GDC est de $7.3 \cdot 10^{-2} S. cm^{-1}$ et supérieure à celle de YDC qui est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2} S. cm^{-1}$ [56]. Le taux optimal d'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) ou de samarium (Sm_2O_3) pour l'obtention de bonnes propriétés électriques se situe aux alentours de 10 mol% [53].

Le GDC (*Gadolinia doped ceria* ; cérium gadolinée) est moins réductible que SDC (*Samaria doped ceria* ; cérium samariée) [53,54].

La GDC est bien compatible avec les matériaux d'électrode. Mais, deux problèmes importants restent à résoudre. Le premier est une mauvaise stabilité mécanique avec le matériau de cathode, le deuxième est la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} en milieu réducteur [53-54,57-58] ; ce qui entraîne une dilatation de la maille avec l'apparition d'une conductivité électronique de type n pouvant donner lieu à un court circuit électrique. L'expansion de la maille est de 6% si le composé formé est Ce_4O_7 et de 8% s'il s'agit de Ce_2O_3 [54] ; elle induit le développement de microfissures et une perte de continuité au niveau de la région intergranulaire. Les inconvénients sont plus critiques quand le dopage est de l'ordre de 20 mol%.

Une des solutions envisagées pour éviter toute éventuelle réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} du côté anodique est d'introduire une barrière protectrice d'un conducteur purement ionique, par exemple une couche mince de YSZ [51,59-61], afin de conserver uniquement les bénéfices de GDC.

GDC présente une bonne compatibilité thermomécanique avec une large gamme de matériaux cathodiques tels que les manganites de lanthane dopés au strontium (LSM) ou LSCF ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$), ce qui permet d'utiliser ces deux matériaux comme matériaux composites à base de LSM (72-75).

Sammes et al. [62] ont étudié les propriétés de conduction d'un mélange de YSZ avec GDC ($Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$), ils ont montré que l'addition de 1% à 5% de YSZ (3 ou 5 % mole) n'a pas d'influence sur la conductivité ionique de l'oxyde de cérium dopé. Par contre, elle étend le domaine d'opération de l'oxyde jusqu'à 10^{-17} atm au lieu de 10^{-15} atm.

Du côté anodique, GDC a été utilisé avec le nickel en tant que cermet au lieu de Ni-YSZ ; ce nouveau cermet permet d'éviter le dépôt de carbone à l'anode.

Afin d'obtenir des matériaux d'électrolytes qui répondent aux cahiers des charges, des études se sont intéressées à l'utilisation de couches mince (voir ultramine) afin de réduire les chutes ohmiques exaltées par la diminution de la température de fonctionnement.

I.3.2- Conclusion

D'après les travaux actuels, on constate que tous les matériaux possèdent des inconvénients majeurs lors de leurs utilisations à haute température. La relative instabilité chimique et mécanique de la plupart des matériaux aux températures de fonctionnement tend à montrer que la zircone yttrée est difficile à remplacer et ce à cause de sa stabilité chimique et mécanique dans une large gamme de température et de pressions partielles d'oxygène. La figure I.12- montre les conductivités ioniques des différents matériaux d'électrolytes.

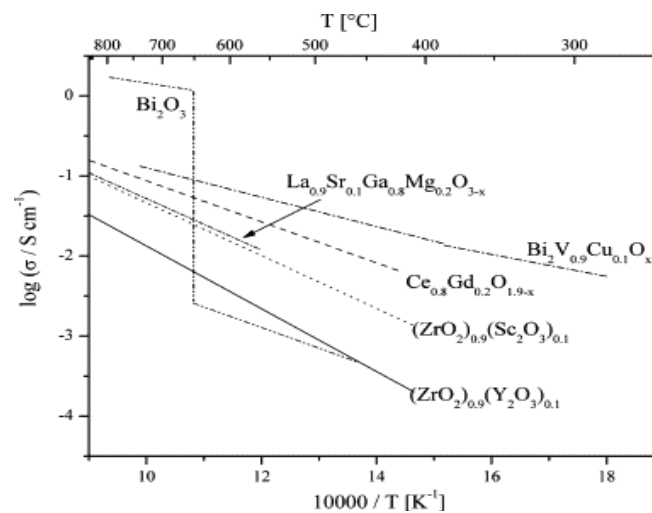


Fig. I.12- Conductivité ionique de différents matériaux d'électrolytes.

La cériine dopée au gadolinium notée GDC reste le meilleur candidat potentiel capable de remplacer la zircone après la résolution de son problème de réduction en atmosphère réductrice.

I.4- Influences des couches minces sur les propriétés d'une pile à combustible (SOFCs)

I.4.1- Intérêt des couches minces

L'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC augmente la durée de vie des composants de la cellule et minimise les pertes énergétiques. Cependant, la diminution de la température conduit à des augmentations importantes de la résistivité de l'électrolyte et des surtensions aux électrodes ce qui entraîne une chute des performances de la pile.

Les premières piles fonctionnant, jusqu'à nos jours, à des températures entre 800 et 1000 °C, utilisent des électrolytes avec une épaisseur de l'ordre de 200 µm. Pour remédier aux problèmes liés à la température et aux performances de la pile, une des solutions envisagées est de minimiser l'épaisseur de l'électrolyte.

La figure I.13-, montre la relation entre la température de fonctionnement, l'épaisseur de l'électrolyte et sa conductivité ionique pour quatre matériaux : $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ et $Bi_2V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35}$ d'après Steele et Heinzl [63].

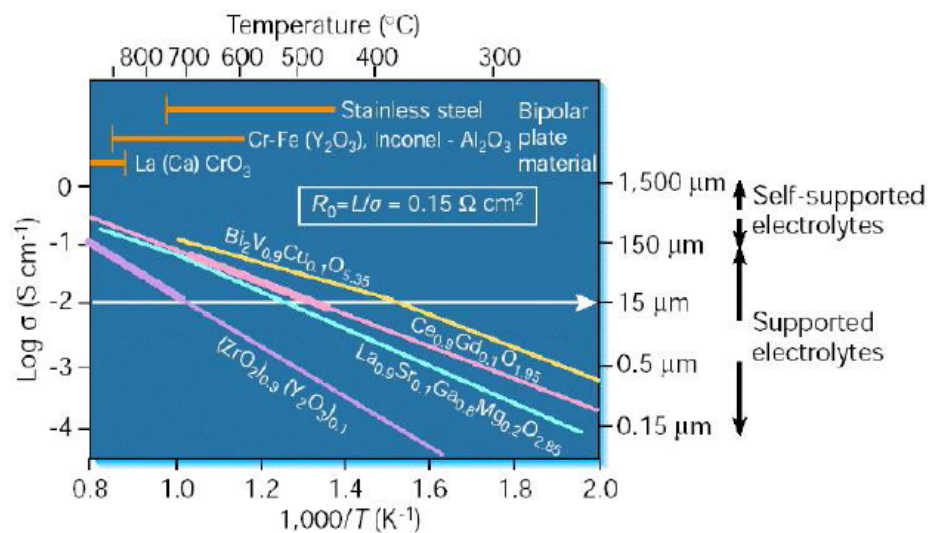


Fig. I.13- Conductivités ioniques relatives à une série d'électrolytes en fonction de l'inverse de la température.

D'après ces auteurs, il faut noter que pour une épaisseur de $L = 15 \mu\text{m}$, la conductivité ionique de la zircone yttrée atteint une valeur de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à la température de 700 °C ; alors que cette même valeur est observée dans le cas de la cérine gadolinée vers des valeurs de température plus basses (500 °C). L'emploi d'un électrolyte de plus faible épaisseur

permettrait donc d'abaisser la température de fonctionnement. Ces travaux permettent de calculer l'épaisseur maximale autorisée pour un composé donné. L'emploi des couches minces dans le but de résoudre les différents problèmes rencontrés lors de l'utilisation des couches épaisses permet d'obtenir les avantages suivants :

- * La diminution de l'épaisseur des couches abaisse les pertes ohmiques.

- * Le frittage de ces matériaux peut s'effectuer à des températures inférieures à 1000 °C, ce qui conduit à éviter toute réaction chimique secondaire éventuelle entre composants de la cellule.

- * La maîtrise de la conductivité électrique par le contrôle de la microstructure nanocristalline des couches minces.

Les propriétés physiques à savoir, les propriétés optiques, électriques et mécaniques des couches minces voir ultra mince sont différentes de celles des couches monocristalline massives.

Il a été constaté que la taille des grains de ce type de couches minces est de l'ordre de 150 nm. Ces matériaux se caractérisent par un très grand nombre de joints de grain par rapport aux matériaux massifs et ne diffèrent l'un par rapport à l'autre que par la stabilité chimique et électrique [64-66].

Des auteurs ont bien étudié des cellule SOFC symbolisée Ni-YSZ/YSZ/La_{0,85}Sr_{0,15}MnO₃ avec un électrolyte de YSZ en couche mince d'une épaisseur de 10 µm. Ils ont pu obtenir une densité de puissance de l'ordre de 2 W.cm² à 800 °C. La même mono-cellule précédente, mais dont l'épaisseur de YSZ est de 200 µm, peut délivrer une puissance de 0,5 W.cm².

Ces dernières années, l'emploi des électrolytes YSZ et GDC en couches minces a connu un développement très avancé et ils sont devenus les matériaux les plus utilisés dans ce domaine. La méthode de synthèse de ces couches est essentielle pour obtenir des couches répondant aux conditions d'utilisation des matériaux pour piles à combustible à oxyde solide.

Dans ce qui suit, nous détaillerons les différentes recherches développées dans le domaine de la fabrication des couches minces de matériaux des cellules de SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires.

I. 4.1.a- Couches minces d'YSZ

Des couches de YSZ avec des épaisseurs situées entre 400 à 700 nm ont été préparées par la méthode sol-gel (dip-coating) selon Kosacki et al. [64]. Cette gamme d'épaisseur peut augmenter la conductivité d'un facteur élevé par rapport à une couche de YSZ massive. Cette augmentation est associée à l'abaissement de l'énergie d'activation qui passe de 1,23 eV pour un échantillon microcristallin à 0,93 eV pour un échantillon nanométrique.

Des couches minces de $(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}$ de même épaisseur et taille de grains ont été déposées par CVD (*Chemical Vapour Deposition*) [67,68]. Dans ce cas là, les propriétés électriques des couches minces déposées dépendent du matériau du substrat. La différence des coefficients de dilatation thermique (TEC) entre le substrat et YSZ entraîne une différence dans la qualité des couches minces déposées et, par conséquent, affectent la conductivité électrique. Leur compacité influe directement sur les énergies d'activation, la couche la plus compacte présentant la plus faible valeur de l'énergie d'activation et inversement.

Une étude récente [69] a montré que pour des couches minces de 300 nm à 1000 nm déposées par ALD (*Atomic Layer Deposition*) sur un matériau de cathode (LSM), les énergies d'activation varient dans l'intervalle de 0.3 à 0.4 eV. La figure I.14-, montre micrographie d'une couche de YSZ déposée sur un matériau de cathode.

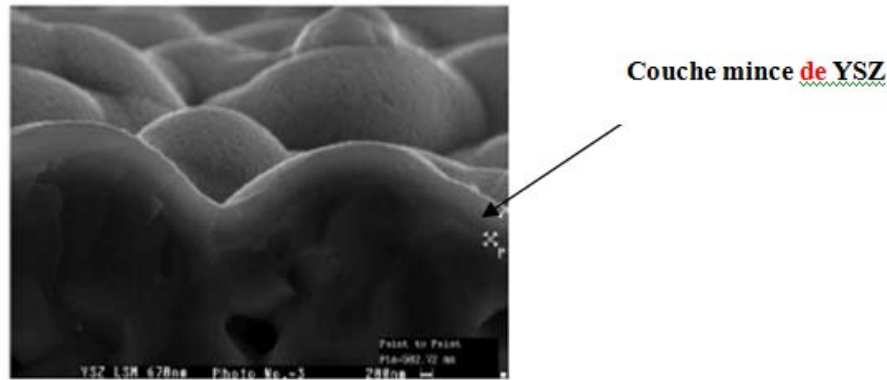


Fig. I.14- Couche mince d'environ 600 nm d'YSZ déposée par ALD sur un substrat en LSM [69].

Cette couche présente des qualités structurales et mécaniques intéressantes. Par ailleurs, selon C. Brahim et al. [69], et dans le but d'éviter toute dégradation causée par le contact direct des électrolytes GDC (*Gadolinia doped Ceria*) avec leur environnement, on peut les recouvrir d'une couche mince de YSZ (Fig. I.14) qui joue alors le rôle de bloqueur électronique.

En outre, les performances électrochimiques sont améliorées et les densités de puissance maximales passent de 0.57 W/ cm² à 800 °C à 0.44 à 700 °C. La tenue mécanique, en plus, est importante traduit par une bonne adhérence de l'électrolyte.

I. 4.1.b- Couches minces d'oxyde de cérium dopé

L'oxyde de cérium dopé par le gadolinium à 20 % est l'électrolyte de l'avenir capable de jouer un rôle important dans le but de substituer les électrolytes YSZ largement utilisés dans les piles à combustibles à oxydes solides.

Des couches d'épaisseurs variant de 400 à 1000 nm ont été préparées par ALD, *pulvérisation cathodique*, sol-gel et PLD (*Pulsed Laser Deposition*)* sur différents substrats [70-76]. La cérine dopée au gadolinium (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}), frittée pendant 5h à 900 °C conduit à la formation d'un oxyde avec des tailles de grains allant de 10 à 15 nm. Le dopage avec le

gadolinium peut diminuer la taille de grains et, par conséquent, augmente la conductivité et diminue l'énergie d'activation " E_a " [72].

La tendance de ces oxydes à se réduire en milieu réducteur malgré leur conductivité ionique importante par rapport à YSZ constitue leur problème majeur limitant encore leur utilisation courante en tant qu'électrolytes pour piles à combustibles à oxyde solide.

Pour éviter cette tendance de réduction, le recouvrement par des couches minces/ou ultraminces par la zircone(YSZ), ainsi l'élaboration de systèmes bicouches (figure I.15-) ou multicouches permettant de combiner les avantages de chacun de matériau [77,78].

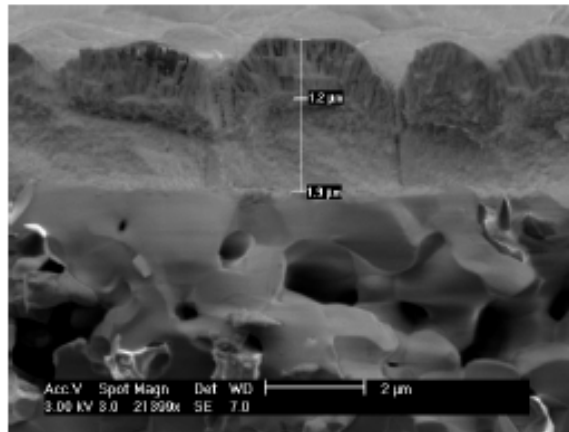


Fig. I.15- Modèle typique d'un système bicouche constitué d'YSZ et CGO déposé sur un matériau poreux NiO-YSZ [69].

I. 4.1. c- Couches minces de gallates de lanthane (LSGM):

Quelques rares études mentionnent la préparation de couches minces de gallates de lanthane par ESD (*Electrostatic Spray Deposition*) et PLD (*Pulsed laser deposition*); cependant, les couches obtenues ne sont pas suffisamment denses, ce qui est une condition incontournable pour l'utilisation d'un tel électrolyte [79].

I. 4.1.d- Electrolytes à base d'oxyde de bismuth

L'obtention de couches minces de la famille des oxydes de bismuth (δ - Bi_2O_3) a été obtenue récemment par CVD [80-82]. La phase (δ) est prépondérante au-dessus de 350 °C, mais au-delà de cette température, elle se transforme en (γ - Bi_2O_3).

L'oxyde de bismuth dopé à l'yttrium (YSB) est utilisé comme couche interfaciale côté cathode ; il est stable sous atmosphère réductrice. Son utilisation en tant que couche interfaciale diminue la résistance à l'interface électrode-électrolyte par un facteur 3 [83].

I. 5- La cathode

L'autre partie la plus importante dans la constitution de la cellule de piles à combustibles (SOFCs) est la cathode. Le problème majeur à résoudre est la création de surtensions importantes. Pour un matériau purement conducteur électronique le mécanisme de réduction de l'oxygène (O_2) peut être expliqué selon les étapes suivantes (Figure I. 16):

- 1) Diffusion de l' O_2 à l'intérieur des pores de la cathode.
- 2) Adsorption moléculaire de l'oxygène à la surface de l'électrode.
- 3) Diffusion de l'oxygène adsorbé au point de triple contact (TPB).
- 4) Réduction des molécules O_2 au niveau du TPB et déplacement des ions O^{2-} dans l'électrolyte.

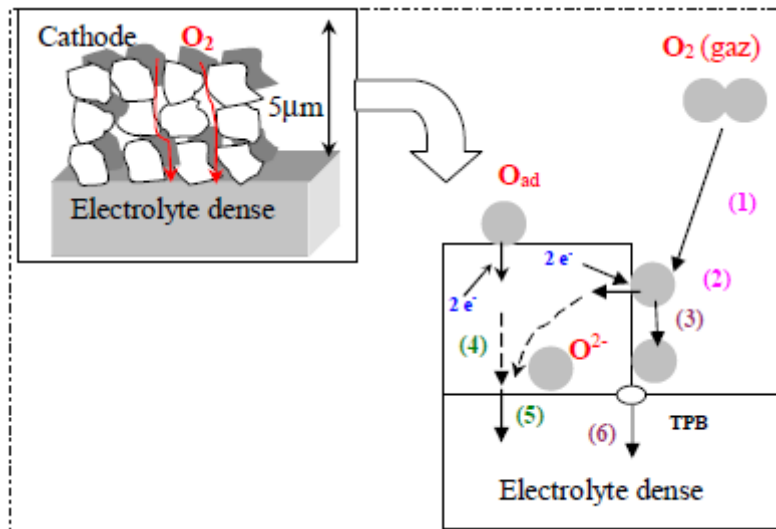


Fig. I.16- Mécanisme et étapes de réduction de l'oxygène sur un conducteur purement électronique [84].

La zone de réaction est limitée à l'interface cathode/électrolyte, ce qui entraîne une surtension supplémentaire par rapport aux autres matériaux conducteurs mixtes (*Mixed Ionic Electronic Conducting* – MIEC). Dans ces matériaux (MIEC), la réduction de l'oxygène se fait sur tout le volume de la cathode et entraîne une diminution des surtensions. Les principales étapes élémentaires des mécanismes réactionnels pour ce type de ces matériaux (MIEC) vis-à-vis la réduction de O₂ sont les suivantes :

- 1) Diffusion de l'oxygène dans la phase gazeuse à l'intérieur des pores de la cathode.
- 2) Adsorption moléculaire de l'oxygène à la surface de l'électrode, dissociation et réduction en ions O²⁻ à l'aide des e⁻ provenant de l'anode.
- 3) Diffusion des ions O²⁻ au sein du matériau de cathode vers l'interface cathode/électrolyte.
- 4) Transfert des ions O²⁻ de la cathode vers l'électrolyte.

La forme perovskite de formule chimique générale ABO_3 , dont A est un lanthanide et B métal de transition est la forme la plus utilisée. LSCF ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$) et LSF ($La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$) sont les matériaux de cathodes les plus utilisés actuellement. Cependant, ils possèdent des inconvénients liés à la réactivité chimique vis-à-vis les matériaux d'électrolyte notamment YSZ et les matériaux d'interconnexion.

Récemment, une autre famille a été développée connue sous le nom de nickelates, dont la formule générale est A_2NiO_4 , et faisant partie de notre étude) présentent de bonnes propriétés électrochimiques.

Par ailleurs, pour remédier aux problèmes de chute de tension au niveau des électrodes en diminuant la température de fonctionnement, il est suggéré d'utiliser ces matériaux de cathode sous forme de couches minces.

La présence d'une couche mince interfaciale d'un matériau de cathode diminue la résistance spécifique de la cathode (ASR) [85-87]. Les performances seront, ainsi, améliorées avec la diminution de l'épaisseur de la couche interfaciale [85-87].

Le paragraphe en annexe 2' donne une analyse détaillée de l'ALD, en tant que technique de haute performance utilisée pour la synthèse des couches minces.

I. 4.2- Méthodes et techniques de préparation des couches minces :

Le fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide avec une nouvelle architecture en utilisant des matériaux sous forme de couches minces est un objectif de grand intérêt dans le but de fabriquer des microcellules SOFC. Une microcellule peut résoudre les problèmes de chute ohmique au niveau de l'électrolyte et de surtensions au niveau des électrodes quand la température baisse. Pour cela, plusieurs méthodes de dépôt de couches minces ont été utilisées.

L'obtention de couches minces d'électrolytes répondant aux conditions générales (qualité de la poudre, étanchéité aux gaz, densité, bonne adhérence ...).

Charpentier et al. [88], montrent que le fonctionnement avec des couches minces peut réduire les chutes ohmiques et permettre un contrôle facile des interfaces.

Le tableau ci-contre montre les différentes techniques existantes.

Tableau I.2- Différents types de technique de dépôt.

<i>Type de technique</i>	<i>Technique (Annexe 1)*</i>
<i>Technique physique</i>	<i>Ablation Laser, pulvérisation cathodique</i>
<i>Technique chimique</i>	<i>CVD, EVD, Procédés Sol-Gel (dip-coating, spin-coating), procédés pyrosols, coulage en bande tape-casting), Sérigraphie (screen-printing, EPD)</i>

**Annexe 1: expose une synthèse des différentes techniques de déposition des couches minces.*

a* Inconvénient et avantages des techniques de dépôts:

Les différentes techniques exposées en *annexe1* présentent plusieurs avantages mais présentent aussi un certain nombre d'inconvénients.

Les méthodes sol-gel suivies par un trempage-retrait (dip-coating), l'induction centrifuge (spin coating) et pyrosols (spray pyrolysis) utilisent des précurseurs purement liquide [89], ce sont des méthodes qui se réalisent en solution. Parmi leurs avantages, citons comme exemple :

- Température de préparation (environ 75 °C) moins élevée par rapport à la méthode classique.
- Formation de couches minces avec des épaisseur de 0.1 à 10 µm [89-90].
- Vitesses de dépôts élevées (5 à 60 µm/h).

Ces techniques nécessitent une étape de recuit afin d'obtenir une phase pure et évacuer les substances organiques.

Il faut noter que l'étape de recuit est une étape délicate pouvant provoquer une réaction secondaire entre le substrat sur lequel la couche est déposée et la couche mince déposée elle-même. Les techniques de CVD (Chemical Vapor Deposition) et EVD (Electrochemical Vapor Deposition) conduisent à l'obtention de couches de bonne qualité, bien denses et bien cristallisées. Néanmoins, un équipement cher et bien adapté est nécessaire. La technique de pulvérisation cathodique permet d'obtenir des couches à des températures moins élevées, et ne nécessitant pas un montage compliqué ; par contre, la vitesse de croissance est moins élevée. Trois techniques peuvent conduire à synthétiser des couches minces (même ultra mince) avec des épaisseurs inférieures à 5 μm ($\leq 5 \mu\text{m}$) : la pulvérisation cathodique magnétron, la CBD (*chemical bath deposition* – CBD) et l'ALD. Le dépôt par couches atomiques (ALD) permet d'obtenir des couches ultraminces denses et uniformes à des températures ne dépassant pas 350°C, ce qui peut éviter l'étape de recuit et résoudre les problèmes de réactivité chimique entre les composants de la cellule.

Une description détaillée de la technique ALD est présentée en annexe 2'.

Références

- [1] H. Oman. Fuel cells for personal electricity. *Aerospace and Electronic Systems Magazine*, IEEE, vol. 15, n° 9, septembre 2000, pp. 43-45.
- [2] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Techniques de l'ingénieur, Traité de génie électrique*, (2000) 305.
- [3] A.-R. Vanesa, M. H. Josephine, *Applied Catalysis A: General*, 342 (2008) 49.
- [4] J.-H. Koh, Y.-S. Yoo, J.-W. Park, H. C. Lim, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 157.
- [5] M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, J.I. Pena, R.I. Merino, V.M. Orera, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1455.
- [6] S. S. Liou, W. L. Worrell, *Proceedings of the first International Symposium on SOFC*, The Electrochemical Society, (1989) 81.
- [7] S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 305.
- [8] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 273.
- [9] E. Ivers-Tiffée, et al., in : W. Vielstich (Ed.), *FC Handbook*, vol. 587, Wiley, New York, 2003.
- [10] E. Schouler, Thèse, INPG-Grenoble, (1979).
- [11] M. Benamira, these doctorale de l'université Pierre et Marie Curie, 2008, Paris.
- [12] J. W. Fergus, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 30.
- [13] J. Drennan, G. Auchterlonie, *Solid State Ionics*, 134 (2000) 75.
- [14] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174(2004) 135.
- [15] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi and D. Milosevic, *Solid State Ionics*, 136–137 (2000) 91.
- [16] R. Chiba, T. Ishii and F. Yoshimura, *Solid State Ionics*, 91 (1996) 249.
- [17] S. T. Skinner, J. A. Kilner, *Materials Today* mars, (2003) 30.
- [18] I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa and T. Koyama, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 381.
- [19] J.W. Stevenson, K. Hasinska, N.L. Canfield and T.R. Armstrong, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3213.
- [20] B. Liu, Y. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 458 (2008) 383.
- [21] M. Ohnuki, K. Fujimoto, S. Ito, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1729.
- [22] S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 405.
- [23] J.-H. Kim and H.-I. Yoo, *Solid State Ionics*, 140 (2001)105.
- [24] S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 39.

- [25] E. Djurado and M. Labeau, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1397.
- [26] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai and H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 217.
- [27] S. Kramer, M. Spears et H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, 72 (1994) 59.
- [28] V. Fruth, A. Ianculescu, D. Berger, S. Preda, G. Voicu, E. Tenea, M. Popa, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 3011.
- [29] V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko and F.M.B. Marques, *J. Solid State Electrochem.*, 5 (2001) 160.
- [30] N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe et F. Aldinger, *Journal of European Ceramic Society*, 19 (1999) 1801.
- [31] P. Shuk, H.-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel et M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, 89 (1996) 179.
- [32] O. Thery, R. N. Vannier, C. Dion, F. Abraham, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 105.
- [33] R. N. Vannier, E. Pernot, M. Anne, O. Isnard, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *Solid State Ionics*, 157 (2003) 147.
- [34] A. Löfberg, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, *Catalysis Today*, 112 (2006) 8
- [35] A. M. Azad, S. Larose, S. A. Akbar, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 4135.
- [36] P.J. Panteix, E. Béchade, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 1223.
- [37] P.J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 821.
- [38] Adrien Vincent, Sophie Beudet Savignat, François Gervais, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 1187
- [39] E.H. Sansom, A. Najib, P.R. Slater, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 353.
- [40] M. Pirzada, R.W. Grimes, L. Minervini, J.F. Maguire and K.E. Sickafus, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 201.
- [41] V.V. Kharton, A.L. Shaula, N.P. Vyshatko and F.M.B. Marques, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1817.
- [42] H. Yamamura, K. Yamazaki, K. Kakinuma and K. Nomura, *Solid State Ionics* 150, (2002) 255.
- [43] S. Nakayama, M. Sakamoto, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 1413.
- [44] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono and Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995)

- 1801.
- [45] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, K. Kadaira, *Solid State Ionics*, 174, 2004, 73-80.
- [46] P. Laccorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retous, Y. Lalignant, *Nature*, 404 (2000) 856-858.
- [47] S. Georges, thèse doctorale de l'université du Maine, 2003, Le Mans
- [48] F. Goutenoire, O. Isnard, R. Retoux, P. Laccorre, *Chemical Materials*, 12 (2000) 2575-2580.
- [49] S. Georges, F. Goutenoire, F. Altorfer, D. Sheptyahov, F. Fauth, E. Suard, P. Laccorre, *Solid State Ionics*, 161 (2003) 231-241.
- [50] S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M. C. Steil, S. J. Skinner, H. D. Wiemhöfer, P. Laccorre, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7 (2004) 51
- [51] N. Q. Minh, *Journal of American Ceramic Society*, 76 (1993) 563-588
- [52] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 527-531.
- [53] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 95-110.
- [54] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, J. Drennan, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 253-262.
- [55] M. Morgensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 129, (2000), 63-94.
- [56] J.-H. Lee and M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, 124 (1999) 185.
- [57] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbsrtritt, *Journal of European Ceramic Society*, 21 (2001) 1805.
- [58] J. P. P. Huijsmans, F. P. F. van Berkel, G. M. Christie, *Journal of Power Sources*, 71 (1998) 107-110.
- [59] S. P. S. Badwal, K. Foger, *Ceramics International*, 22 (1996) 257-265.
- [60] M. Cassir, E. Gourba, *Annale de Chimie Science des Matériaux*, 26 (2001) 49-58.
- [61] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, *Solid State Ionics*, 52 (1992) 165-172.
- [62] N.M. Sammes, Z. Cai, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 39.
- [63] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature*, 414 (2001) 345.
- [64] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, P. Colomban, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 99.
- [65] H. Tuller, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 143.
- [66] J. L. M. Rupp, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2513.
- [67] Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 72 (1994) 271.
- [68] S.Y. Chun and N. Mizutani, *Appl. Surf. Sci.*, 171 (2001) 82.

- [69] C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 3962.
- [70] D. Schneider, M. Godickemeier and L.J. Gauckler, *J. Electroceram.*, 1 (1997) 165.
- [71] G.. Chiodelli, L. Malavasi, V. Massarotti, P. Mustarelli, E. Quartarone, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1505.
- [72] T. Suzuki, I. Kosacki and H.U. Anderson, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 111.
- [73] L. Chen, C.L. Chen, D.X. Huang, Y. Lin, X. Chen and A.J. Jacobson, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 103.
- [74] J.L.M. Rupp and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2513.
- [75] E. Gourba, thèse ENSCP, Paris VI, (2004).
- [76] P. Briois, Thèse INPL, Nancy, (2005).
- [77] T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 91.
- [78] T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 209.
- [79] I. Taniguchi, R.C. van Landschoot and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 160 (2003) 271.
- [80] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura and S. Itoh, *Surf. Coat. Technol.* 16/17 (2006) 4797.
- [81] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura and S. Itoh, *J. Cryst. Growth*, 275 (2005) 460.
- [82] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura and S. Itoh, *J. Cryst. Growth*, 277 (2005) 485.
- [83] L.S. Wang, S.A Barnett, *Solid State Ionics*, 61 (1995) 273.
- [84] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1837.
- [85] D. Pérez-Coll, A. Aguadero, M.J. Escudero, P. Núñez, L. Daza, *J. Power Sources* 178 (2008) 151.
- [86] B.C.H. Steele, in: U. Bossel (Ed.), *Proceedings of the First European SOFC Forum*, vol. 1, Lucerne, 1994, p. 375.
- [87] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burgraaf, in: A.J. Burgraaf, L. Cot (Eds.), *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 435.
- [88] P. Charpentier, P. Fragnaud, D. M. Schleich, E. Gehain, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 373.

[89] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79.

[90] D. Perednis, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 166 (2004) 229.

Chapitre II :

Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode

II.1. Elaboration et caractérisation des matériaux de cathode "les nickelates"

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur l'étude de nickelates dopés et non dopés. Pour cela deux types de nickelates seront analysés, en s'intéressant particulièrement à des matériaux dopés par de faibles quantités de cuivre dans le site du nickel dont le pourcentage varie entre 1% et 10 % en cuivre et que l'on peut représenter selon la formule $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.05$ et 0.1 . Dans un deuxième temps, nous étudierons aussi des nickelates dits déficitaires en site du lanthane, répondant à la formule suivante: $\text{La}_{1.95}\text{NiCu}_{0.05}\text{O}_{4\pm\delta}$. Un autre matériau de la même famille *Ruddlesden Popper* de formule $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ est également analysé dans ce chapitre.

L'étude comportera les aspects suivants :

- * Technique de préparation des oxydes mixtes de lanthane de type nickelate, dopés au cuivre, non dopés et déficitaires.

- * Dépôt par peinture des matériaux de cathodes préalablement synthétisés sur le matériau d'électrolyte.

- * Caractérisation physico-chimique par DRX en température, DRX à température ambiante (analyses structurales), analyses thermiques (ATG et ATD) couplées à la spectrométrie de masse et MEB couplé à l'EDS.

- * Caractérisation électrochimiques.

II.1.1. Introduction

Les méthodes de synthèse pour la préparation de matériaux de cathode sont nombreuses et diffèrent l'une par rapport à l'autre selon les réactifs utilisés, les conditions de travail et selon la qualité des matériaux élaborés.

Les propriétés des poudres finales synthétisées dépendent essentiellement de la méthode de synthèse qui influe directement sur la taille des grains et des particules du matériau, jouant un rôle important vis-à-vis de l'adsorption et la réduction de l'oxygène à la surface et dans le volume de la cathode.

Avant de détailler la méthode de synthèse et les résultats relatifs aux différents matériaux, nous donnerons une brève description des méthodes de synthèse utilisées et les techniques de

dépôt des matériaux de cathodes, suivies par le cycle thermique requis pour l'accrochage du matériau poreux sur un électrolyte dense.

II.1.1.1. Méthode de synthèse et techniques de dépôt:

Il existe plusieurs méthodes de synthèse dont l'objectif est d'optimiser les conditions conduisant à la formation de matériaux de bonne qualité :

- * Voie solide : méthode classique appelé solide-solide.

- * Voie liquide : co-précipitation des hydroxydes.

- * Deux méthodes faisant intervenir la "*chélation des cations*" :

- a) Voie nitrate - citrate.

- b) Voie sol-gel (exemple gel polyacrylamide).

- * **Voie solide-solide** : les précurseurs utilisés, en général des oxydes, des nitrates ou des hydroxydes de cations, sont préalablement broyés et frittés à des températures pouvant atteindre jusqu'à 1000 °C. L'étape de recuit nécessite donc le mélange des produits broyés, pour homogénéiser tout le volume du mélange, et le soumettre à la requise pendant un temps suffisamment long. Ce sont des réactions qui se font lentement et par diffusion en passant par des étapes de broyage intermédiaires. C'est une méthode coûteuse mais elle est simple à mettre en oeuvre. Le produit final est un oxyde mixte des cations mélangés.

- * **Co-précipitation** : à la différence de la méthode précédente, cette méthode se fait en solution liquide. Elle est fondée sur la précipitation simultanée de deux sels précurseurs. L'objectif de cette méthode de préparation est d'obtenir un co-précipité homogène, dans une solution sous une agitation moyenne en basant sur la répartition aléatoire des deux précurseurs dans le précipité. L'étape de recuit est nécessaire permettant l'élaboration des matériaux purs désirés. Le contrôle du pH est parfois obligatoire.

- * **Méthodes faisant intervenir la "*chélation des cations*"** : les méthodes nitrate-citrate et gel polycrylamide passent par une étape importante appelée l'étape d'auto-combustion en dégageant une énergie importante provenant de réactions d'oxydoréduction exothermiques. Malgré cet inconvénient, ces deux méthodes

présentent quelques avantages : - temps de réaction relativement court par rapport aux autres réactions ; - formation des matériaux à l'état pur à des températures plus au moins faibles (entre 800 et 1000 °C) et de surfaces spécifiques élevées.

a) Méthode nitrate-citrate :

C'est une méthode qui consiste à stabiliser les cations sous forme de complexes. Les complexes formés sont des "chélates". Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les acides carboxyliques comme par exemple l'acide citrique. Le ligand déplace certaines molécules de la sphère de coordination du métal pur pour établir des liaisons de coordinations beaucoup plus stables [1]. Pour une solution de nitrate, l'acide citrique se comporte comme un réducteur vis-à-vis des ions nitrate qui constituent la source d'oxydant, le produit obtenu après le départ du solvant est un produit visqueux. Sa viscosité élevée empêche sa précipitation, quand elle augmente, des bulles se forment et la masse gonfle et l'on observe la formation d'une mousse rigide qui constitue un précurseur d'aspect vitreux. Cette étape est suivie d'un phénomène d'auto-combustion du précurseur accompagné d'un dégagement important de chaleur, ce qui conduit à la formation d'une meringue bien aérée. Celle-ci doit être bien broyée puis soumise à une température suffisante pour évacuer les matière organiques et les nitrates résiduels, puis vers 1000°C pour obtenir la phase pure, dans un creuset en platine. Comme exemple, C. Lalane [2] a pu synthétiser la phase $Nd_{1.95}NiO_{4+\delta}$, par cette méthode en utilisant Nd_2O_3 et NiO comme produits de départ (1.1 mole d'acide citrique pour 1 mole de cations présents en solution). La température de recuit utilisée est de 900 °C pendant 12 heures et le phénomène d'autocombustion s'effectue à 174 °C correspondant à la température de décomposition de l'acide citrique.

b) Voie gel polyacrylamide: le phénomène d'autocombustion observé dans le cas précédent peut être dangereux et provoquer la contamination des appareils utilisés. La voie gel polycrylamide peut y remédier par l'utilisation d'un monomère de l'acrylamide et un agent chélatant l'EDTA. Le rapoport molaire, agent complexant/cation, dépend directement de la charge du cation. Exemple: le rapport molaire entre EDTA/ La^{3+} doit être de 3/2 et de 1/1 pour le cas EDTA/Ni. Le pH est de l'ordre de 7.

La méthode utilisée dans notre travail est la méthode décrite par Péchini [3], tout en modifiant quelques paramètre en vue de l'obtention de matériaux dont les propriétés électrochimiques

sont optimales. La figure II.1- montre le schéma typique de synthèse que nous avons adopté lors de notre travail. Les nitrates de nickel et de cuivre sont préalablement dissout dans l'eau et l'oxyde de lanthane (La_2O_3) se dissout dans l'acide nitrique avec les quantités adéquates. Ensuite, un mélange d'éthylène glycol et l'acide citrique, utilisé comme un agent complexant, est ajouté sur le mélange des cations précédent (La^{3+} , Ni^{2+} et Cu^{2+}) sous une température située entre 70 et 80 °C et sous une agitation moyenne on obtient un sol qui après un certain temps la solution devient de plus en plus visqueuse (sous forme d'un gel) qui sera séché sous 120 °C. Enfin, un programme de recuit est effectué pour obtenir la poudre finale.

