



HAL
open science

Fabrication et étude du comportement électrochimique en atmosphère réductrice de couches minces à base de cérine en vue de leur interaction dans des dispositifs électrochimiques à oxyde solide

Bianca Medina-Lott

► **To cite this version:**

Bianca Medina-Lott. Fabrication et étude du comportement électrochimique en atmosphère réductrice de couches minces à base de cérine en vue de leur interaction dans des dispositifs électrochimiques à oxyde solide. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . pastel-00824202

HAL Id: pastel-00824202

<https://pastel.hal.science/pastel-00824202>

Submitted on 21 May 2013

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

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

**THÈSE de DOCTORAT
de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)**

École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Présentée par
Bianca MEDINA LOTT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Préparée à
l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Chimie ParisTech

Fabrication et étude du comportement électrochimique en atmosphère réductrice de couches minces à base de cérine en vue de leur interaction dans des dispositifs électrochimiques à oxyde solide

Soutenue le 27 septembre 2012, devant le jury composé de :

Mr Michel CASSIR	Directeur de thèse
M ^{me} Armelle RINGUEDÉ	Co-Directeur de thèse
M ^{me} Rose-Noëlle VANNIER	Rapporteur
Mr Laurent DESSEMOND	Rapporteur
M ^{me} Christel LABERTY	Examineur
Mr Moisés HINOJOSA	Examineur

À ma famille, Wilfried et mon bébé Hugo

À mes parents

Agradecimientos

Agradezco sinceramente a toda la gente que me brindó su apoyo y consejos para realizar mi tesis doctoral aquí en Francia, ya que ha sido una de mis vivencias más enriquecedoras que he tenido en mi vida tanto en el ámbito profesional como en el personal.

Agradezco principalmente a mis directores de tesis que me estuvieron apoyando en el transcurso de mi doctorado y quienes me tuvieron la paciencia y la dedicación para sacar adelante hasta el final mi tesis. A mi director de tesis Prof. Michel Cassir, le agradezco enormemente el haberme brindado la oportunidad de trabajar en su equipo de Piles à combustible, siendo que mi formación de base no era química sino más bien electrónica; muchas gracias por su tiempo, sus consejos y las discusiones científicas que tuvimos. Agradezco de todo corazón a mi co-directora de tesis Armelle Ringuedé, quien me estuvo apoyando con toda la paciencia del mundo con la comprensión de la espectroscopia de impedancia, gracias por compartir sus conocimientos conmigo, sus enseñanzas, sus consejos y por los buenos momentos que pasamos en el seno del laboratorio, así como en los congresos.

Un agradecimiento muy especial a todos los miembros de mi jurado de tesis quienes dedicaron su tiempo en la lectura del manuscrito, a las correcciones y sobre todo agradezco su presencia en uno de los días más importantes de mi vida, Prof. Rose-Noële Vannier, Prof. Laurent Dessemond, Prof. Christel Laberty.

Un profundo agradecimiento a la Universidad Autónoma de Nuevo León y a PROMEP, que me brindaron los recursos necesarios para realizar y terminar con éxito el estudio doctoral. Un agradecimiento muy especial al Dr. Moisés Hinojosa, subdirector de posgrado de la Facultad Ingeniería Mecánica y Eléctrica, quien me ha impulsado, aconsejado y apoyado en todo momento. Gracias al Ing. Esteban Báez, director de esta misma facultad, por el apoyo incondicional que tuve por parte de mi casa de estudios.

Quiero agradecer igualmente al Profesor Niinistö y a todos los miembros del equipo del Laboratorio de Química Inorgánica y Analítica de la Universidad Tecnológica de Helsinki, por calurosa hospitalidad y apoyo durante mi toda mi estancia en Finlandia, especialmente a Jari y Kristina, con quienes trabaje mis depósitos de ALD.

Un agradecimiento a las personas que me ayudaron con la caracterización de mis resultados: a Stéphane Borensztajn por las imágenes y las observaciones del MEB, así como a Rose-Noëlle Vannier por los análisis termodiferenciales elaborados en la UCCS de Lille.

Quiero agradecer también a Marine Tasse con quien compartí grandes momentos y quien me estuvo ayudando enormemente con mis experimentos y análisis de CBD, DRX, etc.

Un gran agradecimiento a toda la gente que forma parte o formo parte del laboratorio de LECIME, con quienes compartí excelentes momentos de convivencia y amistad durante estos años del doctorado, Valerie, Virginie, Elisabeth, Agnès, Elise, Aziz, Thomas, Cyrine, Marie, Hanna, Quentin, Guillaume, Noa, Swann, Driss, Daoud, Aurore, Samer, Ljiljana, Mosbah, Iris, Leonardo, Noé, Omar, Harry.

Un gran agradecimiento a todos mis grandes amigos con quienes compartí todos los buenos momentos de mi vida durante el transcurso de mi tesis en París, ya que no es fácil estar en un país extranjero fuera de casa realizando estudios, el apoyo emocional es igual de importante para salir adelante. Gracias a quienes estuvieron presente también en los tiempos difíciles y estresantes, y que me dieron su apoyo moral durante el transcurso de la tesis, José Cazares, Diana Cholico, Vianey Hernandez, Fabian Santiago, Judith Romero, Dalia Castillo, Paolo, Anne Marie, Jacqueline, Anna, Faustine, Sylvain, Meral, Sandra, François, Verónica, Christophe, Slavica y Viviana. Mil gracias también a mi mejor amiga Ana Lilia, quien durante todo este tiempo siempre estuvo presente, apoyándome, animándome, escuchándome y aconsejándome.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi familia. Sin su apoyo, colaboración e inspiración habría sido imposible concluir mi formación doctoral. A Wilfried, que con todo su amor, me estuvo alentando, escuchando, apoyando y motivando en el transcurso del doctorado. A mi bebe Hugo, quien fue mi inspiración para concluir felizmente mis estudios. A mis suegros que me estuvieron apoyaron en todo. A mis padres, quienes siempre han creído en mí y han sido un gran ejemplo en mi vida. A mis hermanos por su gran apoyo y cariño.

Remerciements

Je tiens à remercier M. Michel Cassir, directeur du Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie (LECIME - UMR 7575 du CNRS) de l'Ecole Nationale de Chimie de Paris – Chimie ParisTech, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour avoir supervisé cette thèse et pour ses encouragements pendant la durée de la thèse.

Je voudrais exprimer ma plus vive reconnaissance à Madame Armelle Ringuedé, chargée de Recherche à l'école de Chimie ParisTech pour avoir co-dirigé ce travail durant ces années de thèse. J'ai pu apprécier ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame Christel Laberty, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Madame Rose-Noëlle Vannier, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et Monsieur Laurent Dessemond, professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je prie Professeur Moisés Hinojosa, Directeur de l'École Doctorale de la Faculté de Génie Électrique et Mécanique à l'Université Autonome de Nuevo León, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de juger ce travail ainsi que pour son soutien et son encouragement durant cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous les membres du Laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Technologie d'Helsinki. Toute ma gratitude va au Professeur Lauri Niinistö pour m'avoir accueilli et avoir guidé mon travail pendant mon séjour en Finlande. Je le remercie tout particulièrement pour la grande gentillesse qu'il m'a témoignée. Je tiens aussi à remercier Kristina et Jari avec qui j'ai travaillé, durant mon séjour, sur les dépôts à base de cérine par ALD.

Je tiens à remercier 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.

Une pensée particulière pour Marine Tassé, technicienne du LECIME à l'école de Chimie Paris avec qui j'ai eu le plaisir de travailler sur la technique de la CBD, les caractérisations de DRX

et de MEB durant ces années de thèse. Je la remercie pour son aide et je lui prie d'accepter l'expression de ma profonde gratitude.

Je voudrais aussi remercier tous les membres du laboratoire pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur, en particulier, Valerie, Virginie, Elisabeth, Agnès, Elise, Aziz, Thomas, Cyrine, Marie, Hanna, Quentin, Guillaume, Noa, Swann, Driss, Daoud, Aurore, Samer, Ljiljana, Mosbah, Iris, Leonardo, Noé, Omar, Harry et tant d'autres.

J'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à ma famille. À Wilfried pour son amour, ses encouragements et sa patience au cours de ma thèse. À mon bébé Hugo, qui a été mon inspiration pour conclure mes études. À ma belle famille pour son soutien durant ces années.

Enfin, je remercie mes parents, mon frère et mes sœurs pour m'avoir toujours soutenu dans tout ce que j'ai entrepris.

Sommaire

Préambule.....	3
Chapitre I : Enjeux des matériaux anodiques et leurs interactions dans les piles à combustible à oxyde solide.....	9
I.1. Introduction	9
I.2. Principe de fonctionnement de la pile à combustible à oxyde solide à haute température	11
I.3. Eléments constitutifs.....	14
I.3.1. La cathode (électrode à comburant)	14
I.3.2. L'électrolyte.....	15
I.3.3. L'anode	16
I.4. Les couches minces aux interfaces électrolytes/électrodes	19
I.5. Orientations de la thèse	23
Références	25
Chapitre II : Comportement de couches minces à base de CeO₂ sous atmosphère réductrice	31
II.1. Introduction.....	31
II. 2. Techniques de dépôts en couches minces.....	32
II.3. Caractérisations cristallographiques et microstructurales des films minces.....	33
II.3.1. Caractérisation de films par diffraction des rayons X.....	33
II.3.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie en énergie dispersive (EDS)	34
II.4. Fabrication de couches minces à base de cériine par CBD (ou <i>electroless deposition</i>)	35
II.4.1. Principe.....	35
II.4.2. Synthèse d'oxydes par CBD/ED	36
II.4.3. Montage expérimental utilisé	37

II.4.4. Synthèse du dépôt d'oxyde de cérium.....	38
II.4.5. Dépôt d'oxyde de gadolinium	42
II.4.6. Dépôt de cériine dopée au gadolinium, GDC.....	44
II.4.7. Dépôt de cériine dopée à l'yttrium, YDC.....	45
II.5. Fabrication de couches minces à base de cériine par ALD	47
II.5.1. Principe de fonctionnement	47
II.5.2. Synthèse d'oxydes par ALD.....	51
II.5.3. Synthèse de dépôt de la cériine pure et substituée à l'yttrium.....	52
II.5.4. Caractérisations physicochimiques des films	59
II.6. Caractérisations électriques de couches minces sous atmosphère réductrice.....	63
II.7. Conclusion	68
Références	70
Chapitre III : De nouveaux électrolytes : les composites carbonates/oxyde.....	77
III.1. Introduction	77
III.1.1. Intérêt des électrolytes à base de composites oxyde/sels fondus	77
III.1.2. Historique et État de l'art des composites	78
III.1.3. Travaux antérieurs dans le laboratoire d'accueil	80
III.2. Choix du mélange de carbonates fondus	82
III.3. Objectifs de l'étude	84
III.4.- Synthèse et caractérisation physico-chimique.....	85
III.4.1. Procédure de synthèse du composite GDC-carbonates	85
III.4.2. Élaboration des pastilles	86
III.4.3. Caractérisation microstructurale du composite GDC-carbonate (Li/K) par Microscopie Electronique de Balayage (MEB)	87
III.5. Caractérisations électriques sous atmosphères réductrices	89
III.5.1. Conditions expérimentales.....	89
III.5.2. Rôle de la température	92

III.5.3. Rôle de la teneur en H ₂	93
III.5.4. Influence des cycles thermiques.....	99
III.6. Composite LiK-A sous air.....	102
III.6.1. Procédures expérimentales.....	103
III.6.2. Résultats.....	107
III.7. Conclusion.....	111
Références.....	112
Chapitre IV : Apport de couches minces à base de cérine associées aux électrolytes composites oxyde/carbonates.....	117
IV.1. Introduction.....	117
IV.2. Contribution des couches interfaciales aux composites.....	117
IV.3. Élaboration des échantillons.....	118
IV.3.1. Synthèse du composite GDC-carbonates.....	118
IV.3.2. Élaboration de couches minces sur le composite GDC-(Li/K) carbonates par ALD.....	118
IV.4. Caractérisations structurales et microstructurales.....	119
IV.5. Caractérisations électrochimiques sous atmosphère anodique par spectroscopie d'impédance.....	121
IV.6. Conclusion.....	130
Références.....	132
Conclusion générale et perspectives.....	135
Annexes.....	139
Annexe I : La spectroscopie d'impédance.....	141
Annexe II : Diagrammes de phase.....	147

Préambule

Préambule

Aujourd'hui, l'énergie primaire mondiale repose sur l'utilisation massive de combustibles fossiles issus de pétrole, gaz et charbon ; ils représentent 80 % de la consommation énergétique du monde actuel. Or, les réserves s'amenuisent d'année en année, et sont de plus en plus restreintes surtout avec un rythme de consommation grandissant étant donné l'explosion démographique et l'importance de pays émergents tels que la Chine, l'Inde, le Brésil, etc. De plus, l'utilisation de combustibles fossiles entraîne une production continue de gaz carbonique, ce qui contribue aux problèmes majeurs de l'émission de gaz à effet de serre et au réchauffement climatique notable de notre planète. Il est donc primordial d'apporter de nouvelles solutions pour contrer les conséquences de ces différentes contraintes.

Il faut donc réagir progressivement en exploitant de nouvelles technologies énergétiques peu ou non émettrices de gaz à effet de serre comme cela peut être le cas dans certaines voies d'utilisation de l'électricité (nucléaire, batteries...), mais aussi autour de l'exploitation du vecteur énergétique hydrogène. Ce vecteur devrait jouer un grand rôle dans le futur et d'ores et déjà dans la décennie à venir. L'utilisation propre de l'hydrogène (et sa production) est la préoccupation de nombreux chercheurs et développeurs, comme dans le cas des piles à combustible. Ces générateurs produisent de l'énergie électrique *via* un processus électrochimique dans lequel l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau, dans un domaine très large de température (60-1000°C).