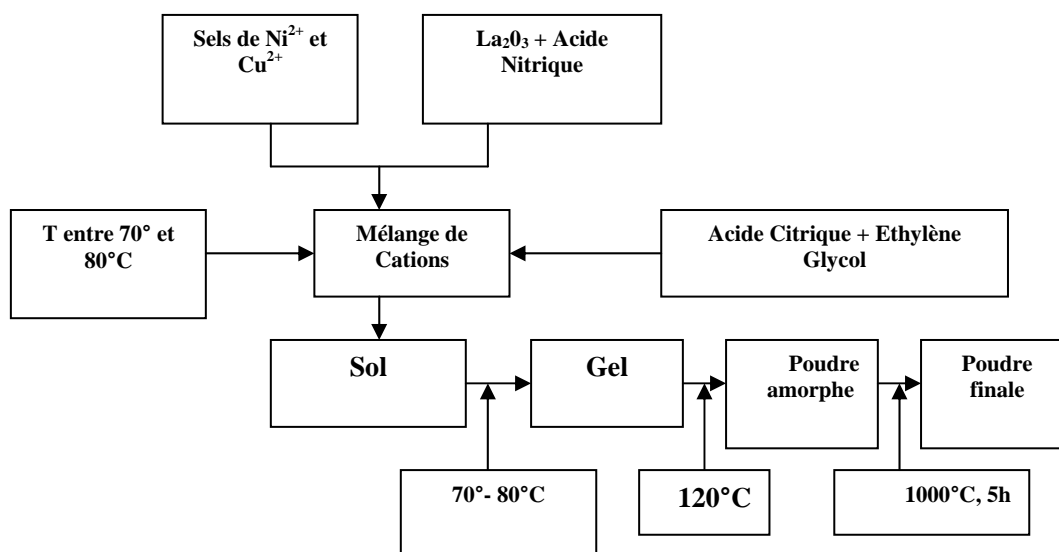


Fig. II. 1. Diagramme typique de synthèse des différents matériaux de cathodes ; dopé au cuivre, non dopé et déficitaires.

Les différents oxydes obtenus obéissent à la formule générale $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.05$ ou 0.1 . Les différents matériaux de cathode synthétisés seront symbolisés et représentés dans le *tableau II. 1*.

Tab. II. 1. Symboles des différents composés utilisés

<i>Composé</i>	<i>Symbole</i>
$\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$	<i>LNO</i>
$\text{La}_2\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{4\pm\delta}$	<i>LN1C</i>
$\text{La}_2\text{Ni}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{4\pm\delta}$	<i>LN2C</i>
$\text{La}_2\text{Ni}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{4\pm\delta}$	<i>LN5C</i>
$\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4\pm\delta}$	<i>LN10C</i>
$\text{La}_{1.95}\text{NiO}_{4\pm\delta}$	<i>L5NO</i>
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	<i>L10NO</i>

Le cuivre a été choisi comme dopant vu ses bonnes propriétés électriques ayant une influence favorable sur les propriétés électrochimiques des oxydes à base de lanthane.

II.1.2. Résultats et Discussions

L'article ci-joint résume quelques uns des résultats les plus significatifs de ce travail.

II.1.2.1- Analyses thermiques

Nous avons adopté deux techniques : l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et différentiel (ATD) couplées à la spectrométrie de masse.

La figure II. 2. a- représente les courbes d'analyse thermique ATG et ATD d'un échantillon de LNO préparé et séché sous une température d'environ 80 °C. La vitesse de montée est de 5 °C/min et le porte-échantillon en alumine de type PT 100 µl.

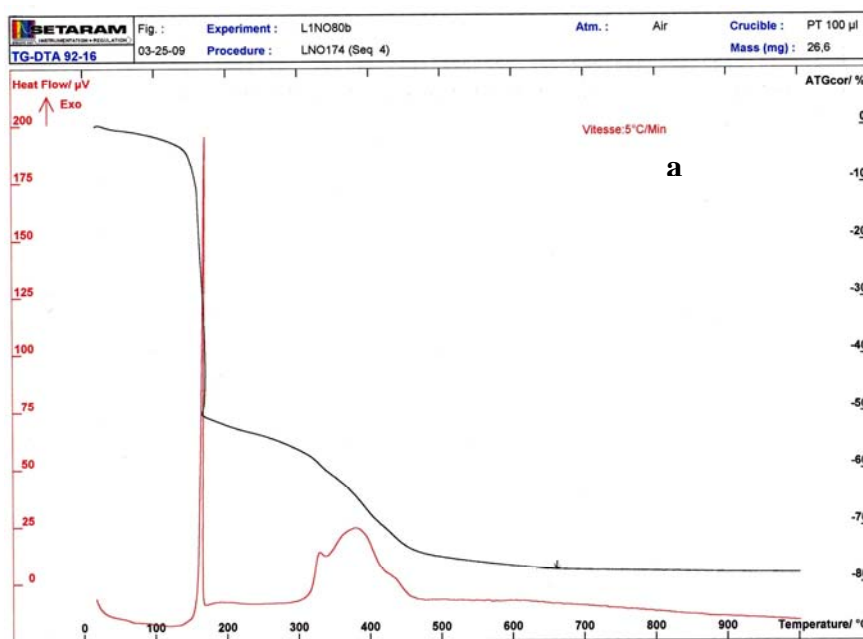
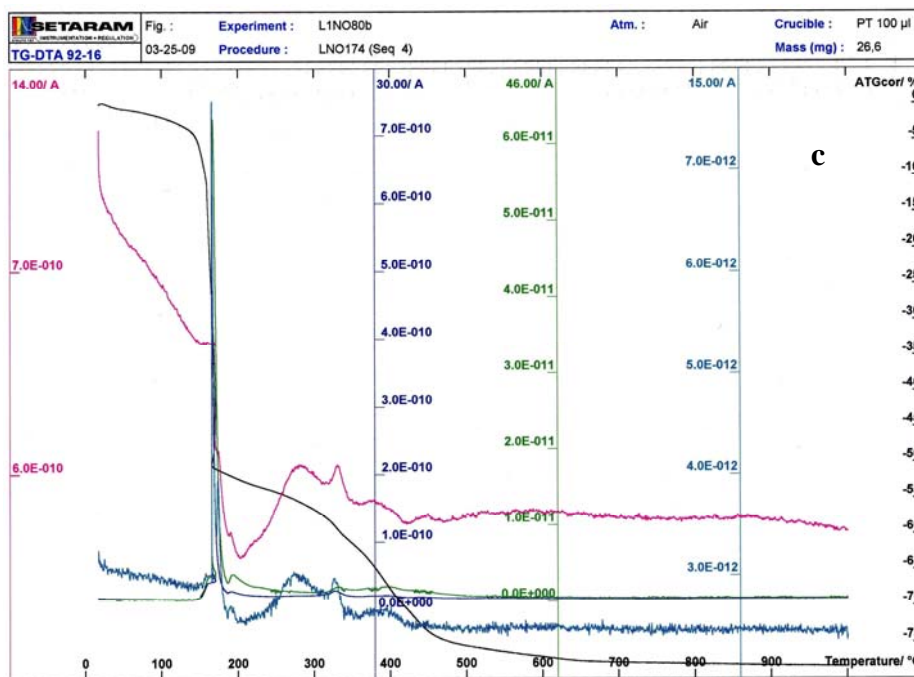
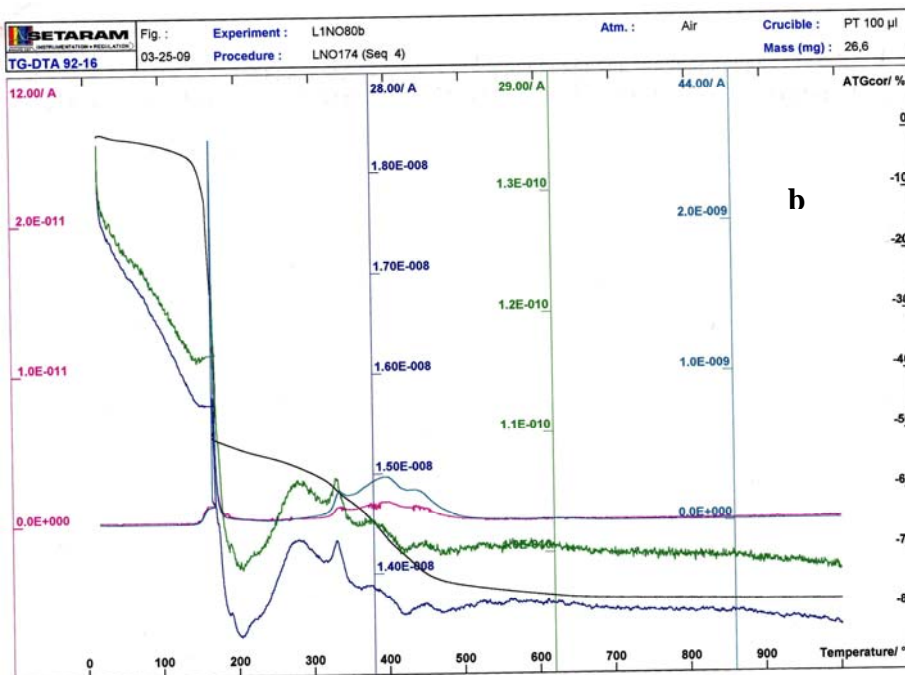


Fig. II.2.a- Courbes d'analyse thermique : ATG (noir) et ATD (rouge).

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) montre qu'à 174 °C, une grande perte de masse a été observée ; à la même température, un pic exothermique (ATD) signifie la décomposition de l'acide citrique. Entre 320 à 430 °C environ, trois pics exothermiques situés respectivement entre : 320-330 °C, 330-410 °C et 410-430 °C ont aussi été détectés. Par ailleurs, la courbe d'ATG montre une décroissance qui explique une perte de masse moins importante et située dans la gamme de température 320-430 °C. Au-delà de 430 °C, aucun phénomène de dégagement gazeux n'a été détecté. Pour mieux comprendre ces derniers phénomènes, les

analyses par spectrométrie de masse couplées avec des analyses d'ATG et ATD ont été appelés figures II. 2. b, c et d.



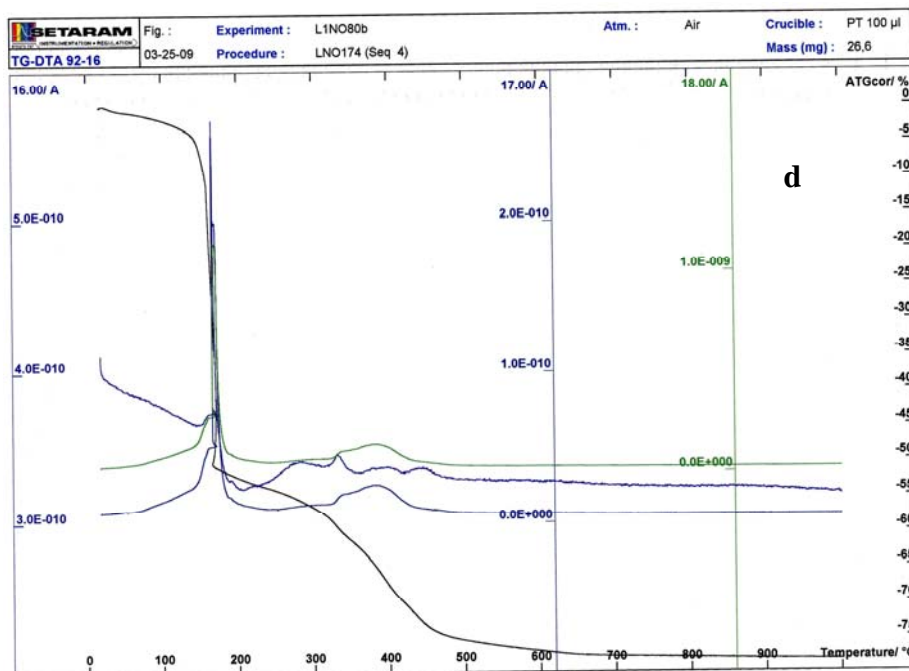


Fig. II. 2. b, c, d. Analyses thermiques ATG et ATD couplées à la spectrométrie de masse correspondant à : b) spectres relatifs au dégagement des différents gaz, c) spectres relatifs au dégagement de l'azote, d) spectres relatifs au dégagement de H_2O .

Suivant les résultats des analyses thermiques couplées à la spectrométrie de masse on peut distinguer ce qui suit :

- Sur la figure II.2.b- la valeur de la masse atomique de 44 est attribuée à CO_2 , le pic correspondant est situé à 174 °C et une perte importante de masse est observée à cette température. Par conséquent, à cette température l'acide citrique se décompose en produisant CO_2 et H_2O . D'autres pics (trois) caractérisant le dégagement de CO_2 ont été observés entre 320-330 °C, 330-410 °C et 410-430 °C. Le dégagement des gaz sous forme de CO ont également été observés. De plus, on observe dans la figure II.2.c- qu'une grande partie de nitrates se dégage sous forme de NO_2 à 174 °C, une autre sous forme de NO successivement à 270 °C et à 400 °C environ. En ce qui concerne l'eau (figure II.2.d-), une grande partie se dégage à 174 °C et le pic correspondant vers 400 °C est attribué au dégagement de l'eau de structure. La température de cristallisation est fixée environ à 600 °C qui se traduit par un palier de pente nulle.

II.1.2.2- Analyse par DRX

a) Diffraction des rayons X en température

Les courbes ATG et ATD permettent de déterminer la température à partir de laquelle aucune trace de matière organique n'est observée et que la cristallisation commence à une température d'environ 650 °C. C'est pour cela que les matériaux élaborés ont été soumis à une série de chauffage jusqu'à 700 °C. Les spectres DRX ont été enregistrés après 15 minutes de stabilisation sous la température désirée avec une montée en température de 25 °C (figure II. 3).

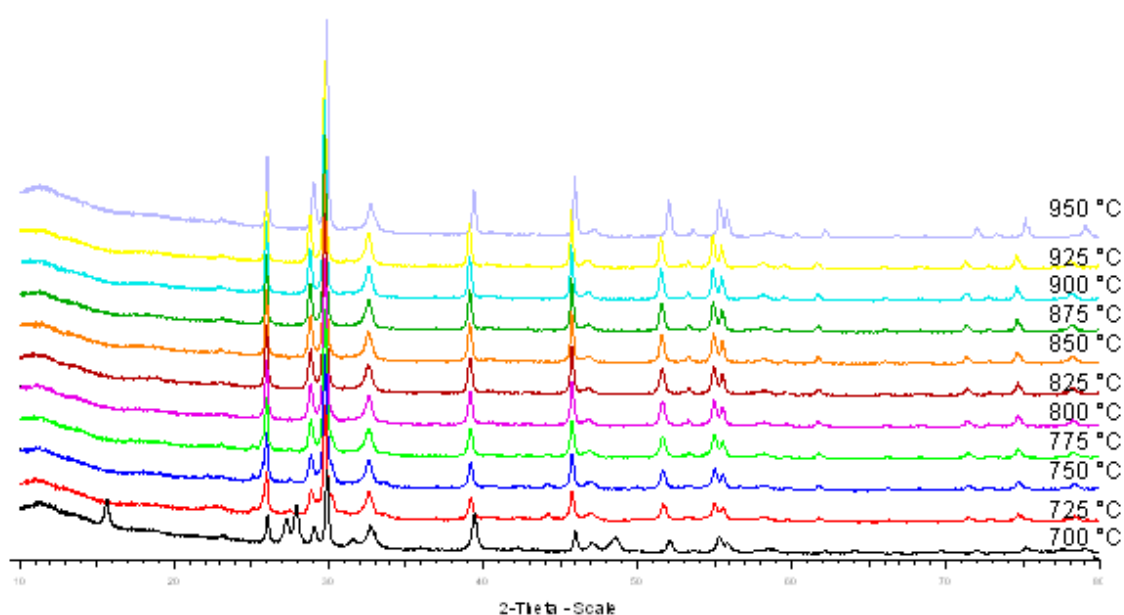


Fig. II.3- Spectres DRX en température de LNO élaboré par la méthode de Pichini modifiée.

Les pics caractérisant la phase pure (particulièrement ceux situés vers $2\theta = 30^\circ$) des nickelates commencent à apparaître à 700 °C. Malgré la présence des pics caractérisant la phase nickelate, le composé pur n'a pas pu être obtenu dans nos conditions de travail. Un temps de frittage court (temps de stabilisation d'enregistrement des spectres, de 15 minutes) sous une température inférieure à la température nécessaire de formation de la phase ont empêché l'obtention du matériau pur.

La figure II. 4 représente les spectres de diffraction des rayons X des différents matériaux nickelates dopés au cuivre et non dopé sous forme de poudre, obtenus après recuit à la température de 1000 °C pendant 5 heures. Selon M. Ferkhi [4] en se basant sur d'autres travaux [5-8], la préparation d'un matériau pur est possible et les indices de Miller sont inclus

sur la figure II. 4. Très vraisemblablement, les ions cuivriques remplacent les sites de nickel et créent des sites supplémentaires de déplacement en améliorant la conductivité électrique.

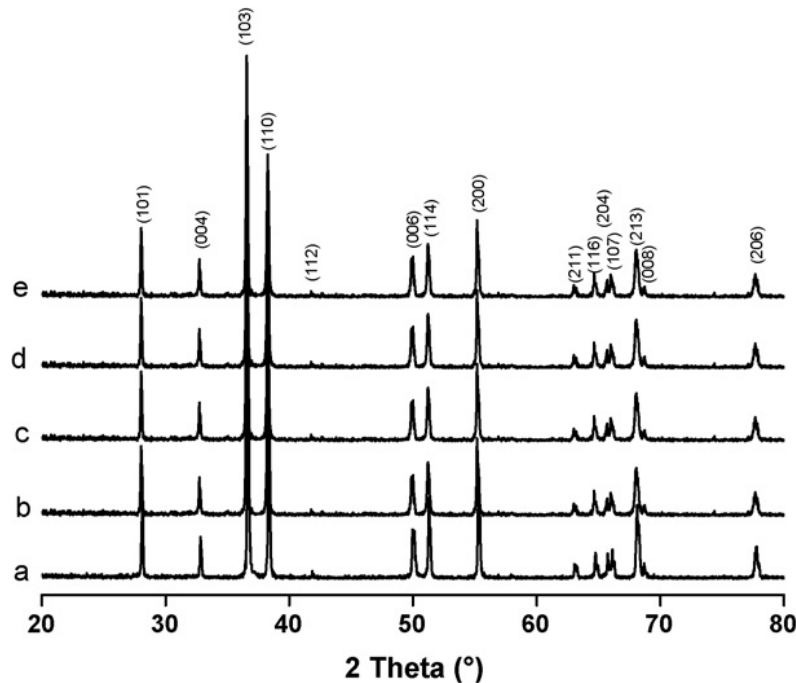


Fig. II.4- Spectres DRX des poudres de $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ frittées à 1000 °C pendant 5h sous airs. a) 0 b) 0,01, c) 0,02, d) 0,05, et e) 0,1.

Les phases pures ont été obtenues après frittage avec le programme de recuit suivant : 120 °C pendant 15 minute, 174 °C pendant 15 minutes pour déclencher la réaction d'autocombustion de l'acide citrique, puis un recuit à 500 °C pendant une heure pour éliminer la phase organique et les nitrates et, finalement, un frittage à 1000 °C pendant 5 heures.

Les paramètres de mailles ont été calculés en utilisant le logiciel d'affinement appelé celref3. Pour cela, selon des études antérieures [9-12], les nickelates de lanthane de structure type- K_2NiF_4 cristallisent sous un système orthorhombique avec un groupe d'espace Fmmm. Les valeurs des paramètres de maille a, b, et c correspondants aux matériaux $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) sont regroupées dans le tableau II.2, ci-dessous.

Tabl.II.2. Données cristallographiques du matériau de nickelate $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$)

Quantité de Cuivre (x)	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume de la maille
0	Fmmm	5.4513	5.4467	12.6773	376.41
0.01	Fmmm	5.4599	5.4541	12.6826	377.67
0.02	Fmmm	5.4593	5.4522	12.6843	377.55
0.05	Fmmm	5.4612	5.4582	12.6816	378.02
0.1	Fmmm	5.4633	5.4572	12.6702	377.75

Les valeurs a, b et c augmentent avec x. Cependant, pour $x = 0.1$, la valeur de c est inférieure à celle de l'échantillon non dopé. De même pour le volume de la maille.

Selon E. Boehm et. al. [9], cette logique est carrément inversée, pour le même matériau de nickelates dopés au cuivre mais avec de grandes quantités de dopant ($0.25 \leq x \leq 1$), les valeurs a et b diminuent ; par contre, celles de c augmentent. La méthode de synthèse, la durée et la température de frittage influent, probablement, sur les paramètres de maille. Par ailleurs, la création de lacunes et le rayon du dopant peuvent être à l'origine de ces changements dans les valeurs de a, b et c. Le dopage par n'importe quel élément provoque une création de lacunes accompagnées par une distorsion de la maille de l'oxyde. Pour de grandes quantités de cuivre, deux facteurs antagonistes interviennent : création de lacunes causée par le dopage et provoquant la dilatation de la maille, d'une part, et le rayon du dopant qui est inférieur à celui de l'élément à doper conduisant au phénomène inverse, d'autre part. L'évolution rapide du deuxième critère, cité ci-dessous, est le facteur prédominant lors de son influence sur les paramètres de mailles. Dans notre cas, c'est le premier critère qui prédomine, la création de lacunes provoque la distorsion de la maille en augmentant les paramètres de la maille.

Pour effectuer des tests de réactivité chimique entre les matériaux de cathode et d'électrolyte YSZ, des nickelates ont été déposés sur des pastilles de zircone yttrée préalablement pressées sous une pression de 3 tonnes pendant 5 minutes et frittées à une température de 1400 °C pendant une heure, utilisant une vitesse de montée et de descente en température de 5 °C/min. Les pastilles obtenues ont des épaisseurs de 1 mm et 1 cm de diamètre. En outre, la technique de dépôt de couches des nickelates par peinture est facile à mettre en oeuvre. Pour cela, une encre constituée du matériau à déposer et de l'éthylène glycol (EG) est préparée en respectant le rapport 100 mg matériau à déposer pour une goutte EG. Le mélange obtenu est ensuite déposé par peinture en utilisant un pinceau souple sur la pastille 8YSZ. La matière organique

présente dans la 1/2 cellule est évacuée par chauffage à 300 °C pendant une heure. Enfin, un recuit sous 1000 °C pendant 4 heures ou 48 heures est effectué.

Les figures. II.5.a, et b, montrent respectivement les spectres de DRX des différentes pastilles de YSZ sur lesquelles les cathodes sont déposées et frittées à 1000 °C pendant 4 et 48 heures, respectivement.

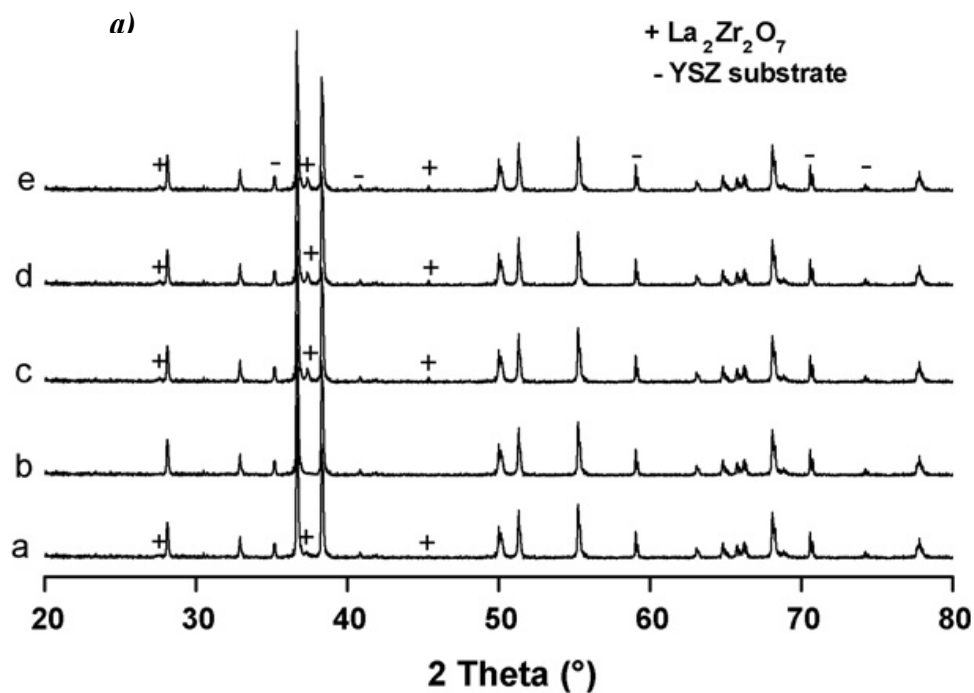


Fig. II.5.a- Courbes DRX des pastilles de YSZ avec dépôts de cathodes par peinture et frittées à 1000 °C pendant 4 h. Avec x égal à : a) 0, b) 0.01, c) 0.02, d) 0.05, et e) 0.1.

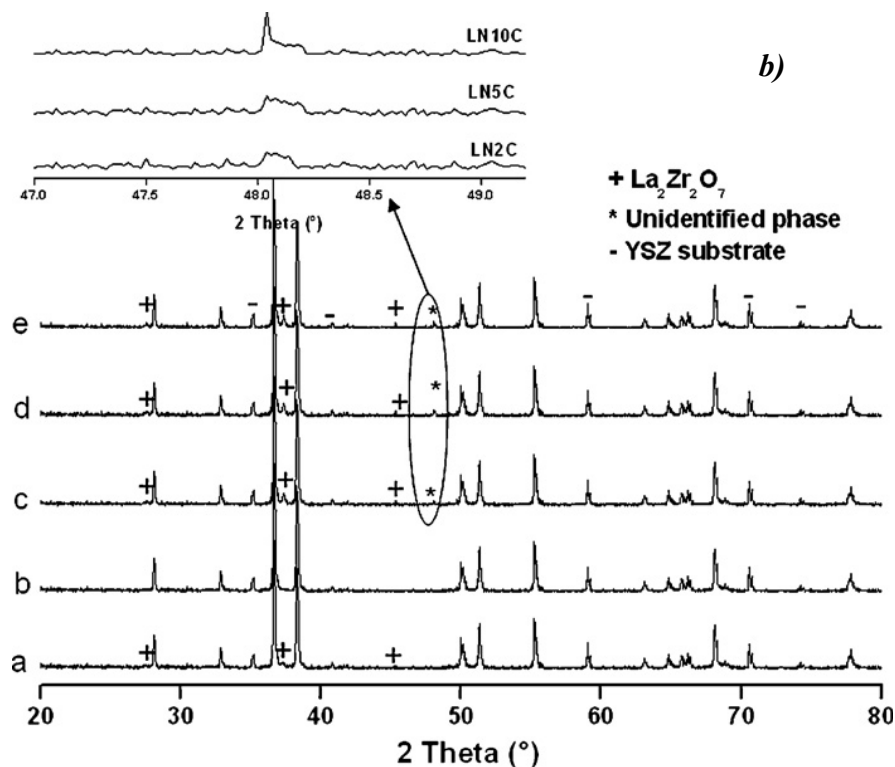


Fig. II.5.b- Courbes DRX des pastilles de YSZ avec dépôts de cathodes par peinture et frittées à 1000 °C pendant 48 h. Avec x égale à : a) 0, b) 0.01, c) 0.02, d) 0.05, et e) 0.1.

A première vue, on distingue sur la figure II. 5. a, la présence d'une phase secondaire dans le cas des échantillons suivant ; LN2C, LN5C et LN10C et même pour LNO. Les pics représentant cette phase sont caractéristiques du zirconate de lanthane ($La_2Zr_2O_7$) qui est en réalité une phase bloquante due à la réaction de matériau de cathode avec le matériau d'électrolyte. Cette phase est carrément absente dans le cas de LN1C.

Par ailleurs, quand la durée de vieillissement augmente (48 heures), cette phase est de plus en plus intense et, de même, elle est toujours absente dans le cas de LN1C. En outre, on constate la présence d'une autre phase dans le cas des échantillons dopés à 2, 5 et 10 % au cuivre, ce qui n'est pas le cas pour LNO et LN1C. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par la diffusion du cuivre au sein de la structure de LNO ; ils déclenchent une autre réaction secondaire et produisent un composé provenant de la réaction cuivre-électrolyte. Le cuivre comme dopant n'existe plus dans le cas de LNO non dopé et, par conséquent, il y'a pas de réaction cuivre-électrolyte (figure II. 5. a et b). Cependant, on observe le cas contraire lors du dopage du matériau à des très faibles quantités (1 %) ; aucune phase n'a donc été détectée et le dopage à 1 % par le cuivre peut empêcher la formation de phases secondaires bloquantes et d'autres phases indésirables dans nos conditions de travail [4].

II.1.2.3- Analyse morphologique

a) Résultats de l'analyse par MEB

Des images MEB (*Microscope électronique à balayage*) couplées avec l'EDS ont été réalisées. Une image typique en tranche d'une couche déposée de LN1C sur une pastille d'YSZ est agrandie et représentée sur la figure II. 6.

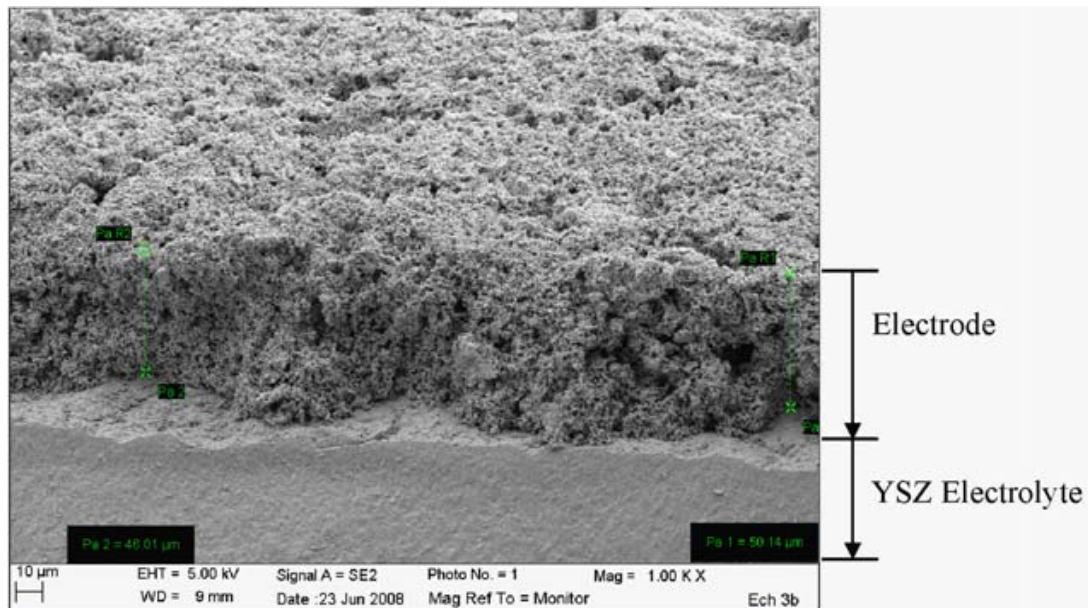


Fig. II.6- Vue en tranche d'une demi-cellule constituée du matériau LN1C déposé sur YSZ.

La couche déposée du matériau est bien distribuée sur toute la surface de façon homogène, de bonne adhérence et d'une épaisseur de 50 μm environ. Cette même image montre, de plus, que l'électrolyte est dense et le matériau de cathode est poreux ce qui répond au cahier de charge des deux matériaux.

On note que ces couches ont été obtenues après une série d'expériences pour bien optimiser les conditions de travail. La température d'accrochage a été fixée à 1000 $^{\circ}\text{C}$ pendant 4h.

Les grains des différents échantillons ont été observés sur la figure II. 7. L'échantillon nickelate dopé à 1 % au cuivre est plus poreux que les autres matériaux dopés à 2, 5, 10 % et non dopé. On constate, ainsi, que pour les échantillons de nickélates dopés à 2 et 5 %, la forme des grains est identique à celle de LNO non dopé. De même, la porosité est similaire. En augmentant la teneur en cuivre (de 10 %), l'échantillon devient moins poreux et la forme des grains change complètement.

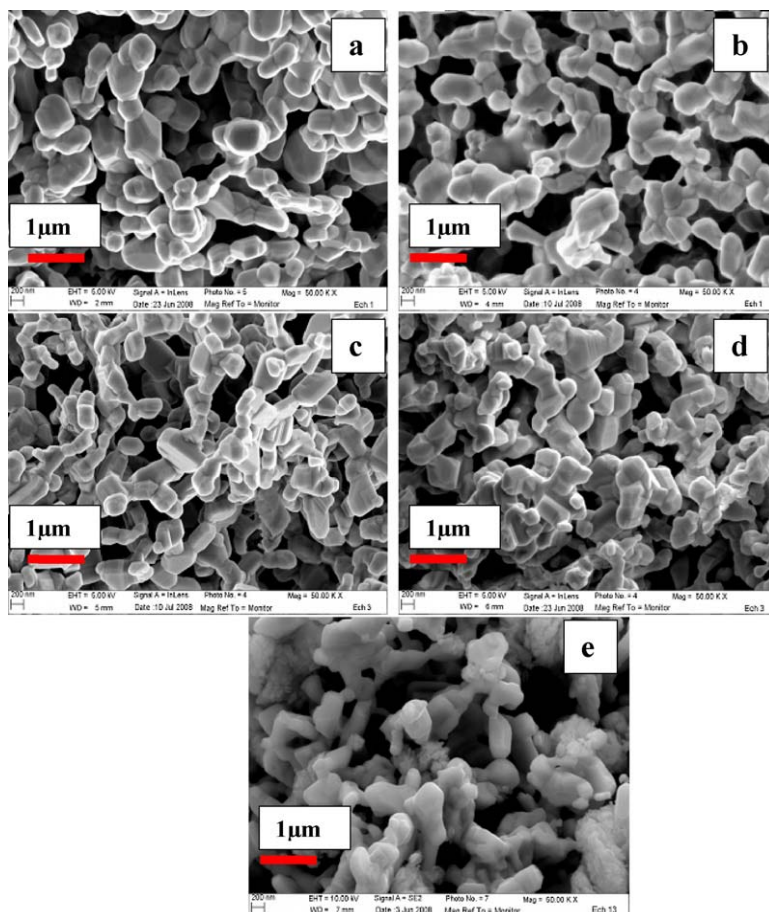


Fig. II.7- Images MEB des composés nickelates de formule générale $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm x}$, frittés à 1000 °C pendant 4h sous air. Avec x : (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.02, (d) 0.05 and, (e) 0.1.

b) Résultats de l'analyse par EDS

Les résultats de l'analyse par EDS (*Energie Dispersive Spectroscopy*) de deux matériaux LNO et LN1C respectivement sont représentés sur la figure II. 8.

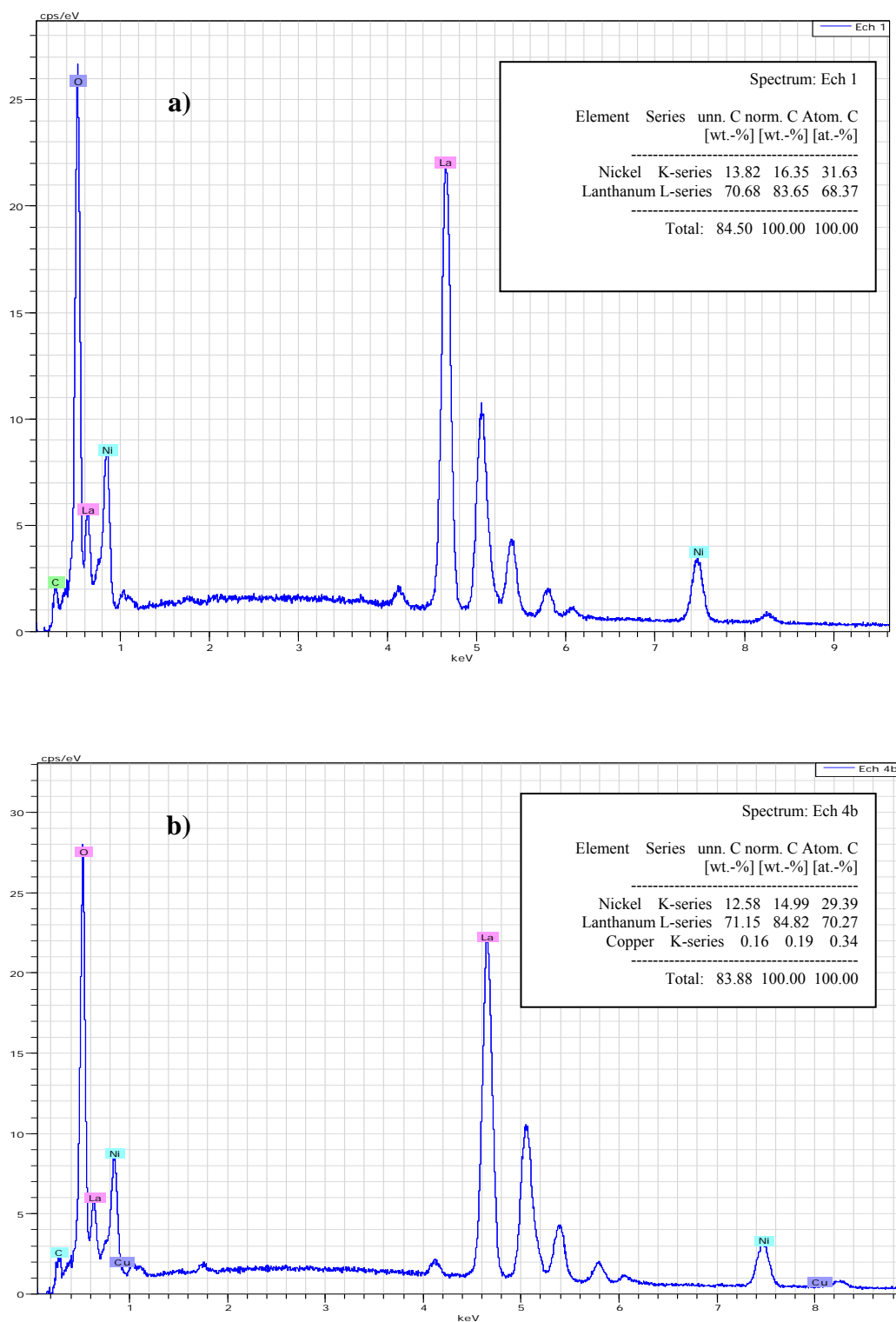


Fig. II.8- Courbes de la microanalyse (EDS) correspondants à : a) LNO, b) LN1C.

Il est bien clair, selon les résultats numériques représentés sur les courbes EDS, que des traces de cuivre (0.34 %) sont présentes dans le cas de LN1C. Le pourcentage de l'élément nickel

varie de 31.63 à 29.39 % en passant de l'échantillon LNO non dopé à LN1C dopé à 1 % de cuivre.

En se basant sur les observations (SEM) et les résultats de la diffraction des rayons X, on peut dire que les matériaux de nickélates dopés avec de très faible quantité en cuivre (1 %) nous semblent de grand intérêt pour améliorer les performances électrochimiques du composé. Le reste de ce chapitre sera donc consacré à l'étude du comportement électrochimique de LN1C par rapport à l'échantillon non dopé.

II.1.2.4- Etudes Electrochimiques:

L'obtention des caractéristiques électrochimiques des systèmes est fondée sur l'analyse point par point de la réponse du courant alternatif en fonction de la fréquence du signal d'excitation ce qui a conduit à désigner la méthode par le terme de spectroscopie d'impédance (Annexe 3).

Les résultats de l'analyse par DRX, MEB couplé à l'EDS ont permis de bien orienter notre étude. Le dopage au cuivre 1% empêche la formation de phases secondaires, en évitant toute réaction éventuelle chimique avec le matériau de l'électrolyte. Notons que ce phénomène (réactivité chimique) reste jusqu'à nos jours l'un des problèmes majeurs à résoudre.

Les études des propriétés électrochimiques ont été suivies par spectroscopie d'impédance en utilisant l'appareillage PGSTAT 20 Potentiostat, AutoLab Ecochem BV. (Amsterdam, the Netherlands) et un montage à deux électrodes. La figure II.9- représente un modèle type de diagramme d'impédance pour une cellule symétrique constituée de deux couches de LN1C déposées sur les deux faces de YSZ à une température de 550 °C. Elle compare les résultats expérimentaux à des données obtenues par simulation. Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées après de test d'amplitude (permis de connaître les régions de réponse de l'électrolyte et l'électrode) et test de stabilités thermique (en augmentation et en décente de la température)

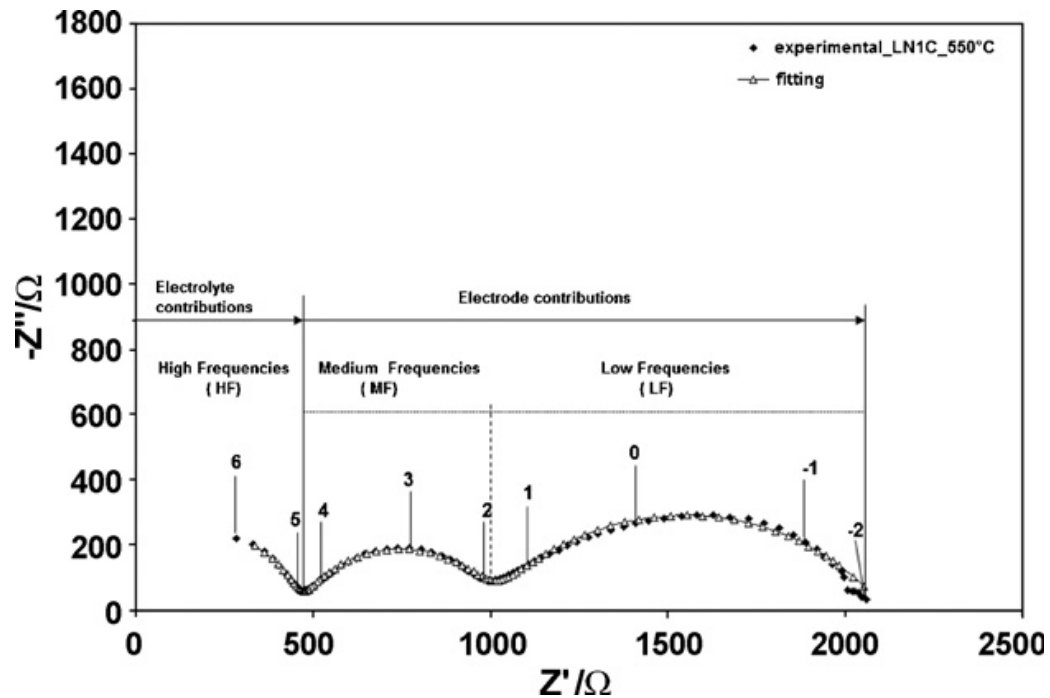
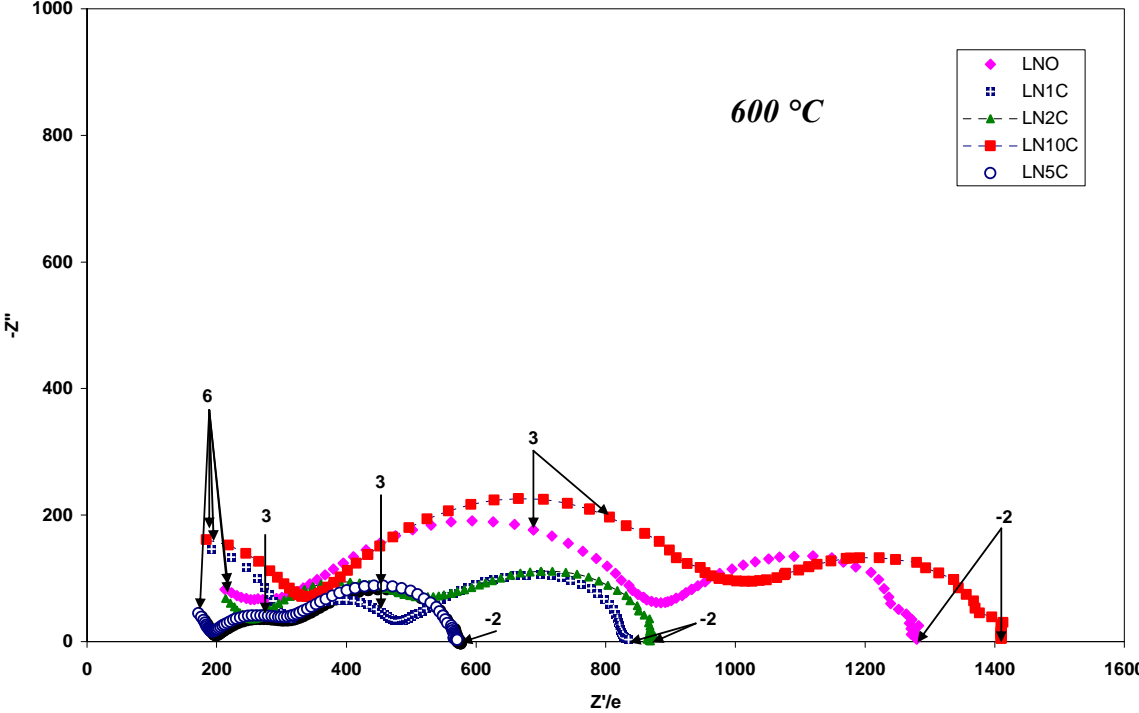
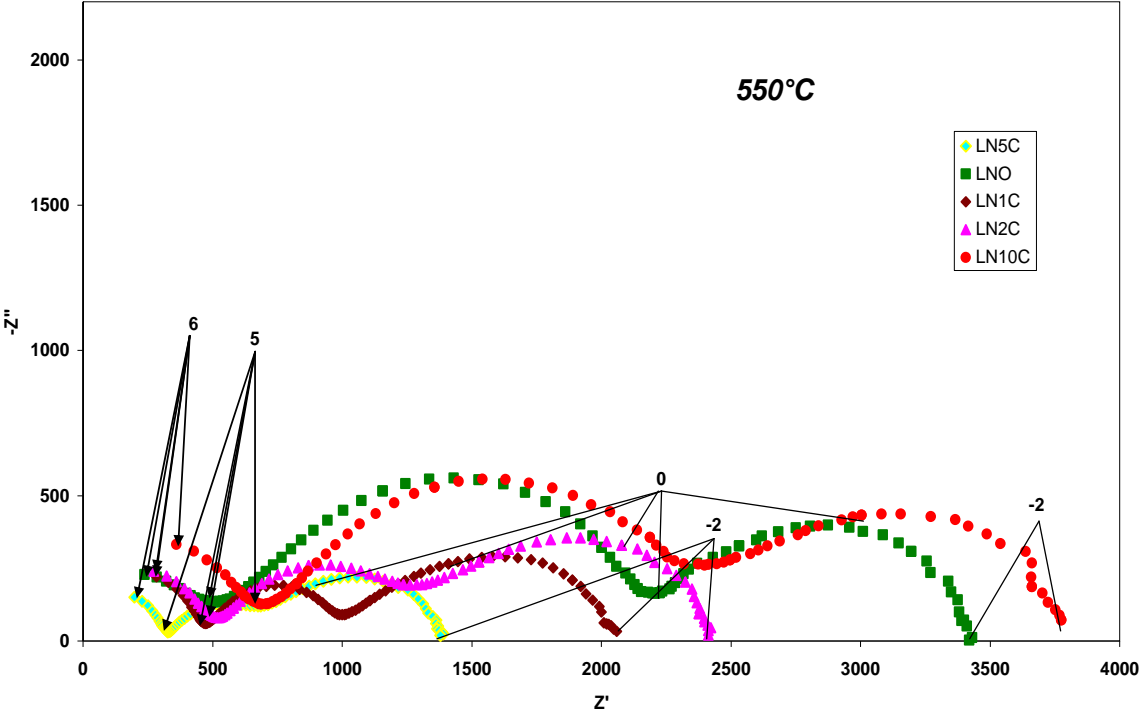


Fig. II.9- Modèle type d'un spectre d'impédance Nyquist représentant les résultats expérimentaux et de simulation d'un matériau de cathode LN1C déposé sur YSZ par peinture, à une température de 550 °C.

La simulation a été réalisée à l'aide d'un logiciel appelé Equivalent circuit qui peut exploiter les différents paramètres constituant un demi-cercle à savoir : R, C et la fréquence de relaxation. La simulation des points expérimentaux montre une bonne superposition, et permet l'obtention des valeurs exactes des paramètres cités au-dessus (R, C, et F_0).

Les courbes d'impédances représentées sur la figure II.9- montrent clairement la présence de trois demi-cercles dans trois domaines de fréquences différentes.

La gamme des hautes fréquences HF (*High Frequency*) (>100 kHz) correspond à la réponse de l'électrolyte et ne varie pas avec la variation de l'amplitude de la tension imposée (ΔE) de 20 à 300 mV. La gamme de fréquence comprise entre (100 kHz and 100 Hz) ou gamme de fréquence moyenne symbolisée MF (*Medium Frequency*) et celle symbolisée LF appelée basse fréquence (*Low Frequency*) située entre (<100 kHz) sont correspondants à la réponse d'électrode. Les spectres d'impédance pour quelques valeurs de température ont été tracés pour les différents échantillons et représentés sur les figures II.10.



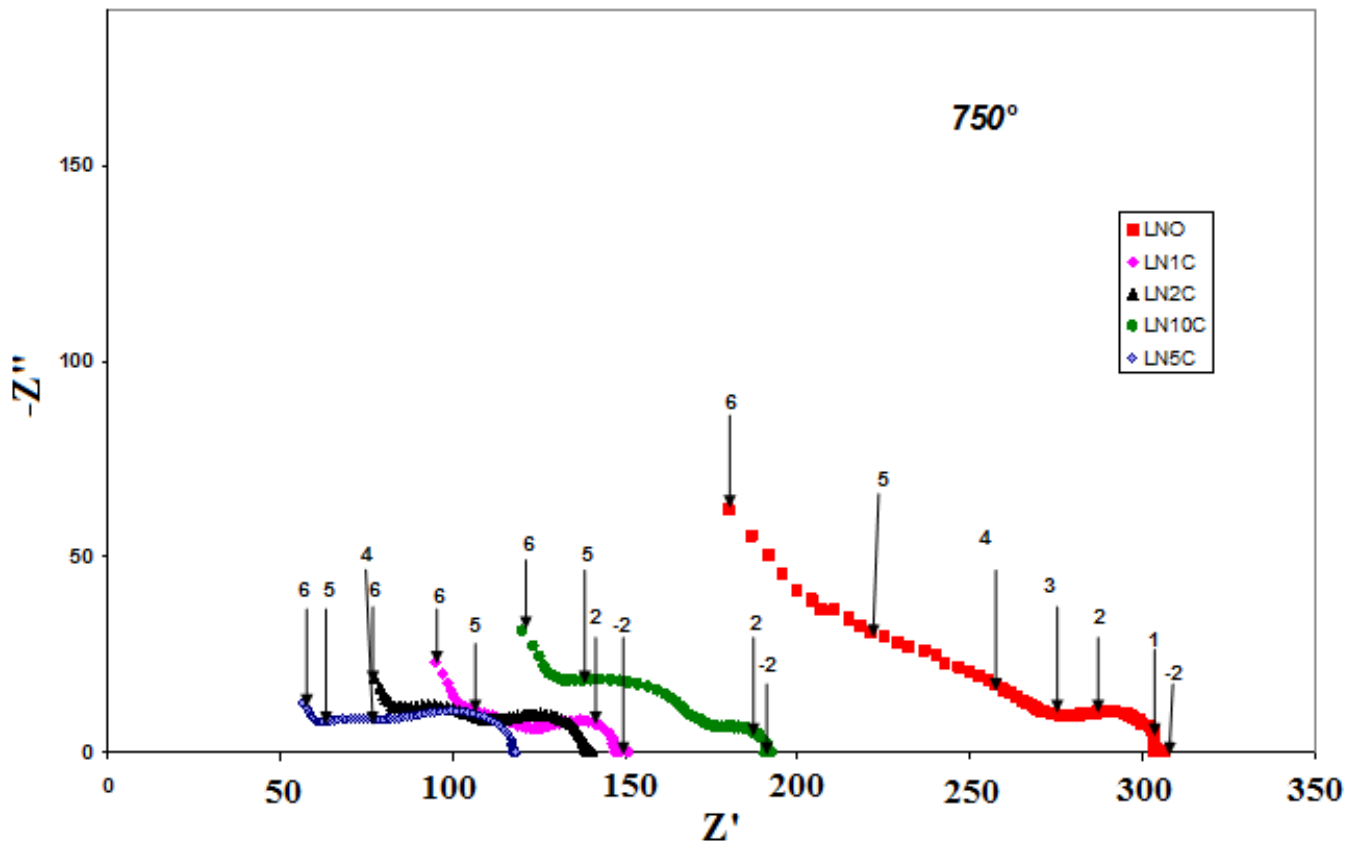


Fig. II.10- Spectres d'impédance de Nyquist des nickelates dopés à trois températures 550, 600 et 750°C.

D'une part, sur tous les diagrammes on constate la diminution de la résistance ($R_{\text{électrolyte}}$ et $R_{\text{électrode}}$) et par conséquent une augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la température. Notons que la température améliore la cinétique des phénomènes se déroulant aux électrodes et à l'interface.

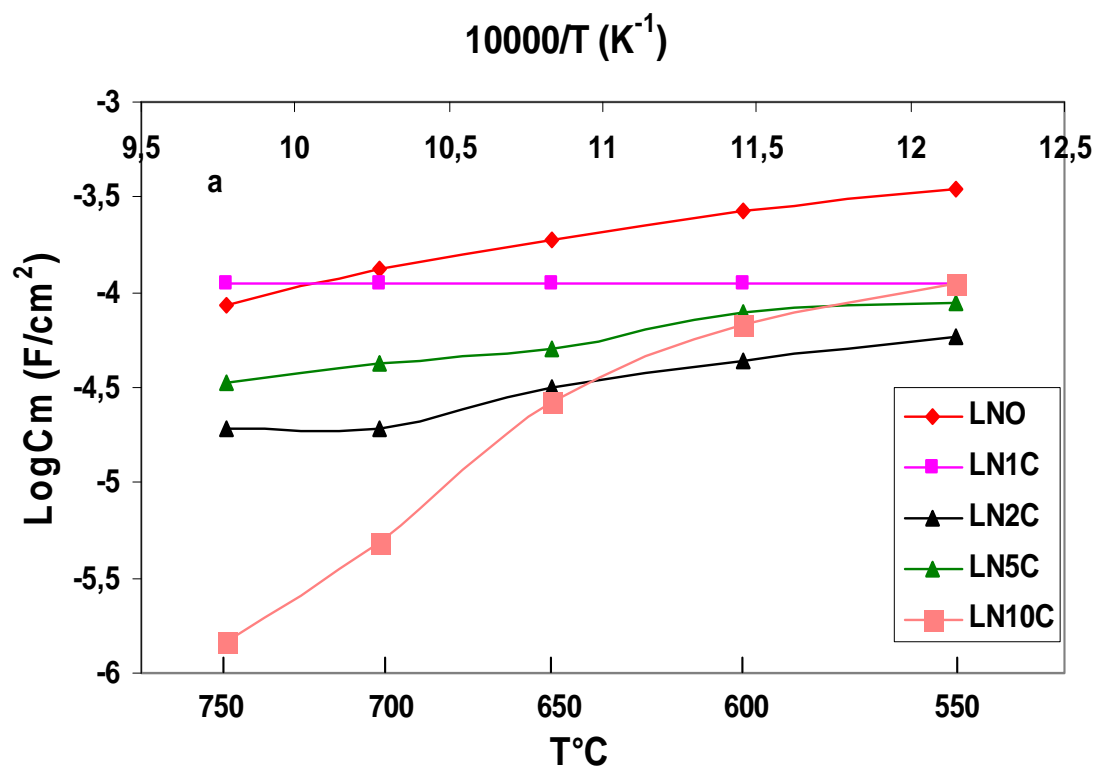
D'autre part, l'influence du dopage sur les propriétés physicochimiques ou électrochimiques est bien observée. La résistance des différents échantillons pour une même température change d'un matériau à un autre. La forme, la taille des grains et la réactivité chimique peuvent être à l'origine des phénomènes observés sur les diagrammes d'impédance en influant sur les phénomènes de diffusion des molécules d'oxygène et sur le phénomène de transfert de charge.

Par ailleurs, en augmentant la température, la réponse de l'électrolyte devient de moins en moins perceptible à cause de la diminution rapide de sa résistance. Cependant, un phénomène reste à expliquer : pour une même température, la réponse de l'électrolyte devrait être la même pour tous les échantillons, ce qui n'est pas le cas dans les conditions de ce travail, on observe que les spectres tendent à se déplacer. Ces variations de résistance peuvent être dues à

la formation de phases secondaires à l'interface électrolyte-électrode et/ou dans le volume de l'électrolyte.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, une étude approfondie des diagrammes d'impédance est nécessaire. La méthodologie proposée par Schouler et al. [13] a été utilisée pour tracer les courbes fréquence de relaxation f_0 et capacité moyenne (relation inverse de la fréquence de relaxation) en fonction de la température. Ceci doit permettre d'obtenir une signature d'identification des différentes conditions observées.

La figure II.11.a et b, reporte les valeurs de la capacité moyenne (C_m) des différentes contributions en fonction de la température (mesures réalisées sous airs dans la gamme de température de 550 et 800 °C).



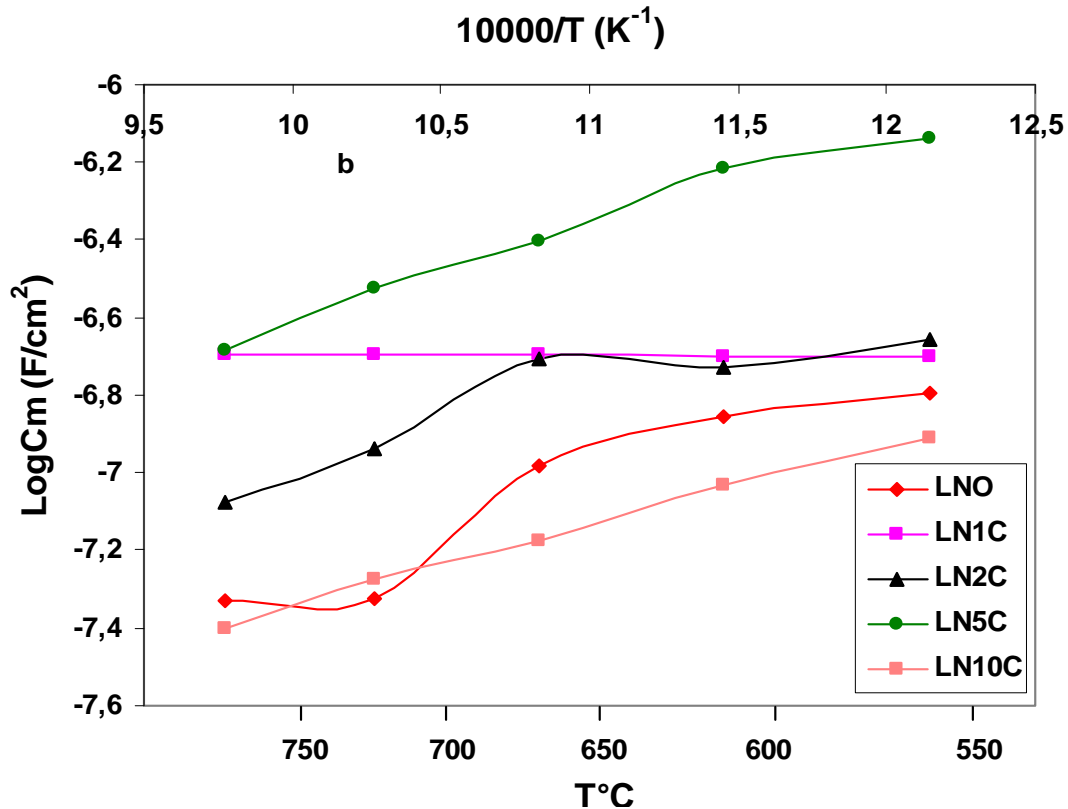


Fig. II.11-. Capacité moyenne en fonction de la température des différents échantillons nickelates : a) demi-cercles à basses fréquences et b) demi-cercles à moyennes fréquences.

On constate que la capacité moyenne du matériau LN1C dans les deux contributions à basses et moyennes fréquences reste constante et ne subit presque aucune variation avec la température. Alors pour les autres échantillons ce n'est pas le cas, la capacité moyenne varie en fonction de la température.

Les valeurs de la capacité moyenne à LF et MF peuvent conduire aux conclusions suivantes :

- Selon les résultats de plusieurs études [13,14], les valeurs de la capacité moyenne à basse fréquence des différents échantillons, de l'ordre de 10^{-4} Fcm⁻² dans notre étude, peuvent être attribuées à la réponse de l'électrode relative aux phénomènes de diffusion de l'oxygène et de son échange à l'interface électrode/gaz. Par contre, les valeurs de l'envron de 10^{-7} Fcm⁻² dans la présente étude, sont caractéristiques des phénomènes de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte.
- Les valeurs constantes de la capacité moyenne des deux contributions (LF et MF) du matériau LN1C tendent à montrer l'absence de phases produites à l'interface électrode électrolyte. Par contre, La présence de ces phases dans le cas de LNO, LN2C, LN5C et LN10C influe sur les valeurs de la capacité moyenne (C_m) qui varie en fonction de

la température. Dans le cas de LN1C, aucune phase n'a été effectivement détectée ce qui explique les valeurs constantes de C_m à différentes température [2].

La figure II.12- montre la variation de la résistance correspondant aux phénomènes de diffusion et de transport des ions oxyde de l'électrode vers l'électrolyte relatifs aux basses fréquences par rapport à la résistance totale de l'électrode pour chaque échantillon en fonction de la température.

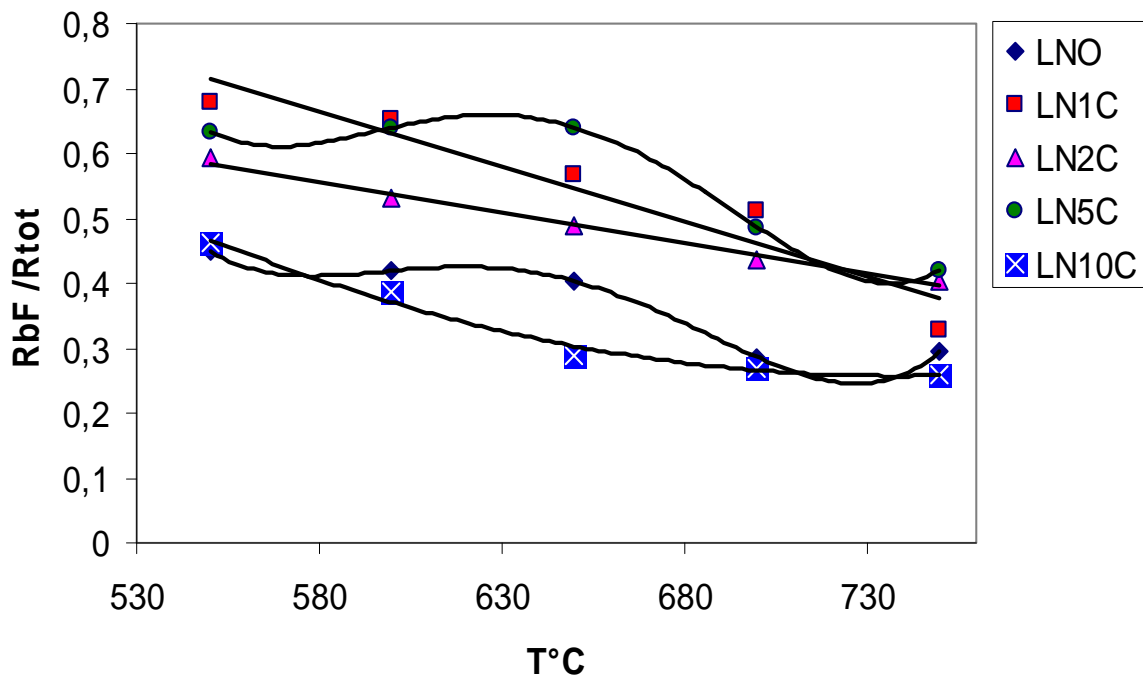


Fig. II.12- Rapport entre la résistance à basse fréquence et la résistance totale de l'électrode.

La figure précédente montre qu'en fonction de la température le rapport R_{bf}/R_{tot} (R_{LF}/R_{tot}) pour les échantillons LN1C, LN2C et LN10C suit une tendance décroissante. Par contre, pour les matériaux LNO et LN5C, une évolution aléatoire est observée. Dans le cas des échantillons LNO et LN10C le rapport est inférieur à 50 % et reste en-dessous de ce pourcentage quelle que soit la température. Cependant, deux observations peuvent être faites dans le cas des trois autres échantillons :

- Quand la température est inférieure à 650 °C, le phénomène de diffusion des molécules d'oxygène et le transfert des ions oxyde de l'électrode vers l'électrolyte est l'étape limitante dans le processus global.

- Au-delà de cette température, le phénomène de transfert de charge à l'interface cathode/électrolyte devient l'étape limitante.

Par contre, dans le cas de LNO et LN10C, l'étape de transfert de charge à l'interface est l'étape limitante dans tout l'intervalle de température (550–750 °C). Ces changements peuvent être attribués, d'une part, à l'influence du dopage sur la forme et la taille des grains du matériau, et, d'autre part, sur la formation de phases secondaires qui peuvent entraîner une résistance importante lors du transfert de charge de l'électrode vers l'électrolyte. Pour le matériau LN10C deux facteurs peuvent intervenir, la forme des grains et la porosité du matériau tendent à augmenter la résistance de diffusion des ions oxyde par rapport à la résistance de transfert de charge ; de plus, la présence d'une phase secondaire influe dans le même sens. Pour des températures plus élevées, la cinétique de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte s'améliore et cette étape devient plus ou moins limitante. Dans le cas de LN1C, les phases indésirables sont absentes et le transfert de charge est favorisé par rapport aux autres matériaux.

L'influence du dopant Cu sur le comportement électrochimique du matériau a été suivie par spectroscopie d'impédance. La figure II.13- représente le tracé des ASR (*Area Specific Resistance*) en fonction de l'inverse de la température ($10000/T$) pour les différents matériaux de cathode déposés sur les deux côtés de l'électrolyte YSZ en formant des cellules symétriques : $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ / YSZ / $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$, avec $x = 0, 0.01, 0.02, 0.05$ et 0.1 .

Les droites obtenues montrent que tous les nickelates analysés présentent des valeurs ASR plus faibles que celle de l'échantillon non dopé quelle que soit la température de travail. Pour LN10C, ce comportement n'est plus observable à des températures supérieures à 650 °C ; la forme du grain et sa porosité pouvant être à l'origine de ce comportement. On peut donc conclure que le dopage par le cuivre, jusqu'à une teneur de cuivre de 5%, augmente la conductivité du matériau.

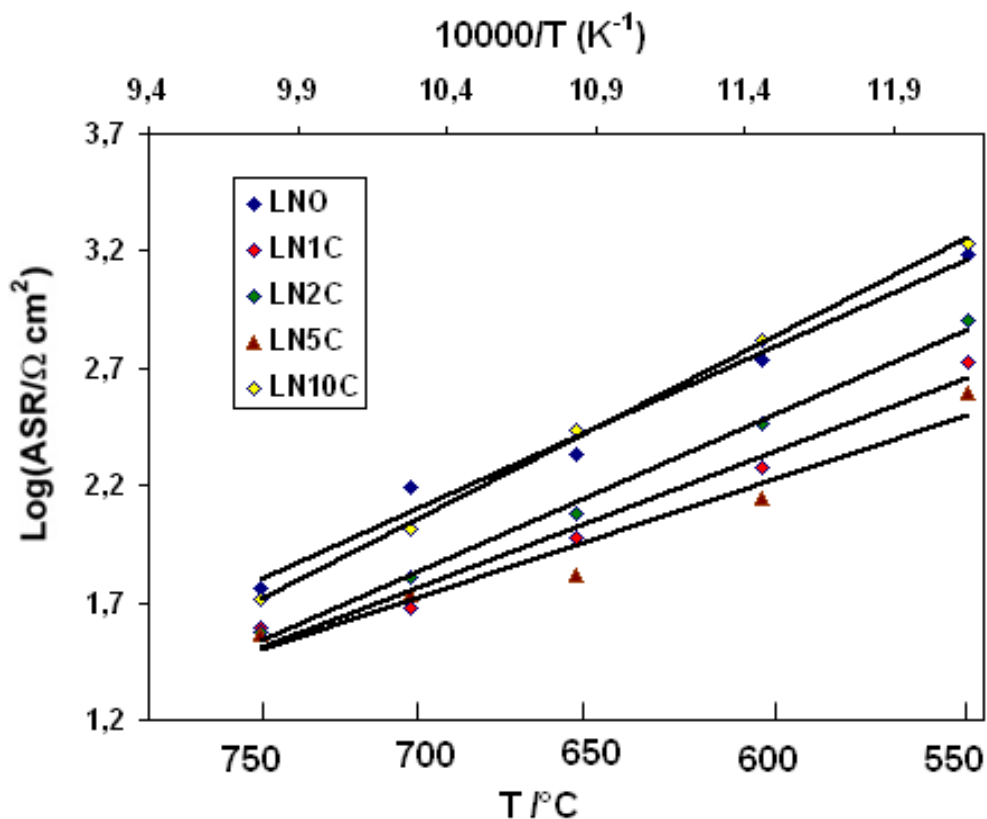


Fig. II.13- Variation de la résistance de l'aire spécifique (ASR) en fonction de l'inverse de la température pour différents matériaux de cathode.

Les pentes des droites obtenues permettent l'exploitation des valeurs d'énergie d'activation pour chaque matériau de cathode. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau II. 3.

Tab. II.3- Energies d'activation des nickelates dopés et non dopés.

Matériau	LNO	LN1C	LN2C	LN5C	LN10C
Energie d'activation (E^a : eV)	1,30	1,23	1,25	1,02	1,40

La valeur de E_a est abaissée de près de 7% dans le cas de LN1C et de 21 % pour l'échantillon LN5C, ce qui signifie l'amélioration des mécanismes réactionnels lors de la réduction de l'oxygène et se justifie par la facilité de déplacement des molécules d'oxygène et des ions oxyde (O^{2-}) au sein de la structure du matériau à cause de la création de sites supplémentaires favorisés par le dopage au cuivre. Il en résulte une amélioration de la cinétique de diffusion des molécules d'oxygène. Par ailleurs, l'absence de phase secondaire à l'interface électrode/électrolyte dans le cas de LN1C, améliore certainement la cinétique de transfert de charge. Dans le cas de l'échantillon dopés à 2 % en cuivre, bien que la résistance totale (R_t +

R_d) diminue par rapport à l'échantillon non dopé, l'énergie d'activation reste pratiquement inchangée (1.25 eV). Deux facteurs antagonistes interviennent, d'une part, l'amélioration des propriétés électriques et électrochimiques causés par le dopage et, d'autre part, la création des phases bloquantes impliquant une résistance additionnelle lors du transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode. Le dopage à 10 % en cuivre n'a presque aucune influence positive sur le comportement électrique ; de plus, l'énergie d'activation augmente, ce qui montre une plus grande difficulté à réduire l'oxygène.

Pour confirmer les résultats obtenus et mieux interpréter l'influence de la phase secondaire présente à l'interface sur le comportement électrochimique du matériau, la figure II.14- montre les courbes d'Arrhenius en traçant le logarithme de la conductivité de YSZ ($\text{Log } \delta_{\text{YSZ}}$) en fonction de $10000/T$.

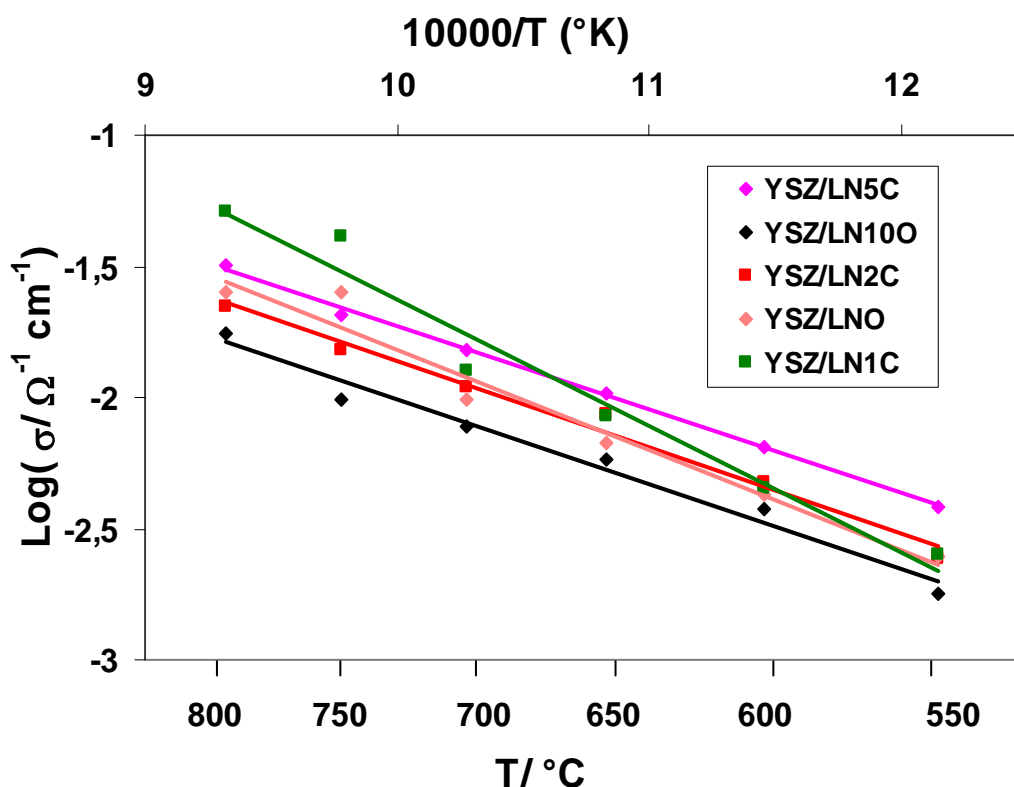


Fig. II.14- Courbes d'Arrhénius correspondant à la conductivité de YSZ pour différents échantillons de nickelates.

La valeur des énergies d'activation de YSZ pour les matériaux dopés et déposés sur les deux côtés de l'électrolyte changent d'une cellule à l'autre. Selon la littérature relative à YSZ [15,16], la valeur de l'énergie d'activation pour des matériaux massifs (couches épaisses) est de l'ordre de 1 eV.

Le tableau II.4- regroupe les valeurs de l'énergie d'activation de l'électrolyte YSZ pour les différents nickelates.

Tab. II.4- Energie d'activation de YSZ pour les différents nickelates.

<i>Demi-cellule</i>	<i>YSZ/LNO</i>	<i>YSZ/LN1C</i>	<i>YSZ/LN2C</i>	<i>YSZ/LN5C</i>	<i>YSZ/LN10C</i>
<i>Énergie d'activation de YSZ (E^a : eV)</i>	<i>0,70</i>	<i>1,00</i>	<i>0,66</i>	<i>0,63</i>	<i>0,64</i>

Selon le tableau précédent, excepté pour le matériau dopé à 1 % au cuivre, on constate que la valeur de l'énergie d'activation diffère de l'unité. Etant donné que la valeur E_a de YSZ est de l'ordre de 1 eV, ce changement peut s'expliquer par la présence d'une phase secondaire à l'interface, le zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), impliquant un changement de la valeur de la résistance et, par conséquent, induisant des modifications au niveau de la réaction de transfert de charge. Or, pour les autres matériaux tels que LN2C, LN5C et LN10C, la création d'une autre phase est due essentiellement à l'action de cuivre diffusant au sein de la structure de la zirconite et provoquant une modification des propriétés électriques de la zirconite. Néanmoins, tant que cette dernière phase est absente dans le cas de LN1C, on n'observe aucune modification des propriétés électriques de la zirconite yttrée et son énergie d'activation reste constante et proche de l'unité.

II.2- Etudes des matériaux de cathodes déficitaires

II.2.1- Introduction

Une autre famille de matériaux intéressante est celle des nickelates déficitaires sur le site de lanthane, de formule générale $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$ et celle de formule $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ appelée Rudlesdden Popper. Nous nous sommes concentrés sur le matériau correspondant à $n=3$, soit $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$, car il possède beaucoup d'avantages en tant que matériau de cathode pour SOFC, à savoir une bonne compatibilité avec les matériaux d'électrolyte habituel, YSZ [8,17-20]. Ce matériau a été synthétisé et caractérisé par spectroscopie d'impédance. Les matériaux $\text{La}_{1,95}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ seront symbolisés dans le reste de notre travail par L5NO et L4NO. La méthode de Pichini [3] est la méthode de synthèse utilisée en suivant les mêmes étapes que précédemment et schématisées sur le diagramme précédent, figure II. 1.