Parmi les différents types de piles à combustible considérés, la pile à combustible à oxyde solide (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell), est un dispositif très prometteur. Son fonctionnement à très haute température permet la cogénération (production simultanée d'électricité et de

chaleur utilisable) avec un rendement global pouvant aller jusqu'à 80 % à 1000°C. Ces dispositifs sont fortement intéressants pour la production stationnaire d'énergie, et pour des puissances élevées. Le développement industriel des SOFC est limité par leurs hautes températures de fonctionnement (800-1000 °C), responsables du vieillissement prématuré des matériaux céramiques utilisés et du coût élevé des matériaux d'interconnexion tels que les chromites de lanthane dans cette gamme de fonctionnement. Les recherches se sont donc orientées depuis quelques années vers la réduction de la température de fonctionnement de ces dispositifs autour de 700°C afin, d'une part, de diminuer le coût de fabrication de la pile en rendant possible l'utilisation d'aciers inoxydables comme matériaux d'interconnexion et, d'autre part, de ralentir la dégradation des matériaux céramiques. Néanmoins, l'abaissement de la température de fonctionnement affecte les performances électriques de la pile en entraînant une chute de la conductivité ionique au sein de l'électrolyte et en augmentant les surtensions aux électrodes.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à deux axes de recherche qui sont actuellement explorés à l'échelle internationale : la recherche de nouveaux matériaux, meilleurs conducteurs ioniques que l'oxyde de zirconium stabilisé à 8 mol% d'oxyde d'yttrium (YSZ) à 600-800°C, électrolyte classiquement utilisé dans les SOFC opérant à haute température. Le deuxième axe de recherche est la faisabilité de la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ($\leq 5 \mu\text{m}$), ou de l'amélioration des interfaces électrolyte/électrode, en utilisant des techniques de dépôt de couches minces. Le but principal de cette étude est donc d'explorer le rôle des couches minces et de nouveaux électrolytes prometteurs, essentiellement dans les conditions anodiques des SOFC.

Le premier chapitre est consacré aux caractéristiques requises pour les matériaux de piles SOFC et les composés céramiques employés ainsi qu'à l'étude bibliographique sur les enjeux des matériaux anodiques et leurs interactions dans les piles à combustible à oxyde solide. Dans le deuxième chapitre, nous avons poursuivi l'élaboration de couches minces de cériine seule et de cériine dopée à l'yttrium, par deux techniques : le dépôt par couches atomiques (ALD, *Atomic Layer Deposition*) et une technique de bas coût, appelée dépôt par bain chimique (CBD, *Chemical Bath Deposition*). Ces matériaux sont testés surtout pour leurs propriétés interfaciales du côté anodique et ont donc été étudiés sous atmosphère réductrice. Dans le chapitre trois nous traiterons d'un nouveau système d'électrolyte composite qui combine deux systèmes de piles à

combustible: des SOFC (une phase oxyde, cérine dopée au gadolinium, GDC) et la conductivité des sels fondus, notamment les eutectiques de carbonates alcalins fondus des MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cells*). Leurs propriétés électrochimiques seront étudiées par spectroscopie d'impédance sous atmosphère hydrogène/azote, jusqu'à 650°C. Le dernier chapitre est une adjonction des deux études précédentes, couches minces de cérine et cérine yttrée fabriquées par ALD (chapitre II) et le composite électrolyte à base de carbonates/oxyde (GDC) traité dans le chapitre 3. Il s'agit d'une étude des propriétés électrochimiques par spectroscopie d'impédance sous hydrogène en relation avec des analyses microstructurales de couches interfaciales à très faibles épaisseurs pour des applications pour la pile SOFC. Une conclusion et des perspectives mettront en évidence les principaux résultats et la voie à poursuivre pour une exploitation des matériaux étudiés.

Chapitre I :
Enjeux des matériaux anodiques et leurs
interactions dans les piles à combustible
à oxyde solide

Chapitre I : Enjeux des matériaux anodiques et leurs interactions dans les piles à combustible à oxyde solide

I.1. Introduction

De nos jours, plusieurs systèmes mettent en jeu des énergies alternatives dont la finalité est de libérer peu à peu de la dépendance vis-à-vis de combustibles fossiles qui s'épuisent et vont devenir de plus en plus chers. Parmi ces systèmes, les piles à combustible sont les plus intéressantes de par leurs rendements énergétiques élevés et leur capacité à utiliser des énergies dites « propres ».

Après la pile de Volta en 1800, où la production d'électricité s'appuie sur des réactions chimiques irréversibles qui consomment des réactifs présents, et la découverte de l'électrolyse de l'eau par William Nicholson et Anthony Carlisle la même année, la première pile à combustible qui génère de l'électricité à partir de gaz, a été conçue en 1839 par Sir William Robert Grove¹. Il faut néanmoins attendre la deuxième moitié du XX^e siècle pour voir apparaître les premières utilisations de ces systèmes. En effet, lors de la préparation des premières missions spatiales habitées américaines, la recherche d'un approvisionnement électrique fiable et d'un rapport « masse / énergie » plus favorable a conduit Grubb et Niedrach à développer une pile d'une puissance de 1 kW à partir d'hydrogène et d'oxygène.

La pile à combustible est composée d'un électrolyte conducteur ionique dense et de deux électrodes poreuses, l'anode et la cathode, qui permettent le passage des deux gaz, l'hydrogène et l'oxygène. Elle transforme l'énergie chimique en énergie électrique et thermique dont la réaction chimique globale est :



Éq. I.1

Comme montré dans le tableau I.1., il existe plusieurs types de piles à combustible classés suivant le type d'électrolyte et les températures de fonctionnement requises. Parmi les piles à basse température se trouvent les piles alcalines (AFC, *Alkaline Fuel Cell*), les piles à membrane polymère (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) et les piles à méthanol direct ou éthanol direct, parfois considérée comme une variante de la pile PEMFC (DMFC ou DEFC, *Direct Methanol/Ethanol Fuel Cell*) et les piles à acide phosphorique (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*). Les piles à haute température sont les piles à carbonates fondus (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*) et les piles à oxyde solide (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*).

Tableau I.1. Caractéristiques principales des piles à combustible^{2,3}.

Type de pile	Température de travail (°C)	Combustible	Électrolyte	Ion de transfert	Rendement Gamme de puissance	Applications
AFC	60 – 90	H ₂	Potasse (liquide)	OH ⁻	40 % 1 à 100 kW	Spatial Transport Portable
PEMFC	80-110	H ₂ réformé	Polymère (solide)	H ⁺	40 % 1 à 10 MW	Transport Stationnaire
DMFC	50-120	CH ₃ OH	Polymère	H ⁺	40 % 0,25 W.cm ⁻²	Portable
PAFC	160-200	H ₂ réformé	Acide phosphorique (liquide)	H ⁺	40 % 200 kW à 10 MW	Stationnaire
MCFC	600-800	H ₂ /CO réformé	Sels fondus (liquide)	CO ₃ ²⁻	> 50 % 500 kW à 10 MW	Stationnaire
SOFC	800-1000	H ₂ /CO/CH ₄ réformé	Ceramique (solide)	O ²⁻	> 50 % 100 kW à 10 MW	Stationnaire Transport

Ce travail est consacré à la pile à combustible à oxyde solide qui peut atteindre un rendement total de 85 % en cogénération d'énergie électrique et thermique⁴. Ces dispositifs électrochimiques se trouvent aujourd'hui parmi les plus aptes à répondre aux besoins dans les transports et/ou le stationnaire en terme de production d'électricité.

I.2. Principe de fonctionnement de la pile à combustible à oxyde solide à haute température

La pile à combustible à oxyde solide est un dispositif électrochimique fonctionnant à haute température ($T > 600^{\circ}\text{C}$) permettant de convertir de façon directe et continue de l'énergie chimique en énergie électrique à travers la réaction entre un combustible (H_2 , CO , CH_4) et un comburant (O_2 , air). Le principe de fonctionnement est représenté sur la figure I.1. À la cathode, l'oxygène est réduit en O^{2-} par les électrons qui proviennent du circuit extérieur. Les ions oxyde formés migrent à travers l'électrolyte solide et se combinent à l'anode, où le combustible est oxydé pour former de la vapeur d'eau. Des électrons sont alors libérés vers le circuit électrique extérieur. Les SOFC ont la particularité d'avoir comme électrolyte des matériaux céramiques denses, d'où leur appellation de « piles tout solide ».

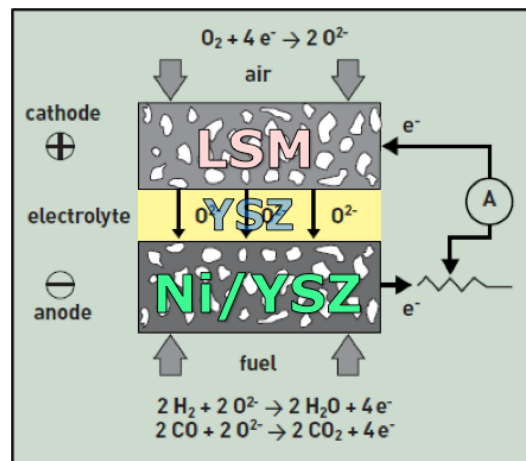


Figure I.1. Schéma d'une cellule élémentaire de SOFC et son principe de fonctionnement.

Les réactions électrochimiques de réduction et d'oxydation se produisent respectivement aux interfaces cathode/électrolyte et anode/électrolyte, essentiellement dans la couche dite « fonctionnelle » à une distance inférieure à 10-20 μm de la surface de l'électrolyte. Le reste de l'électrode sert essentiellement de structure collectrice de courant, suffisamment poreuse pour faciliter l'accès des gaz vers la couche fonctionnelle^{5, 6}.

À l'anode, la réaction d'oxydation du combustible (H_2 , CO ou CH_4) est la suivante :



ou



ou



À la cathode, la réduction de l'oxygène se produit selon la réaction :



Le bilan de cette réaction est donc :



Les piles à combustible à oxyde solide offrent de nombreux avantages. Il est par exemple possible d'utiliser une large variété de géométries et d'architectures⁷. Dans les configurations de cellules individuelles SOFC, la classification suivante est possible :

- les cellules autosupportées ;
- les cellules à support externe.

Dans le cas des cellules autosupportées, un composant particulier supporte la structure de la cellule : électrolyte support, ou anode support ou cathode support. Dans la deuxième catégorie, la cellule constituée d'une superposition de couches minces repose soit sur un substrat poreux soit sur des plaques d'interconnection⁸. La tension délivrée par une cellule SOFC en circuit ouvert est dépendante de la température de fonctionnement, de la pression et du rapport des pressions partielles d'oxygène aux électrodes. La tension théorique d'une cellule, sous hydrogène et oxygène purs, est de l'ordre de 0,95 V à 900 °C et délivre 1 W.cm⁻² de puissance.⁹ Pour ajuster la puissance délivrée requise, il est nécessaire de constituer un empilement de cellules élémentaires (anode/électrolyte/cathode) reliées par des interconnecteurs formant ainsi un « stack » ou module.

Pour la géométrie du stack de SOFC, quatre modèles ont été développés :

- tubulaires (développé par le groupe Siemens Westinghouse) ;
- monolithique (développé par le groupe américain Honeywell) ;
- planaire (utilisé par exemple par l'entreprise Sulzer Hexis) ;
- cellule segmentée en serie (deux catégories : « banded configuration » et « bell and spigot configuration »)¹⁰.

Malgré les avantages mentionnés, des inconvénients freinent l'introduction massive des piles SOFC sur le marché de l'énergie comme la durée de vie limitée des matériaux pour un fonctionnement à haute température, des procédés de fabrication onéreux et l'absence d'un équilibre « coûts-performances » acceptable.

Chaque élément d'une cellule SOFC doit remplir un certain nombre de critères. De manière commune, les coefficients de dilatation thermique doivent être proches pour obtenir

une bonne tenue mécanique des interfaces ainsi que pour éviter des fissures lors de cyclages thermiques. De même une bonne compatibilité chimique des matériaux à la température de fonctionnement est exigée afin qu'aucune réaction chimique ne se produise entre eux, évitant ainsi la formation de phases isolantes aux interfaces.

Les caractéristiques et les propriétés des différents composants de SOFC sont décrits dans les paragraphes suivants.

Les enjeux pour les SOFC :

Le développement industriel des SOFC est freiné notamment par leur température de fonctionnement élevée (800 à 1 000 °C), ce qui nécessite des matériaux coûteux tels que les chromites de lanthane pour les interconnecteurs, et dont la durée de vie est restreinte à cause de contraintes thermiques et des problèmes de réactivité chimique provoquant leur vieillissement prématuré.

Les enjeux actuels pour les SOFC consistent à en limiter leur coût et à en augmenter leur durée de vie. Ceci passe par une diminution des températures de fonctionnement entre 600 et 750 °C. En effet, une température de fonctionnement plus faible permettrait d'intégrer des interconnecteurs autres que des chromites de lanthane moins onéreux. Ceci limiterait également la réactivité chimique, ainsi que les contraintes thermiques. Ces gammes de températures intermédiaires doivent aussi favoriser la conception d'un reformage direct en l'absence de catalyseurs coûteux à base de métaux nobles.