II.2.2- Résultats et Discussions

II.2.2.1- Analyse par DRX

a) Diffraction des rayons X en température :

L'évolution du diffractogramme de $\text{La}_{1,95}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (figure II.15) n'est pas la même que dans le cas de LNO (voir fig. II.3), bien que les pics correspondants à la phase L5NO commencent à apparaître à 700 °C comme précédemment. Notons que le temps de stabilisation est court et ne permet plus d'avoir la phase pure de LNO. Pour cela, des poudres de L5NO et L4NO sont frittées à une température de 1000 °C pendant 5h. La figure II.16- représente les spectres de diffraction des rayons X des deux échantillons L5NO, L4NO et LNO (choisi comme matériaux référence).

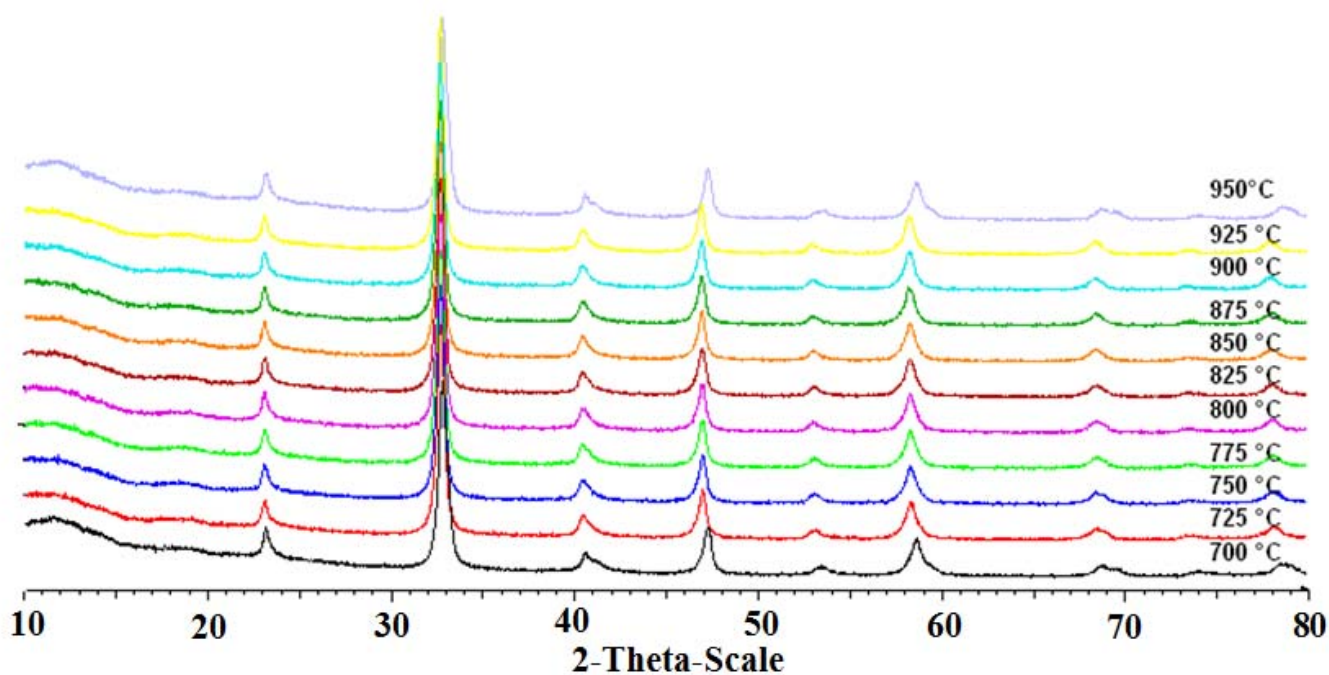


Fig. II.15- DRX en température de $\text{La}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ préparée par la méthode de Pichini.

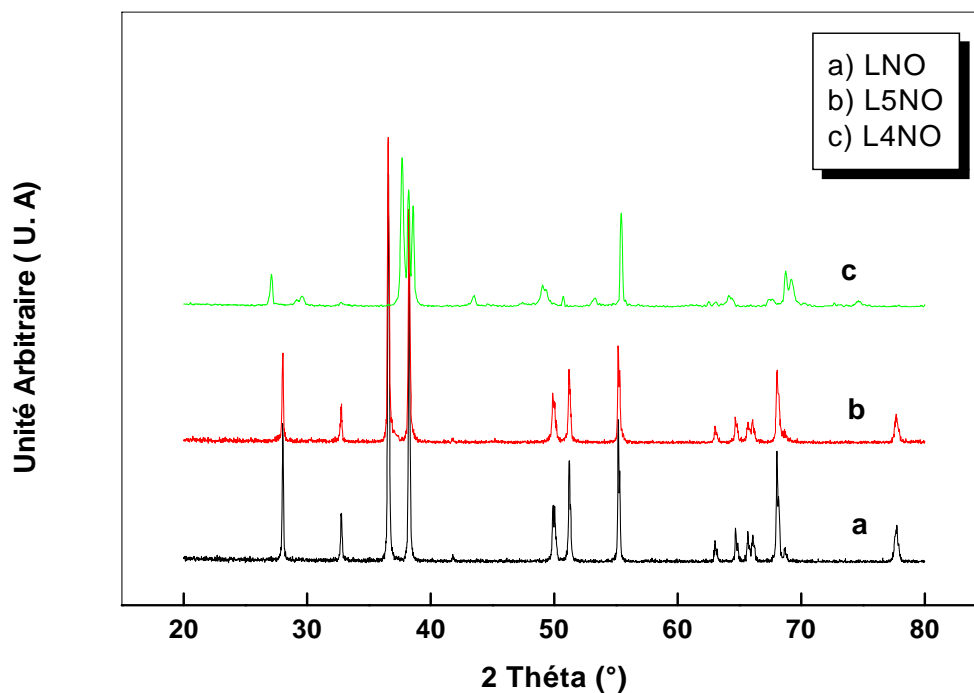


Fig. II.16- DRX de LNO, L5NO et L4NO frittés à 1000 °C pendant 5h.

Les phases pures des échantillons $\text{La}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ sont obtenues. Les pics des spectres caractérisant les deux phases respectives sont bien identifiés, et sont en accord avec

certaines travaux [17,20]. Les valeurs de paramètres de mailles de l'échantillon déficitaire L5NO ont été calculés et vaut ; $a = 5.4601 \text{ \AA}$, $b = 5.4573 \text{ \AA}$ et $c = 12.6856 \text{ \AA}$ montrant la dilatation de la maille par rapport à l'échantillon non dopé due à la création des lacunes, ces valeurs sont en accord avec des études ultérieures [17]. En ce qui concerne le matériau L4NO les paramètres de maille sont : $a = 5.4123 \text{ \AA}$, $b = 5.4592 \text{ \AA}$, $c = 27.9261 \text{ \AA}$.

La morphologie et l'étude micro-structurale des deux matériaux ont été suivies par MEB couplée à l'EDS et présentés dans le paragraphe suivant.

b) Etudes micro-structurales

Echantillon $La_{1.95}NiO_{4\pm\delta}$

La figures II.17.a montre une image MEB de l'échantillon, symbolisé par L5NO, en tranche

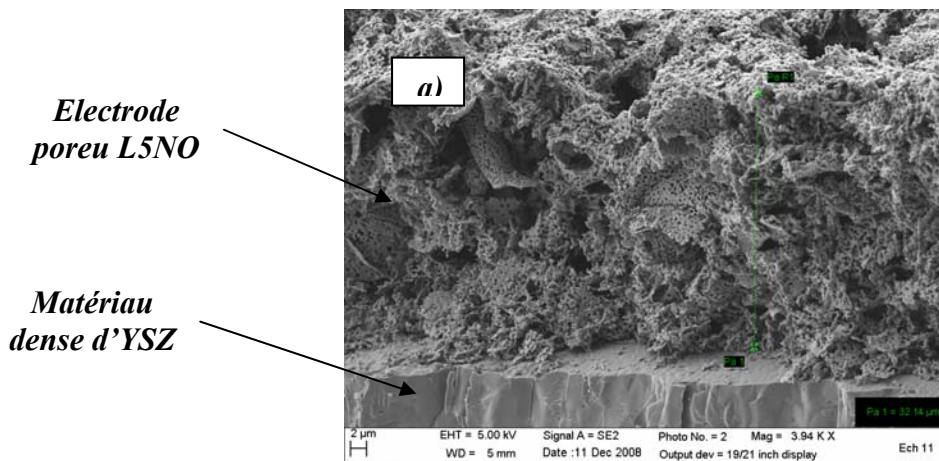


Fig. 17.a- Vue en tranche d'une couche de L5NO déposée sur un électrolyte dense de YSZ.

La couche déposée a une épaisseur de l'ordre de $30 \mu\text{m}$, elle est homogène, uniforme et adhérente sur toute la surface de l'électrolyte. La micrographie de la pastille précédente avec un agrandissement de 50 000 est représentée sur la figure II.18.

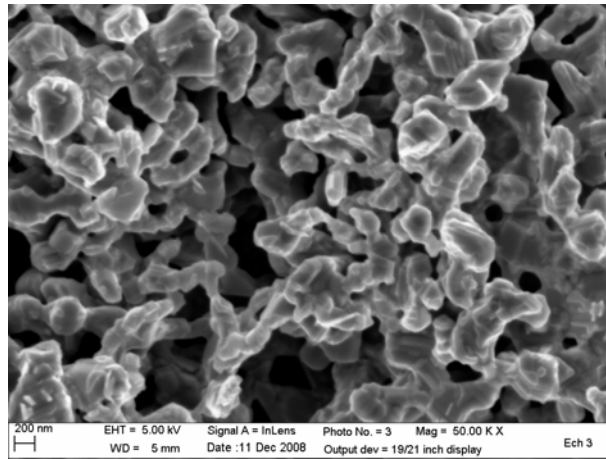


Fig. II.18- Image d'une pastille de L5NO avec un agrandissement de 50000.

Il est clair que le matériau est poreux et la forme des grains ressemble à celle de l'échantillon de nickelate LNO non dopée.

Echantillon $La_4Ni_3O_{10\pm\delta}$

De même, on observe sur la figure II.19, que la couche déposée de L4NO a une épaisseur de 30 μm . La couche est bien uniforme sur toute la surface de l'électrolyte YSZ.

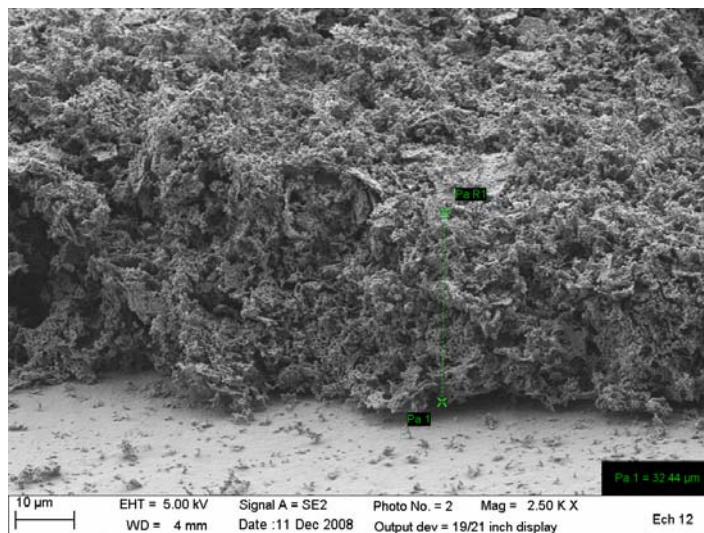


Fig. II.19- Vue en tranche d'une couche de L4NO déposée sur un électrolyte dense de YSZ.

Cependant, et en accord avec des résultats se basant sur les études de ces matériaux [17], Ces micrographies montrent que cette famille de matériaux « déficitaires » présente une porosité plus réduite que la famille de nickelates (dopage au cuivre) précédemment étudiée. La figure

II.20, montre une micrographie de L4NO. Sa morphologie ressemble à une chaîne polymérique.

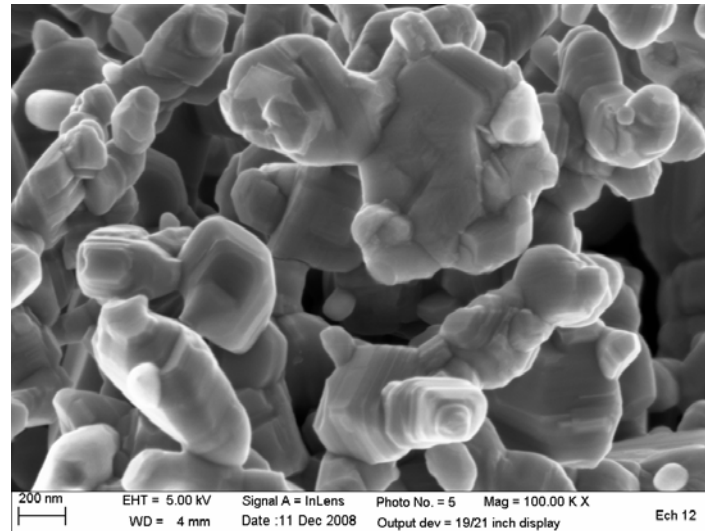
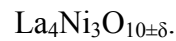
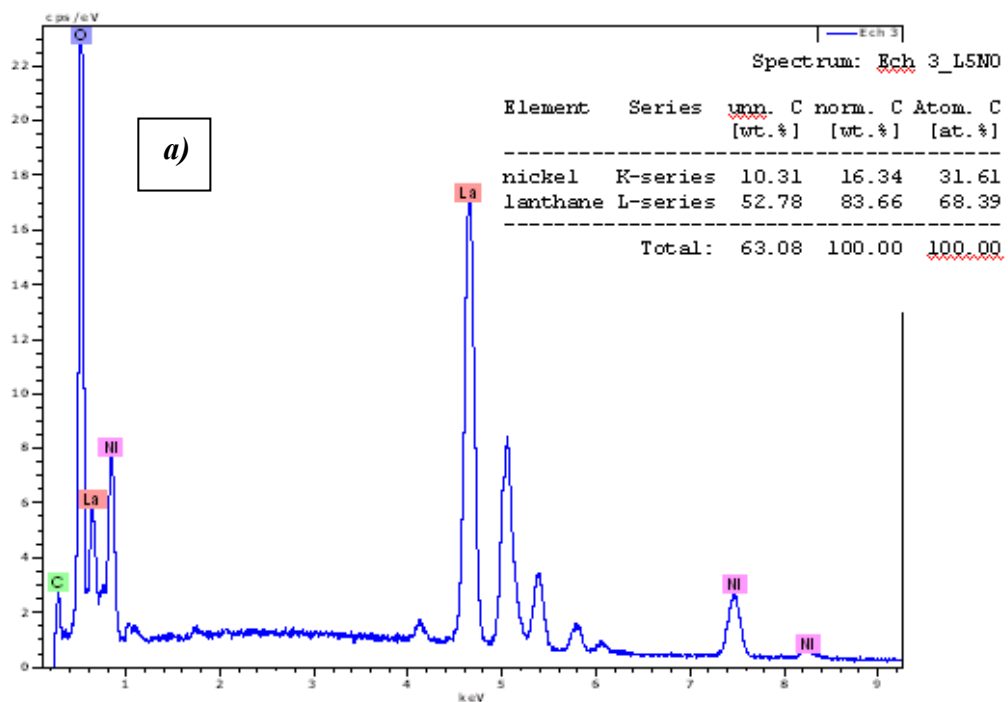


Fig. II. 20. Micrographie du matériau de la famille de nickélate de formule générale



Les études par EDS ont été réalisées en sélectionnant 3 parties bien distinctes de la surface globale de l'échantillon. Les résultats de ces analyses par EDS sont représentés sur les figures II.21.a et b.



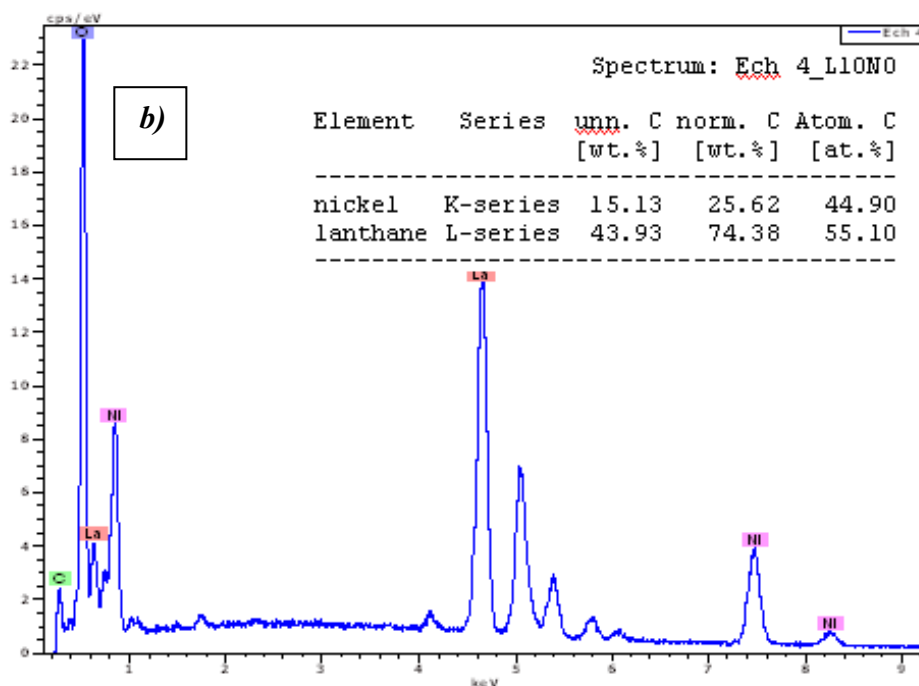


Fig. II.21- Microanalyses EDS des échantillons a) L5NO et b) L4NO.

D'après les spectres EDS, on peut distinguer les pics caractérisant tous les éléments constituant les deux matériaux et dont le pourcentage massique correspond aux valeurs de départ.

II.2.2.2- Analyses par spectroscopie d'Impédance

L'étude du comportement électrochimique de ces deux matériaux, en vue de leur utilisation comme cathode pour SOFC à des températures intermédiaires, est d'autant plus nécessaire que très peu de travaux existent dans la littérature à ce sujet.

Des cellules symétriques sont obtenues de la même façon que précédemment (cas des nickélates dopés par le cuivre). La gamme de température d'étude est située entre 550 et 800 °C. Les figures II.22 et 23 montrent les diagrammes d'impédance de type Nyquist relatifs aux deux matériaux L5NO et LNO10 à 550 et 600 °C.

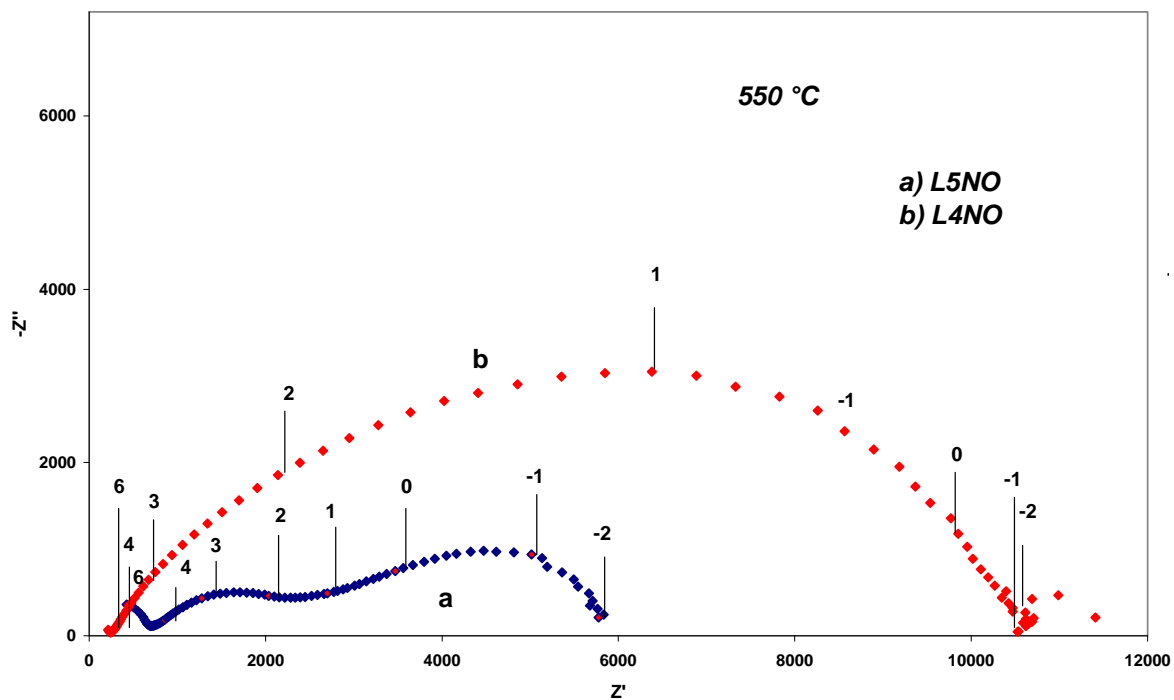


Fig. II.22- Diagrammes d'impédance de Nyquist relatifs à : a) L5NO et b) L4NO, à 550 °C.

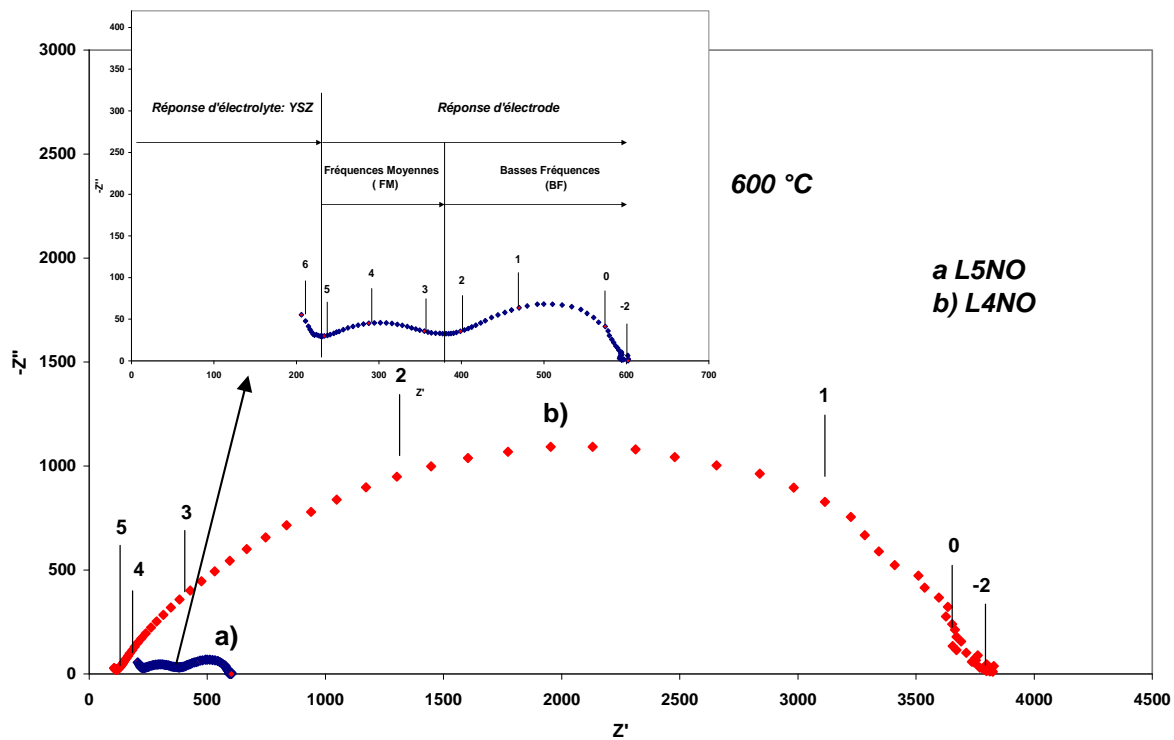


Fig. II.23- Diagrammes d'impédance de Nyquist relatifs à : a) L5NO et b) L4NO, à 600 °C.

A partir de l'analyse des deux diagrammes (Fig. II. 22 et 23) on peut constater que :

*) Pour les deux matériaux, on observe une diminution de la résistance d'un facteur de 1.5 environ pour l'échantillon L5NO par rapport à l'échantillon de nickelate non dopé, montrant l'amélioration de la cinétique aux électrodes. Dans le cas de L4NO, la résistance a été multipliée par un facteur de 3 et, par conséquent, le mécanisme réactionnel de la réduction d'oxygène est moins favorable voir plus résistant.

*) Trois demi-cercles sont observés dans le cas de L5NO. Un demi-cercle à haute fréquence (HF) correspond à la réponse de l'électrolyte, les autres demi-cercles à moyenne fréquence (MF) et à basse fréquence LF (*Low frequency*) correspondent à la réponse de l'électrode. Les phénomènes mentionnés lors de l'étude d'électrodes dopés par le cuivre restent valables. Les deux demi-cercles observés dans ce cas, diffèrent par rapport à ceux observés pour LNO non dopé du point de vue forme. La résistance de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte est inférieure à la résistance liée aux phénomènes de diffusion au sein de l'électrode (figure II.24); ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation de LNO non dopé. Ce changement de comportement peut être interprété (reste à développer) par la formation de couches non conductrices à l'interface empêchant le déplacement des ions oxyde de l'électrode vers l'électrolyte et induisant, par conséquent, des résistances supplémentaires, ce qui est observé dans le cas de LNO.

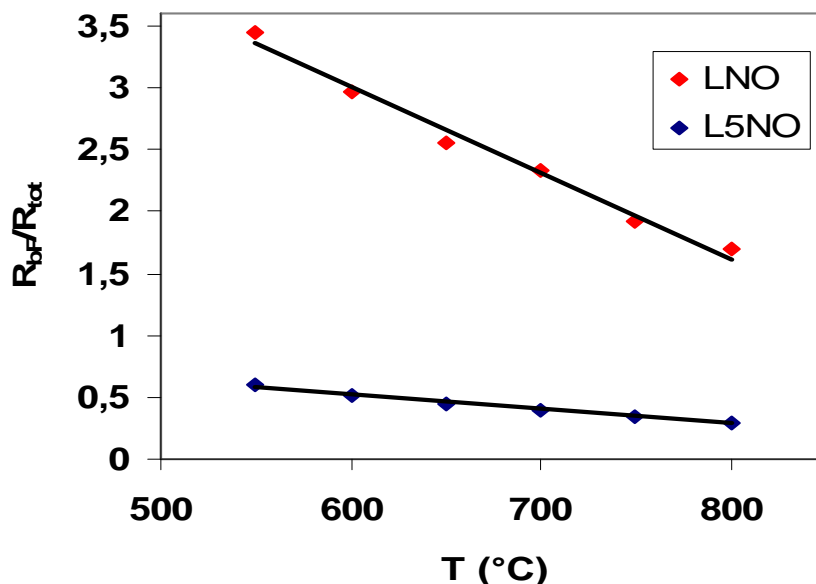


Fig.II.24- Rapport entre la résistance à basse fréquence et la résistance totale pour les composés LNO non dopé et L5NO en fonction de la température.

*) Dans le cas de L4NO, on n'observe plus les deux demi-cercles correspondant à la réponse de l'électrode, mais un seul demi-cercle bien étalé. Le diagramme de Bode représenté sur la figure II.25 montre le tracé du module et de la phase des deux échantillons L5NO et L4NO pour une température de 600 °C.

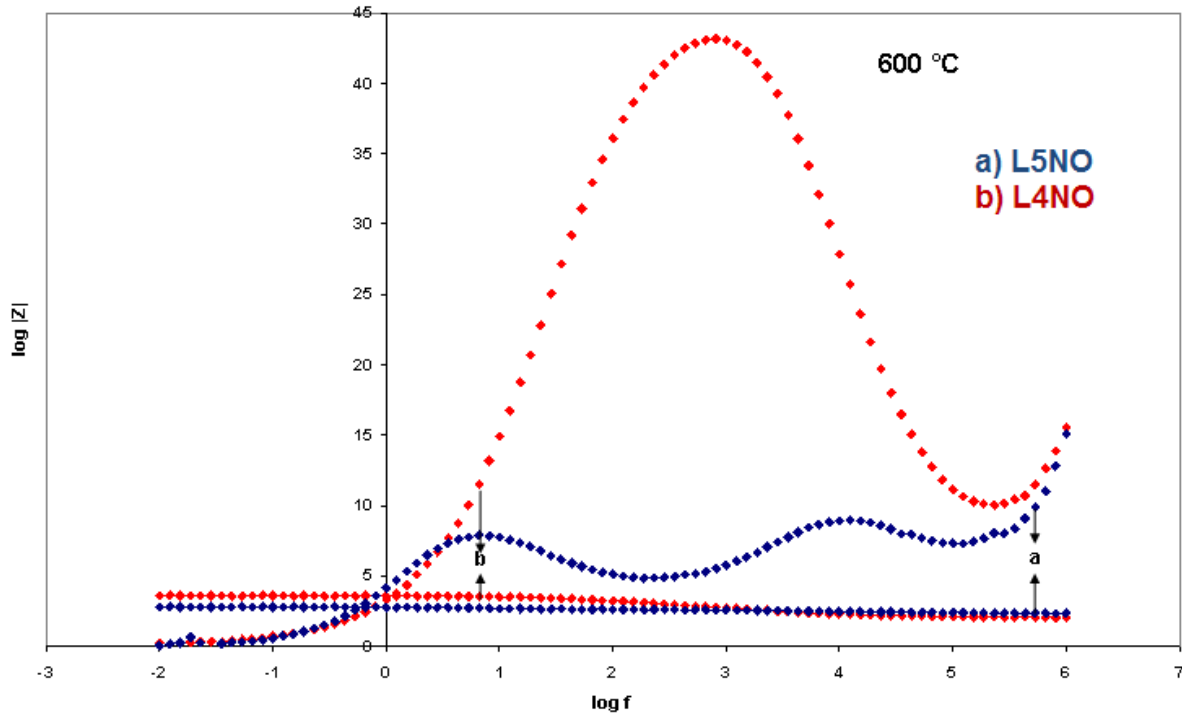


Fig. II.25- Diagramme de Bode correspondant aux échantillons L5NO et L4NO à 600 °C.

Le pic large observé dans le tracé de diagramme de Bode dans le cas de L4NO (en rouge) peut être décomposé en deux pics moins larges (en bleu) comme celui observé dans le cas de L5NO ; ce qui montre, par ailleurs, que le demi-cercle large observé dans le cas du diagramme de Nyquist (figure II.22) concernant l'échantillon L4NO peut être déconvolué, de même, en deux demi-cercles: ceci signifie que deux phénomènes peuvent avoir lieu. Donc, le seul demi-cercle observé sur la figure II.22, est en réalité composé de deux demi-cercle avec chacun une résistance associée, celle due au transfert de charge (R_t) et celle due au transport par diffusion (R_d). La résistance réelle d'électrode ($R_{el} = R_t + R_d$) de L4NO est beaucoup plus importante que celle de l'échantillon non dopé (LNO) ou de l'échantillon déficitaire (L5NO). Le tracé des courbes d'Arrhenius relatives à LogASR en fonction de $10000/T$ pour les deux matériaux ainsi que LNO non dopé sont représentés sur la figure II.26.

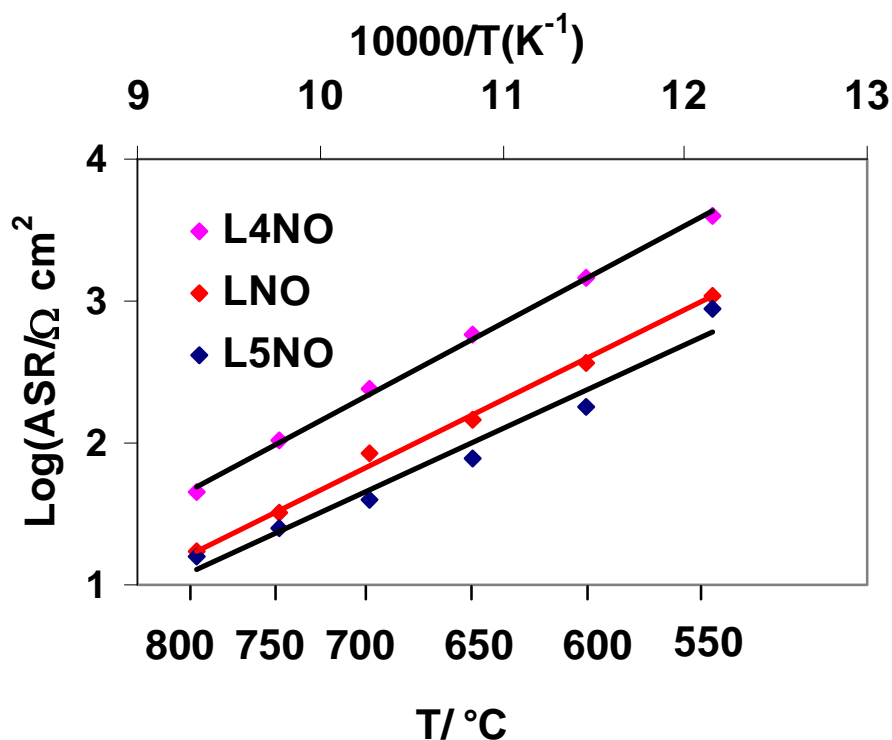


Fig. II.26- Courbes d'Arrhénius représentant le tracé de LogASR en fonction de l'inverse de la température des matériaux étudiés.

L'échantillon déficitaire dans le site du lanthane, de formule générale $\text{La}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$, a des valeurs de ASR moins élevées que l'échantillon LNO. La présence de sites supplémentaires en oxygène favorise les phénomènes de diffusion des ions oxyde dans la structure cristalline du matériau en améliorant la cinétique de déplacement de ces ions. L'échantillon L5NO une énergie d'activation de 1.2 eV inférieure à celle de LNO qui est de l'ordre de 1.3 eV, ce qui est en accord avec les valeurs de ASR de ces deux échantillons. Par contre, l'échantillon de la famille Ruddelsden Pooper, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, a une résistance supérieure à celle des deux matériaux L5NO et LNO non dopé. Bien que ce composé devrait présenter de bonnes propriétés d'après la littérature [20], notamment en terme de compatibilité chimique avec les matériaux d'électrolyte, la forme de ses grains peut avoir une influence négative sur la cinétique de diffusion de l'oxygène au sein du matériau, ce qui probablement implique des résistances supplémentaires lors du déplacement des ions oxyde de la cathode vers l'électrolyte. De même, son énergie d'activation de l'ordre de 1.36 eV montre les difficultés de diffusion des ions oxyde.

Par ailleurs, les variations de la capacité moyenne, correspondant aux demi-cercles à basses fréquences, en fonction de la température de L5NO et LNO10 montrent assez nettement la différence de comportement de ces deux matériaux (figure II.27).

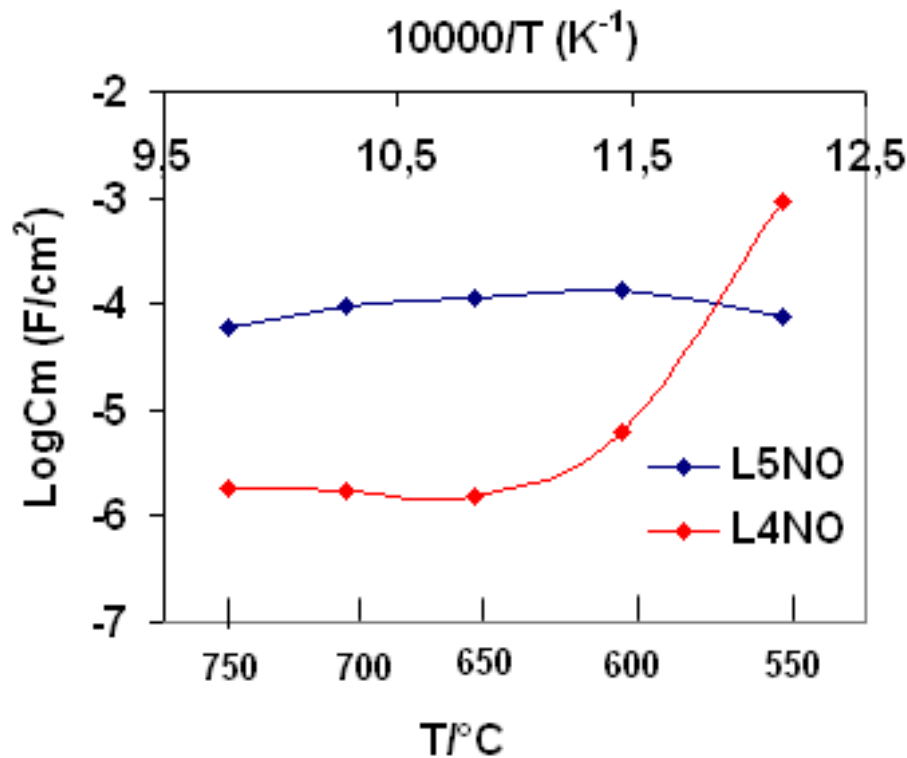


Fig. II.27- Variation de la capacité moyenne relative au demi-cercle à basses fréquences

On constate une très légère variation de la capacité moyenne avec la température dans le cas de L5NO, alors que pour L4NO la capacité moyenne subit une variation notable à des températures inférieures à 650 °C. Dans ce dernier cas, on pourrait attribuer cette variation à la présence de phases secondaires.

Pour mieux comprendre le phénomène se déroulant au niveau de l'électrode et à l'interface électrode/électrolyte, nous avons tracé les capacités moyennes relatives aux demi-cercles à moyennes fréquences en fonction de la température (figure II.28-).