Néanmoins, dans la configuration actuelle de ces générateurs, l'abaissement de la température de fonctionnement affecte les performances électriques de la pile donnant lieu à une augmentation de la résistance de l'électrolyte, des surtensions aux électrodes et de la chute ohmique, sachant que ces paramètres entrent dans l'expression de la tension en régime stationnaire d'une cellule-unité de la manière suivante :

$$U = E - R_{el} I - \eta_a - |\eta_c| \quad \text{Éq. 1.7}$$

où E est la force électromotrice de la pile (f.é.m), R_{el} la résistance de l'électrolyte et η_a et η_c les surtensions anodique et cathodique, respectivement. Ces surtensions sont en relation directe avec les cinétiques aux électrodes qui sont activées thermiquement. Avec une diminution de la température, la valeur de E va diminuer, de même que les performances de la pile.

En abaissant la température de 1000 à 750°C, la conductivité de YSZ passe de 0,1 S.cm⁻¹ à 0,02 S.cm⁻¹ ce qui est inférieur à la valeur requise. Ceci implique de travailler avec des épaisseurs d'électrolyte plus faibles¹¹.

Différents axes sont étudiés afin d'améliorer les performances de la pile à combustible à des températures intermédiaires :

- l'élaboration d'un nouvel électrolyte composite intermédiaire entre les MCFC et les SOFC, meilleur conducteur ionique que YSZ. Ce composite est à base de carbonates fondus (MCFC) et d'oxydes solides (SOFC) ;
- la fabrication de couches minces à base de cérium sur l'électrode anodique *via* deux techniques, soit par dépôt par couches atomiques (*Atomic Layer Deposition*, ALD) de très haute qualité, soit par dépôt par voie chimique en phase vapeur (*Chemical Bath Deposition*, CBD), une technique peu onéreuse ;
- la fabrication de couches minces à base de cérium seule ou substituée sur l'électrolyte composite.

I.3. Eléments constitutifs

I.3.1. La cathode (électrode à comburant)

À la cathode a lieu la réaction de réduction de l'oxygène, impliquant les molécules d'oxygène gazeux, les électrons et les ions oxyde. Cette électrode doit posséder une porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux vers les sites réactifs et doit être chimiquement compatible avec les autres composants de la pile. Il faut également que les interactions chimiques ou les inter-diffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents soient limitées afin de minimiser l'apparition de phases secondaires non conductrices, des changements de coefficient de dilatation et l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte. La cathode doit aussi avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle dans l'environnement oxydant. Elle doit donc posséder une activité électrocatalytique élevée pour réduire l'oxygène et une conductivité électrique élevée ($\sigma > 100 \text{ S.cm}^{-1}$).

Typiquement, la cathode est composée d'oxydes mixtes. Les oxydes de structure pérovskite à base de LaMO_3 (M = Co, Mn, Fe) présentent les meilleures caractéristiques. Mais afin d'améliorer leurs propriétés, un dopage est généralement effectué au strontium sur les sites du lanthane. Sa conductivité électronique est de l'ordre de 130 S.cm⁻¹ à 1 000 °C¹⁰. L'abaissement de la température de fonctionnement augmente non seulement la résistance de l'électrolyte,

mais aussi les surtensions aux électrodes, notamment au niveau de la cathode. L'utilisation d'un conducteur mixte ionique et électronique comme matériau cathodique réduit la surtension cathodique de réduction de l'oxygène¹².

Le matériau le plus utilisé et étudié dans la littérature est LSM (Lanthane-Strontium-Manganèse) que l'on trouve sous la forme $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, où x est généralement compris entre 0,2 et 0,4. Les performances de ces cathodes ont été augmentées grâce à l'amélioration de leur microstructure ainsi qu'en réalisant un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte avec le matériau de la cathode afin de multiplier les zones de contact triple¹³⁻¹⁴ qui sont le siège des réactions.

Des matériaux à conductivité mixte comme $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ou $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ont été développés pour des applications à plus basse température. Enfin, les nickelates de formule générale $\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$ présentent des performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène bien meilleures que celles des perovskites classiquement utilisées^{15, 16, 17}. Ces phases de type Ruddlesden-Popper cristallisent dans une structure plus complexe qui crée des canaux de conduction et une anisotropie élevée de la conductivité ionique.

1.3.2. L'électrolyte

L'électrolyte solide est un matériau céramique dense qui permet la diffusion des ions O^{2-} de la cathode vers l'anode et dont le but est de bloquer le passage des électrons afin d'éviter des courts-circuits. Il doit être imperméable aux gaz car son rôle est aussi de séparer les gaz des compartiments anodique et cathodique. La conductivité ionique doit être élevée ($\sigma > 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$). Sa stabilité est nécessaire dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-20} < p\text{O}_2 < 0,2 \text{ atm}$), et sa conductivité électronique devra être réduite au maximum. Il doit posséder une compatibilité chimique envers les autres composants de la cellule et une compatibilité thermo-mécanique afin de résister aux gradients thermiques, à la température de fonctionnement mais également aux températures atteintes durant la fabrication de la cellule.

Le matériau classique utilisé comme électrolyte dans la pile SOFC est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium notée YSZ (*yttria stabilized zirconia*) dans une gamme de température de fonctionnement de 800 à 1 000 °C. Ce mélange est composé d'oxyde de zirconium (ZrO_2) stabilisé par l'yttrium (Y_2O_3) entre 8 et 10 mol %. Dans un électrolyte solide, la conductivité ionique est due aux défauts dans la structure cristalline comme les lacunes d'oxygène, permettant une certaine mobilité des ions oxyde. Ainsi sa conductivité ionique atteint des valeurs d'environ $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$ à 1 000 °C, mais diminue fortement à des températures inférieures¹⁸, avec une énergie d'activation proche de 1 eV. Dans le cas où l'électrolyte sert de support, celui-ci a une épaisseur d'environ 100 à 200 μm et les électrodes sont déposées sur

chacune des faces avec une épaisseur de 30 à 80 μm . Si une électrode sert de support, l'électrolyte a une épaisseur de l'ordre de 5 à 30 μm .

Les recherches s'orientent vers la diminution de la température de fonctionnement de la pile aux températures intermédiaires dans la gamme de 600 à 800 $^{\circ}\text{C}$. YSZ présente alors une conductivité ionique insuffisante. Certains matériaux ont déjà été considérés, tels que les gallates de lanthane LaGaO_3 substitués au strontium et magnésium, et le zirconate de baryum BaZrO_3 . Leurs conductivités ioniques sont jugées satisfaisantes mais l'utilisation de ces nouveaux électrolytes est limitée à cause de leur instabilité thermique aux températures requises et de leurs coûts élevés.

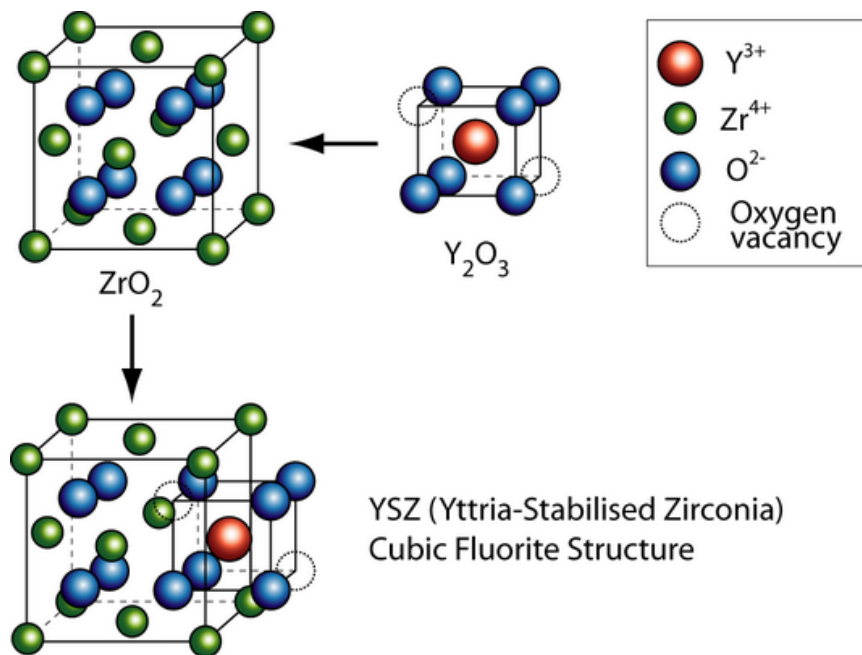


Figure I.2. Structure cristalline de l'électrolyte YSZ.

I.3.3. L'anode

Les matériaux d'électrodes doivent présenter une bonne conductivité électrique, avoir une stabilité chimique et thermique vis-à-vis de l'électrolyte et des gaz, ainsi qu'une grande inertie chimique par rapport aux autres composants afin d'éviter la formation de phases secondaires. Comme pour la cathode, les matériaux d'anode doivent avoir une conductivité mixte électronique et ionique de façon à étendre la zone de contact triple. L'électrode doit également présenter une microstructure suffisamment poreuse, de l'ordre de 20 à 40 %, pour éviter les surtensions de concentration sans pour autant perdre la percolation des sous-réseaux conducteurs électronique et ionique. Si le critère déterminant d'un matériau d'anode est de

devoir supporter de faibles pressions partielles en oxygène, bien d'autres caractéristiques physico-chimiques doivent être considérées. Par exemple l'anode doit combiner une bonne activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du combustible et une bonne conductivité électrique.

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du combustible par les ions O^{2-} , et doit répondre à certains critères :

- stabilité en milieu réducteur, sous des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-20} atm ;
- conductivité électronique élevée ($>100 \text{ S.cm}^{-1}$) ;
- stabilité mécanique avec un coefficient d'expansion thermique proche de celui des autres matériaux (électrolyte et interconnecteur) ;
- inertie chimique très supérieure à celle des autres composants de la pile ;
- activité catalytique vis-à-vis des combustibles (H_2 , CO, CH_4) ;
- porosité suffisante de la microstructure pour assurer à la fois la diffusion du combustible gazeux, son adsorption et son oxydation.

L'étude des propriétés catalytiques de certains métaux vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène a permis d'établir le classement suivant : $Ni > Fe > Co > Pt = Au > Mn$ ¹⁹. L'oxyde de nickel possède des propriétés catalytiques liées à l'existence de défauts dans son réseau. En effet, le nickel présente non seulement une grande activité électro-catalytique vis-à-vis de l'oxydation des combustibles, mais également une grande activité catalytique vis-à-vis de la déshydratation des hydrocarbures. Il est nécessaire, pour éviter ces dernières réactions, de saturer le gaz avec de la vapeur d'eau.

Même si le nickel présente la meilleure activité catalytique, il possède un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui de YSZ ce qui provoque le décollement des dépôts de nickel lors des cycles thermiques. L'utilisation du cermet Ni-YSZ permet de pallier cet inconvénient en ajustant les coefficients de dilatation thermique de l'anode et de l'électrolyte et en augmentant la surface de réaction, c'est-à-dire les points triples (points de contact entre l'électrolyte, l'électrocatalyseur et le gaz). En général, le cermet présente une proportion supérieure à 30 % volumique de nickel, proportion nécessaire à la percolation électrique des grains métalliques.

Néanmoins, au cours des cycles, le nickel est susceptible de s'oxyder en NiO provoquant une dilatation de la maille cristalline et l'apparition de fissures avec le temps. De plus, l'utilisation de combustibles autres que l'hydrogène donne lieu à l'empoisonnement par le soufre ou à la formation de carbone en l'absence d'une quantité suffisante d'eau et l'agglomération des particules de nickel. En effet, le nickel étant un catalyseur de la réaction de

craquage des hydrocarbures^{22,20}, le carbone résultant tend à se concentrer sous forme de fils séparant alors Ni de YSZ ce qui, à terme, empoisonne l'anode et la rend inutilisable. De plus, l'agglomération des grains de nickel, accélérée sous haute pression partielle d'eau, conduit à des problèmes de percolation et de diminution du nombre de points triples de contact, ainsi que d'obstruction des pores²¹.

Le remplacement dans le cermet du nickel par du cobalt, qui présente une meilleure tolérance aux sulfures semble être une voie intéressante^{22,23}. Par rapport au nickel, le cobalt résiste à l'atmosphère réductrice et reste non oxydé ; il présente une grande tolérance à des atmosphères chargées en sulfures, mais il est très peu utilisé en raison de son coût très élevé.

Le remplacement du nickel par le ruthénium garantit de bonnes propriétés catalytiques en fonctionnement sous méthane. Les cermets Ru-YSZ ont montré une très faible résistance interfaciale comparés aux métaux tels que le Pt, Pd ou Ni et une très grande activité catalytique pour le reformage interne avec un dépôt de carbone négligeable lors du reformage, mais leur coût très élevé est largement pénalisant comme dans le cas du cobalt^{24, 25}.

L'utilisation des cermets Cu-YSZ se limite à une gamme de températures plus faible afin d'éviter les problèmes de percolation mentionnés pour Ni-YSZ. Néanmoins, les mauvaises propriétés électrocatalytiques du cuivre vis-à-vis des liaisons C-H et C-C présentent l'avantage de moins favoriser le craquage du méthane²⁶. Le composé Cu-CeO₂-YSZ montre des performances raisonnables sous méthane, sans pollution par le carbone^{27, 28}. En effet, CeO₂ confère au cermet les propriétés catalytiques permettant le craquage sans pollution du méthane ainsi que d'autres hydrocarbures²⁹.

Le matériau mixte, composé par une couche poreuse de cérine yttrée (Y₂O₃)_{0,15}(CeO₂)_{0,85} intercalée entre YSZ et le cermet Ni-YSZ a été étudié en tant que matériau d'anode par Barnett et coll.³⁰. Les résultats obtenus révèlent un bon comportement par rapport au cermet Ni-YSZ seul, à 700 °C sous 97 % CH₄/3 % H₂O. Des résultats similaires ont été observés avec une phase de cérine gadolinée Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} sur le comportement vis-à-vis du méthane³¹.

Des cermets à base d'alliages métalliques ont aussi été étudiés dans le but d'améliorer l'activité catalytique en réponse au problème de dépôt de carbone sous méthane Cu/Ni³² et Fe/Co/Ni³³.

Les recherches sur les nouveaux matériaux d'anode sont orientées vers une nouvelle classe de cermets métal/oxyde à conduction mixte tel que Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/Ca-CeO₂, Ni/YDC et Ni/PrO_x. La réaction électrochimique, dans ce cas, n'est plus limitée aux zones de point triple, mais intervient sur toute la surface de l'électrode. Les pertes par polarisation avec ces électrodes doivent donc être fortement réduites par rapport à des électrodes purement conductrices

électroniques³⁴.

La voie des oxydes monophasés a été explorée. Les matériaux à structure pyrochlore de type $Gd_2Ti_2O_7$, présentent d'intéressantes propriétés de conduction grâce à la substitution de Ti par Mn ou Mo. Cependant, ils sont affectés par des problèmes de stabilité redox écartant toute perspective comme matériaux d'anode^{35,36,37,38}.

Les matériaux à structure de type perovskite (ABO_3) font généralement intervenir des alcalino-terreux et/ou des lanthanides en site A, et des métaux de transition en site B, pour les propriétés catalytiques et électrochimiques ainsi que la conductivité électronique de l'électrode. Les perovskites sont généralement stables et peuvent posséder une conductivité ionique partielle. Grâce à sa bonne stabilité à haute température sous atmosphère oxydante et réductrice, $La_xSr_{1-x}CrO_3$ est un candidat potentiel³⁹, ce qui est également le cas pour les perovskites à base de Ti en site B, $La_xSr_{1-x}TiO_3$ ⁴⁰. La substitution ultérieure de Cr ou Ti par V⁴¹ ou d'autres métaux de transition Mn, Fe, Co et Ni^{42,43,44,45} permet d'améliorer sensiblement l'activité électrochimique et électrocatalytique des composés initiaux, ce qui semble s'expliquer par l'aptitude de ces éléments à adopter des coordinences plus faibles que celles de l'octaèdre. De la même façon, l'utilisation de perovskites doubles, $A_2BB'O_{6\pm\delta}$, a permis d'obtenir une densité de puissance élevée. Mais une faible conductivité et des problèmes de stabilité à plus de 600 °C sous air ternissent les perspectives de ces matériaux^{46,47}.

Les solutions solides ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 ont également été largement étudiées et présentent les performances les plus prometteuses^{34,48}.

I.4. Les couches minces aux interfaces électrolytes/électrodes

Lors de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC, l'une des solutions pour minimiser la chute ohmique à travers l'électrolyte est de réduire l'épaisseur de l'électrolyte. Des études ont montré que des performances équivalentes à celles de monocellules fonctionnant à 1 000 °C peuvent être obtenues avec une épaisseur d'électrolyte de l'ordre de 10 μm à des températures de fonctionnement bien inférieures^{49,50}.

L'emploi d'un électrolyte de plus faible épaisseur sous forme de couche mince permettrait donc d'abaisser la température de fonctionnement. L'épaisseur doit être comprise entre 0,1 et 10 μm . Il est important de noter que si l'électrolyte ne peut plus servir de support mécanique, une des électrodes devra remplir cette fonction. Il est donc nécessaire d'optimiser les exigences contradictoires que sont la résistance mécanique et la perméabilité gazeuse. Ainsi, des cellules à géométrie d'anode support se sont développées ; on y dépose par différentes

techniques l'électrolyte sous forme de couche mince^{51,52,53}.

On peut constater la présence de plusieurs avantages liés aux couches minces :

- La réduction de l'épaisseur des couches d'électrolyte abaisse les pertes ohmiques ;
- Le frittage de matériaux déposés sous forme de couches minces s'effectue à des températures inférieures à 1 000°C et, dans certains cas, il n'est même plus nécessaire.
- La conductivité électrique peut être maîtrisée par le contrôle de la microstructure nanocristalline.
- Les couches minces nanocristallines présentent des propriétés physiques (optique, électrique, mécaniques) très différentes de celles observées pour les matériaux massifs microcristallins.
- La taille des grains constituant les couches minces est inférieure à 150 nm.
- La taille des grains constituant ces matériaux étant inférieure à 150 nm, ils se caractérisent par un très grand nombre de joints de grains (concentration de l'ordre de 10^{20} cm^{-3}), ce qui leur confère des propriétés électriques, des cinétiques de réaction plus rapides et des stabilités thermiques améliorées^{54,55}.

L'élaboration de couches minces dont l'épaisseur est inférieure à 10 μm par des techniques telles que les méthodes sol-gel, la pulvérisation cathodique ou encore l'ablation laser (*pulsed laser deposition*) permet d'obtenir des matériaux dont la taille des grains est de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, plusieurs travaux visant à évaluer l'impact d'une microstructure nanocristalline sur les propriétés électriques des matériaux d'électrolyte pour IT-SOFC ont vu le jour.

Couches minces de YSZ :

De Souza et coll.⁴⁹ ont été parmi les premiers à étudier les caractéristiques électriques d'une cellule SOFC, Ni-YSZ/YSZ/ $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, à support anodique dotée d'un électrolyte YSZ en couche mince. Ils ont pu montrer que malgré une diminution de la température de 1 000 à 800 °C, l'emploi d'un électrolyte de 10 μm d'épaisseur permet d'obtenir une densité de puissance élevée (2 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). En effet, une cellule unitaire dont l'épaisseur de YSZ est de l'ordre de 200 μm est sensée délivrer, pour une tension de sortie de 0,7 V, une densité de courant de 0,7 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, une densité de puissance de l'ordre de 0,5 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et un rendement combustible de 85 %.⁵⁶ L'écart entre le potentiel de la cellule (10 μm de YSZ) et le potentiel théorique est dû pour 40 % aux surtensions aux électrodes (principalement à la cathode) et seuls 18 % sont dus à

l'électrolyte. En dessous de 800 °C, ce sont les surtensions aux électrodes et non la chute ohmique dans l'électrolyte qui limitent la densité de puissance des IT-SOFC. L'utilisation de conducteurs mixtes comme matériaux d'électrode peut être une solution pour la réduction de ces surtensions⁵⁷.

Des couches minces de YSZ (8 mol% de Y_2O_3) d'épaisseur comprise entre 400 et 700 nm ont été préparées par sol-gel sur un substrat de Al_2O_3 par Kosacki et coll.⁵⁸ afin de comparer leur conductivité à celle du matériau massif. Lorsque la taille des grains de la zircone yttrée passe de 2 μm (YSZ massif) à 20 nm (couche mince), sa conductivité ionique est multipliée par 100. Ces auteurs expliquent cette augmentation de conductivité par l'abaissement de l'énergie d'activation qui passe de 1,23 eV pour l'échantillon microcristallin à 0,93 eV pour le nanomatériau.

Zhang et coll.⁵⁹ ont également reporté la conductivité d'un film de zircone stabilisée (8 mol% de Y_2O_3) élaboré par sol-gel sur un substrat de silicium. La taille des grains de la couche mince (580 nm d'épaisseur) obtenue est d'environ 55 nm et la conductivité est 10 fois supérieure à celle du matériau massif.

Des études réalisées sur des couches minces de $(ZrO_2)_{0,95}(Y_2O_3)_{0,05}$ déposées par CVD (même épaisseur et taille de grains) sur différents substrats^{60,61} ont montré l'influence du matériau de substrat sur les propriétés électriques. Les auteurs ont proposé que la différence des coefficients de dilatation thermique (TEC) entre le substrat et YSZ entraîne une différence dans la qualité des couches minces déposées, affectant ainsi la conductivité électrique. La plus faible énergie d'activation (0,9 eV) a été mesurée pour les couches minces les plus compactes, et la plus haute énergie d'activation (1,3 eV) a été mesurée pour les moins compactes. Brahim et coll.⁶² ont obtenu des énergies d'activation de l'ordre de 0,3-0,4 eV pour des films minces (300-1 000 nm) déposés par dépôt par couches atomiques (*Atomic Layer deposition*, ALD) sur un matériau de cathode (LSM). Ces couches ont été utilisées comme couches interfaciales dans un système GDC/LSM afin de jouer le rôle de bloqueur électronique⁶³. Eom et coll.⁶⁴ ont étudié l'effet d'une couche mince de YSZ sur la microstructure et les performances d'une SOFC à anode support. La rugosité de la surface de l'anode a été diminuée d'environ 40 % et l'électrolyte dense adhère mieux. Les performances électrochimiques ont été améliorées avec une densité de puissance maximale de 0,57 W/cm² à 800 °C et 0,44 W/cm² à 700 °C.

Les électrolytes à base d'oxyde de cérium sont très étudiés comme matériau d'électrolyte en raison de leur conductivité ionique élevée aux températures intermédiaires. Cependant, le problème majeur de ce type de composé réside dans leur tendance à se réduire en milieu réducteur, ce qui reste un frein à leur utilisation. Une solution pour éviter cette réduction

serait de les protéger en les recouvrant d'une couche de YSZ. Ainsi, l'élaboration de systèmes bicouches ou multicouches permettrait de combiner les avantages de chacun des matériaux. Inoue et coll.⁶⁵ ont montré que le fait de recouvrir un électrolyte de SDC (cérine dopée au samarium) par un film de YSZ permet d'éviter le processus de réduction.

Kim et coll.⁶⁶ ont observé que le fait de recouvrir d'une couche mince de YSZ (2 μm) un électrolyte de cérine dopée à l'yttrium (YDC-1,6 mm d'épaisseur) entraînait une amélioration significative du potentiel à circuit ouvert et de la densité de puissance de la cellule. Dans la gamme de température 700-1 050 °C, le potentiel à circuit ouvert (OCV) de la cellule composée de l'électrolyte YSZ-YDC est supérieur de 0,5 V à celui de la cellule avec YDC. Les mêmes résultats ont été reportés pour une cellule SOFC à anode support où un électrolyte de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (7 μm d'épaisseur) a été recouvert de 3 μm de YSZ⁶⁷.

D'après Marques et coll.⁶⁸, une couche mince de 1 μm d'épaisseur suffirait pour éviter la réduction du cérium et surmonter la chute d'OCV qu'elle provoque. Une étude théorique menée par Chan et coll.⁶⁹ a permis d'aboutir à la même conclusion. Néanmoins, la production de couches aussi minces à grande échelle, sans altérer les propriétés de densité et de résistance mécanique et sans provoquer des fissures, est techniquement difficile à réaliser et doit être solutionnée⁷⁰.

Couches minces à base de cérine

Pour la cérine CeO_2 pure, l'accroissement de la conductivité électronique quand la taille des grains passe en dessous de 100 nm est expliqué par la diminution de l'enthalpie de formation des lacunes d'oxygène⁷¹. Des couches minces de GDC d'épaisseur comprise entre 400 et 1 000 nm ont été fabriquées par ALD, pulvérisation cathodique, sol-gel, *Pulsed Laser Deposition* (PLD), *Pressurized Gas Spray Deposition* (PSD) sur différents substrats^{72,73,74,75,76}.

Pour un dopage de 20 mol% d'oxyde de gadolinium dans CeO_2 , la conductivité ionique des couches minces (100-600 nm) nanostructurées augmente et l'énergie d'activation diminue lorsque la taille des grains diminue. La taille des grains dépend fortement de la température et du temps de frittage ainsi que du taux de gadolinium dans le film. Ainsi, pour un frittage de 5 heures à 900 °C, la taille des grains de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ passe de 10 à 15 nm. Par ailleurs, un dopage plus conséquent permet de réduire la taille des grains⁷⁴. Une étude récente du comportement électrique des couches minces de GDC (20 % de gadolinium) établie par Rupp et Gauckler⁷⁶ a permis de confirmer que la réduction de la taille des grains (jusqu'à moins de 60 nm) entraîne une augmentation de la conductivité totale et un abaissement de l'énergie d'activation. Néanmoins, les auteurs précisent que des investigations plus poussées sont nécessaires afin de prouver la nature ionique de la conductivité mesurée.

L'utilisation de GDC comme couche mince intermédiaire a été envisagée pour les SOFC avec électrolyte épais afin d'éviter les réactions à haute température entre l'électrolyte et les matériaux d'électrode, telle que la formation d'une couche isolante de zirconate à l'interface LSM/YSZ. Le dépôt d'une couche mince de 200 nm de GDC à l'interface YSZ/LSM augmente de plus la densité de puissance de 20 %⁷⁷.

Horita et coll.⁷⁸ ont démontré que les oxydes de cérium dopés permettent d'activer les réactions électrochimiques, et donc, de diminuer les surtensions aux électrodes lors de la réduction de la température de fonctionnement. En effet, une couche mince de YDC (cérine dopée à l'yttrium) de 1 µm déposée par peinture sur un électrolyte YSZ permet de diminuer les surtensions. A l'anode, les cermets Ni-GDC présentent des performances plus élevées que les cermets Ni-YSZ⁷⁹.