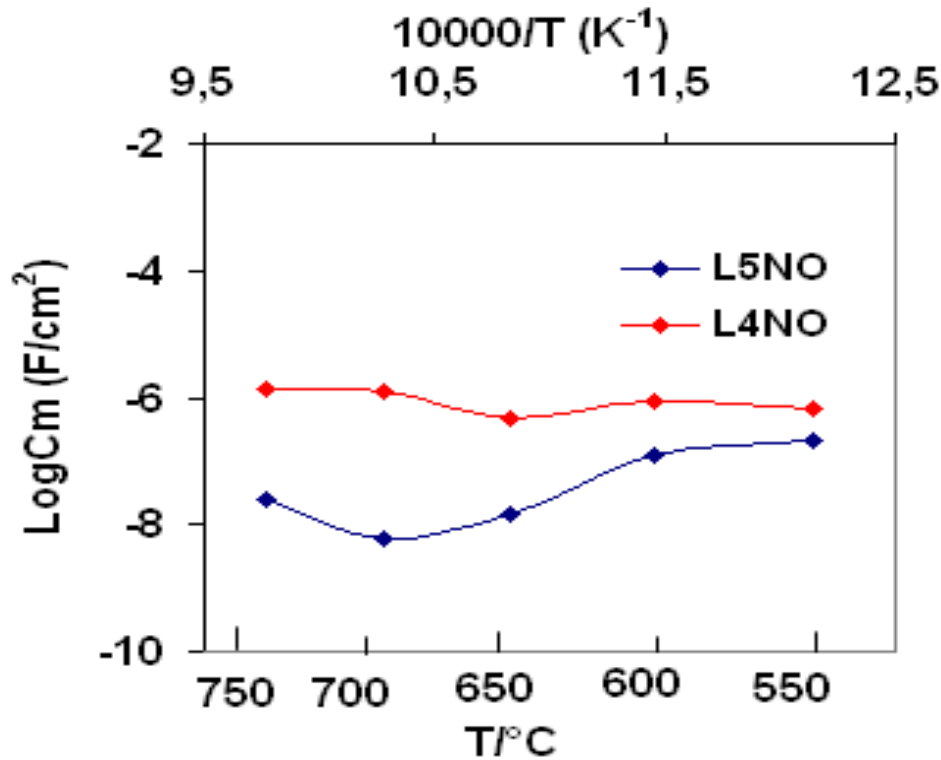


Fig. II.28- Variation de la capacité moyenne relative au demi-cercle à moyennes fréquences.

On observe, que la capacité moyenne dans le cas de L4NO ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$) ne subit presque aucun changement en fonction de la température. Par contre, ce n'est plus le cas pour l'échantillon L5NO. En se basant sur les résultats antérieurs, lors de l'étude des échantillons de nickelates dopés au cuivre. La stabilisation au niveau de la capacité moyenne serait due à l'absence d'une phase interférente à l'interface électrode/électrolyte dans le cas de L4NO, alors que dans le cas de L5NO, l'interface semble affectée par la présence d'une phase indésirable.

Pour cela, une étude de la réactivité de L5NO et LNO10 avec le matériau d'électrolyte YSZ a été réalisée. La figure II.29- montre les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des mélanges de deux matériaux, chacun contenant la même teneur de YSZ, frittés à 1000 °C pendant 48 heures.

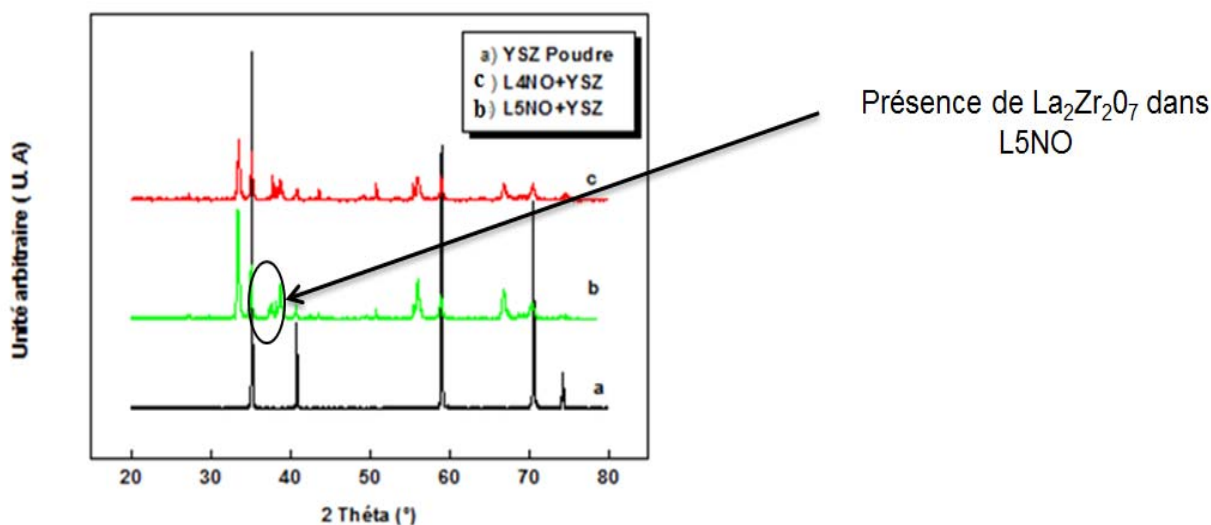


Fig. II.29- Analyse par DRX de la réactivité entre L4NO et L5NO et YSZ.

On observe que la phase zirconate de lanthane ($La_2Zr_2O_7$) est présente dans le cas de L5NO. Cette phase est carrément absente dans le cas de L4NO, ce qui est en accord avec des travaux antérieurs [20]. On pourrait expliquer cette différence de réactivité, au moins en partie, vis-à-vis de la zircone, par la présence de lacunes de lanthane, dans le cas de L5NO, dans lesquelles peuvent diffuser, à une certaine profondeur, les ions de zirconium, et forment ainsi la nouvelle phase, $La_2Zr_2O_7$. Cette phase secondaire peut être à l'origine des variations des valeurs de la capacité partielle.

Malgré que la préparation d'un tel matériau sous stoechiométrie importante en oxygène a pour but d'augmenter ses propriétés électriques, le L4NO, dans notre cas, ne répond pas à ce critère. Sa morphologie et sa forme des grains influent négativement sur ses performances électrochimiques. Pour cela, l'influence du dopage par le cobalt sera présentée dans la partie suivante dans le but d'étudier ses propriétés électriques et amélioration de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène.

II.3. Elaboration de matériaux $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ de la famille Ruddlesden-Popper ($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, $n=3$) par la méthode des tartrates. Influence du dopage.

II.3.1. Description

Dans l'optique d'abaisser la température de fonctionnement des SOFC, de nouveaux matériaux de cathode appartenant à la famille des Ruddlesden-Popper ($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$) sont envisagés. Conducteurs ioniques et électroniques à température intermédiaire, ils permettent d'améliorer le transport des ions oxyde et des électrons permettant alors une baisse des résistances.

Comme cela a été décrit auparavant, lorsque $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ est exposé à l'air après un traitement à haute température, les ions Ni^{2+} s'oxydent en Ni^{3+} et forment une phase impure avec le lanthane entraînant, par conséquent, une baisse de la conductivité [21]. Pour remédier à ce problème, une première solution consiste à stabiliser $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ en le dopant avec un élément métallique comme par exemple le cuivre [4] et une seconde possibilité consiste à étudier les matériaux $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ pour des ordres $n > 1$ [20].

Dans cette partie d'étude, la deuxième hypothèse va être explorée. En effet, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ possède une non-stoechiométrie en oxygène et se comporte à basse et haute température comme un métal [22]. Ainsi, en dopant ce composé avec du cobalt il est possible d'améliorer les processus de réduction de l'oxygène à la cathode tout en maintenant sa bonne conductivité ionique [22]. Par ailleurs, à la fin de cette brève étude sur ce type de matériaux, une comparaison sera faite entre les matériaux synthétisés par la voie acide tartrique et ceux préparés par la voie acide citrique et l'éthylène glycol (AC/EG) comme agent de complexation.

Deux pourcentages de dopant pour $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ ont été choisis, $x=0.4$ et $x=2.6$. Plus la substitution en cobalt augmente de $x=0$ à 2, plus la conductivité électronique décroît alors que lorsque x croît de 2 à 3, un comportement inverse est observé [22]. Cependant, cette étude a été réalisée avec des cellules ayant comme électrolyte LSGM ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$), alors que dans notre cas l'électrolyte est la zircone stabilisée à l'yttrium. Notons que la méthode de synthèse des poudres est également différente.

Ce chapitre, a donc deux objectifs : synthétiser de nouveaux matériaux de cathode par voie Sol-Gel et vérifier que leurs performances électrochimiques sont plus intéressantes que LSM à température intermédiaire.

II.3.2. Préparation du matériau

La poudre de cathode $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ est synthétisée par voie sol-gel en utilisant de l'acide tartrique comme agent de complexation à la place d'un mélange acide citrique/éthylène glycol.

Cette méthode consiste à complexer les ions La^{3+} et Ni^{2+} en présence d'un agent complexant en excès, ici l'acide tartrique. Pour cela, trois précurseurs, La_2O_3 (Sigma-Aldrich), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) sont utilisés. L'équation ci-dessous montre la réaction chimique du processus de complexation :



Avec $x=0.4$ ou $x=2.6$

Respectivement, l'oxyde de lanthane et les nitrates (de nickel et de cobalt) sont dissous dans de l'acide nitrique à 68% et dans de l'eau distillée. Une fois les produits parfaitement dissous, les trois solutions sont mélangées et portées à une température de réaction de 75°C dans un bain marie (**figure II. 30**). Lorsque la température est enfin stable, un agent complexant en excès, l'acide tartrique dissous dans de l'eau distillée, est ajouté au mélange. La complexation entre La^{3+} et Ni^{2+} commence.

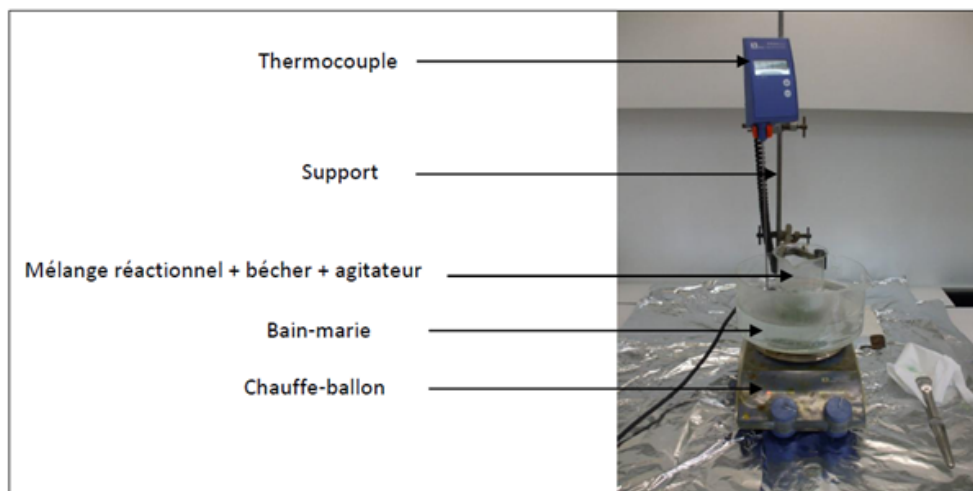


Fig. II.30 . Schéma du montage expérimental de la préparation Sol-Gel des nickélates.

La réaction se poursuit à 75°C, sous agitation, jusqu'à l'obtention d'un gel visqueux.

Ensuite, pour obtenir la poudre, plusieurs étapes de séchage et recuit sont réalisées :

- Une déshydratation à 120°C pendant une nuit dans une étuve (**figure II. 31**) ;
- Une auto-combustion instantanée de l'acide tartrique dans une étuve à 200°C. La poudre devient noire ;
- Un recuit à 500°C pendant 1 h pour supprimer les traces de nitrates ;
- Un recuit à 1000°C pendant 5h pour obtenir de fines particules.

Entre chacune de ces étapes la poudre est broyée.



Fig. II 31. Composés broyés après séchage à 120 °C a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ b) $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ c) $\text{La}_4\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{10\pm\delta}$.

La poudre de cathode obtenue permet ensuite de fabriquer l'encre à déposer sur le substrat (pastille d'YSZ). Pour cela, 100 mg de poudre sont mélangés avec quelques gouttes d'éthylène glycol.

Parallèlement, les pastilles d'YSZ sont fabriquées avec une pastilleuse PERKIN-ELMER. Pour cela, une pression de 3 bars est appliquée pendant 10/15 minutes sur 900 mg de YSZ commercial (TZ8Y Tosoh). Pour obtenir une pastille sans fissure et avec une surface la plus parfaite possible, une mise sous vide est réalisée pendant l'application de la pression.

Ensuite, le substrat subit un frittage pendant 1 h à 1400°C. Après recuit, les pastilles ont 1 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur.

Pour obtenir finalement une cellule, chaque côté des pastilles YSZ est recouvert au pinceau avec l'encre de cathode.

La cellule symétrique est ensuite recuite à 1000°C pendant 4 h pour améliorer l'adhérence de l'encre sur le substrat.

II.3.3. Résultats et discussion

II.3.3. a. Diffraction des rayons X

Pour s'assurer de la pureté des poudres, une analyse par diffraction des rayons X (**figure II. 32**) est réalisée à l'aide d'un diffractomètre D5000 Siemens dans la configuration Bragg-Brentano avec une anticathode en cuivre (λ_{Cu} : $K_{\alpha 1}=1.5406 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2}=1.5444 \text{ \AA}$), 2θ variant de 15° à 70° , temps d'acquisition de 2 s avec $\Delta\theta=0.02^\circ$. L'identification des pics se fait par comparaison des distances inter-réticulaires consignées dans les fiches JCPDS.

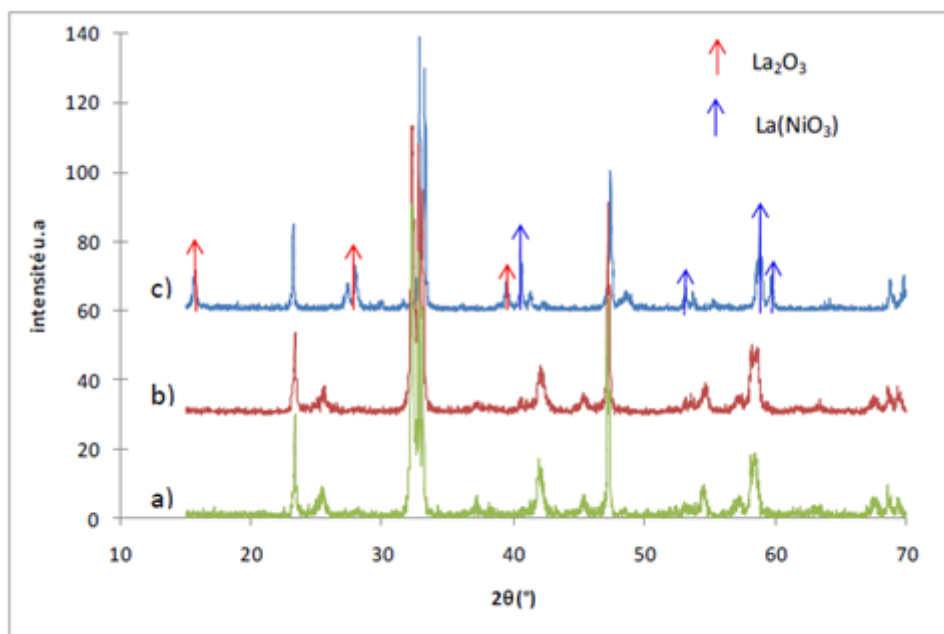


Fig. II. 32. Diffractogrammes de a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ b) $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ c) $\text{La}_4\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{10\pm\delta}$.

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ présentent des diffractogrammes identiques (**figure II. 32. a et b**). Les atomes de cobalt n'ont donc pas entraîné la formation de phases intermédiaires. De plus, puisqu'en faible quantité, il se pourrait que les éventuelles phases intermédiaires ne soient pas visibles. Cependant, $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ est un composé stable et les atomes de cobalt et de nickel ont des numéros atomiques proches. Par conséquent, on peut conclure que les atomes de cobalt se sont bien insérés dans la structure de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ au niveau des sites de nickel.

Bien que les atomes de cobalt soient capables d'occuper les sites de nickel, le dopage de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ pour former $\text{La}_4\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{10\pm\delta}$ semble plus complexe. En effet, comme l'illustre

la **figure 32. c**, le diffractogramme présente des pics supplémentaires propres à La_2O_3 et $\text{La}(\text{NiO}_3)$ ainsi qu'un décalage des pics communs avec ceux de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$.

II.3.3.b. Etude par spectroscopie d'impédance

Les propriétés électrochimiques sont étudiées par spectroscopie d'impédance de la même manière que les cellules symétriques : $\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm\delta}/\text{YSZ}$ et $\text{YSZ}/\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4\pm\delta}/\text{YSZ}$. La stabilité a été vérifiée à chaque température et la gamme d'amplitude de linéarité est de 10 à 50 mV.

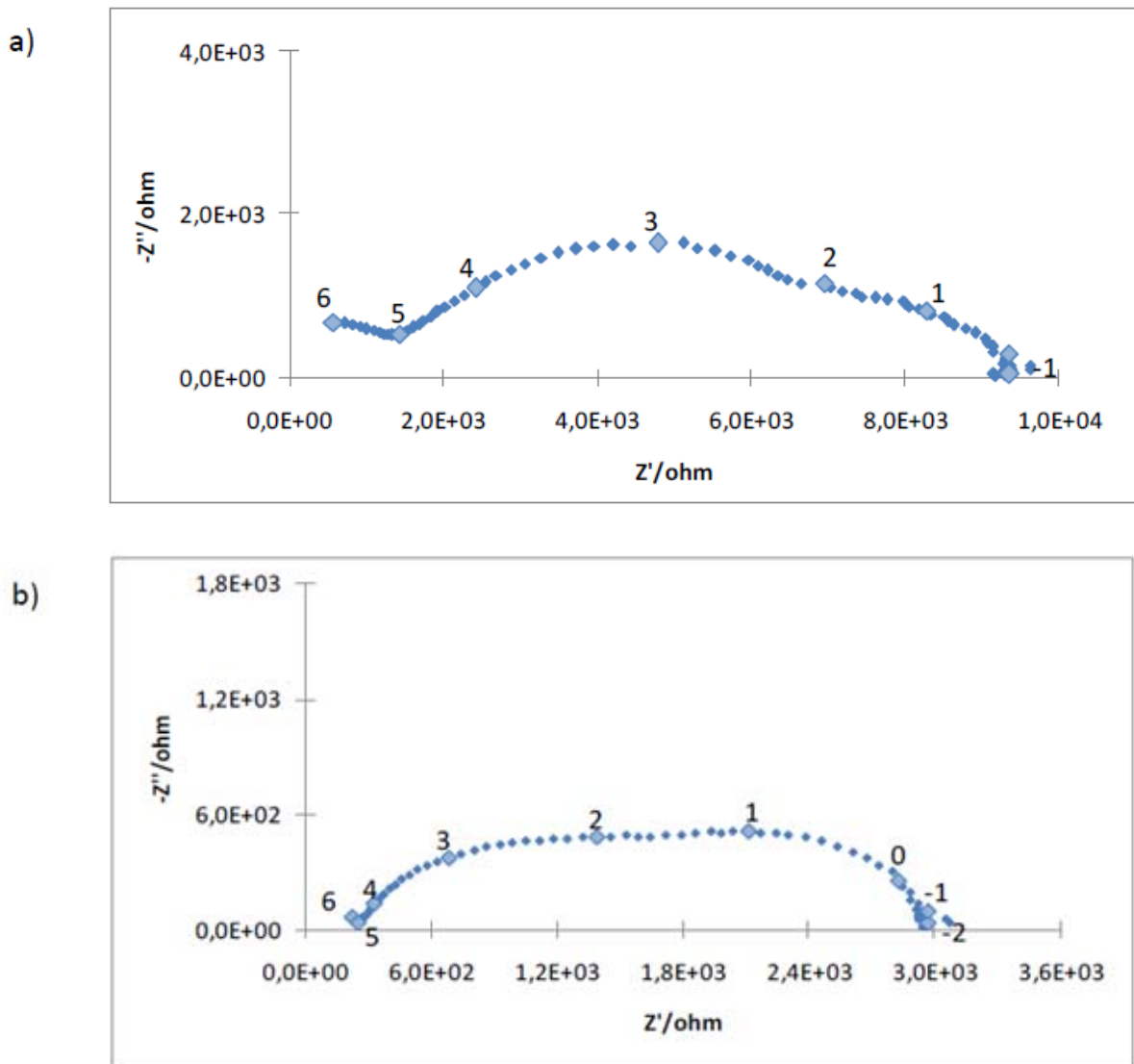


Fig. II.33. Diagrammes d'impédance à 600 °C, pour une amplitude de 50 mV de a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ b) $\text{La}_4\text{Ni}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{10\pm\delta}$

Il est tout d'abord important de remarquer que, d'après la **figure II. 33**, les diagrammes d'impédance de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ et de $\text{La}_4\text{Ni}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{10\pm\delta}$ présentent comme $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ une double

contribution aux moyennes et basses fréquences pour l'électrode. Ces contributions traduisent les phénomènes de réduction de l'oxygène expliqués dans la littérature et dans la première partie du chapitre 2.

Les diagrammes d'impédance ont ensuite été décomposés à l'aide d'un circuit équivalent adapté avec le logiciel EQUIVCRT [23]. Ce circuit est représenté sur la **figure II. 34**.

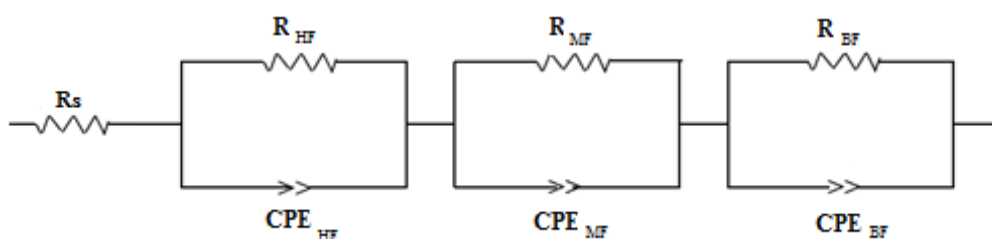


Fig. II.34. Schéma du circuit équivalent utilisé pour décomposer les diagrammes d'impédance de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ et de $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$.

Il n'est pas étonnant que les matériaux $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ soient le siège de phénomènes de réduction similaires puisqu'ils appartiennent tous les trois à la même famille de matériaux, présentant des propriétés de conduction ionique et électronique. Cependant, il est important de noter que les performances de ces matériaux sont meilleures pour $n=2$ et 3 [13]. Suite à la décomposition des diagrammes, les résistances de polarisation ainsi que l'énergie d'activation sont déterminées.

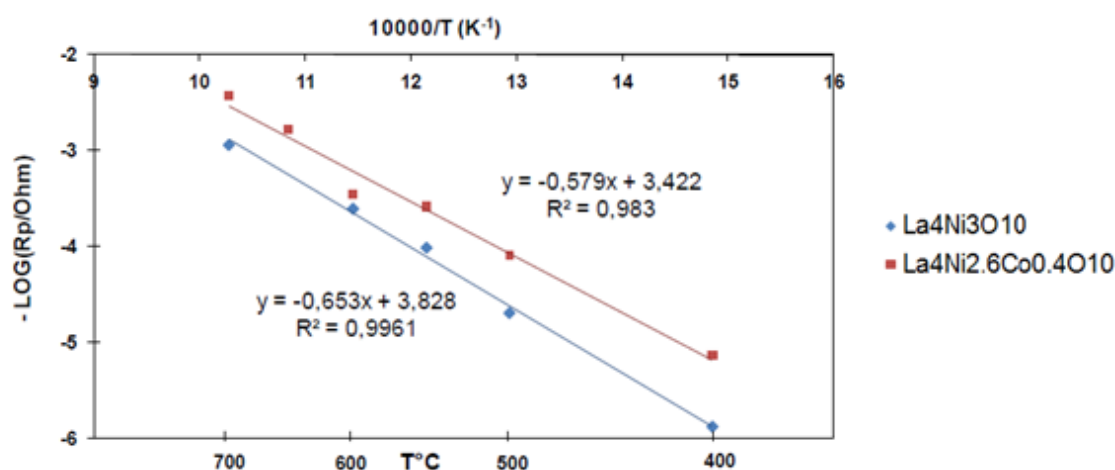


Fig. II. 35. Diagrammes d'Arrhenius de la résistance des électrodes $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$.

D'après la **figure II. 35**, les énergies d'activation de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ et de $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ sont respectivement 1.29 et 1.15 eV. Egalement, dans la gamme de température 400-700°C, la résistance de $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ est plus faible que celle de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$. A 600°C, la résistance de $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ vaut environ 2,87 k Ω contre 4,11 k Ω pour $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$.

Le dopage de $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ avec 40% de cobalt facilite donc le processus de réduction de l'oxygène, hors polarisation continue.

Cependant, la diminution de la résistance de polarisation ne suit pas une loi proportionnelle au taux de dopage : un taux trop important de dopant peut entraîner une hausse de la résistance d'électrode [4]. C'est pour cela qu'il serait intéressant de réaliser des dopages de $x=0$ à $x=3$ et d'étudier leurs conséquences sur les propriétés structurales et électrochimiques des poudres de cathode.

II.3.4. Comparaison des nickelates de lanthane dopés au cobalt avec LSM

Même si le dopage par le cobalt a une influence favorable sur la diminution de la résistance d'électrode, ces nouveaux matériaux doivent aussi être plus avantageux que le matériau actuellement de référence pour la cathode de SOFC, LSM.

Les cellules élémentaires étudiées ont un dépôt de cathode de chaque côté et possèdent un diamètre de 10 mm. Cependant, la cellule avec dépôt de LSM étudiée avait un diamètre de 17 mm et un dépôt uniquement d'un seul côté.

Pour pouvoir comparer les performances électrochimiques des deux nouveaux matériaux de cathode avec celles de LSM, nous avons utilisé l'ASR (Area Specific Resistance) des électrodes, c'est-à-dire la résistance spécifique de surface d'électrode :

- LSM :
$$\text{ASR} = R_p * S$$

- $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$:
$$\text{ASR} = (R_p/2) * S$$

Comme pour la résistance de polarisation, il est ensuite possible de tracer un diagramme d'Arrhénius (**Figure II. 36**).

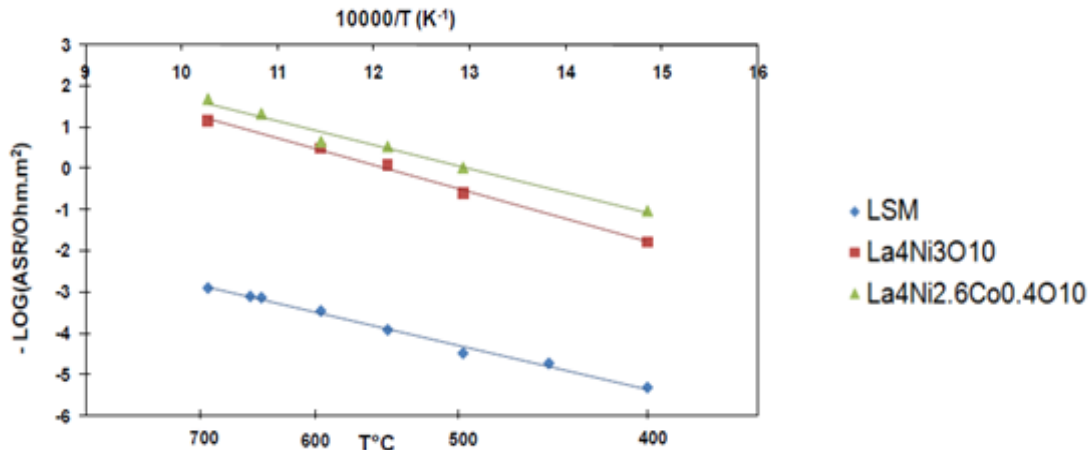


Fig. II. 36. Diagrammes d'Arrhenius de l'ASR des électrodes LSM, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$.

A 600°C:

- ASR (LSM) = $2.94 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{m}^2$

- ASR ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$) = $3.23 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}^2$

- ASR ($\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$) = $2.26 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}^2$

D'après la comparaison des ASR de LSM, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ (**Figure II. 36**), il paraît évident, qu'à des températures intermédiaires de 400-700°C, $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ est un bon matériau de cathode pour SOFC.

II.3.5. Comparaison avec les matériaux de la famille Ruddlesden-Popper ($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$; $n = 3$) synthétisés utilisant (AC/EG).

La méthode de synthèse joue un rôle très important sur les différents comportements des échantillons synthétisés qu'ils soient électrochimiques ou physico-chimiques. Les poudres obtenues sont influencées par la technique de préparation et, par conséquent, par leurs tailles de grains et leurs porosités. Cependant, les phases obtenues doivent être pures du point de vue structural. Les propriétés électriques dépendent de la nature de l'agent de complexation qui probablement conduit à l'obtention d'oxydes avec une stœchiométrie en oxygène différente par rapport à l'utilisation d'autre complexant.

Les spectres de spectroscopie d'impédance des deux matériaux de même structure ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$) présentent des morphologies différentes. Le premier, synthétisé dans la première partie du chapitre 2, montre un seul demi-cercle dont les deux contributions sont

incluses. Alors pour le deuxième étudié dans ce chapitre, deux demi-cercles sont faciles à distinguer. Bien que la déconvolution du demi-cercle conduise à l'apparition des deux autres demi-cercles caractérisant le mécanisme de réduction de l'oxygène, la forme des grains et la porosité du matériau se sont transformées lors de l'utilisation de l'acide tartrique en tant qu'agent de complexation.

L'utilisation de l'acide tartrique améliore la cinétique de réduction de l'oxygène sur le matériau synthétisé, l'énergie d'activation passant de 1.4 eV à 1.3 eV. On peut attribuer donc le changement par abaissement de l'énergie d'activation à l'activation de la cinétique de réduction des molécules d'oxygènes et/ou à la création de sites supplémentaires d'arrivée des ions oxydes et des électrons.

Par contre, les ASR (résistances normalisées) sont également modifiées. Par exemple, à 600°C la résistance normalisée (ASR) pour L4NO ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$) synthétisé par l'utilisation d'un mélange de l'EG et AC vaut environ $1441 \Omega \text{ cm}^2$, alors que celle correspondant au matériau synthétisé par utilisation de l'acide tartrique (AT) est de l'ordre de $3230 \Omega \text{ cm}^2$. La résistance normalisée a été multipliées par un facteur de 2.24.

Deux facteurs antagonistes interviennent, abaissement de l'énergie d'activation par l'activation de la cinétique de réduction de l'oxygène et augmentation de la résistance du matériau.

Pour mieux comprendre ce phénomène une étude plus approfondie des deux matériaux synthétisés par les deux agents complexants serait nécessaire, mais sort du contexte strict de cette étude.

II.3.6. Conclusion

Suite à l'étude par spectroscopie d'impédance, on peut déduire que doper avec du cobalt les matériaux de cathode appartenant à la famille des Ruddlesden-Popper ($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ avec $n=3$) facilite la réduction de l'oxygène. Egalement, dans l'optique de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC, $\text{La}_4\text{Ni}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{10\pm\delta}$ présente, entre 400°C et 700°C, une plus faible résistance de polarisation que LSM.

Cependant, le dopage en cobalt pour $x=2.6$ n'est pas aussi concluant. C'est pourquoi, l'étude des matériaux $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ avec $n=3$, dopé au cobalt, doit être poursuivie pour d'autres taux de dopage tout en analysant par DRX l'insertion des atomes de cobalt.

Les problèmes de réactivité chimique entre les électrodes et l'électrolyte, mais aussi les problèmes de compatibilité thermique et le comportement sous polarisation, doivent être également analysés.

De plus, pour palier le problème de l'oxyde de lanthane qui tend à former des phases secondaires au sein par exemple de $\text{La}_4\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_{10\pm\delta}$, de nouveaux nickelates doivent être élaborés et étudiés, tels que les nickelates de cérium ou de gadolinium.

Finalement, utiliser de l'acide tartrique au lieu d'un mélange acide citrique/éthylène glycol dans le procédé Sol-Gel permet d'obtenir des poudres aussi pures, mais a l'avantage de diminuer les quantités de solvant à utiliser.

L'ensemble des travaux réalisés était focalisé sur la mise en évidence des performances électrochimiques de nouveaux matériaux de cathode pour des piles à combustible SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires avoisinant 600°C.

Ces performances électrochimiques dépendent des matériaux cathodiques mais aussi des techniques de dépôt et de la configuration des empilements. La microstructure de l'interface électrode/électrolyte doit être rigoureusement étudiée pour assurer les meilleurs résultats. Bien que plus onéreuse qu'un simple dépôt par peinture, la sérigraphie apparaît comme la technique la plus précise et la mieux adaptée.

La caractérisation par spectroscopie d'impédance a permis de mettre en avant l'avantage d'un dopage par le cuivre (1%) de $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1$) et par le cobalt des composés $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=3$). Le dopage par un élément métallique entraîne une diminution de la résistance de polarisation et de l'énergie d'activation.

Un des intérêts majeurs de la technologie SOFC est le respect de l'environnement. La conception des piles et les techniques de dépôts doivent certes être de bas coût mais l'élaboration des matériaux se doit d'être également propre c'est-à-dire, dans notre cas, sans solvant. L'élaboration par voie Sol-Gel avec de l'acide tartrique, remplaçant l'éthylène glycol, a donné de bons résultats (en parlant de l'énergie d'activation) quant à la pureté des poudres obtenues.

Cependant, la voie est encore longue avant toute conception d'un prototype IT-SOFC intégrant les matériaux que nous avons étudiés. En effet, ces matériaux, bien que performants à 600°C, doivent aussi l'être sous différentes pressions partielles en oxygène et sous polarisation.

Finalement, lorsque les conditions optimales seront rassemblées (choix du matériau, technique de dépôt, épaisseur des couches, configuration des empilements...), une étude approfondie de la pile avec anode/électrolyte/cathode devra être réalisée. Il faut donc parallèlement déjà étudier le comportement des interfaces électrode/électrolyte avec nos nouveaux matériaux cathodiques et les nouveaux électrolytes.

La partie suivante (chapitre 3) fait appel à d'autres électrolytes, les LAMOX, et à une nouvelle architecture de demi-cellule utilisant les différents nickelates synthétisés dans ce chapitre en tant que supports d'une couche mince de YSZ préparée par la technique de dépôt par couches atomiques, ALD (*Atomic Layer Deposition*).

En conclusion, les travaux réalisés ont contribué à l'avancement des recherches de nouveaux matériaux pour IT-SOFC, mais également ouvert la voie à de nouveaux axes de recherches.

Références

- [1] Coutry, P., Ajot, H., Marcilly, C., and Delmon, B., 1973, Powder Technol, vol. 7, p. 21
- [2] C. Lalanne, thèse doctorale de l'université de Bordeaux 1, 2005, France.
- [3] Pechini, US Patent 3, 330,697, July 11 (1967).
- [4] M. Ferkhi, S. Khelili, L. Zerroual, A. Ringuedé, M. Cassir, Electrochimica Acta 54 (2009) 6341–6346.
- [5] D. Pérez-Coll, A. Aguadero, M.J. Escudero, P. Núñez, L. Daza, J. Power Sources 178 (2008) 151
- [6] G. Amow, P.S. Whitfield, I.J. Davidson, R.P. Hammond, C.N. Munnings, S.J. Skinner, Ceram. Int. 30 (2004) 1635.
- [7] H.W. Nie, T.-L. Wen, S.R. Wang, Y.S. Wang, U. Guth, V. Vashook, Solid State Ionics 177 (2006) 1929.
- [8] M.-L. Fontaine, C.L.-Robert, F. Ansart, P. Tailhades, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1471.
- [9] E. Boehm, J.-M. Bassat, M.C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, Solid State Sciences 5 (2003) 973–981.
- [10] Duan-Ping Huang, Qing Xu, Wen Chen, Feng Zhang, Han-Xing Liu, Ceramics International 34 (2008) 651–655.
- [11] A. Aguadero, M. Perez, J.A. Alonso, L. Daza, J. Power Sources 151 (2005) 52–56.
- [12] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, et al., Phys. Rev. B 40 (1989) 2187–2199.
- [13] Schouler, E. J. L, Mesbahi, N., and Vitter, G., 1983, Solid State Ionics, vol. 9-10, p. 989
- [14] Boehm, E., 2002, les nickélates $A_2MO_{4\pm\delta}$ nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température, Thèse, Université Bordeaux 1.
- [15] E. Wazenber, F. Tietz, D. Kek, P. Panjan, D. Stöver, Solid State Ionics 164 (2003) 121.
- [16] C.-C.T. Yang, W.-C.J. Wei, A. Roosen, Mater. Chem. Phys. 81 (2003) 134.

- [17] H. Zhao, F. Mauvy, C. Lalane, J.-M. Bassat, S. Fourcade, J.-C. Grenier, *Solid State Ionics* 179 (2008) 2000-2005.
- [18] P. Lenormand, M. Rieu, R.F. Cienfuegos P. A. Julbe, S. Castillo, F. Ansart, *Surface and Coating Technology* 203 (2008) 901-904.
- [19] E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, Ph. Stevens, *Solid State Sciences* 176 (2005) 2717-2725.
- [20] G.Amow, I.J.Davidson, S.J.Skinner, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1205-1210.
- [21] G.Amow, P.S Whitfield, I.J Davidson, C.N Munnings, S.J Skinner, *International Ceramics Journal*, 30 (7) (2004) 1635.
- [22] G.Amow, J.Au, i.Davidson, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1837.
- [23] B.A Boukamp, *Solid State Ionics*, 20 (1986) 31.

Chapitre III :

Synthèse, caractérisation de matériaux d'électrolytes et dépôt par ALD de couches minces d'YSZ

III.1- Introduction

La température de fonctionnement des SOFC reste jusqu'à nos jours trop élevée et provoque des phénomènes néfastes sur le rendement de la pile : la fragilisation des composants de la cellule et la formation de phases secondaires dues à la réactivité chimique entre électrodes et électrolytes. Pour y remédier, notre travail s'est concentré sur la cathode et l'électrolyte afin d'améliorer les performances des SOFC à plus basse température.