D'autre part, l'élaboration de systèmes bicouches (voire multicouches) pose le problème de la compatibilité chimique et thermique entre les différents matériaux assemblés, compatibilité dont dépendra la qualité de l'interface. Il faut donc prendre en considération la possibilité de la diffusion d'éléments d'une couche à l'autre afin de prévenir la formation de phases secondaires pouvant entraver la conductivité ionique. Une possibilité pour déjouer ces problèmes consiste à introduire une couche interfaciale entre le film de YSZ et l'électrolyte à base de cérine dopée. A titre d'exemple, Tsoga et coll.⁸⁰ ont réussi à éliminer la réactivité chimique entre un électrolyte GDC et YSZ en insérant une couche de $Ce_{0,43}Zr_{0,43}Gd_{0,10}Y_{0,04}O_{1,93}$.

Cependant, l'élaboration et la caractérisation électrique de systèmes bicouches et multicouches ne sont pas aisées. En effet, en construisant ce type de systèmes, le nombre d'interfaces à prendre en considération, tant d'un point de vue chimique, thermique, qu'électrique, va être augmenté. Il s'agira de prêter attention non seulement aux interfaces électrode/électrolyte mais aussi électrolyte/électrolyte.

I.5. Orientations de la thèse

D'un point de vue global, ce sujet de thèse se situe dans la problématique de la diminution de la température des SOFC, tout en maintenant des performances élevées. Nous avons choisi de privilégier l'utilisation de couches minces pour réduire la résistance de l'électrolyte et surtout dans le but d'améliorer les réactions interfaciales incluant les propriétés catalytiques, notamment à l'anode. Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de couches minces à base de cérine (cérine pure et cérine dopée au gadolinium et, dans certains cas à l'yttrium) par deux techniques : l'ALD, technique relativement sophistiquée

permettant l'obtention de couches minces de grande qualité, et par CBD, technique bas-coût. Les caractéristiques électrochimiques de ces couches minces seront appréhendées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Par la suite, nous avons exploré de nouveaux électrolytes composites constitués de carbonates fondus et d'oxydes à base de cérine. Ces électrolytes à conductivité nettement améliorées par rapport à la cérine ou la cérine dopée seront synthétisés et caractérisés structuralement, morphologiquement et électrochimiquement, plus particulièrement dans les conditions anodiques des SOFC. Finalement, nous étudierons les propriétés électrochimiques en conditions anodiques de ces électrolytes composites combinées aux couches minces de cérine et de cérine dopée préparées par ALD. Le but global est d'explorer le rôle des couches minces et de nouveaux électrolytes prometteurs, essentiellement dans les conditions anodiques des SOFC.

Ce travail s'articulera en trois chapitres :

Chapitre II- Comportement de couches minces à base de CeO_2 sous atmosphère réductrice.

Chapitre III- De nouveaux électrolytes : les composites carbonates/oxyde.

Chapitre IV- Apport de couches minces à base de cérine associées aux électrolytes composites oxyde/carbonates.

Références

- ¹ W.R. Grove, *Phil. Mag.* 14 (1839) 127 ;15 (1839) 287.
- ² F. Alcaide, P.-L. Cabot, E. Brillas, *J. of Power Sources*, 153 (2006) 47
- ³ J. Larminie & A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2nd ed. Wiley, (2003)
- ⁴ M.C. Williams, J. P. Starkey, W.A. Surdoval, L.C. Wilson, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2039
- ⁵ M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon, M. Mogensen, *J. Power Sources*, 61 (1996) 173
- ⁶ M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 475
- ⁷ Nguyen Q. Minh, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 271
- ⁸ K. Kendall, N.Q. Minh, S.C. Singhal, in: S.C. Singhal, K. Kendall (Eds), *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier, Oxford, UK, (2003)
- ⁹ A. Lashtabeg, S.J. Skinner, *J. of Materials Chemistry*, 16 (2006) 3161
- ¹⁰ N. Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of ceramic fuel cells*. Elsevier (1995) 117 - 351
- ¹¹ H. Sasaki, H. Suzuki, S. Otoshi, A. Kajimu, M. Ippommatsu, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) L12
- ¹² A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 273
- ¹³ A. Barbucci, R. Bozzo, G. Cerisola, P. Costamagna, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2183
- ¹⁴ E. Perry Murray, S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 265
- ¹⁵ F. Mauvy, C. Lalanne, S. Fourcade, J.M. Bassat, J.C. Grenier, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 3731
- ¹⁶ C. Lalanne, F. Mauvy, E. Siebert, M.L. Fontaine, J.M. Bassat, F. Ansart, P. Stevens, J.C. Grenier, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 4195
- ¹⁷ M. Ferkhi, S. Kelili, L. Zerroual, A. Ringuedé, M. Cassir, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6341
- ¹⁸ V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135
- ¹⁹ P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Techniques de l'ingénieur, Traité de génie électrique*, (2000) 305
- ²⁰ T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, M. Aizawa, *Journal of Power Sources*, 112 (2002) 588
- ²¹ S.C. Singhal, K. Kendall, in *High Temperature Solide Oxyde Fuel Cells*, Elsevier Ltd. (2003) 149
- ²² M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, J.I. Pena, R.I. Merino, V.M. Orera, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1455
- ²³ A. Benyoucef, D. Klein, C. Coddet, B. Benyoucef, *Surface & Coating Technology*, 202 (2008) 2202

-
- ²⁴K. Sato, Y. Ohmine, K.Ogasa, S. Tsuji, Proc. SOFC-VIII, Electrochem. Soc. Pennington, NJ, 2003-07 (2003) 695
- ²⁵T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Murata, Catalysis Today, 84 (2003) 217
- ²⁶O. Costa-Nuñez, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Journal of Power Sources 141 (2005) 241
- ²⁷R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, Journal of Power Sources 106 (2002) 10
- ²⁸O. Costa-Nuñez, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Journal of Power Sources 141 (2005) 241
- ²⁹S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Appl. Catalysis A 200 (2000) 55
- ³⁰E. Perry Murray, T. Tsai, S.A. Barnett, Nature, 400 (1999) 649
- ³¹J. Liu, B.D. Madsen, Z. Ji, S.A. Barnett, Electrochem. Solid State Letters 5 (2002) A122
- ³²H. Kim, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs, R.J. Gorte, J. of the Electrochem. Soc., 149 (2002) A247
- ³³Z. Xie, W. Zhu, B. Zhu, C. Xia, Electrochemical Acta 51 (2006) 3052
- ³⁴S.P. Jiang, S. H. Chan, Journal of Material Science, 39 (2004) 4405
- ³⁵S. Krammer, M. Spears, H.L. Tuller, Solid State Ionics, 72 (1994) 59
- ³⁶O. Porat, C. Heremans, H.L. Tuller, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 2278
- ³⁷J. Sprague, H.L. Tuller, J. Eur. Ceram. Soc., 19 (1999) 803
- ³⁸H. Holtappels, F.W. Poulsen, M. Mogensen, Solid State Ionics, 135 (2000) 675
- ³⁹H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, Solid State Ionics, 52 (1992) 43
- ⁴⁰S. Hui, A. Petric, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) J1
- ⁴¹P. Vernoux, M. Guillodo, J. Fouletier, A. Hammou, Solid State Ionics, 135 (2000) 425
- ⁴²J.C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J.T.S. Irvine, Nature, 439 (2006) 568
- ⁴³ S. Tao, J.T.S. Irvine, Nature Materials, 2 (2003) 320
- ⁴⁴J. Sfeir, P.A. Buffat, P. Mockli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H.J. Mathieu, J. Van Herle, K. Ravindranathan Thampi, Journal of Catalysis, 202 (2001) 229
- ⁴⁵Q.X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) D74
- ⁴⁶D. Marrero Lopez, J. Peña Martinez, J.C, Ruiz Morales, M.C. Martin Sedeño, P. Nuñez, J. Solid State Chem., 182 (2009) 1027
- ⁴⁷Y. Matsuda, M. Karppinen, Y. Yamazaki, H. Yamauchi, J. Solid State Chem., 182 (2009) 1713
- ⁴⁸D.P. Fagg, J.R. Frade, M. Mogensen, J.T.S. Irvine, Journal of Solid State Chemistry, 180 (2007) 2371
- ⁴⁹S. de Souza, S.J. Visco, L.C. de Jonghe, Solid State Ionics, 98 (1997) 57
- ⁵⁰J. Schoonman, J.P. Dekker, J.W. Briers, N.J. Kiwiet. Solid State Ionics, 46 (1991) 299
- ⁵¹E. Jud, C.B. Huwiler, L.J. Gauckler, J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005) 3013
- ⁵²B.E. Buergler, M. Ochsner, S. Vuilemin, L.J. Gauckler, Journal of Power Sources, 171 (2007) 310
- ⁵³B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature, 414 (2001) 345

-
- ⁵⁴J. Maier, Z. Phys. Chem., 217 (2003) 415
- ⁵⁵D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.l.m. Rupp, L.J. Gauckler, Journal of Power Sources, 173 (2007) 325
- ⁵⁶B.C.H. Steeler, Solid State Ionics 86 (1996) 1223
- ⁵⁷I. Taniguchi, R.C. Landschoot, J. Schoonman, Solid State Ionics, 156 (2003) 1
- ⁵⁸I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrvsky, H.U. Anderson, Solid State Ionics, 136-137 (2000) 1225
- ⁵⁹Y.W. Zhang, S. Jin, Y. Yang, G.B. Li, S. J. Tian, J. T. Jia, C.S. Liao, C.H. Yan, Applied Physics Letters, 77 (2000) 3409
- ⁶⁰Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai, O. Yamamoto, Solid State Ionics, 72 (1994) 271
- ⁶¹S.Y. Chun, N. Mizutani. Appl. Surf. Sci., 171 (2001) 82
- ⁶²C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö. Applied Surface Science, 253 (2007) 3962
- ⁶³C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, Journal of Power Sources, 156, 1 (2006) 45
- ⁶⁴T.W. Eom, H.K. Yang, K. H. Kim, H. H. Yoon, J.S. Kim, S.J. Park, Ultramicroscopy 108 (2008) 1283
- ⁶⁵T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi, H. Arai, Solid State Ionics, 86 (1996) 91
- ⁶⁶S.G. Kim, S.P. Yoon, S.W. Nam, S. -H. Hyun, S. -A. Hong, Journal of Power Sources, 110 (2002) 222
- ⁶⁷Q. L. Liu, K.A. Khor, S.H. Chan, X.J. Chen, Journal of Power Sources, 162 (2006) 1036
- ⁶⁸F.M.B. Marques, L.M. Navarro, Solid State Ionics, 100 (1997) 29
- ⁶⁹S.H. Chan, X.J. Chen, K.A.Khor, Solid State Ionics, 158 (2003) 29
- ⁷⁰F.M.B. Marques, L.M. Navarro, Solid State Ionics, 100 (1996) 183
- ⁷¹T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, P. Colomban, J. Am. Ceram. Soc. 84, 9 (2001) 2007
- ⁷²D. Schneider, M. Godickemeier, L.J. Gauckler, J. Electrochem., 1 (1997) 165
- ⁷³G. Chiodelli, L. Malavasi, V. Massarotti, P. Mustarelli, E. Quartarone, Solid State Ionics, 176 (2005) 1505
- ⁷⁴T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, Solid State Ionics, 151 (2002) 111
- ⁷⁵L. Chen, C.L. Chen, D.X. Huang, Y. Lin, X. Chen, A.J. Jacobson, Solid State Ionics, 175 (2004) 103
- ⁷⁶J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, Solid state Ionics, 177 (2006) 2513
- ⁷⁷A.O. Stoermer, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, Solid State Ionics, 177 (2006) 2075
- ⁷⁸T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, T. Kato, H. Yokokawa. T. Kawada, Journal of Power Sources, 106 (2002) 224
- ⁷⁹T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishigushi, Y. Takita, Solid State Ionics, 132 (2000) 209
- ⁸⁰A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikopoulos, Acta Mater. 48 (2000) 4709

Chapitre II :
Comportement de couches minces à base
de CeO₂ sous atmosphère réductrice

Chapitre II : Comportement de couches minces à base de CeO₂ sous atmosphère réductrice

II.1. Introduction

L'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC est nécessaire à leur développement à grande échelle ; mais une utilisation à des températures intermédiaires, de 600 à 750°C, augmente la chute ohmique due au matériau d'électrolyte et les surtensions aux électrodes. Il faut donc diminuer la résistance de l'électrolyte conventionnel, soit en diminuant son épaisseur par l'utilisation de couches minces, soit en le remplaçant par un matériau plus conducteur. Les couches minces peuvent avoir des utilisations variées, de l'électrolyte en tant que tel (de 5 à 10 µm) à des couches interfaciales à la cathode ou à l'anode (<1 µm) permettant de faciliter le transfert de charge électrode/électrolyte et diminuer les surtensions aux électrodes^{81, 82, 83}. La diminution de l'épaisseur doit s'accompagner d'une bonne maîtrise de la qualité structurale : étanchéité aux gaz, donc dense (ni porosité, ni fissures), bonne adhérence au substrat, anode, cathode ou l'électrolyte lui-même.

Les techniques de dépôt des couches minces explorées dans la littérature sont très variées, mais l'enjeu essentiel est le bon contrôle de leurs interfaces avec le support et l'électrode ou électrolyte. L'axe privilégié que nous avons adopté est l'élaboration et l'exploitation de couches minces (< 1 µm) de cériine seule et de cériine dopée à l'yttrium (YDC), meilleur conducteur ionique que l'oxyde de zirconium substitué à l'yttrium (YSZ) à T > 400°C⁸⁴, par deux techniques : le dépôt par couches atomiques (ALD, *Atomic Layer Deposition*) et une technique de bas coût, appelée dépôt par bain chimique (CBD, *Chemical Bath Deposition*). Ces matériaux sont testés surtout pour leurs propriétés interfaciales du côté anodique et ont donc été étudiés sous atmosphère réductrice. On peut ajouter qu'il n'y a pas d'autres études dans la littérature dédiées exclusivement au comportement anodique de couches minces préparées par les techniques mentionnées et, de toute façon, très peu par d'autres techniques dans le cas de

couches submicrométriques. Cette étude a donc consisté à optimiser les deux techniques de dépôts mentionnées, à caractériser la structure et la morphologie des films minces obtenus et à en analyser, lorsque possible, les propriétés électriques/électrochimiques.

II. 2. Techniques de dépôts en couches minces

On peut distinguer différentes familles de techniques de dépôts :

- Les méthodes à base de poudres céramiques qui incluent la sérigraphie (*screen-printing*), le coulage en bande (*tape casting*) et le dépôt électrophorétique (*electrophoretic deposition*, EPD).
- Les méthodes physiques, dont les principales sont la pulvérisation cathodique, l'ablation laser, et le dépôt physique en phase vapeur (*physical vapour deposition*, PVD).
- Et, finalement, les méthodes chimiques qui nous intéressent plus particulièrement. Elles regroupent, d'une part, les procédés sol-gel (*dip-coating*, *spin-coating*), les procédés pyrosols, l'électrodépôt en solution et, d'autre part, le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapour deposition*, CVD) et le dépôt électrochimique en phase vapeur (*electrochemical vapour deposition*, EVD).

La sérigraphie (*screen printing*) et le coulage en bande (*tape casting*) consistent à la mise en forme d'une poudre céramique préalablement mélangée à un solvant organique⁸⁵. Ces techniques, destinées à la fabrication de couches d'épaisseur supérieure à 10 μm , ont un faible coût, mais nécessitent une étape de recuit à haute température (souvent supérieures à 1300 °C) pour obtenir des couches denses et de bonne qualité⁸⁶. Afin d'obtenir des films suffisamment denses lorsque l'épaisseur est de l'ordre de 1 μm , il est essentiel d'optimiser le mélange de départ en fonction de l'épaisseur désirée et de bien contrôler l'évaporation du solvant organique lors de l'étape de recuit.

L'électrodépôt et les procédés sol-gel associés au trempage (*dip-coating*), à l'induction centrifuge (*spin-coating*), pyrosols (*spray pyrolysis*), fondés sur l'utilisation de précurseurs liquides, sont aussi économiques^{87, 88, 89, 90}. Elles permettent d'obtenir des couches minces d'épaisseur comprises entre 0,1 et 10 μm ^{85, 91} avec des vitesses de dépôts élevées (de 5 à 60 $\mu\text{m}/\text{h}$ dans le cas des procédés pyrosols^{85, 92}). Généralement, l'obtention de films denses et bien cristallisés passe par une étape de recuit⁹³.

Par contre, les procédés qui consistent à déposer directement sur un substrat une couche mince du matériau désiré par un procédé physique ou chimique ne nécessitent généralement pas de phase de recuit. Il s'agit de techniques physiques, telles que la pulvérisation cathodique, ou chimiques, telles que l'ALD et le dépôt électrochimique en phase vapeur (*electrochemical vapordeposition*- EVD). Ces procédés requièrent un équipement onéreux, une température de travail qui peut être élevée et un contrôle du vide. Par ailleurs, les vitesses de dépôt sont relativement faibles (sauf pour l'EVD dont les vitesses de croissance sont comprises entre 2,8 et 52 $\mu\text{m}/\text{h}$ ⁹⁴). En général, les couches minces produites sont denses, cristallisées et de bonne qualité^{95,96}.

Dans la gamme d'épaisseur ciblée dans le cadre de ce travail ($\leq 1 \mu\text{m}$), comme nous l'avons mentionné précédemment, nous nous sommes intéressés à deux techniques de dépôt de couches minces, la CBD (économique) et l'ALD (capacité à produire des films denses et uniformes sur de grandes surfaces avec des interfaces nettes adhérant parfaitement aux reliefs du substrat, qu'il soit dense ou poreux). Ces deux techniques seront introduites avant d'analyser les principaux résultats obtenus. Auparavant, les conditions de caractérisations cristallographiques et microstructurales sont présentées étant valables pour les deux séries de couches fabriquées.

II.3. Caractérisations cristallographiques et microstructurales des films minces

II.3.1. Caractérisation de films par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X donne la structure fine des cristaux. Pour cela, la surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau de rayon X, de longueur d'onde λ et sous un angle incident θ . Ce dernier est alors diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est réalisée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{Éq.II.1}$$

avec n , l'ordre de diffraction et d_{hkl} , la distance inter-réticulaire des plans (hkl).

Dans le diffractomètre, l'échantillon est animé d'un mouvement de rotation uniforme $\theta(t)$ tandis que le détecteur a une vitesse double $2 \theta(t)$.

Les diffractogrammes ont été réalisés sur un diffractomètre de poudre PANalytical X'Pert PRO utilisant un rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0.154018$ nm). L'angle 2θ varie de 20° à 75° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de mesure de 2 secondes.

Les fiches JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*) permettent d'identifier les pics de diffraction en comparant les distances interréticulaires et les intensités relatives par rapport à des valeurs de référence.

Le paramètre de maille est ensuite déduit de la phase cristalline identifiée. Dans le cas d'un système cubique, nous avons « a », paramètre de maille tel que :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \quad \text{Éq. II. 2}$$

Par ailleurs, le cristal formé n'est pas parfait et a une taille finie : les pics de diffraction s'élargissent lorsque la taille des cristallites est plus faible. La relation de Scherrer relie la taille moyenne de cristallite, Φ , avec la largeur d'un pic situé à un angle 2θ :

$$\Phi = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Éq. II.3}$$

Avec Φ , la taille des cristallites (en Å), β , la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur (en rad), λ , la longueur d'onde du rayon incident (en Å) et l'angle de diffraction (en rad).

La position des pics et leur intensité peuvent également donner une indication sur la composition chimique du film.

II.3.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie en énergie dispersive (EDS)

Ces deux techniques permettent d'obtenir des images des matériaux grâce aux électrons rétrodiffusés ou aux électrons secondaires émis par l'échantillon. La topographie de la surface de l'échantillon est alors mise en évidence, ainsi que la répartition et l'homogénéité des phases.

Pour éviter les risques de charge électrostatique, l'échantillon doit être conducteur. Avant analyse, les films d'oxyde de cérium et d'YDC sont donc recouverts d'un film de carbone par pulvérisation cathodique.

L'excitation des atomes entraîne l'émission de photons X: elle permet l'analyse chimique par EDS. L'énergie des photons émis dépend en effet des atomes dont ils sont issus.

Les mesures ont été réalisées à partir de l'appareil S440-FEG LEICA (LISE, UPR 15, S. Borenstajn) pour les analyses de morphologie par MEB et aussi pour déterminer le pourcentage d'yttrium et de cérium par EDS.

II.4. Fabrication de couches minces à base de cérium par CBD (ou *electroless deposition*)

Nous nous sommes intéressés à l'élaboration de couches minces de cérium pure (CeO_2), de cérium dopée à l'yttrium (YDC) ou au gadolinium (GDC) par une technique bas coût, la CBD. Des substrats en verre, en acier inoxydable ainsi que le substrat anodique, NiO-YSZ ont été recouverts.

II.4.1. Principe

La CBD, initialement utilisée pour le dépôt de films semi-conducteurs de chalcogénures (sulfures, séléniures, etc.), a été étendue à la croissance d'oxydes depuis le milieu des années 1970 et surtout les années 1990^{97, 98}. Cette technique consiste à faire réagir des précurseurs dissous dans un bain aqueux à basse température ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$) pour former un film solide, par simple immersion, sur un substrat adapté.

L'appareillage est constitué d'une simple plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique, couplée à une sonde de contrôle de température. Une large variété de substrats, comme les métaux, les céramiques et les polymères, peut être utilisée. Les faibles températures de dépôt permettent d'éviter l'oxydation et la corrosion des substrats métalliques.

La vitesse de croissance des films et l'épaisseur de la couche déposée dépendent de grandeurs facilement contrôlables: vitesse d'agitation, pH, concentration des réactifs et température du bain. De plus, la CBD permet de recouvrir de grandes surfaces de façon reproductible et à faible coût, ce qui la rend exploitable à l'échelle industrielle, par exemple dans le cas de couches minces de CdS pour les cellules photovoltaïques CIGS ($\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$)^{97, 99, 100}.

La formation du dépôt par CBD repose sur les transformations chimiques des précurseurs par l'échange d'une entité de nature définie au cours de la réaction. Lorsque cette

entité est un électron, on parle de CBD redox ou de *Electroless deposition* (ED), si c'est un ligand (la valence de l'élément ne change pas), il s'agit de CBD d'échange de ligand ou « *liquid phase deposition*» (LPD). Dans le cas où une réaction de dissociation des précurseurs a lieu et qu'un élément chimique est échangé, la méthode est souvent simplement appelée simplement CBD, *Chemical bath deposition*¹⁰¹. Malgré des similitudes, CBD et ED présentent des différences. La CBD permet la production d'une couche solide en une seule immersion, sans variation des états d'oxydation de métaux. L'ED produit des couches fines même sur substrats non-conducteurs et sans connection à une source d'énergie électrique externe. Au bilan, les caractéristiques spécifiques de l'ED par rapport à la CBD sont les suivantes : - Variation de l'état d'oxydation du cation métallique ; - Implication du dépôt sur la surface ; - Nécessité d'un catalyseur pour amorcer et entretenir le processus.

II.4.2. Synthèse d'oxydes par CBD/ED

L'utilisation de l'ED, très limitée jusque dans les années quatre-vingt, s'est focalisée sur les oxydes de plomb, de manganèse et de thallium^{102, 103} ; par contre, l'oxyde d'indium a été élaboré par hydrolyse¹⁰⁴. La LPD-CBD n'apparaît qu'à la fin des années quatre-vingt et permet le dépôt de couches minces d'oxydes Si, Zr ou V^{105, 106, 107}. Des films amorphes de ZrO₂ dopé à Y₂O₃ ont été obtenus sur des substrats de silicium à partir de l'hydrolyse à 80 °C d'une solution de sulfate de zirconium et sulfate d'yttrium en présence d'urée dont le rôle est de favoriser et d'amorcer l'hydrolyse des espèces métalliques¹⁰⁸. Par ailleurs, des couches de cérium ont été obtenues sur des substrats de cuivre dans une solution. L'oxyde de cérium a aussi été synthétisé par dépôt chimique en solution. Edington et coll. ont déposé des couches minces de CeO₂ (40 à 250 nm ; 10 nm/min) en immergeant des feuilles de cuivre préalablement traitées par de l'acide sulfurique dans un bain contenant une solution de nitrate de cérium et d'eau oxygénée¹⁰⁹. Ces dépôts ne sont adhérents que pour des épaisseurs inférieures à 150 nm et requièrent un recuit à 500°C pour devenir cristallins. Des films de CeO₂ cristallin ont pu être formés directement sur Ni entre 30 et 70°C, mais leur surface était recouverte de groupements hydroxyles¹¹⁰.

Nous avons adopté dans ce travail pour la technique développée par Izaki et coll.⁹⁹ pour l'élaboration de couches minces de CeO₂ et de CeO₂ dopée au gadolinium (GDC) ou à l'yttrium (YDC). Outre des couches minces de cérium pure, Izaki et coll. ont déposé ZnO et In₂O₃ à partir de la réduction des ions nitrate associés au composé à déposer en solution aqueuse, en présence de diméthylamineborane (DMAB, (CH₃)₂NHBH₃)^{19, 111, 112, 113, 114}. Cette technique est de type ED¹¹⁵, car elle repose sur un échange d'électrons lors de la réduction des ions nitrate par le DMAB. Il

faut souligner que le DMAB est couramment utilisé dans les procédés ED, notamment dans l'industrie de la microélectronique où l'ED tend à se substituer aux techniques sous vide en raison de son faible coût¹¹⁶. Dans le cas des couches minces de CeO_2 , ces auteurs ont obtenu des dépôts cristallins et des vitesses de l'ordre de 7,7 nm/min. Une concentration de DMAB comprise entre 0,005 et 0,01 mol.L⁻¹ conduit à des dépôts lisses alors qu'une valeur de 0,1 mol.L⁻¹ donne une surface plus irrégulière.

II.4.3. Montage expérimental utilisé

Le substrat est accroché à une tige de verre plongeant dans un bécher contenant la solution aqueuse des précurseurs chimiques, agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. Le bain chimique est placé dans un bain-marie à une température d'eau contrôlée par un thermocouple, comme montré dans la Figure II.1.