Nous avons retenu un nouveau matériau d'électrolyte, le LAMOX, dont nous avons montré l'intérêt précédemment. L'objectif principal de son utilisation est d'empêcher la formation d'une phase secondaire à l'interface électrolyte-cathode. La première partie de ce dernier chapitre consiste à synthétiser des matériaux de formule générale $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9+\delta}$, symbolisés tout simplement LAMOX, dans le but de les utiliser comme matériaux d'électrolyte à la place de la zircone yttrée. Pour cela, ces matériaux sont synthétisés en utilisant une méthode sol-gel simplifiée. Un rapport molaire 1:1 entre lanthane et molybdène a été utilisée. Les précurseurs de départ sont l'oxyde de lanthane (La_2O_3), préalablement dissout dans l'acide nitrique concentré, et le molybdate d'ammonium qui se dissout préalablement dans l'eau. La température de réaction est toujours de l'ordre de 75 °C. La poudre obtenue est ensuite séchée, broyée et frittée sous 300 °C pendant une heure pour éviter les nitrates et enfin soumises à différentes températures 500, 600, 700, et 800 °C pendant 5 heures.

Dans la technique retenue, on évite l'utilisation de composés organiques. Le mécanisme de complexation mis en jeu dans ce cas n'a jamais été étudié auparavant et constitue un aspect original de ce travail.

III.2- Analyses structurale et thermiques

Nous avons utilisé deux techniques d'analyse thermique, ATG et ATD (appareillage SETARAM). La poudre a été placée dans un creuset en alumine. La gamme de température utilisée allant de 20 à 1000 °C avec une vitesse de montée en température de 1 °C/min sous air.

III.2.1- Analyses thermiques couplées à la spectrométrie de masse

Les analyses thermiques par ATG montrent qu'une grande partie de la poudre disparaît à une température proche de 200 °C. Une autre perte de masse importante est observée dans une gamme de température située entre 300 et 450 °C. L'analyse par ATD montre un pic exothermique vers 200 °C et deux pics endothermiques dans la gamme de température située entre 300 et 450 °C, voir figure III.1.a- Afin de déterminer l'origine de ces pics, nous nous sommes référés aux résultats de l'analyse par spectrométrie de masse (SM).

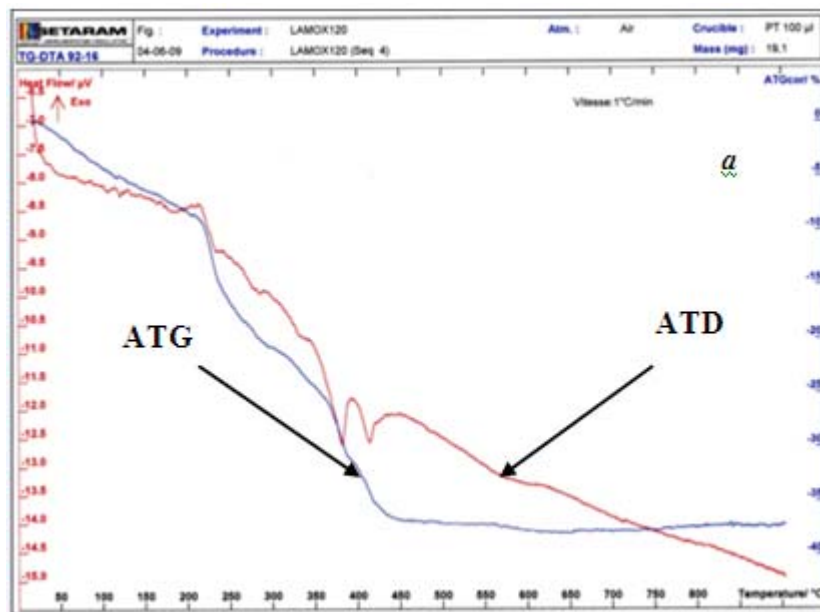


Fig. III.1.a- Courbes d'analyses thermiques ATG et ATD caractérisant l'échantillon LAMOX.

La figure III.1.b- montre les résultats de SM couplés avec les résultats thermiques précédents. Entre 200 et 450 °C, le dégagement de nitrates sous forme de NO_2 a été corroboré par une masse moléculaire de 46 (spectre en vert). Par ailleurs, la figure III.1.c- montre que vers 220 °C un autre phénomène est observé : le dégagement de CO_2 . Au-delà de 500 °C, on observe un palier presque uniforme en fonction de la température. Cette température correspond à la cristallisation et au début de la formation du matériau.

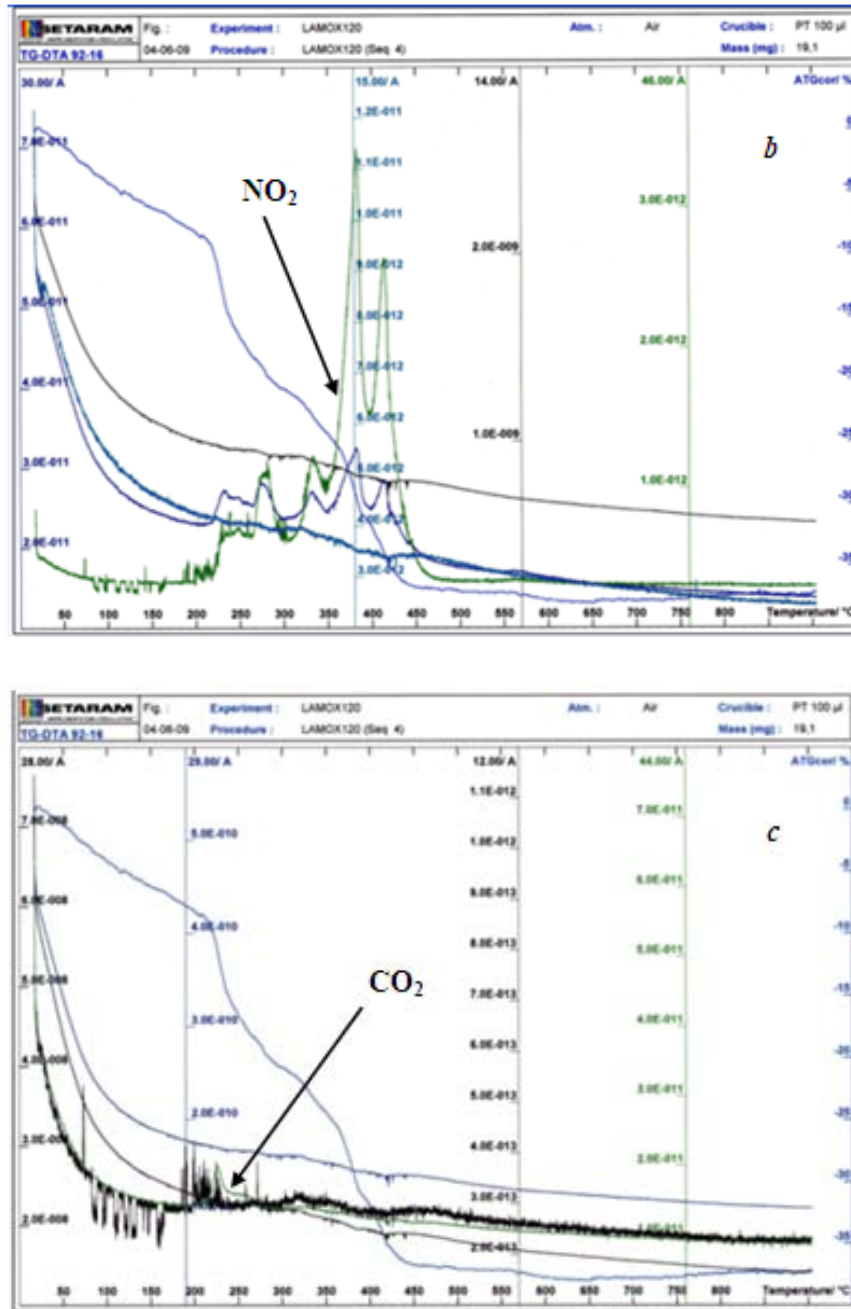


Fig. III.1b,c- Courbes d'analyses thermiques caractérisant l'échantillon LAMOX : b) ATG/ATD couplées à SM montrant la perte de NO₂ et c) ATG/ATD couplées a SM montrant la perte de CO₂.

Par ailleurs, selon les courbes de SM représentant le dégagement des NO₂ précédentes, la grande partie de ce gaz se dégage à 370 °C et continue jusqu'à 425 °C environ.

III.2.2- Analyse par Diffraction des Rayons X

La figure III.2.a- montre l'évolution des spectres de diffraction des rayons X avec la température (le temps de stabilisation en température est de 15 minutes). A partir de 600 °C, on constate la présence des pics caractéristiques de la phase LAMOX ou $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (fiche ASTM 28-0509) (par exemple ; $2\theta = 28^\circ$ et 30.5° environ). En augmentant la température et le temps de recuit (800 °C pendant 8 heures), les spectres DRX montrent la disparition des pics de l'autre phase qui n'a pas pu être identifiée ($2\theta = 27^\circ$) et l'intensification des pics de la phase pure jusqu'à l'obtention d'une seule phase propre à LAMOX (figure III.2.b-). Par la suite, la température de synthèse est fixée donc à 800 °C.

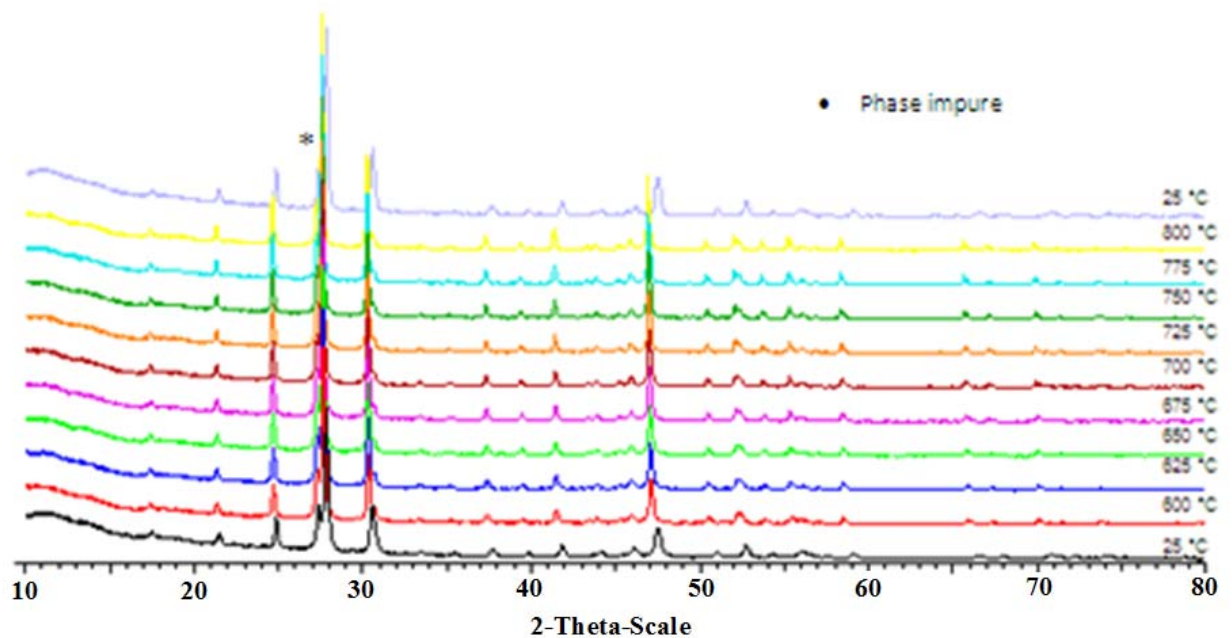


Fig.III.2.a- DRX en température de la poudre LAMOX frittée préalablement à 600 °C pendant 5 heures et enregistrées chaque 15 min.

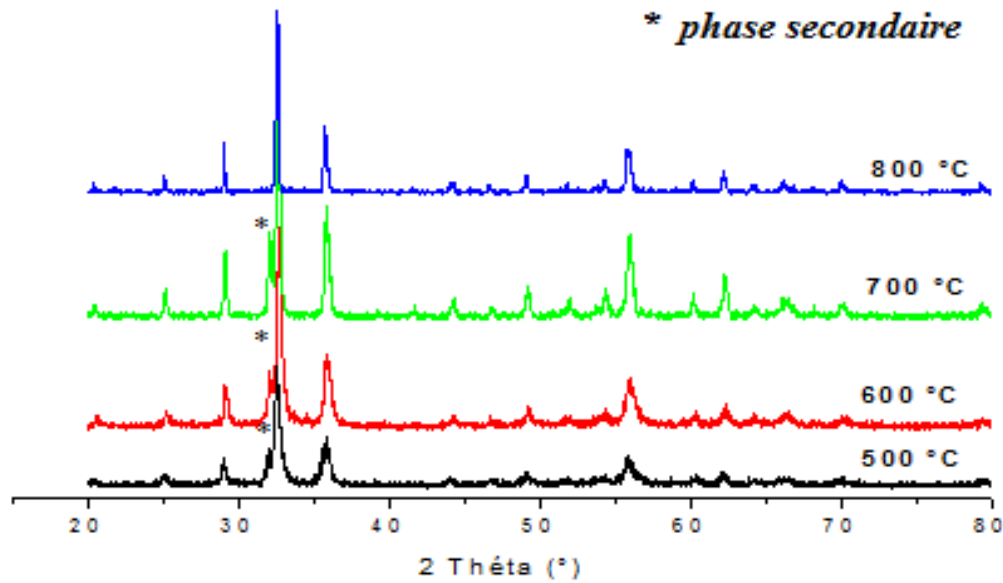


Fig. III.2.b- DRX en fonction de la température d'une poudre LAMOX frittée préalablement à 500 °C pendant 5 heures (temps d'acquisition : 2 heures).

Les paramètres de maille de LAMOX à différentes température sont résumés dans le tableau III. 1.

Tab.III. 1. Paramètre de maille du LAMOX en fonction de la température.

Température (°C)	Groupe d'espace	a (Å)	Volume de la maille
500	P 2 ₁ 3	7.1662	368.01
600	P 2 ₁ 3	7.1580	366.75
700	P 2 ₁ 3	7.1298	362.43
800	P 2 ₁ 3	7.1713	368.80

Les valeurs de paramètres de maille de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ diminuent quand la température augmente jusqu'à 700 °C puis remontent jusqu'à 7.1713 Å à 800 °C. La pureté du composé est à l'origine de ces variations des paramètres de maille. La présence d'une phase secondaire pour les trois températures (500, 600 et 700 °C) *a priori* déforme la maille en diminuant son volume. Avec l'augmentation de la température, cette phase secondaire commence à disparaître conduisant à une diminution des valeurs de a . A 800 °C, le comportement est inversé et le paramètre de maille augmente soit à cause

d'un désordre dans le sous-réseau d'oxygène, soit à cause d'un gain d'oxygène possible en formant un oxyde de LAMOX stoechiométrique en oxygène.

III.2.3- Analyse de la microstructure par MEB

Les images MEB (figure III.3-) montrent que le matériau de LAMOX obtenu par cette méthode de synthèse simplifiée est dense et la taille des grains est d'environ 1 μm , ce qui répond au cahier des charges des électrolytes pour SOFC.

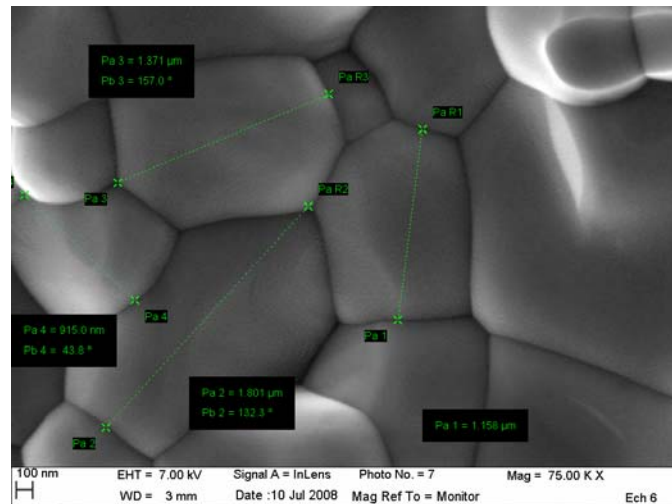


Fig. III.3- Image MEB du LAMOX après frittage à 800 °C pendant 5 heures.

Par ailleurs, les résultats EDS montrent la présence de l'oxyde LAMOX avec un rapport molaire de 1:1 (figure I.4-).

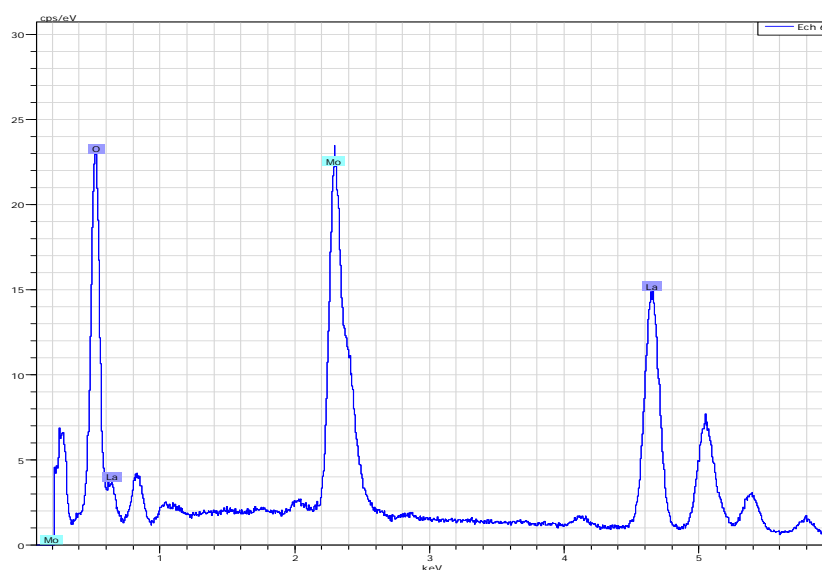


Fig. III.4- Spectres EDS et pourcentage massique des éléments constituant l'oxyde LAMOX.

III.3- Etude Electrochimique

Le comportement électrochimique du matériau d'électrolyte LAMOX vis-à-vis du mécanisme de conduction des ions oxydes (O^{2-}) a été analysé par spectroscopie d'impédance. Pour cela, une pastille de LAMOX a été préalablement pressée sous une pression de 3 tonne pendant 5 minutes et frittée à 800 °C pendant 5 heures. Des couches de platine, jouant le rôle de collecteur de courant, ont été déposées sur les deux faces de la pastille LAMOX densifiée. Cette cellule symétrique a été ensuite frittée à 900 °C pendant une heure pour assurer une bonne adhérence électrolyte-couches de platine. La cellule est schématisée sur la figure III.5.

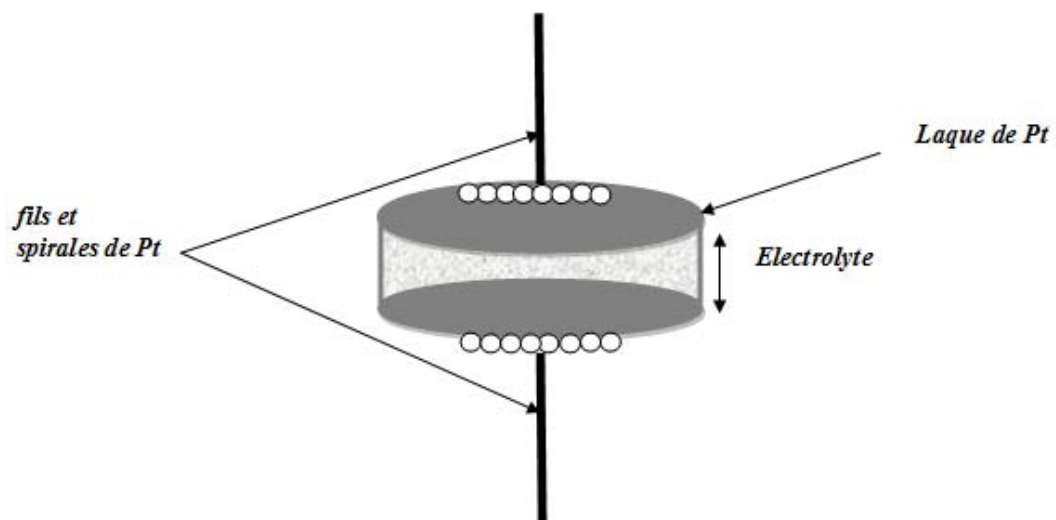


Fig. III.5- Schéma d'une cellule symétrique de travail.

L'étude électrochimique est effectuée dans une gamme de température située entre 300 et 800 °C. Les résultats de l'analyse électrochimique de ce matériau sont représentés sur la figure III.4 et comparés à ceux obtenus lors de l'étude électrochimique des matériaux d'électrolyte YSZ et CGO commerciaux. Les cellules symétriques avec YSZ et CGO ont été obtenues de la même façon ; les pastilles ont été réalisées sous une pression de 5 tonnes pendant 5 minutes, puis frittées à 1400 °C pendant 1 heure. Des couches de platine ont été de même déposées des deux côtés des pastilles pour obtenir des cellules symétriques (figure III.3).

Le comportement électrochimique des trois électrolytes, LAMOX, YSZ et GDC a été analysé par spectroscopie d'impédance à différentes températures.

a) LAMOX :

La figure III.6.a- montre le diagramme d'impédance à 300 °C correspondant au LAMOX. Le test d'amplitude fait apparaître deux contributions, l'une à basses fréquences qui correspond au phénomène électrochimique, activé par la tension imposée et l'autre à hautes fréquences qui correspond à la réponse de l'électrolyte qui n'est pas perturbée par l'amplitude de la tension imposée. Dans ce dernier cas, le demi-cercle peut se décomposer en deux demi-cercles, comme cela peut être observé sur la figure Fig. III.6.b- à 400 °C. Le premier demi-cercle situé dans un intervalle de fréquence allant de 10^6 à 10^4 Hz, dit à hautes fréquences 1 (HF1), correspond très vraisemblablement à la réponse des grains, alors que le deuxième demi-cercle entre 10^3 et 10 Hz, dit à hautes fréquences 2 (HF2), correspondrait à la réponse des joints de grains. Plus la température augmente, plus la fréquence de relaxation se déplace vers la gauche et le demi cercle correspondant à la réponse des grains tend à se réduire.

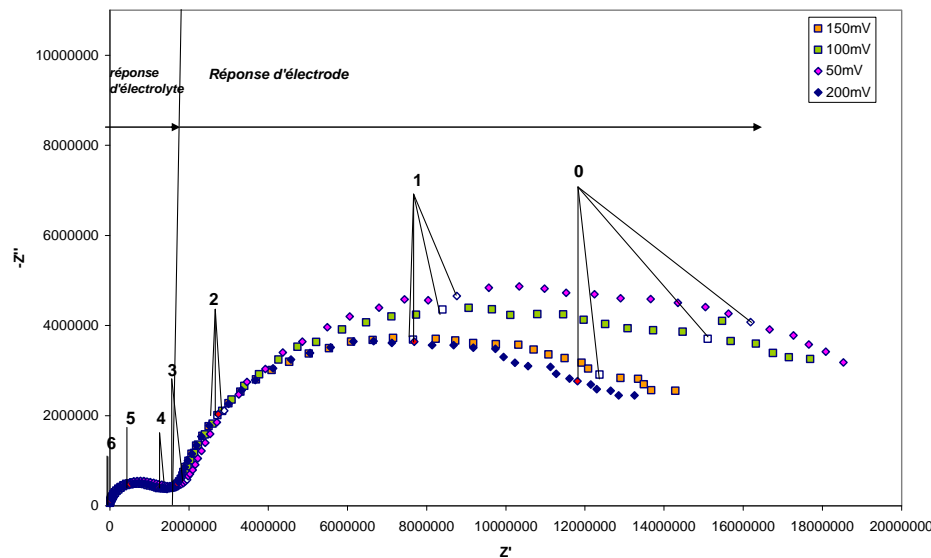


Fig. III.6.a- Spectre d'impédance relatif à une pastille de LAMOX à 300 °C et test d'amplitude.

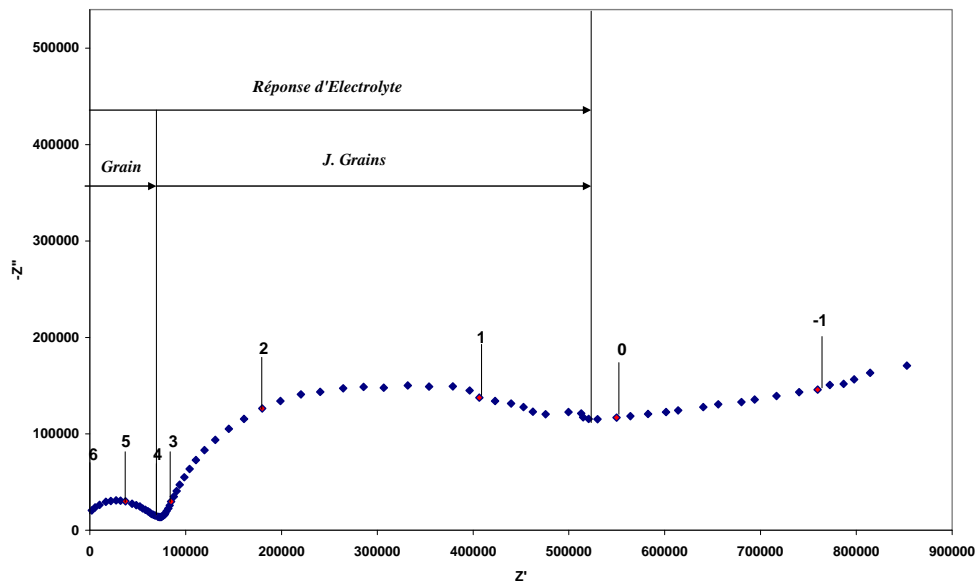


Fig. III.6.b- Spectre d'Impédance d'une pastille de LAMOX à 400 °C.

La courbe d'Arrhenius relative au tracé de la résistance totale ($\text{Log}R_{\text{tot}}$) de la cellule symétrique à base de LAMOX en fonction de l'inverse de la température ($10000/T$) est représentée sur la figure III.7.a.

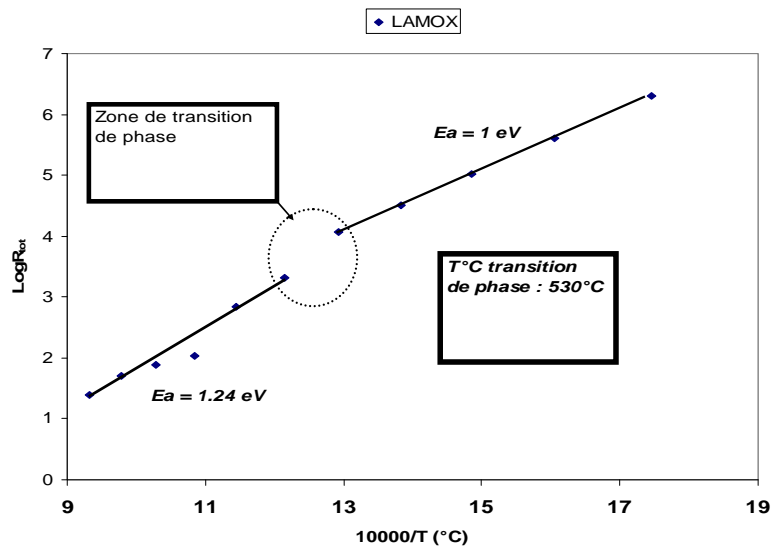


Fig. III.7.a- Courbe d'Arrhénius représentant le logarithme de la résistance en fonction de l'inverse de la température d'un matériau LAMOX.

On peut observer deux droites de pentes différentes séparées par une zone intermédiaire ; la première droite a une pente de 0,5 et une valeur d'énergie d'activation E_a de 1 eV située dans une gamme de température faible, allant de 300 à

580 °C. La deuxième droite présente une valeur de E_a de 1.24 eV située dans une gamme de température allant de 580 °C à 800 °C. La zone de virage dite zone de transition avec une variation importante de la résistance. Conformément à la littérature [1-5], cette variation de résistance dans le cas des LAMOX est due à une transformation de la phase cubique à la phase orthorhombique, ce qui représente un inconvénient à résoudre. Un dopage par le tungstène (W) pourrait résoudre ce problème [1], ce qui fera l'objet d'une étude approfondie hors du cadre de cette thèse.

b) YSZ :

Le diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance à 400 °C, relatif à une pastille de 8YSZ, est montré sur la figure III.7.b.

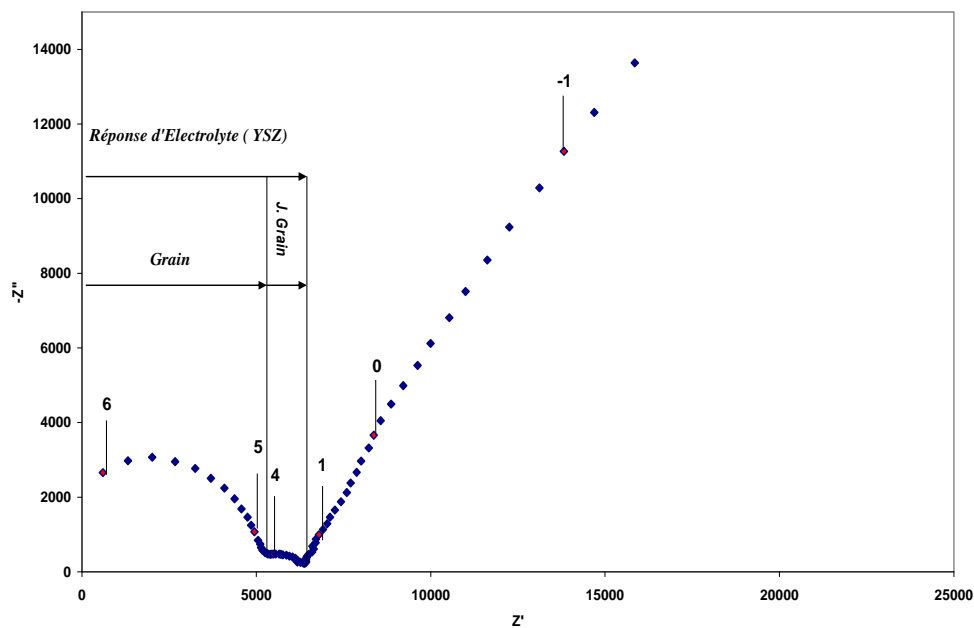


Fig. III.7.b- Diagramme d'Impédance d'une cellule d'YSZ à 400 °C.

Deux demi-cercles caractérisant l'électrolyte YSZ ont été enregistrés. Le premier à HF1 correspond à la réponse des grains et celui à HF2 correspond à la réponse des joints de grains. L'énergie d'activation (figure III.6.a) vaut 1 eV environ, en conformité avec la littérature.

c) CGO :

Sur la figure III.5.c, on distingue, comme pour les autres matériaux, deux demi-cercles : les mêmes interprétations peuvent être énoncées.

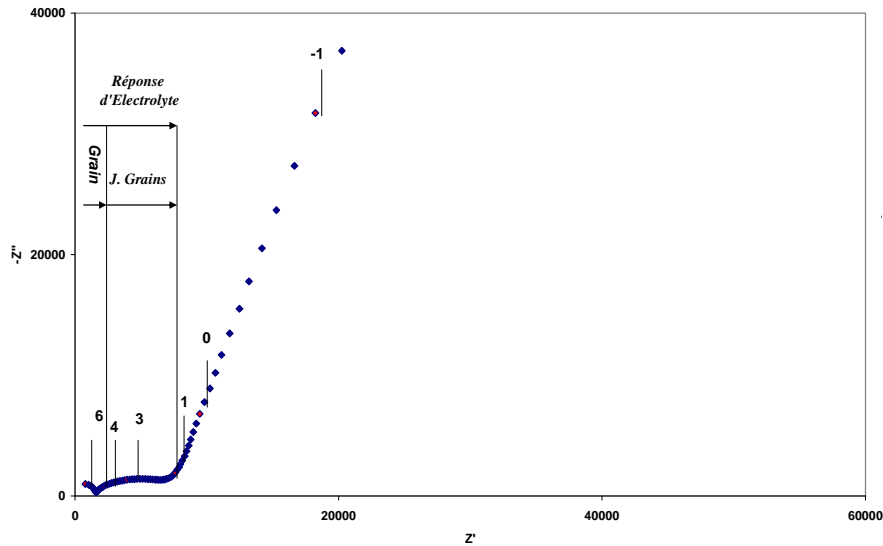


Fig. III.7.c. Diagramme d'impédance d'une cellule GDC à 300 °C.

Quelle que soit la température, la résistance de la cérine dopée au gadolinium est toujours inférieure à celles de YSZ et du LAMOX, ce qui se traduit aussi par des valeurs d'énergie d'activation plus basses (figure III.6.b).

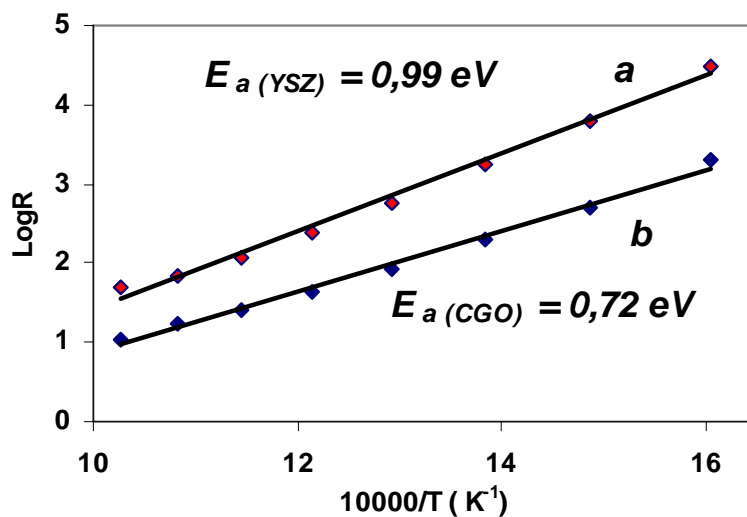


Fig. III.8- Courbes d'Arrhénius correspondant à la variation de la résistance en fonction de l'inverse de la température des deux cellules : a) YSZ et b) GDC.

On peut constater, en comparant les trois électrolytes, que l'utilisation de CGO comme matériau d'électrolyte facilite le déplacement des ions oxyde (O^{2-}) au sein de sa structure dans une large gamme de température de fonctionnement. A 600 °C, par exemple, les conductivités correspondantes aux trois électrolytes CGO, YSZ et LAMOX sont respectivement ; $3 \cdot 10^{-3}$, $12 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La conductivité à cette température dans le cas de CGO a été multipliée par un facteur de 2,5 par rapport au matériau d'électrolyte habituel YSZ. La conductivité du LAMOX reste inférieure par rapport aux autres matériaux. CGO est donc le meilleur matériau à condition de pouvoir résoudre le problème de sa conductivité électronique en environnement réducteur.

En bref, les phénomènes de transport des ions oxydes (O^{2-}) dans le cas de LAMOX sont moins favorables que pour les autres matériaux. Le dopage par le calcium pourrait décaler la valeur de l'énergie d'activation vers des valeurs plus faibles et conduire ainsi à la stabilisation du matériau sous air libre [6].

III.4- Préparation de couches minces de YSZ par ALD

L'objectif dans l'avenir est de réduire la température de fonctionnement des SOFC tout en conservant leur stabilité et leur performance. Ceci permettrait d'éviter le plus possible, notamment, la formation de phases interfaciales indésirables entre électrolyte et électrode.

Le paragraphe suivant résume le travail réalisé dans ce but en synthétisant un électrolyte YSZ sous forme de couches minces par une technique innovante, le dépôt par couches atomiques, ALD (*Atomic Layer Deposition*).

III.4.1- Synthèse et études électrochimiques de couches minces de YSZ déposées par ALD sur des nickelates

Le dépôt de couches minces, voire ultraminces, a pour but d'abaisser la température de fonctionnement des cellules, mais cela peut entraîner des surtensions supplémentaires aux électrodes, ce qui peut être mieux contrôlé en utilisant des électrodes conducteurs mixtes. L'ALD est une technique de dépôt qui permet d'obtenir des couches denses et adhérentes sur des substrats denses ou poreux et d'éviter, dans une grande mesure, une étape de recuit sévère (voir Annexe 2).

Nous avons donc déposé des couches minces de YSZ sur plusieurs substrats de nickelates, à savoir ; LNO, LN1C, L5NO et LNO10.

Les micrographies des figures III.7.a,b et III.8, représentent des vues en surface et en tranches d'une couche de YSZ déposée par ALD sur LNO10.

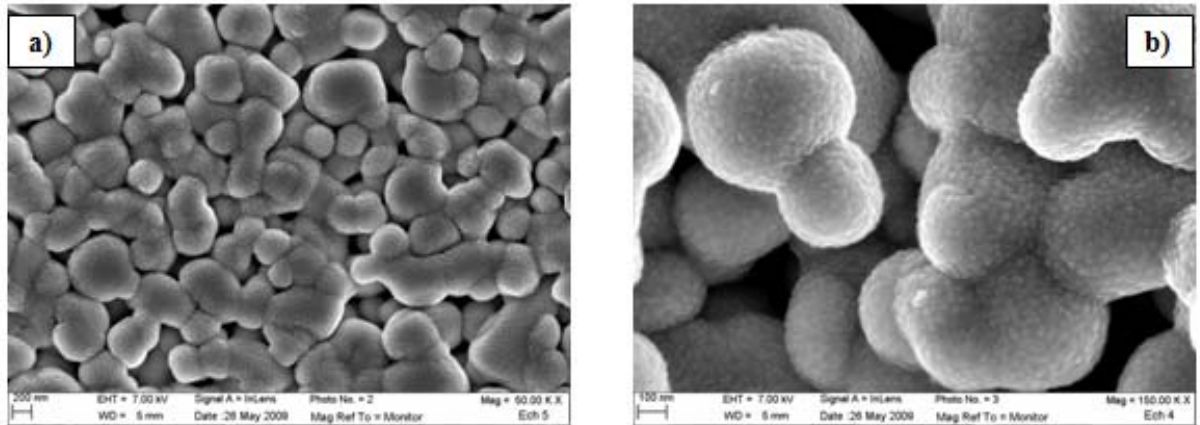


Fig. III.7.a,b- Micrographies MEB de couches minces de YSZ déposées par ALD sur LNO10 à 300 °C.