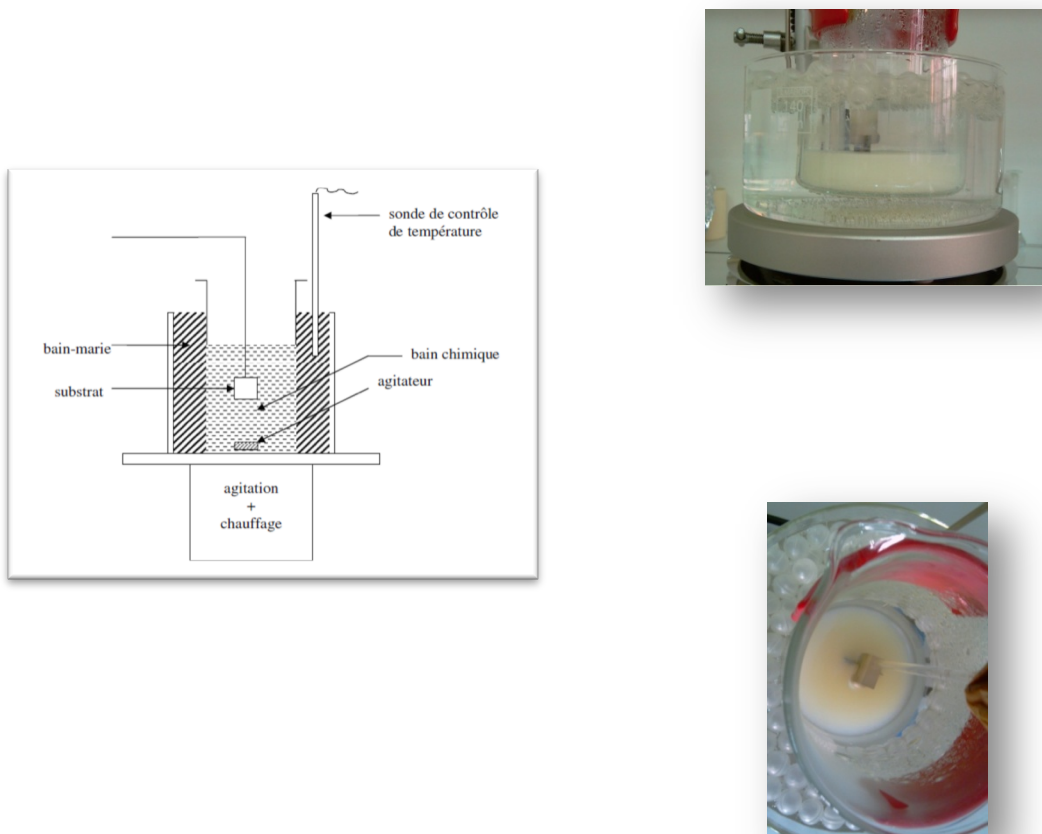


Figure II.1. Schéma du montage expérimental pour les dépôts par CBD, et photographies du dispositif utilisé.

II.4.4. Synthèse du dépôt d'oxyde de cérium

La synthèse repose sur la procédure développée par Izaki pour les dépôts d'oxyde de cérium et réadaptée dans la thèse doctorale de Cyrine Brahim au sein de notre laboratoire¹¹⁷. Le but étant, lors d'une première étape, d'optimiser ce dépôt sur un substrat poreux ou non poreux d'anode. Dans le but de déterminer les espèces susceptibles de se former et de vérifier la faisabilité du dépôt de l'oxyde de cérium dans les conditions de notre solution de travail, une étude thermodynamique prévisionnelle a été réalisée par Brahim¹¹⁷. Dans cette étude, les diagrammes de Pourbaix, ou potentiel-pH, ont été recalculés à 60°C et pour une concentration de 0,01 mol.L⁻¹ en nitrate de cérium et ont permis d'identifier les espèces du cérium présentes en solution aqueuse et de vérifier la faisabilité thermodynamique du dépôt. Par ailleurs, la température a été choisie suite à une étude réalisée par Kobayashi et Fujiwara montrant que cette température permet d'accélérer la vitesse de dépôt tout en conservant la qualité des couches obtenues¹¹⁰.

II.4.4.1. Procédure de synthèse

La solution de dépôt est une solution aqueuse de nitrate de cérium (Ce(NO₃)₃.6H₂O, Alfa Aesar 99,9%) 0,01 mol.L⁻¹ et de diméthylamineborane, DMAB (CH₃)₂NHBH₃, Merck) de concentration 0,01 mol.L⁻¹. Le pH de la solution obtenue est de 4,3 ± 0,1 et la température de dépôt est fixée à 60 °C. Des plaques d'acier inoxydable (acier inoxydable 430 ou AISI-316 L, Goodfellow) et l'anode des SOFC, NiO-YSZ (Indec BV, The Netherlands), ont été utilisées comme substrats.

Avant d'être immergés dans la solution de travail, les substrats en acier inoxydable (1 cm²) ont été polis (SiC Mecaprex 1200), lavés à l'éthanol et à l'eau dans un bain à ultra-sons pendant 5 minutes, avant d'être activés par un procédé de catalyse au Pd/Sn utilisé en industrie et constitué d'une étape de sensibilisation (SnCl₂.H₂O, 1 g.L⁻¹: HCl 37 %, 0,1 mL.L⁻¹) et d'une étape d'activation (PdCl₂, 0,1g.L⁻¹: HCl 37 %, 0,1mL.L⁻¹)¹¹⁸. Les substrats anodiques NiO-YSZ ont été nettoyés de la même manière outre l'étape de polissage qui a été éliminée.

Les couches minces de CeO₂ ont été préparées par immersion de 2 à 6 heures du substrat dans la solution aqueuse contenant les précurseurs nitrates et DMAB à 60°C pendant 2 à 6 heures. Après immersion, les substrats ont été trempés dans un bécher d'éthanol pendant une seconde et séchés à l'air à température ambiante. Un recuit a été réalisé pendant 4 heures

sous air à une température de 600°C ou de 700°C et une rampe de montée en température de 3°C.min⁻¹.

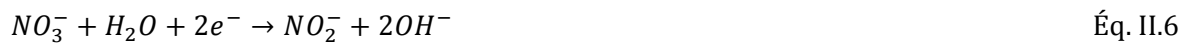
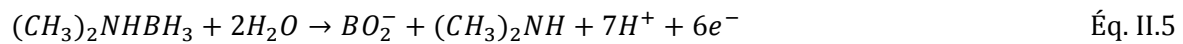
II.4.4.2. Rôle du DMAB

Le rôle que joue le DMAB dans la formation de l'oxyde de cérium CeO₂ n'a pas été démontré par Izaki et coll.⁹⁹. Ces auteurs se réfèrent à des travaux antérieurs relatifs au dépôt de ZnO. Pour Izaki et coll., le DMAB permet de réduire les ions nitrate dont la réduction jouerait un rôle important dans la formation de l'oxyde de zinc en fournissant des ions hydroxyde. Par analogie avec leurs travaux¹¹³, les réactions chimiques suivantes peuvent être écrites.

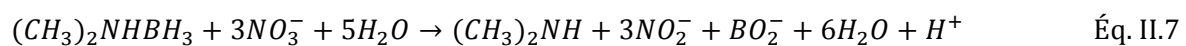
En solution aqueuse, le nitrate de cérium se dissocie selon la réaction suivante :



En présence du DMAB, les systèmes redox en présence sont:



La réaction chimique résultante de Eq. II.4 et Eq. II.5 donne :



Les réactions proposées par Izaki et coll. ne permettent pas d'expliquer de quelle façon le Ce³⁺ s'oxyde en Ce⁴⁺. De plus, la réaction, Eq. II.7 résultante vient contredire leur raisonnement puisqu'une acidification de la solution a lieu sous l'effet de la formation de protons H⁺. Néanmoins, nous avons constaté expérimentalement que l'ajout du DMAB à une solution de nitrate de cérium provoque une légère basification de la solution de travail. Concernant l'oxydation du cérium, il est vraisemblable, en comparant les potentiels redox des systèmes O₂/H₂O en solution (1,23 V/ENH) et NO₃⁻/NO₂⁻ (0,58 V/ENH, calculés dans les conditions de travail mentionnées plus haut), que l'oxygène joue le rôle d'oxydant et permet d'obtenir directement CeO₂. Bien entendu, l'absence d'une étude cinétique détaillée sur la

formation du dépôt ne permet pas de conclure ; cependant, la procédure expérimentale développée par Izaki est efficace et permet la synthèse de plusieurs oxydes, en plus de la cérine.

II.4.4.3. Analyse par diffraction des rayons X

La figure II.2 montre le diffractogramme de rayons X obtenu pour un dépôt de 1 μm d'oxyde de cérium sur acier inoxydable (AISI-316L, Goodfellow). En plus des deux pics correspondant au substrat, le diffractogramme présente un pic peu intense vers $2\theta = 33^\circ$ qui correspond à la raie (111) de la phase cubique de CeO_2 ¹¹⁹. Il est donc nécessaire de passer par une étape de recuit pour obtenir une meilleure cristallinité, ce qui n'est pas le cas d'Izaki et coll.⁹⁹ qui obtiennent directement des couches bien cristallisées dans des conditions de dépôt identiques.

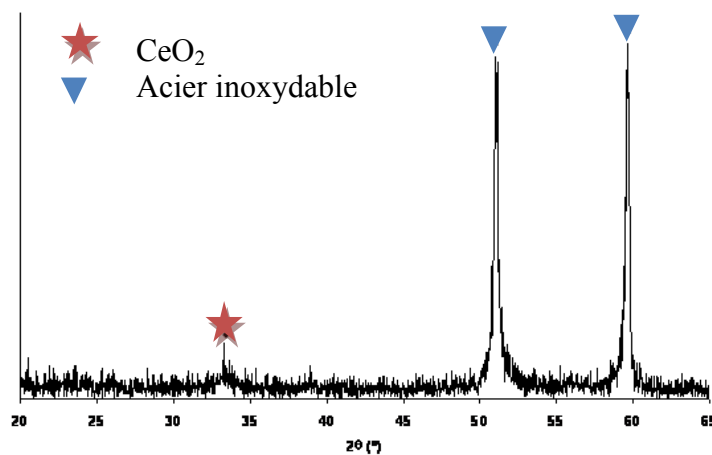


Figure II.2. Diffractogramme des rayons X d'une couche mince d'oxyde de cérium déposée sur acier inoxydable 316L par CBD à 60°C.

II.4.4.5. Analyses par MEB et EDS

Les dépôts obtenus sont de couleur blanchâtre lors de leur retrait de la solution de dépôt et virent au jaune pâle après séchage à l'air libre. Si l'activation chimique (procédé Pd/Sn) n'est pas effectuée, aucun dépôt n'est obtenu. L'épaisseur des films a été évaluée par microscopie électronique à balayage sur les tranches des dépôts. Elle varie entre 330 et 1000 nm et dépend du temps d'immersion dans le bain. La vitesse de croissance est de l'ordre de 2,8 nm/min. Cette

vitesse, obtenue pour une concentration de DMAB de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, est inférieure à celles déterminées par Izaki et coll.⁹⁹ qui trouvent des vitesses de 4,7, 5,8 et 7,7 nm/min pour des concentrations en DMAB de 0,005, 0,05 et 0,1 mol.L⁻¹, respectivement. Il a été vérifié par EDS que la présence de cérium est prédominante par rapport au fer et au chrome provenant de l'acier inox.

La Figure II.3 montre les micrographies de la cérine obtenue sur substrat en acier inoxydable. Quelle que soit l'épaisseur, les dépôts obtenus recouvrent complètement la surface du substrat d'acier inoxydable. Sur la figure II.3 a, qui correspond à un temps d'immersion de 2h et une épaisseur de 330 nm, le dépôt est relativement dense et la surface du dépôt est recouverte d'un grand nombre de petits grains de diamètres compris entre 0,5 et 1 μm . Lorsque la couche déposée est plus épaisse, pour un temps d'immersion de 6h (figure II.3 b), des craquelures apparaissent à la surface du dépôt ; celles-ci tendent à disparaître après un recuit à 600°C durant 4 heures (figure II.3 c).

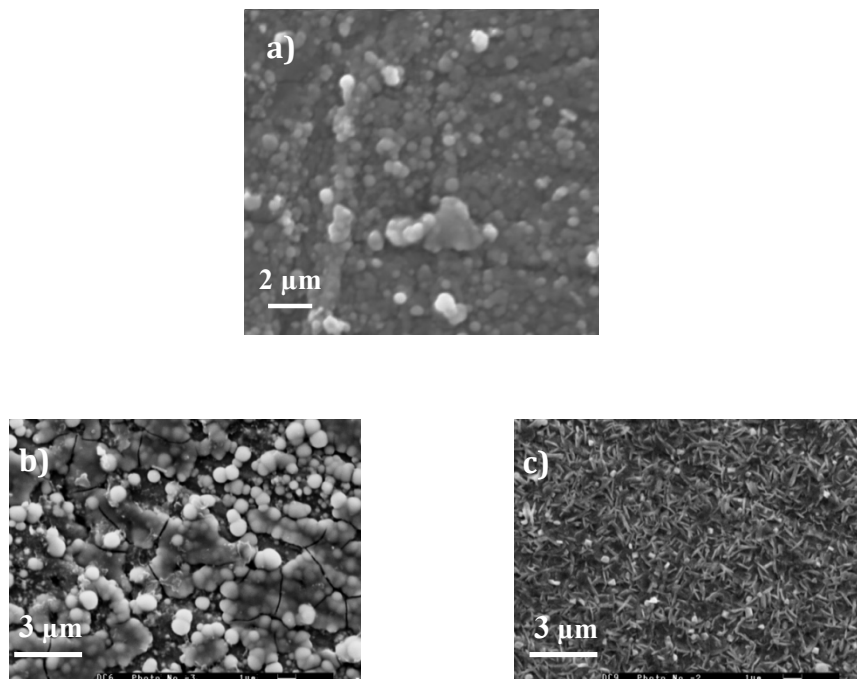


Figure II.3. Micrographies MEB des couches minces d'oxyde de cérium déposées par CBD à 60°C sur acier inoxydable 316L, avec un temps d'immersion de (a) 2 heures (épaisseur~330 nm), (b) 6 heures (~1 μm), avant recuit et (c) 6 heures après recuit à 600 °C durant 4 heures sous air.

Les micrographies MEB représentées sur la figure II.4 correspondent au substrat de NiO-YSZ nu (figure II. 4a), à un dépôt de cérine obtenu à 60°C pour un temps d’immersion de 6 heures sur NiO-YSZ après recuit de 4h à 600°C (figure II.4b). La figure II.4c représente la tranche de la couche de cérine sur le substrat NiO-YSZ avec une épaisseur de l’ordre de 80 nm ; on peut observer que le dépôt est dense, bien couvrant et homogène. Malgré les couches obtenues, on trouve des craquelures visibles au niveau de joints de grains.