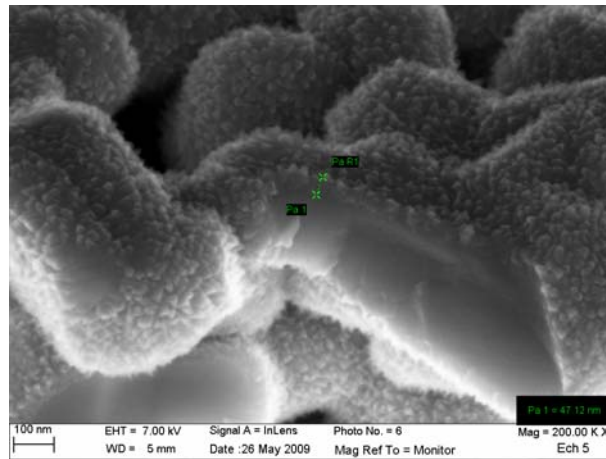


Fig. III.8- Vue en tranche d'une couche de YSZ de 90 nm sur LNO10 à 300 °C.

On observe que la couche déposée à 300 °C, de l'ordre de 80 nm d'épaisseur, est homogène, adhérente et couvrante, sans passer par une étape de recuit.

III.4.2- Analyse par EDS et DRX

Des analyses par EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy ; Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie*) et par DRX ont été effectuées sur les échantillons précédents. Un exemple de spectre EDS, obtenu pour une couche mince de YSZ élaborée par ALD sur un substrat de LNO10, est présenté sur la figure III.9.

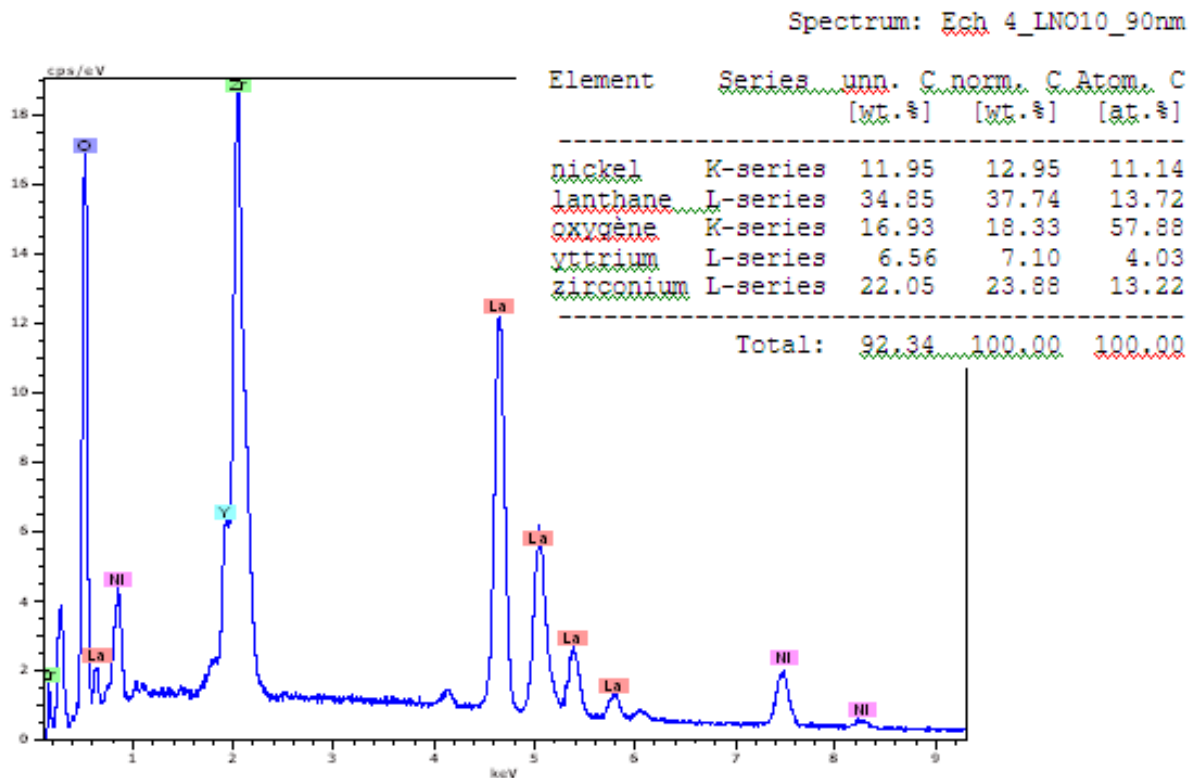


Fig. III.9- Spectre EDS pourcentages atomiques d'une couche mince de 90 nm environ de YSZ déposée sur LNO10 à 300 °C.

Les pics correspondant aux éléments constituant YSZ sont bien observés.

La figure III.10- représente un diffractogramme DRX d'une pastille de LNO10 sur laquelle une couche de YSZ de l'ordre de 80 nm a été déposée.

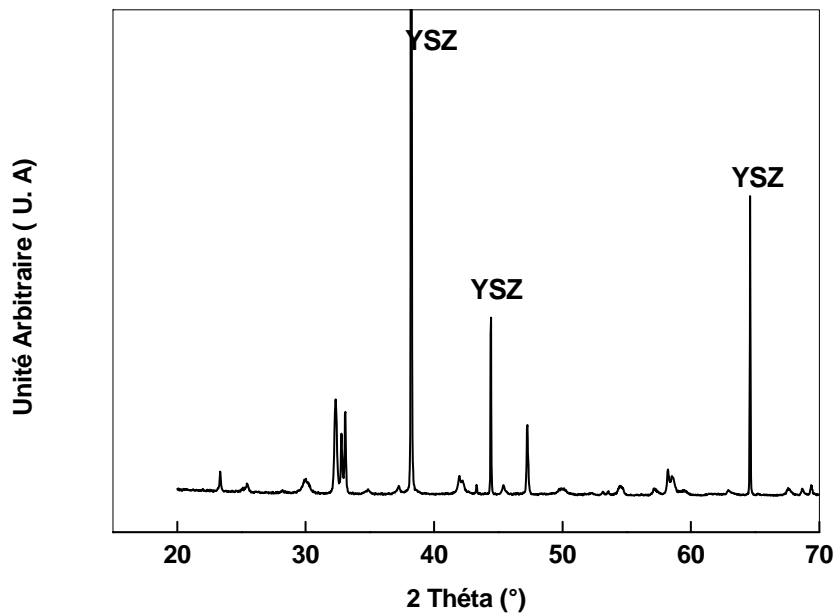


Fig. III.10- Diffractogramme DRX d'une pastille de LNO10 recouverte d'une couche de YSZ de 80 nm environ déposée par ALD.

Les pics caractérisant le matériau support (L10NO) et la couche de YSZ sont bien mis en évidence (les pics caractérisant l'YSZ sont indiqués sur la figure). Des études ont obtenues les mêmes résultats en point de vue intensité et position des pics de YSZ [7,8].

III.4.3- Etude Electrochimique

L'étude par spectroscopie d'impédance des propriétés électriques des couches minces de YSZ déposées par ALD a pour but de séparer les différentes contributions et de tenter d'identifier les différents phénomènes électrochimiques. Pour cela, le montage utilisé pour effectuer les mesures d'impédance est un montage à deux électrodes, avec une pointe de platine comme électrode de travail et une spirale de platine comme contre-électrode. L'installation est montrée sur la figure III.11.

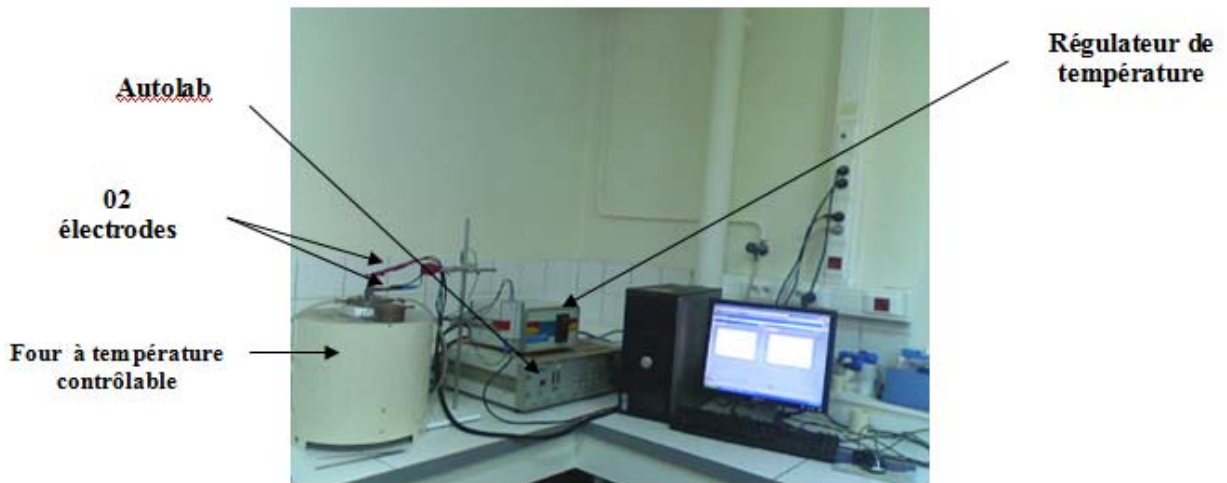


Fig. III.11-. Appareillage de mesure par spectroscopie d'impédance utilisé au laboratoire LECIME.

La photographie du montage expérimentale ainsi que les électrodes utilisées sont représentées sur la figure III. 12.

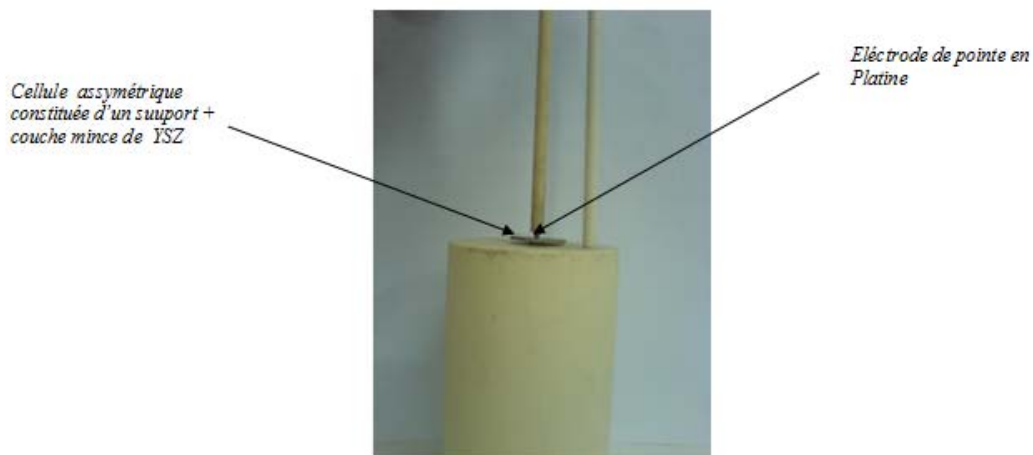


Fig. III. 12. Photographie du montage expérimental.

Dans le but d'évaluer la qualité des résultats obtenus à partir de la pointe de platine, nous les avons comparés à ceux obtenus avec de la laque d'or (Au). Notons que l'intérêt de l'utilisation d'une laque d'or à la place d'une laque de platine est, essentiellement, pour éviter la diffusion du platine au sein de YSZ, susceptible de créer un court-circuit avec le matériau d'électrode (nickelate). Ces études ont été

réalisées en présence ou en absence d'une couche d'or déposée sur le côté de la couche mince YSZ. La gamme de température des mesures réalisées par spectroscopie d'impédance est située entre 300 et 700 °C, les mesures sont réalisées chaque 30 °C (300, 330, 360 °C ...). Les couches d'or sont déposées soigneusement et frittées à une température de 600 °C, pour éviter le risque de décollage.

La figure III. 13, représente le diagramme de Nyquist d'une couche mince de YSZ de 90 nm, déposée par ALD sur L10NO constituant une cellule asymétrique, et enregistrée à 300 °C en utilisant une pointe de platine, sans couche d'or, pour différentes amplitudes.

De plus, le diagramme de Nyquist obtenu pour différentes valeurs d'amplitude du signal montre une légère variation de la valeur de la résistance de l'électrolyte, ils ne sont pas superposés.

La contribution observée aux hautes fréquences serait donc attribuable à la réponse de la couche mince de YSZ [8]. Par contre, la contribution de l'électrode n'est pas observable. Une explication de ce phénomène a été décrite dans plusieurs études [9,10]. Suzuki et al. Et Joo et al. ont attribué ce phénomène à la résistance de l'électrode qui est plus faible par rapport à l'électrolyte, ce dernier, donc, joue le rôle d'une phase bloquante et la réponse de l'électrode devient invisible. De même, selon ces auteurs le facteur géométrique de la cellule de mesure (e/s ; e : épaisseur (cm) et s : surface (cm²), très grand dans notre cas (25 m⁻¹), est peut être à l'origine de ce phénomène.

C. Brahim [8] a attribué l'absence de la contribution électronique de l'électrode au matériau d'électrode lui-même, qui joue le rôle d'une phase bloquante.

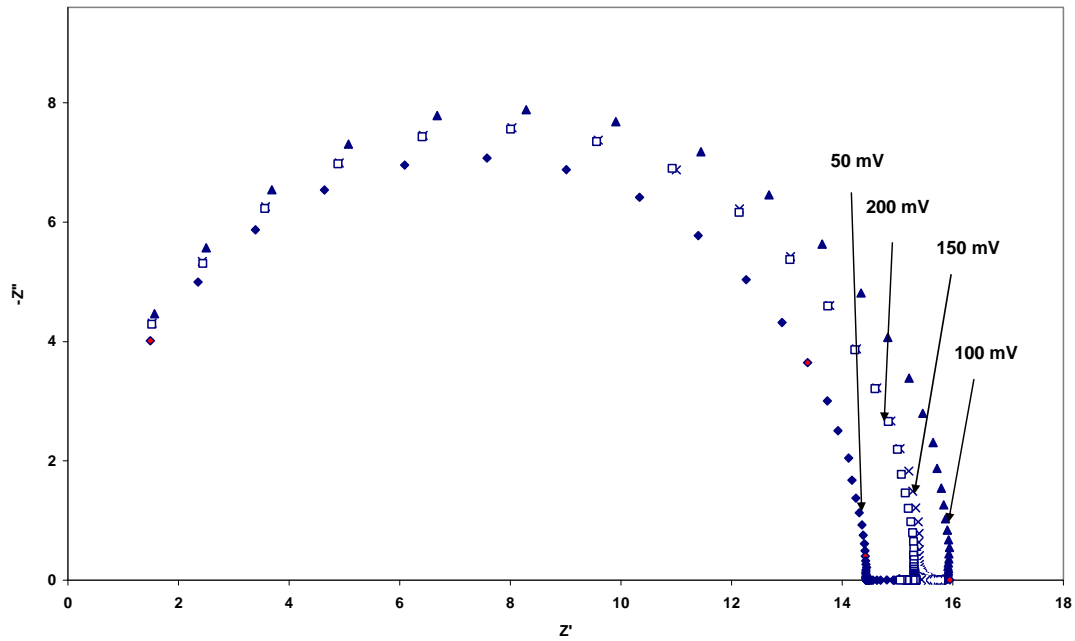


Fig. III.13- Test d'amplitude d'une cellule non symétrique constituée de l'électrode LNO10 et une couche mince de YSZ d'environ 90 nm à 300 °C.

Sur la figure suivante on peut voir le diagramme de Nyquist (figure III.14) et le diagramme de Bode (figure III.14') enregistrés dans les mêmes conditions de température et d'amplitude (200 mV) que celui du diagramme précédent, mais en utilisant une couche d'or. La cellule est chauffée à 600 °C pendant une heure (1h) pour assurer une bonne adhérence entre la couche d'or et celle de YSZ.

En comparant le diagramme d'impédance obtenu avec celui de la figure précédente (Fig.III.13), il apparaît clairement la présence d'un demi-cercle à faible fréquence. Lorsque la laque d'or est utilisée, on voit donc apparaître la contribution de la réaction d'électrode qui est donc favorisée par la présence de la couche d'or. Des résultats similaires ont été observés par C. Brahim et al. [8].

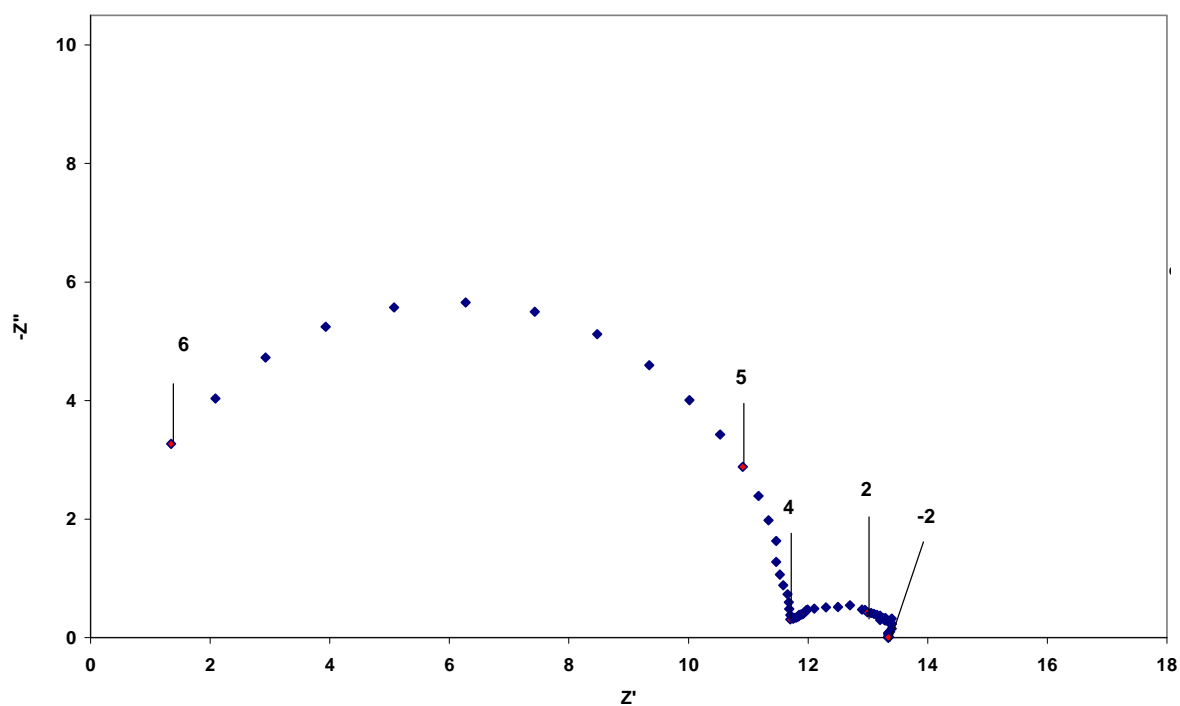


Fig. III. 14. Diagramme d'Impédance d'une cellule non symétrique constituée de LNO10 comme cathode et un électrolyte YSZ sous forme de couche mince de 80 nm environ en présence d'une laque d'or.

Sur le diagramme de Bode, on observe la présence d'un demi-cercle relatif certainement à la réponse de l'électrode.

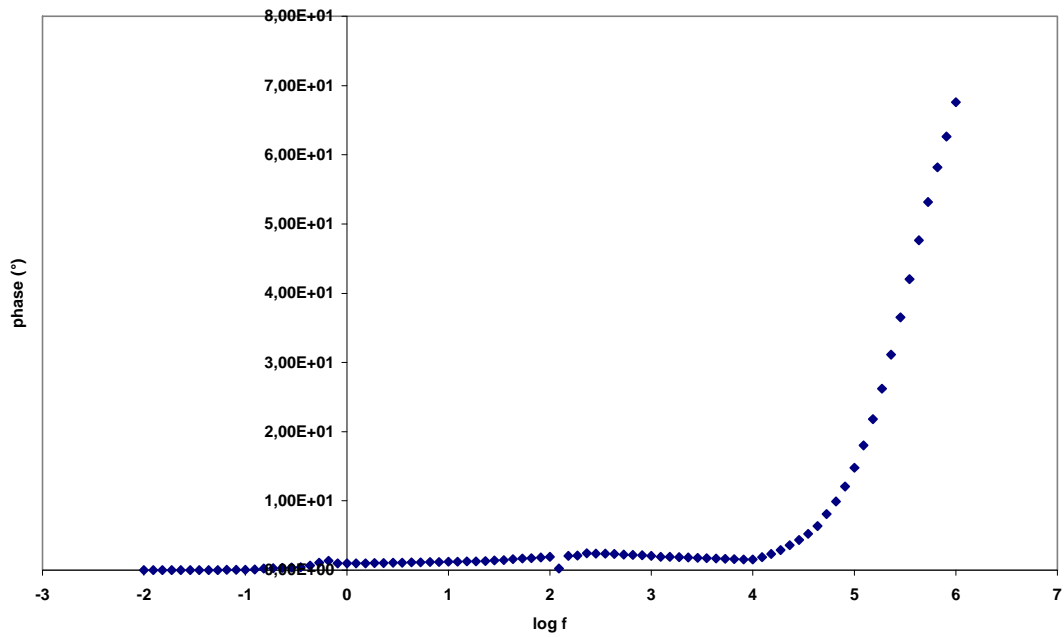


Fig. III. 14'. Diagramme de Bode d'une cellule non symétrique constituée de LNO10 comme cathode et un électrolyte YSZ sous forme de couche mince de 100 nm environ en présence d'une laque d'or.

Les courbes d'Arrhenius relatives aux couches minces d'YSZ déposées par ALD sur différentes cathodes en nickelates par ALD en absence de la laque d'or, sont représentées sur la figure III. 15.

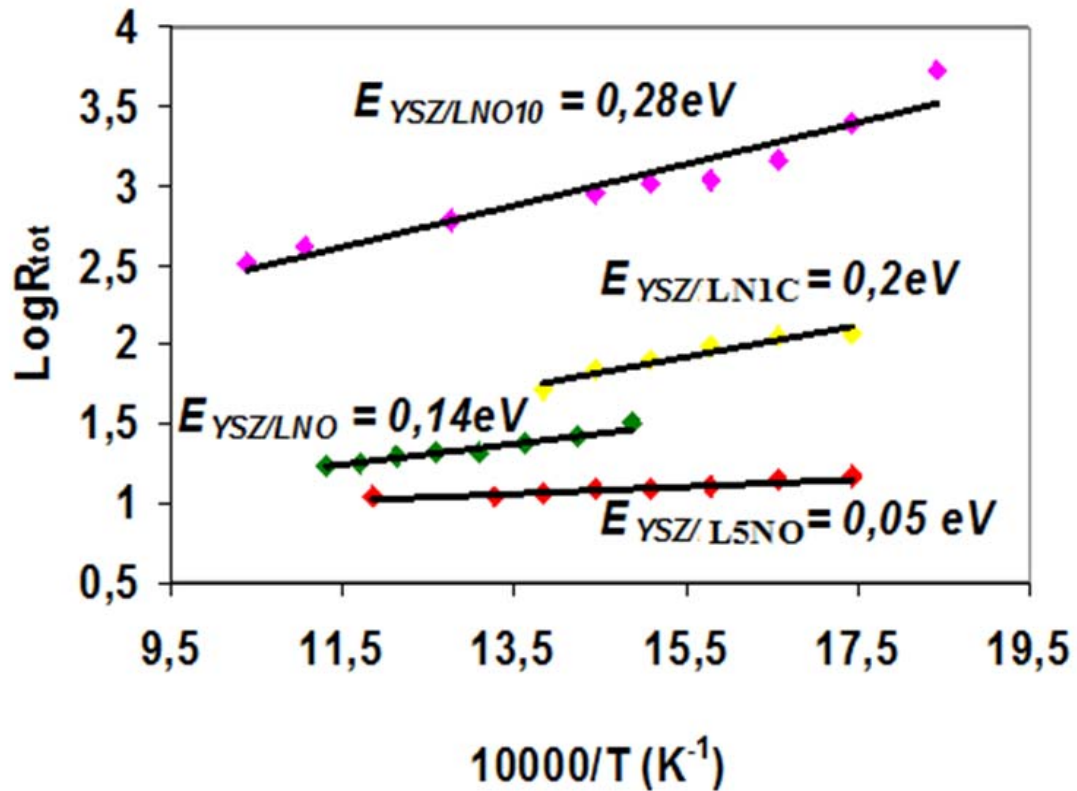


Fig.III. 15- Courbes d'Arrhénius et énergies d'activation (E^a) de chaque couche mince d'électrolyte YSZ déposée sur une électrode de nickelate.

Les énergies d'activation des demi-cellules correspondantes sont obtenues à partir des pentes des représentations d'Arrhénius. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus par C. Brahim et al à partir de couches minces de YSZ déposées par ALD sur la cathode classique, LSM (manganite de lanthane dopé au strontium) des SOFC [8]. Il apparaît donc que la technique de préparation (ALD) et les épaisseurs nanométriques obtenues influent directement sur le mécanisme de diffusion des ions oxydes O^{2-} dans les oxydes de l'électrolyte YSZ, tendant vraisemblablement à favoriser les phénomènes de conduction au sein de sa structure.

Références

- [1] D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J.C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, M.C. Martín-Sedeño b, P. Núñez, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1366–1378.
- [2] Pierre Pinet, Jacques Fouletier, Samuel Georges, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 935–942
- [3] Gwenaël Corbel, Philippe Lacorre, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1339–1344.
- [4] S. Georges, M. Salaün, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1898–1906.
- [5] V.V. Kharton, F.M.B. Marquesa, A. Atkinson, *Solid State Ionics* 174 (2004) 135– 149.
- [6] Ania Selmi, Gwenaël Corbel, Philippe Lacorre, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3051–3055.
- [7] M. Benamira, thèse doctorale de l’université Pierre et Marie Curie, 2008, Paris.
- [8] C. Brahim, these doctorale de l’université Pierre et Marie Curie, 2006, Paris.
- [9] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, *Solid State Ionics* 151 (2002) 111.
- [10] J. H. Joo, G. M. Choi, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1053.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

Les recherches dans le domaine des piles à combustibles à oxyde solide ont connu un certain nombre d'avancées ces dernières années, mais plusieurs difficultés retardent encore l'exploitation industrielle de cette technologie, parmi lesquelles des températures d'opération trop élevées impliquant une dégradation progressive des composants de la cellule.

Notre travail tenté de remédier à ce problème par le choix de nouveaux matériaux.

Dans une première partie, plusieurs types de matériaux ont été explorés dans l'optique de réduire la température de fonctionnement des piles SOFC tout en conservant de bonnes performances: - les nickelates dopés par le cuivre, $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4\pm\delta}$; - les matériaux $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4\pm\delta}$, dit déficitaires; - les matériaux de type Ruddlesden-Popper, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Ces matériaux ont été préparés par voie sol-gel et caractérisés par plusieurs techniques d'analyse : ATG-ATD couplée à la spectrométrie de masse, MEB, DRX en température et à l'ambiante et spectroscopie d'impédance. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec des matériaux dopés par 1% de cuivre, $\text{La}_2\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{4\pm\delta}$, et les échantillons dits déficitaires, $\text{La}_{1.95}\text{NiO}_{4\pm\delta}$. Pour les nickelates dopés au cuivre, les analyses par DRX des cellules constituées d'une couche de $\text{La}_2\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{4\pm\delta}$ déposée sur une pastille en YSZ (8%) ne montrent aucune phase secondaire à l'interface électrolyte/électrode. Ceci est d'autant plus intéressant que la plupart des matériaux à base de nickelates de lanthane étudiés jusqu'à nos jours subissent des modifications néfastes à l'interface électrode/YSZ due à des réactions chimiques parasites. Par ailleurs, les analyses MEB montrent que $\text{La}_2\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{4\pm\delta}$ est plus poreux que tous les autres échantillons dopés ou non dopés. Ceci améliore certainement la cinétique de diffusion des molécules d'oxygène (O_2) du cœur des matériaux vers l'interface électrode/électrolyte. Les analyses par spectroscopie d'impédance montrent clairement que le matériau dopé à 1% présente de meilleures propriétés électrochimiques par rapport aux autres matériaux. Les courbes d'Arrhénius représentant le logarithme de la conductivité de YSZ en fonction de l'inverse de la température montrent des valeurs d'énergie d'activation différentes pour les matériaux nickelate étudiés. La valeur la plus proche de la littérature relative à un échantillon massif de zirconite yttrée, de l'ordre de 1eV, est observée dans le cas de LN1C. Pour les autres échantillons, la valeur de l'énergie d'activation est bien inférieure à l'unité, ce

Conclusion

qui signifie des modifications au niveau de l'électrolyte ; ceci ayant été confirmé par diffraction des rayons X.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à deux autres matériaux de la famille nickelate, $\text{La}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Concernant le premier matériau, les résultats sont prometteurs et les propriétés électrochimiques semblent améliorées à cause de la création de sites supplémentaires de déplacement des ions oxyde au sein de la structure cristalline. Malgré les propriétés intéressantes décrites dans la littérature sur le composé $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, notre travail montre au contraire des propriétés électriques moins bonnes et des valeurs d'énergie d'activation élevées (≈ 1.40 eV) ; ce qui pourrait être dû à un problème de morphologie. Les micrographies de ces matériaux montrent qu'ils sont moins poreux et que les grains sont de formes aciculaires, impliquant une énergie supplémentaire lors du déplacement par diffusion des molécules d'oxygène vers l'interface électrode/électrolyte. Des électrolytes YSZ déposés sous formes de couches nanométriques par ALD sur des échantillons nickelates devraient réduire la température de fonctionnement en empêchant d'éventuelles réactions entre l'électrolyte et la cathode pouvant avoir lieu à hautes températures et surmonter ainsi les problèmes de surtensions aux électrodes et de chutes ohmique à l'électrolyte.

La dernière partie est focalisée sur l'étude des matériaux LAMOX, parmi les candidats pour remplacer YSZ en tant qu'électrolyte. Les échantillons ont été préparés par sol-gel. Les analyses par diffraction des rayons X montrent la formation de phase pure à des températures moins basses (800 °C). Les mesures par spectroscopie d'impédance présentent deux zones liées aux comportements des LAMOX avec la température. Une zone de transition de phase est observée, elle montre une transformation de phase vers 580 °C, due au changement de l'état de valence par réduction à haute température de Mo^{+6} à Mo^{+5} . Ce comportement est défavorable, mais un dopage dans le site du molybdène par le tungstène ou un autre métal de transition doit pouvoir stabiliser le matériau pendant son utilisation en tant que d'électrolyte pour piles à combustibles. Cette étude n'a pas pu être poursuivie dans le cadre de ce travail..

L'utilisation de nickelate de lanthane a pour but de favoriser la surface de contact électrode/électrolyte et de favoriser la cinétique de réduction de l'oxygène. Ces matériaux sont des conducteurs mixtes, électroniques et ioniques et le dopage par le cuivre améliore leurs performances physico-chimiques et électrochimiques. Afin de vérifier l'intérêt de nos matériaux, nos travaux devront se focaliser sur des tests en cellules complètes, incluant des

Conclusion

électrolytes en couches minces de YSZ, avec des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Annexes

Annexe 1 : Les techniques de dépôts des couches minces pour les SOFC

A1.1. Les méthodes chimiques

A1.1.1. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition- CVD*) consiste à déposer un composé à partir de réactions chimiques entre espèces gazeuses se produisant au niveau du substrat. Dans un processus CVD, les réactions sont activées thermiquement, à des températures pouvant varier de 600 °C à 1200 °C, selon la réactivité du substrat, avec des vitesses de dépôt relativement basses (entre 1 et 10 µm/h, suivant la température du substrat), dans le cas de la synthèse de YSZ. Les dépôts obtenus sont uniformes, denses et adhérents. Les principaux inconvénients de cette technique sont les hautes températures de dépôt, des vitesses de dépôt relativement basses, l'utilisation de précurseurs gazeux corrosifs et un équipement coûteux [1].

A1.1.2. Le dépôt électrochimique en phase vapeur (EVD)

Le dépôt électrochimique en phase vapeur (*electrochemical vapor deposition-EVD*) a été développé par Isenberg [2] pour Westinghouse pour l'élaboration de couches minces d'électrolyte YSZ dans les SOFC à géométrie tubulaire. Le principe de la méthode est le suivant : la chambre de réaction se compose de deux compartiments séparés par un substrat céramique poreux. L'un contient les précurseurs métalliques en phase gazeuse alors que l'autre renferme une source oxydante, généralement l'eau. Dans un premier temps, l'eau et les précurseurs en phase vapeur réagissent selon une réaction de CVD classique à la surface et dans les pores du substrat. Lorsque ceux-ci sont obstrués par le film d'oxyde, aucune autre réaction ne se produit entre les vapeurs métalliques et l'eau en phase gazeuse. Ainsi, le mode de croissance de la couche d'oxyde passe d'un processus d'interaction entre précurseurs en phase gazeuse à une réaction électrochimique entre les précurseurs métalliques et les ions oxydes (formés du côté de la source d'oxygène) qui diffusent à travers le substrat [3]. L'EVD permet de déposer des films denses d'oxydes conducteurs ioniques ou électroniques sur des substrats poreux et incurvés à des températures élevées ($1000 < T < 1327$ °C) et à des pressions réduites (< 1 kPa) à partir de précurseurs généralement de type halogénure [4]. La vitesse de croissance des couches de YSZ par EVD évolue dans un intervalle compris entre 2,8 et 52 µm/h [5].

D'autres méthodes chimiques de dépôts de couches minces mettent en jeu des précurseurs liquides, les procédés sol-gel et les méthodes pyrosols.

A1.1.3. Procédés sol-gel (dip-coating, spin-coating)

Comme pour les procédés pyrosols, les procédés sol-gel emploient des précurseurs liquides. La croissance de couches minces par ces procédés se fait à travers des réactions de polycondensation inorganique qui donnent naissance à un réseau d'oxydes ou d'hydroxydes. Ceci permet l'élaboration de films extrêmement fins (entre 100 et 300 nm), denses et bien définis [1]. Des films de YSZ [6-7] ou de CGO [8] ont été élaborés par cette méthode. Aussi bien le *spin-coating* que le *dip-coating* sont utilisées. Une fois recouverts, les échantillons sont séchés à température ambiante puis recuits (entre 400 et 1000 °C) afin d'obtenir des films denses et cristallins. Le processus de trempage/séchage/recuit est généralement répété jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée définis [1].

A1.1.4. Procédés pyrosols (spray pyrolysis)

Le procédé pyrosol est une technique de dépôt de couches minces qui a été employée aussi bien pour l'élaboration de matériaux d'électrolyte (YSZ [9-10]) que les matériaux d'électrodes (LSCF, LSM [11] et NiO-YSZ [10]). La méthode consiste à pulvériser à l'aide d'un atomiseur une solution aqueuse ou alcoolique de précurseurs. Trois différents groupes d'atomiseurs peuvent être utilisés pour générer le spray : atomiseur à jet gazeux à grande vitesse [12], atomiseur à irradiation ultrasonique [13] et atomiseur électrostatique (*electrostatic spray deposition*- ESD). L'ESD a souvent été utilisée pour l'élaboration de couches minces de YSZ [14-16], mais aussi pour déposer des films poreux d'électrodes telles que LSCF et LSM [11]. La technique d'atomisation détermine la taille des gouttelettes, la vitesse d'atomisation et l'angle du spray [13]. Les gouttelettes de l'aérosol sont dirigées vers un substrat (dense ou poreux) chauffé où le film mince se forme. Des couches minces (0,1-10 µm [14]), denses ou poreuses, peuvent être déposées par pyrosol sur des substrats de grande surface [13] à des températures relativement basses (généralement dans la gamme 100-500 °C [15]) avec une vitesse de dépôt généralement comprise entre 1 et 5 µm/h [1] mais pouvant aller jusqu'à 60 µm/h dans le cas du dépôt de couches épaisses (50 µm) de YSZ sur LSM [12]. Néanmoins, l'obtention d'un dépôt bien cristallisé par le procédé pyrosol nécessite le passage par une phase de traitement thermique après l'étape de dépôt [16].

A1.2. Les méthodes physiques

A1.2.1. L'ablation laser

L'ablation laser (*pulsed laser deposition-PLD*) est un procédé de dépôt de couches minces qui a permis la synthèse de nombreux matériaux pour les applications SOFC. Ainsi la PLD a été utilisée pour l'élaboration de matériaux d'électrode tels que LSC (cobaltite de lanthane dopé au stontium) et LSM [17], mais aussi de matériaux d'électrolyte comme YSZ [18-19] ou CGO [20]. Dans le cas de l'élaboration de matériaux pour les SOFC, le substrat est généralement chauffé à des températures comprises entre 500 et 700 °C et les vitesses de dépôt sont de l'ordre de 1 µm/h afin d'obtenir des films de bonne qualité microstructurale. Néanmoins, un traitement thermique intervenant après le dépôt est souvent nécessaire pour améliorer la cristallinité [3].

A1.2.2. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique en mode radio fréquence et en condition réactive ont largement été utilisées dans la synthèse de couches minces de matériaux d'électrolyte pour les SOFC. La pulvérisation cathodique permet de réaliser des dépôts de zircone yttrée directement cristallisés dans la phase cubique avec des vitesses de dépôt allant de 1 à 3 µm/h [3]. Les films obtenus sont généralement denses, mais un traitement thermique peut parfois s'avérer nécessaire.

A1.3. Les méthodes employant des poudres céramiques

A1.3.1. Coulage en bande (tape casting)

Le coulage en bande est une technique d'élaboration de couches minces sur des substrats de grande surface. Le principe de la méthode consiste à étaler directement sur le substrat une pâte visqueuse composée de poudres céramiques, de liants organiques et de plastifiants. Ces dépôts sont séchés à température ambiante puis recuits afin d'obtenir une structure cristalline [1]. Les épaisseurs des dépôts élaborés par cette technique peuvent aller de quelques dizaines de microns à plus de 200 µm. Des couches de zircone yttrée (~10 µm) ont été coulées sur des substrats anodiques de Ni-YSZ et recuites à 1350 °C [21]. Les couches obtenues ne sont pas très denses et présentent des fissures probablement dues à la présence de composés organiques [1].

A1.3.2. Sérigraphie (*screen printing*)

La sérigraphie utilise une préparation visqueuse similaire à celle employée pour le coulage en bande. Cette pâte est pressée à travers les mailles d'un écran/masque et les films obtenus sont séchés et frittés à haute température. Des substrats aussi bien denses que poreux peuvent être envisagés pour le dépôt de couches minces d'électrolyte [32]. Comme pour le coulage en bande, les films obtenus nécessitent un traitement thermique pour atteindre une densité et une cristallinité suffisante [1].

A1.3.3. Le dépôt électrophorétique

Le dépôt électrophorétique (*electrophoretic deposition-EPD*) est un processus colloïdal de dépôt de couches minces céramiques à partir d'une suspension colloïdale. Sous l'effet d'un champ électrique, les particules chargées vont migrer de la suspension vers une électrode métallique ou un substrat conducteur. Différents matériaux d'électrolyte tels que YSZ [23-24] ou CGO [25] ont été déposés par EPD. Cette technique n'impose pas de restrictions au niveau de la taille et de la forme des substrats et permet d'atteindre des vitesses de dépôt très élevées de l'ordre de 1 mm/min, ce qui fait de l'EPD une technique bien adaptée à la production de masse [26].

Références

- [1] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79
- [2] Isenberg AO. In: Proceedings of the ECS symposium on electrode materials processes for energy conversion and storage, 77 (1977) 572
- [3] L. R. Pederson, P. Singh, X. D. Zhou, *Vacuum*, 80 (2006) 1066
- [4] K.L. Choy, *Progress in Materials Science*, 48 (2003) 57
- [5] J.P. Dekker, V.E.J. van Dieten, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 143
- [6] P. Peshev et V. Slavova, *Mat. Res. Bull.*, 27 (1992) 1269
- [7] K. Mehta, R. Xu, Y.V. Virkar, *J. Sol-Gel Science and Technology*, 11 (1998) 203
- [8] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 111
- [9] T. Setoguchi, K. Eguchi, H. Arai, in: S.X. Zhou, Y.L. Wang (Eds.), *Proc. Int. Conf. Thin Film Physics and Applications*, SPIE—The International Society for Optical Engineering, 1519 (1991) 74
- [10] K. Choy, W. Bai, S. Clarojrochkul, B.C.H. Steele, *J. Power Sources*, 71 (1–2) (1998) 361
- [11] I. Taniguchi, R.C. van Landschoot, H. Huang, J. Schoonman, in: J. Huijsmans (Ed.), *Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, European Fuel Cell Forum,1* (2002) 297, Oberrohrdorf, Switzerland
- [12] K.L. Choy, in: W.E. Lee (Ed.), *British Ceramic Proc.*, 54 (1995) 65
- [13] R. Rajan, A. B. Pandit, *Ultrasonics*, 39 (4) (2001) 235
- [14] T. Nguyen, E. Djurado, *Solid State Ionics*, 138 (2001) 191
- [15] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 6815
- [16] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivalle, E. Djurado, *Solid State Ionics*, sous presse
- [13] D. Perednis, O. Wilhelm, S. E. Pratsinis, L. J. Gauckler, *Thin Solid Films*, 474 (2005) 84
- [14] D. Perednis, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 166 (2004) 229
- [15] P. S. Patil, *Materials Chemistry and Physics*, 59 (1999) 185
- [16] D. Perednis, unpubl. Results, Department of Materials, Nonmetallic Materials, ETH, Zurich, 1998
- [17] N. Imanishi, T. Matsumura, Y. Sumiya, K. Yoshimura, A. Hirano, Y. Takeda, D.Mori, R.Kanno. *Solid State Ionics*, 174 (2004) 245

- [18] F. Kokai, K. Amano, H. Ota, Y. Ochiai, F. Umemura, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 699
- [19] F. Kokai, K. Amano, H. Ota, F. Umemura, *Appl Phys A—Mater Sci Process*, 54 (1992) 340
- [20] L.G. Coccia, G.C. Tyrrell, J.A. Kilner, D. Waller, R.J. Chater, I.W. Boyd, *Appl Surf Sci.*, 96 (8) (1996) 795
- [21] R. Ihringer, J. Van Herle, A.J. McEvoy, in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *Proc. 5th Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cells*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1997) 340
- [22] M. Gödickemeier, unpublished results, Department of Materials, Nonmetallic Materials, ETH, Zurich, (1993)
- [23] T. Ishihara, K. Sato, Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (4) (1996) 913
- [24] T. Hosomi, M. Matsuda, M. Miyake, *Journal of the European Ceramic Society*, sous presse
- [25] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 2055
- [26] P. Sarkar, P.S. Nicholson, *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8) (1996) 913

Annexe 2 : La spectroscopie d'impédance

Principe

La spectroscopie d'impédance consiste à imposer un potentiel constant au système étudié auquel on superpose une tension sinusoïdale d'amplitude donnée et de fréquence variable. L'impédance électrique du système $Z(\omega)$ est le rapport entre la tension alternative appliquée $E(\omega) = E_0 \exp^{j\omega t}$ et le courant résultant $I(\omega) = I_0 \exp^{j(\omega t + \varphi)}$. E_0 et I_0 sont l'amplitude de la tension et du courant, ω est la pulsation du signal ($\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence), j est le déphasage du courant par rapport à la tension.

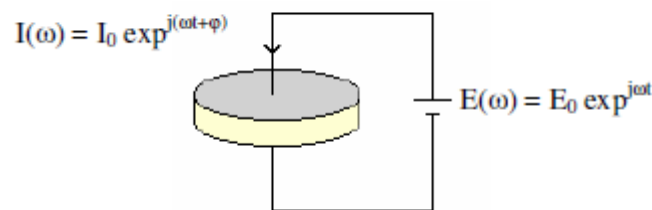


Fig.A2.1. Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance.

$Z(\omega)$ étant un nombre complexe, il peut s'écrire de la manière suivante :

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (\text{A2.1})$$

où Z_r et Z_i sont la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance $Z(\omega)$. Le mode de représentation associé à ce formalisme, c'est-à-dire $-Z_i = f(Z_r)$ est appelé diagramme de Nyquist des électrochimistes. Pour chaque pulsation ω , seule l'extrémité du vecteur $Z(\omega)$ est représentée. L'ensemble des points décrit une courbe caractéristique du système étudié.

Il existe d'autres modes de représentation comme la représentation en admittance ou celle de Bode. L'impédance $Z(\omega)$ peut être exprimée comme dans la relation (2). Dans ce cas, ce sont les variations du logarithme du module Z et l'argument j en fonction du logarithme de la fréquence qui sont reportés. Cette représentation est appelée diagramme de Bode, plus largement utilisée par les physiciens.

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I_0} \exp^{-j\varphi} = |Z| \exp^{-j\varphi} \quad (\text{A2.2})$$

De nombreuses études ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur des matériaux céramiques ou pour l'étude de l'interface entre un électrolyte et une électrode. En général, le diagramme d'impédance peut se décomposer en trois grandes parties selon l'intervalle de fréquences considéré (**figure A2.2**).

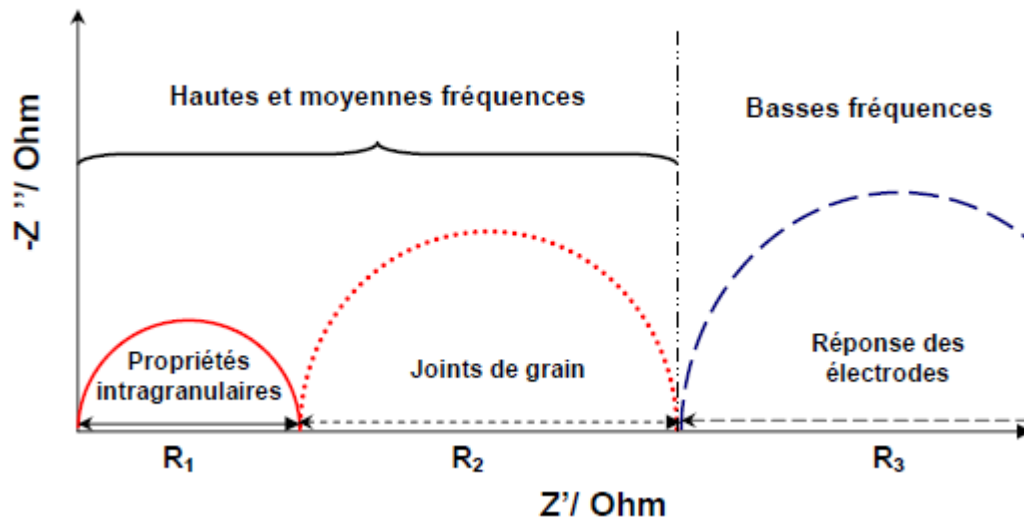


Fig.A2.2. Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

L'identification des arcs de cercle présents sur le diagramme de Nyquist s'opère en faisant varier différents paramètres expérimentaux, comme par exemple :

- L'amplitude du signal.
- Le facteur géométrique f de l'échantillon, c'est-à-dire le rapport entre S la surface des électrodes et e l'épaisseur de l'échantillon.
- La composition de l'échantillon : nature et concentration de l'oxyde dopant.
- La microstructure du matériau étudié : taille des grains, nature et répartition des phases susceptibles de précipiter aux joints de grains, monocristal ou polycristal.
- La nature et la texture du matériau d'électrode : métal, semi-conducteur, conducteur mixte.
- La pression partielle de l'oxygène.

Ainsi on en déduit, par rapport à la **Fig. A2.2**, que les différents arcs correspondent à :

- Le premier, aux plus hautes fréquences atteintes, est représentatif des propriétés massiques de la céramique, en particulier de la conductivité et de la permittivité. R_1 , étant donné que le spectre commence à $Z=0$, représente la résistance intragranulaire appelée résistance du grain (résistance intrinsèque du matériau).

· Le deuxième, à fréquence inférieure, représente la contribution des joints de grains. La valeur de R_2 correspond à la contribution des bloqueurs (qui inclut les joints de grains) à la résistance totale : c'est la résistance intergranulaire.

· Le dernier, aux plus basses fréquences et avec une résistance R_3 , est représentatif des phénomènes aux électrodes (transfert de charge à l'interface, processus diffusionnel...).

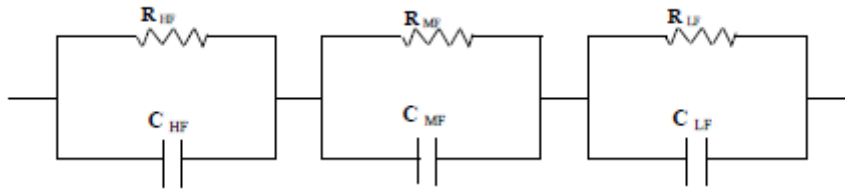


Fig. A2. 3. Circuit équivalent pour la réponse de la Fig. A2. 2.

Le diagramme de Nyquist de la **Fig. A2.2** peut être décomposé en série de trois résistances en parallèles avec trois capacités comme on peut le voir sur la **Fig. A2.3**.

Dans le chapitre II nous nous sommes intéressés à l'ensemble du diagramme de Nyquist mais plus particulièrement aux parties basses et moyennes fréquences, caractéristique de l'électrode (cathode).

II.2. Interprétation et décomposition des diagrammes d'impédance

Sur un diagramme de Nyquist, chaque demi-cercle peut être modélisé par un circuit RC parallèle, caractéristique des matériaux diélectriques. L'impédance équivalente à un tel circuit est la suivante :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega CR} = \frac{R(1 - j\omega CR)}{1 + (\omega CR)^2} = Z' + jZ'' \quad (\text{Eq. A2.3})$$

$$\text{Avec } Z'(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} \text{ et } Z''(\omega) = \frac{-\omega R^2 C}{1 + (\omega CR)^2}$$

Par combinaison de ces deux expressions, on obtient :

$$\left(Z_r - \frac{R}{2}\right)^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (\text{Eq. A2.4})$$

Cette relation est effectivement l'équation d'un demi-cercle de diamètre R centré sur l'axe des réels, dont les extrémités sont les points d'abscisse 0 et R et d'ordonnées nulles.

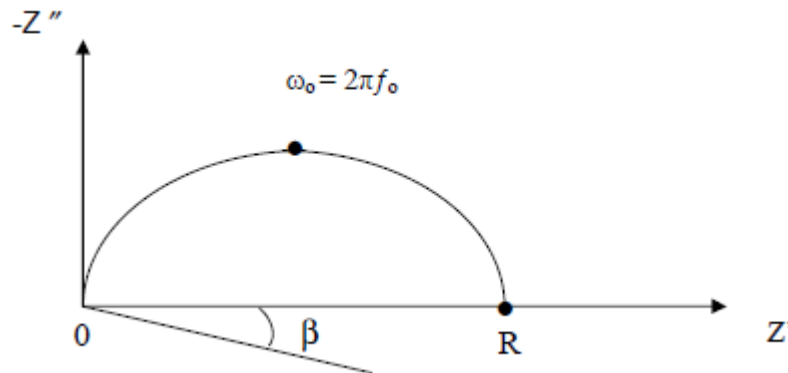


Fig. A2. 4. Caractéristiques d'un arc de cercle obtenu sur un diagramme de Nyquist.

Pour chaque arc de cercle observé, les paramètres caractéristiques mesurables qui lui sont associés sont : la résistance R , la fréquence de relaxation f_0 , la capacité C , l'angle de « décentrage » β .

- **La résistance R** : le terme résistif R est obtenu en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des réels (**Fig. A2.4**).

- **La fréquence de relaxation f_0** : la fréquence de relaxation $f = \omega_0/2\pi$, où ω_0 représente la pulsation de résonance, est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré.

- **La capacité moyenne C** : à partir des deux paramètres précédents on peut déduire la capacité moyenne C associée à la relaxation considérée par la relation :

$$2\pi f_0 RC = 1 \quad (\text{Eq. A2.5})$$

Il est important de calculer ce paramètre dans l'exploitation des diagrammes d'impédance. La capacité moyenne est liée aux propriétés diélectriques du matériau, c'est-à-dire la constante diélectrique ϵ_r par la relation :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S / e \quad (\text{Eq. A2.6})$$

où ϵ_0 , S et e représentent respectivement la permittivité du vide ($8,8542 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹), la surface et l'épaisseur de l'échantillon étudié.

- **L'angle de décentrage β** : □ dans la pratique, les demi-cercles sont plus ou moins décentrés par rapport à l'axe des réels. Nous noterons β , l'angle qui mesure ce décentrage. Ce paramètre traduit l'inhomogénéité du matériau céramique étudié, en

terme notamment de distribution des grains et taille de grains et par conséquent de propriétés électriques et diélectriques à l'échelle macroscopique. L'expression de l'impédance devient donc :

$$Z = \frac{R}{1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)^{\left(1 - \frac{2\beta}{\pi}\right)}} \quad (\text{Eq. A2.7})$$

La décomposition des diagrammes est effectuée à l'aide d'un logiciel commercial, Equivert, qui associe à la distribution en fréquence un élément mathématique, l'élément à phase constante (CPE pour *Constant Phase Element*). Il est défini par un module Y_0 et un exposant n , eux-mêmes reliés à une capacité moyenne et un angle de décentrage par les relations suivantes :

$$Z = \frac{R}{1 + RY_0(j\omega)^n} \quad (\text{Eq. A2.8})$$

$$C = R^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} Y_0^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (\text{Eq. A2.9})$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RY_0)^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{Eq. A2.10})$$

$$\beta = (1-n) \frac{\pi}{2} \quad (\text{Eq. A2.11})$$

Annexe 2'

1. 1- Dépôt de couches minces par ALD

Cette technique innovante sera utilisée dans la dernière partie de ce mémoire. Nous avons donc jugé utiles d'en donner une description détaillée.

1. 1. 1. Description et principe de fonctionnement

a) Introduction

L'ALD a été conçue en 1977 par Suntola et Anston [1], sous le nom de "*atomic layer epitaxy – ALE*". Les premiers dépôts synthétisés étaient des oxydes et des nitrites utilisés comme matériaux semi-conducteurs. Les besoins en couches minces préparées sur de grandes surfaces ont pu ainsi être préparées, plus particulièrement, des couches de ZnS de haute qualité utilisées dans le domaine des affichages à écran plat appelées films diélectriques luminescents (*thin film electroluminescent – TFEL*). L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des couches minces à de relativement basses températures, ce qui n'est pas le cas pour les autres techniques nécessitant des températures élevées.

Cette technique est aujourd'hui appelée AL-CVD (*Atomic layer – chemical vapour deposition*), ou tout simplement ALD. Elle permet d'obtenir des couches d'excellente qualité, épousant parfaitement les reliefs du substrat, qu'il soit dense ou poreux [2-5].

b) Principe de fonctionnement

Dans le cas de l'ALD, contrairement à la CVD, les réactifs sont introduits de façon séquentielle. Le mécanisme de réaction est fondé sur des réactions de saturation de surface. Les *pulses* (envoi d'un précurseur pendant un temps donné) sont utilisés en présence d'un gaz de purge inerte appelé gaz vecteur (communément l'azote) permettant d'éliminer l'excès de

molécules de précurseur dans la chambre de réaction en empêchant toute réaction éventuelle entre les réactifs existants dans la chambre.

L'obtention de monocouches atomiques est possible par ALD constitue l'un des avantages de cette technique. Elle fonctionne cycliquement, c-à-d le phénomène de croissance se fait d'une manière cyclique.

Un cycle de croissance peut être représenté schématiquement sur la figure 1.1-, le mécanisme de croissance comporte 4 étapes, nécessaires pour la formation d'une monocouche :

- Etape 1 : envoi du précurseur métallique sous forme gazeuse vers le substrat où il subit des réactions de chimisorption.
- Etape 2 : élimination des molécules se trouvant en excès par l'envoi d'un gaz inerte.
- Etape 3 : c'est l'étape essentielle fondée sur l'envoi d'un oxydant (O_2 , H_2O ou O_3) pour oxyder le métal déposé sur le substrat.
- Etape 4 : consiste à envoyer un gaz inerte de nouveau dans la chambre de réaction pour éliminer le surplus d'oxydant et de produits de réactions.

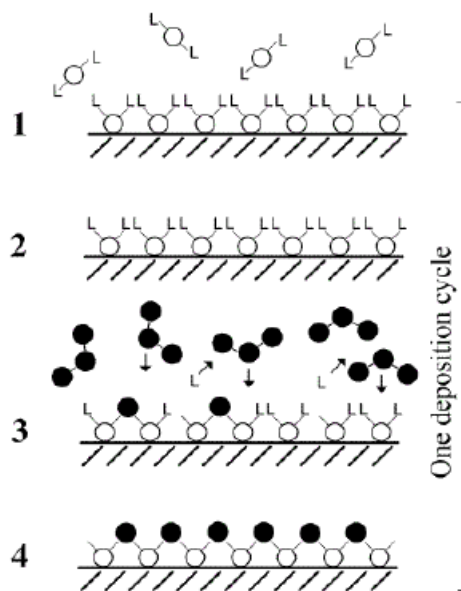


Fig. 1. 1. Mécanisme d'un cycle de croissance d'un oxyde imaginaire déposé par ALD (\circ métal, \bullet : Oxygène, L ; Ligand de précurseur) [6].

Le cas précédent montre le dépôt d'une monocouche d'un oxyde métallique pendant un cycle [7]. L'épaisseur de la couche à déposer ne dépend donc que du nombre des cycles. La synthèse d'un composé ternaire est possible, il suffit de suivre les mêmes étapes que précédemment en alternance.

L'encombrement stérique et le nombre de sites réactionnels sur la surface réduisent la vitesse de croissance par cycle [8] ; le contrôle de l'épaisseur dans ce cas reste possible.

La température, la volatilité des précurseurs et la durée de pulses sont les principaux paramètres contrôlant la croissance et la qualité des couches.

Les différents régimes de croissances par ALD sont représentés sur la figure 1. 2.

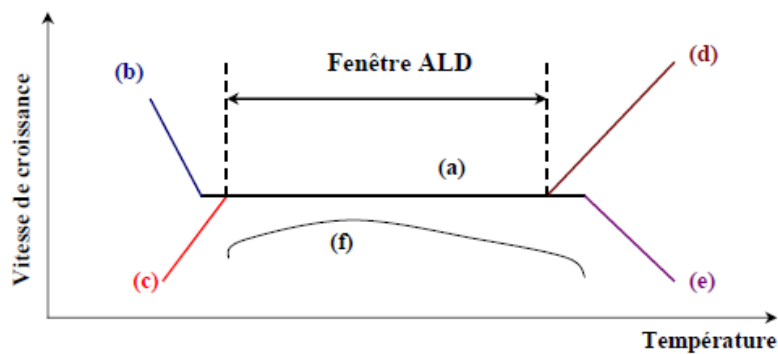


Fig. 1.2- Différents modes de croissance en ALD en fonction de la température. (a) fenêtre de travail ALD limitée par (b) condensation du précurseur, (c) réactivité insuffisante, (d) décomposition du précurseur et (e) désorption du précurseur. (f) aucune fenêtre ALD n'est observée [9].

La gamme de température dont la croissance du film reste constante est appelée fenêtre ALD, et est propre à chaque précurseur. Aux basses températures, c'est une partie limitée par condensation du précurseur et une réactivité insuffisante. Au-delà de la gamme de température (valeur élevée), appelée fenêtre ALD, le mécanisme inverse peut être observé. La décomposition des précurseurs et désorption des précurseurs détruit le mécanisme de

croissance autolimitant de l'ALD. Le cas (f) montre le cas où la vitesse de croissance dépend du nombre de sites réactifs disponibles et pour lequel aucune fenêtre ALD n'est observée [6].

L'obtention de matériaux sous forme de couches minces (voir ultra minces) et de haute qualité dépend, non seulement, à la nature des précurseurs utilisés mais aussi de la réactivité des deux précurseurs et de l'effet de l'encombrement stérique pour chaque réactif. En outre, la durée des pulses de précurseurs dépend de leur réactivité : plus elle est forte, plus la durée du pulse sera courte.

c) Nature des précurseurs

La nature des précurseurs joue un rôle important sur le déroulement des réactions les différentes étapes d'ALD et par conséquent sur les produits finals. Les précurseurs donc doivent répondre aux conditions regroupées ci-dessous:

- Ils doivent être très réactifs.
- Ils doivent être volatils et stables thermiquement.
- Ils doivent avoir une pression partielle suffisamment élevée pour assurer un transport de manière performant.
- Ils doivent présenter une affinité suffisante avec le substrat et la couche en cours de formation [2,10,11].

Les différents type de précurseurs peuvent classés en deux groupes; les précurseurs inorganiques et les composés organiques telque; les organométalliques [12] et les alcoxydes et les β -dicétonates [13].

1. 1. 2. Synthèse de différents oxydes par ALD

Jusqu'à nos jours, les travaux publiés dans le domaine de synthèse par ALD sont plus particulièrement orientés vers les oxydes, nitrites, tellures...etc. La plupart des études d'élaboration des oxydes sont basées sur les oxydes des éléments alcalino-terreux, métaux de

transition et les lanthanides formés les oxydes binaires. Les oxydes ternaires à savoir, LaNiO_3 , LaGaO_3 , LaMnO_3 et des oxydes quaternaires à savoir $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [14-17], ont été préparés par ALD en utilisant des précurseurs de type β -dicétonates et l'ozone comme la molécule oxydante.

La synthèse des oxydes précédents par ALD nécessitant des précurseurs pouvant être classée en deux groupes : précurseurs *inorganiques* contenant les éléments simples et les halogénures, et *précurseurs organiques* qui se divisent en deux sous groupes : organométalliques [12] tel que; les alcoxydes, les amides et un autre sous groupe contenant une liaison métal-carbone indirect [4], comme les alcoxydes, les β -dicétonates.

a) Synthèse des YSZ par ALD: (description générale sur les travaux publiés)

C. Bernay et al. [18] et E. Gourba et al. [19], dans le laboratoire LECIME et, en collaboration avec l'équipe du professeur Niinistö de l'université de technologie d'Helsinki [20], ont synthétisés des couches de YSZ et GDC par ALD en vue de leur utilisation en tant que électrolytes pour piles à combustible. Putkonen et al [20] ont pu synthétiser des couches minces de YSZ en utilisant 3 sources de zirconium, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ (à 310-365°C), Cp_2ZrCl_2 (à 275-350°C), $\text{Zr}(\text{thd})_2$ (à 375-400°C) et d'yttrium en utilisant $\text{Y}(\text{thd})_3$ comme précurseur, la source d'oxygène étant l'ozone.

Des couches de zircone yttriée non dopées ont été déposées soit sur des substrats de verres [18], à 400°C, soit sur des substrat poreux comme par exemple: NiO-YSZ et LSM, avec le tétrachlorure de zirconium ZrCl_4 , $\text{Y}(\text{thd})_3$ comme précurseurs et comme agent oxydant l'eau ou l'ozone [21-25].

De même, l'oxyde est déposé par ALD à l'aide d'un précurseur de type β -dicétonate: $\text{Y}(\text{thd})_3$, et l'eau (H_2O) et l'ozone (O_3) source oxydante [26,27]. Il est possible de déposer des couches de Y_2O_3 à partir des $\text{Cp}_3\text{Y}/\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{CpMe})_3\text{Y}/\text{H}_2\text{O}$ [28].

Dans notre travail nous allons synthétiser des couches de YSZ ($\leq 1\mu\text{m}$) sur des substrats poreux de nickelates. Ce travail de synthèse a été réalisé au laboratoire IRDEP dirigé par le professeur Daniel Lincot. L'électrolyte 8YSZ (8 % d' Y_2O_3) est synthétisé en suivant les paramètres expérimentaux établis par Putkonen et al. [20].

b) Paramètres expérimentaux:

Le réacteur utilisé est un réacteur à flux alternés de type F-120 (ASM microchemistry (td), tubulaire à parois chaudes de 120 mm de diamètre et de 1.5 m de longueur. La zone de chauffage est divisée en 5 parties. Chacune pouvant être chauffée à une température de consigne différente.

Selon la configuration de la chambre de réaction, on peut déposer plusieurs oxydes sur différents substrats. La figure 1. 3- représente le schéma du réacteur et différents accessoires utilisés lors du dépôt de couches de 8YSZ par ALD.

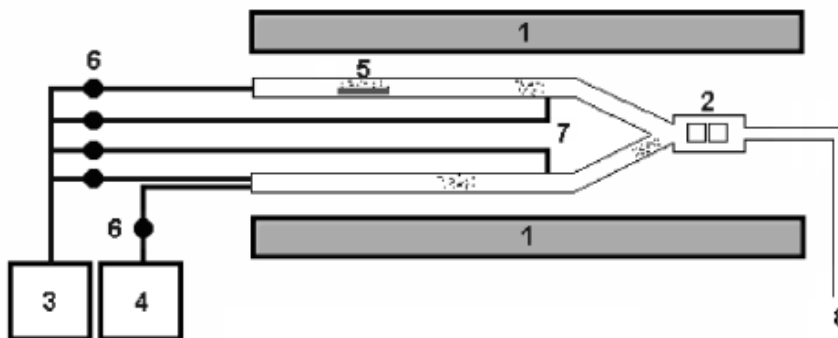
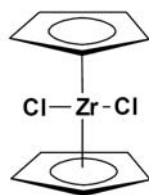


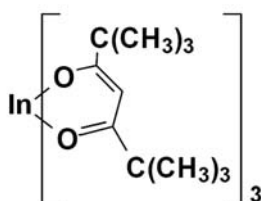
Fig. I.3- Représentation schématique du réacteur ALD utilisé. (1) résistances chauffantes, (2) chambre de réaction et substrats, (3) générateur d'azote, (4) source externe de précurseur gazeux, tel que O_3 , (5) nacelle contenant le précurseur, (6) électrovannes, (7) lignes d'arrivée du gaz de purge, N_2 , (8) sortie des gaz vers la pompe à vide [29].

- **Précurseurs utilisés:**

Cp_2ZrCl_2 (Strem chemical #93-4002, 99%) est utilisé comme précurseur du Zirconium. Sa formule générale est $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$, la formule développée est :



- le précurseur de l'yttrium est : tris (2,2,6,6-tétraméthyl -3,5-heptadionato)yttrium (III), symbolisé simplement $Y(thd)_3$, la formule développée est:



Dans notre cas, l'ozone a été utilisé comme source oxydante pour les deux précurseurs. O_3 est préparé à partir de l'oxygène (99.999 %) par un générateur d'ozone (Fischermodel 500 MM). Finalement, l'azote (> 99.999%) est utilisé comme gaz de purge et transporteur.

c) Paramètre de dépôt:

Les paramètres optimaux déduits après une série de essais sont résumés comme suit:

- a. Pression de travail dans la chambre de réaction de l'ordre de 2-3 mbar.
- b. Température $Cp_2ZrCl_2 = 130^\circ C$ et $120^\circ C$ pour $Y(thd)_3$. la température de dépôt et $300^\circ C$ qui se situe dans la fenêtre ALD qui varie dans l'intervalle 275 et $350^\circ C$ [20].

Un modèle représentatif d'un cycle ALD pour le dépôt d'YSZ est représenté sur la figure 1. 4.

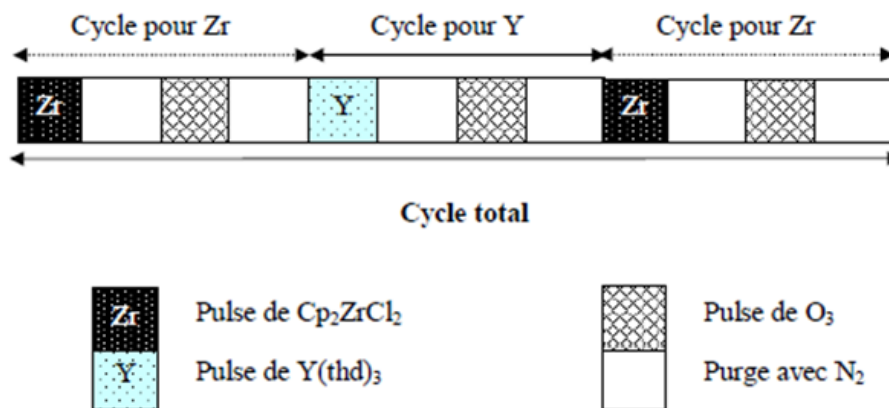


Fig. 1.4- Représentation d'un cycle ALD pour le dépôt d'YSZ.

La composition du dépôt varie en fonction du nombre des cycles de Zr ou Y au sein du même cycle total. Il faut répéter deux fois le cycle correspondant au Cp_2ZrCl_2 (rapport Zr:Y de 2:1) dans le but d'obtenir une composition de 8 mol% en Y_2O_3 .

Les couches obtenues seront après lavées par l'acétone et l'eau dans un bain à ultrasons puis séchées à l'air libre. Le nombre de cycles détermine l'épaisseur de dépôt. Nous avons fait une série de dépôt à fin d'établir la vitesse de croissance des couches de YSZ (8 % molaire de Y_2O_3).

Références

- [1] T. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films. U.S. Patent No. 4,058,430, 1977; Finnish pat. Appl., 1974
- [2] M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 5548
- [3] M. Ritala and M. Leskelä, in *Handbook of Thin Film Materials*, ed. Nalwa, H.S., Academic Press, New York, 1 (2002) 103
- [4] R. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 121301
- [5] M. Leskelä, M. Ritala, *Nanotechnology*, 10 (1999) 19
- [6] M. Putkonen, thèse Helsinki University of Technology, Finlande, (2002)
- [7] M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 5548
- [8] M. Ritala, M. Leskelä, Atomic layer deposition. *Handbook of thin film materials*, Vol 1, Academic Press, San Diego, 2001, 103-108
- [9] T. Suntola, "Handbook of Thin Films Process Technology, ed. D.A Glocker, and S. I. Shah, Institute of Physics, Bristol 1995, po. B1.5 1-17
- [10] T. Suntola : « surface chemistry of materials deposition at atomic layer level », *Appl. Surf. Sc.*, 112 (1997) 223
- [11] M. Leskelä, M. Ritala, *Thin Solid Films*, 409 (2002) 138
- [12] A. Salzer, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 1557
- [13] R. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 121301
- [14] H. Seim, H. Mölsä, M. Nieminen, H. Fjellvåg, L. Niinistö, *J. Mater.Chem.*, 7 (1997) 449
- [15] M. Nieminen, S. Lehto, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 3148
- [16] O. Nilsen, M. Peussa, H. Fjellvåg, L. Niinistö, A. Kjekshus, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1781
- [17] O. Nilsen, Growth of Thin Films of Functional Oxides with the ALCVD Method, Ph.D. Thesis, University of Oslo, Oslo, (2003)
- [18] C. Bernay, A. Ringuedé, P. Colomban, D. Lincot, M. Cassir, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) 1761
- [19] E. Gourba, thèse ENSCP, Paris VI, (2004)
- [20] M. Putkonen, T. Sajavaara, J. Niinistö, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 442
- [21] M. Cassir, F. Goubin, C. Bernay, P. Vernoux, D. Lincot, *Appl. Surf. Sci.*, 193 (2002)

- [22] M. Ritala, M. Leskelä, *Applied Surface Science*, 75 (1994) 333
- [23] K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Vap. Deposition*, 6 (2000) 297
- [24] K. Kukli, K. Forsgren, J. Aarik, T. Uustare, A. Aidla, A. Niskanen, M. Ritala, M. Leskelä, A. Hårsta, *J. Cryst. Growth*, 231 (2001) 262
- [25] M. Putkonen, J. Niinistö, K. Kukli, T. Sajavaara, M. Karppinen, H. Yamauchi, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition*, 9 (2003) 207
- [26] H. Mölsä, L. Niinistö, M. Utriainen, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 4 (1994) 389
- [27] M. Putkonen, T. Sajavaara, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition*, 7 (2001) 44
- [28] J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2953
- [29] J. Päiväsaari, Thèse, Helsinki University of Technology, Finlande, (2006)

Résumé

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont des systèmes électrochimiques qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique. Ce sont des systèmes dits à énergie propre. Elles mettent en jeu l'oxygène et l'hydrogène comme comburant et combustible respectivement. Leur température de fonctionnement est très élevée, elle est de l'ordre de 800 à 1000 °C, ce qui entraîne une fragilisation des composants de la cellule avec le temps. Néanmoins, l'abaissement de la température peut résoudre ce problème. Cependant, sa diminution provoque une chute de tension au niveau de l'électrolyte et augmentation des surtensions au niveau des électrodes. Dans cette optique, notre travail est focalisé sur la préparation de nouveaux matériaux cathode et de nouvelle architecture pour les SOFCs. Ainsi, des matériaux conducteurs mixtes à base de nickelates non dopés, dopés avec de faibles teneurs de cuivre, et déficitaires ont été élaborés. Ensuite, des couches minces d'YSZ ont été déposées sur ces conducteurs mixtes par la technique ALD en constituant des demi-cellules. Une deuxième famille de LAMOX préparée par la méthode Sol-Gel a été étudiée en tant que matériau électrolyte pour SOFC, et comparée à l'YSZ et la CGO. Les matériaux de nickelates et les demi cellules ainsi que les LAMOX ont été caractérisés par différentes techniques (microscope électronique à balayage, DRX...) et leurs propriétés électriques ont été étudiées par spectroscopie d'impédance. Des résultats très intéressants ont été obtenus avec les différents matériaux suscités et sont discutés au sein de ce rapport.

Mots clés : Nickélates, SOFC, Sol-gel, spectroscopie d'impédance, ALD

Abstract

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are electrochemical systems that convert chemical energy into electrical energy. These are so-called clean energy systems. They involve the oxygen and hydrogen as fuel and oxidizer respectively. Their operating temperature is very high; it is around 800 to 1000 °C, which causes a weakening of the cell components with time. But lowering the temperature can solve this problem. However, its decrease causes a voltage drop at the electrolyte and increasing voltage surges at the electrodes. In this context, our work is focused on the preparation of new materials and new architecture cathode for SOFCs. Hence, mixed conducting materials based on undoped nickelates, doped nickelates with low levels of copper, and nickelates with nickel deficiency have been developed. Then, thin films of YSZ were deposited on these mixed conductors by the ALD technique forming a half-cells. A second family of LAMOX prepared by the sol-gel method were studied as electrolyte material for SOFCs, and compared to the YSZ and CGO. Materials and semi nickelates cells and the LAMOX were characterized by different techniques (SEM, XRD ...) and their electric properties were studied by impedance spectroscopy. Very good results were obtained with different materials are raised and discussed within this report.

Keywords: Nickélates, SOFC, Sol-gel, Impedance spectroscopy, ALD

ملخص

الخلايا الكهروكيميائية ذات الأكسيد الصلب العاملة بالوقود هي أنظمة كهر وكيميائية تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية و تدعى الأنظمة ذات الطاقة النظيفة, حيث يتم فيها احتراق الهيدروجين بالأكسجين. تعمل هذه الخلايا في درجات حرارة عالية جدا تصل إلى ما بين 800 و 1000 درجة مئوية, الشيء الذي يسبب هشاشة في أجزاء الخلية المختلفة بمرور الوقت, بيد أن تخفيض درجة حرارة عملها يمكن أن يحل هذه المشكلة. لكن خفض درجة الحرارة يسبب انخفاضا في التوتر على مستوى الإلكترونيات و ارتفاعه على مستوى المساري (الكتروود). بناء على هذا عملنا البحثي يتركز على تحضير مواد مبتكرة للمهبط (كاتود) و هندسة جديدة للخلايا الكهروكيميائية ذات الأكسيد الصلب العاملة بالوقود. و عليه طورنا مواد ذات ناقلية مختلطة أساسها النيكلات غير الملقم, النيكلات الملقم بنسب ضئيلة من النحاس و النيكلات المنقوص اللانثان. بعد ذلك قمنا بوضع طبقات رقيقة من الزيركونيا الملقمة باللايتريوم على المواد المذكورة أعلاه باستعمال تقنية التوضيع الرقائقي الذري مشكلين أنصاف خلايا. من جهة أخرى قمنا بتحضير عائلة أخرى من مواد اللاموكس بطريقة الصول جل ودرسناها بصفقتها الكتروليت للخلايا الكهروكيميائية ذات الأكسيد الصلب العاملة بالوقود و قارناها بالزيركونيا الملقمة باللايتريوم و السيرين الملقمة بالجادولينيوم. درسنا بنى المواد المذكورة أعلاه بتقنيات التحليل الكمي و الكيفي المعروفة (المجهر الإلكتروني الماسح, انكسار الأشعة السينية الخ...) و خصائصها الكهربائية باستعمال مطيافية الممانعة. سمحت لنا دراسة المواد المذكورة أعلاه بالحصول على نتائج مثيرة جدا للاهتمام سوف نناقشها في هذا التقرير.

كلمات البحث: النيكيالات, الخلايا الكهروكيميائية ذات الأكسيد الصلب, الصول-جال, مطيافية الممانعة, تقنية التوضيع الرقائقي