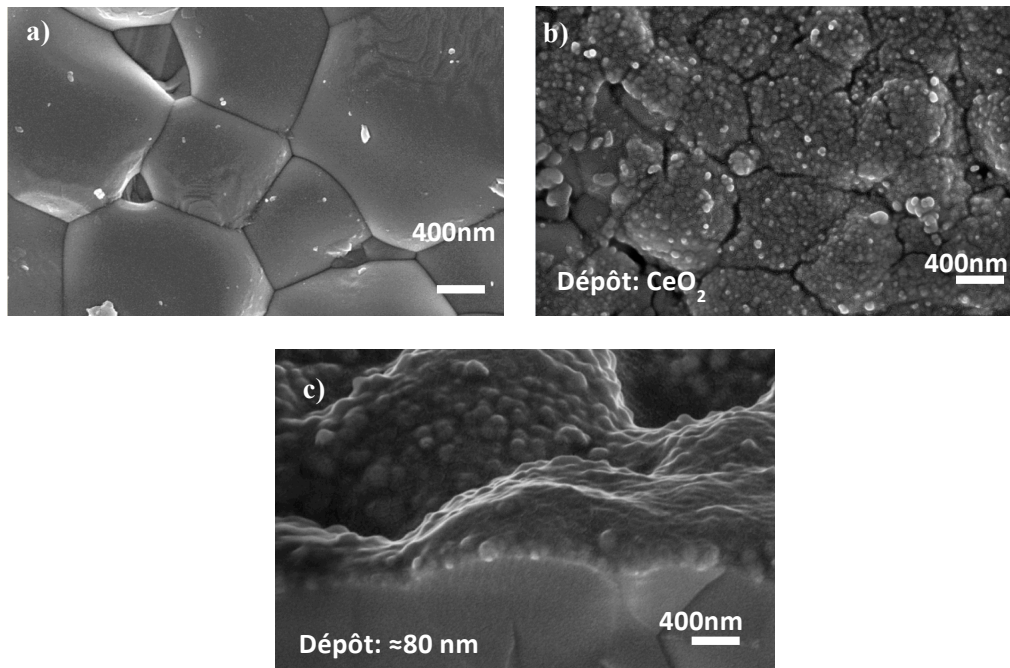


Figure II.4. Micrographies MEB des couches minces d’oxyde de cérium déposées par CBD à 60°C sur le substrat NiO-YSZ. (a) substrat nu de NiO-YSZ, (b) surface d’une couche avec une durée d’immersion de 6 heures et après 4 heures de recuit à 600°C, (c) tranche de la couche de cérine sur le substrat NiO-YSZ avec une épaisseur inférieure à 100 nm.

II.4.5. Dépôt d’oxyde de gadolinium

L’oxyde de gadolinium présente un grand intérêt pour les applications microélectroniques ainsi qu’en solution solide avec la cérine, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-0,5x}$, en tant qu’électrolyte pour les SOFC à température intermédiaire. Des couches minces de Gd_2O_3 ont déjà été synthétisées par diverses méthodes, telles que le dépôt assisté par faisceau ionique binaire (*dual ion beam deposition*)^{120, 121}, la MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*)¹²² et, plus récemment, par ALD¹²³. Des techniques de dépôt moins coûteuses ont aussi été explorées : du Gd_2O_3 cubique a été obtenu après traitement thermique de films minces d’hydroxyde de

gadolinium amorphe élaborés par électrodépôt¹²⁴. Néanmoins, aucune publication ne mentionne l'élaboration de ce matériau par CBD. Etant donné l'intérêt porté à l'oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium comme composant des SOFC à température intermédiaire, nous nous sommes intéressés au dépôt d'oxyde de gadolinium en adaptant les paramètres utilisés pour la synthèse de CeO₂ dans le but de déposer par la suite GDC par cette méthode moins onéreuse.

II.4.5.1. Procédure de synthèse

Le bain chimique de dépôt consiste en une solution aqueuse de nitrate de gadolinium (Gd(NO₃)₃.6H₂O, Alfa Aesar 99,9%) 0,01 mol.L⁻¹ et de DMAB ((CH₃)₂NHBH₃, Alfa Aesar) de concentration 0,01 mol.L⁻¹. La température de dépôt est fixée à 60 °C. Dans ces conditions, d'après le diagramme de Pourbaix exploité par Cyrine Brahim, on doit former l'hydroxyde de gadolinium³⁷. Le montage expérimental ainsi que les substrats utilisés sont les mêmes que pour le dépôt de CeO₂. Les substrats sont aussi activés par le procédé Pd/Sn.

II.4.5.2. Formation de Gd₂O₃

Thermodynamiquement, seul l'hydroxyde de gadolinium peut être obtenu dans nos conditions de dépôt. Nous avons exploité une étude par diffraction des rayons X en fonction de la température (entre 25 et 800°C), initiée par C. Brahim lors de sa thèse doctorale, afin de déterminer la température de formation de l'oxyde de gadolinium. D'après ces résultats, la phase cubique de Gd₂O₃ se forme à 625 °C^{37, 45}. Il faut cependant souligner que lors de son étude, C. Brahim avait utilisé un pH compris entre 6,6 et 6,8, conduisant à un dépôt épais et présentant des craquelures.

II.4.5.3. Analyse de Gd₂O₃ déposé sur NiO-YSZ

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement au substrat NiO-YSZ. En revanche, nous avons utilisé un pH de 4,25, beaucoup plus acide que celui utilisé sur le substrat d'acier inoxydable, afin d'être dans des conditions proches de celles du dépôt de CeO₂. La concentration tant en nitrate de gadolinium qu'en DMAB est de 0,01 mol.L⁻¹. Il est remarquable d'observer que le dépôt obtenu, après un recuit de 4h sous air à 700°C correspond bien à la phase cubique de Gd₂O₃. Par ailleurs, les micrographies MEB (Figure II.5) montrent un dépôt

homogène et couvrant, de bien meilleure qualité que celui obtenu sur acier inoxydable (à pH 6,6).

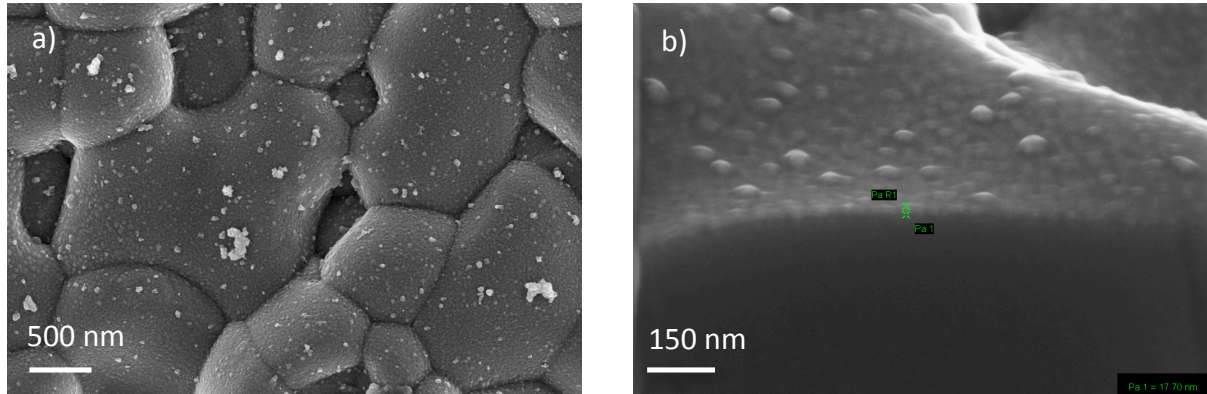


Figure II.5. Micrographies MEB des couches minces d'oxyde de gadolinium déposées par CBD à 60°C sur le substrat NiO-YSZ. (a) Surface d'une couche avec une durée d'immersion de 6 heures et après 4 heures de recuit à 700°C. (b) Tranche de la couche de Gd_2O_3 sur le substrat NiO-YSZ avec une épaisseur très faible de moins de 20 nm.

II.4.6. Dépôt de cérine dopée au gadolinium, GDC

Pour préparer la cérine gadolinée, GDC (à 10 mol% en Gd) nous avons préparé une solution contenant différentes proportions du mélange $Ce(NO_3)_3$ et $Gd(NO_3)_3$, de concentrations respectives 0,001 et 0,009 mol.L⁻¹, et de DMAB. Nous avons utilisé une valeur de pH de 4,25 qui correspond bien à la formation d'un dépôt de cérine et permet d'obtenir un dépôt de $Gd(OH)_3$ peu épais et moins craquelé.

Comme on peut l'observer sur la figure II.6, le film de GDC déposé est dense, bien couvrant et uniforme. L'épaisseur mesurée à partir de la tranche de la micrographie MEB, est de 55 nm avec une vitesse de croissance de 0,15 nm.min⁻¹. L'analyse semi-quantitative par EDS montre un pourcentage molaire de (24 ± 1) mol% pour Gd_2O_3 dans la couche mince de GDC, soit $Ce_{0.76}Gd_{0.24}O_{2-6}$.

Un recuit à 700°C a été effectué pendant quatre heures sous air pour obtenir des dépôts cristallisés et, dans le cas du gadolinium de transformer l'hydroxyde en oxyde.

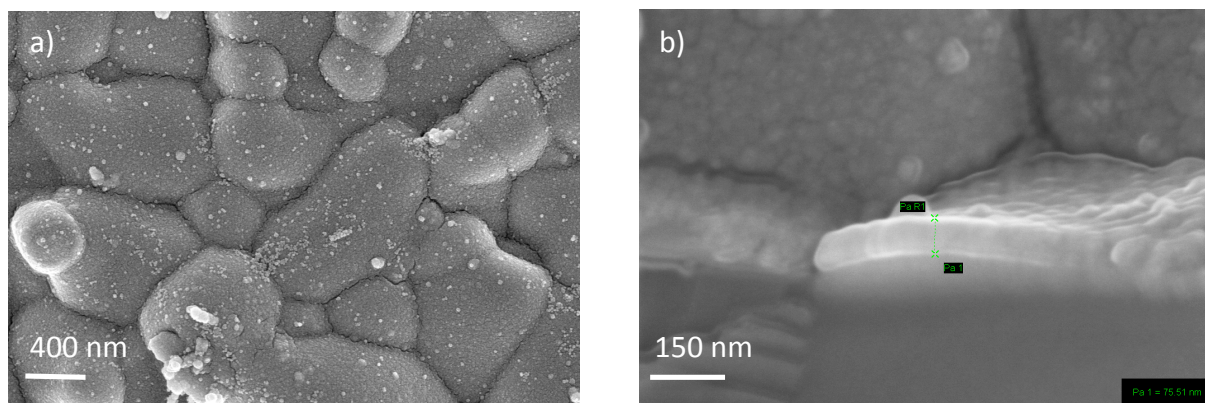


Figure II.6. Micrographies MEB d'une couche mince de GDC (10 mol.%) déposées par CBD à 60°C sur le substrat NiO-YSZ. (a) Surface de la couche avec une durée d'immersion de 6 heures et après 4 heures de recuit à 600°C. (b) Tranche de la couche de cérine gadolinée sur le substrat NiO-YSZ avec une épaisseur de 80 nm.

Nous avons ensuite élaboré deux autres dépôts de teneur en gadolinium différentes, en maintenant toutes les autres conditions de dépôts égales. Les résultats consignés dans le tableau II.1 montre que la stœchiométrie des dépôts obtenus évolue bien avec la proportion de gadolinium par rapport au cérium. Bien que cette évolution ne soit pas linéaire, plus on augmente la concentration de nitrate de gadolinium dans le mélange de précurseurs, plus le composé final déposé contient du gadolinium. Néanmoins, plus la teneur en gadolinium est élevée moins le film est épais. Il semble donc que l'ajout de gadolinium freine la croissance de GDC.

Tableau II.1. Comparaison entre la composition théorique de GDC et celle du dépôt formé après recuit. Épaisseur et vitesse de dépôt pour les trois compositions étudiées.

Composition théorique	Composition expérimentale	Épaisseur de la couche (nm)	Vitesse de dépôt (nm.min ⁻¹)
$\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{2-8}$	$\text{Ce}_{0.76}\text{Gd}_{0.24}\text{O}_{2-8}$	60	0,17
$\text{Ce}_{0.93}\text{Gd}_{0.07}\text{O}_{2-8}$	$\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-8}$	155	0,43
$\text{Ce}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{2-8}$	$\text{Ce}_{0.89}\text{Gd}_{0.11}\text{O}_{2-8}$	164	0,46

II.4.7. Dépôt de cérine dopée à l'yttrium, YDC

Nous avons suivi la même procédure que pour GDC. Cette étude a été plus brève car nous cherchions essentiellement à nous assurer de la faisabilité du procédé. L'analyse par DRX de deux dépôts obtenus pour des temps d'immersion de 6 et 12 heures, respectivement, après

recuit (4 heures sous air à 700°C), montre que l'on obtient bien la forme cubique de YDC (cf. figure II.7). Les raies caractéristiques de YDC ne deviennent vraiment visibles que pour le dépôt réalisé avec 12 heures de temps d'immersion. Pour une durée d'immersion de 6 heures, le dépôt est couvrant et homogène. L'épaisseur est de l'ordre de 80 nm et la vitesse de dépôt de 0,23 nm.min⁻¹ (Figure II.8).

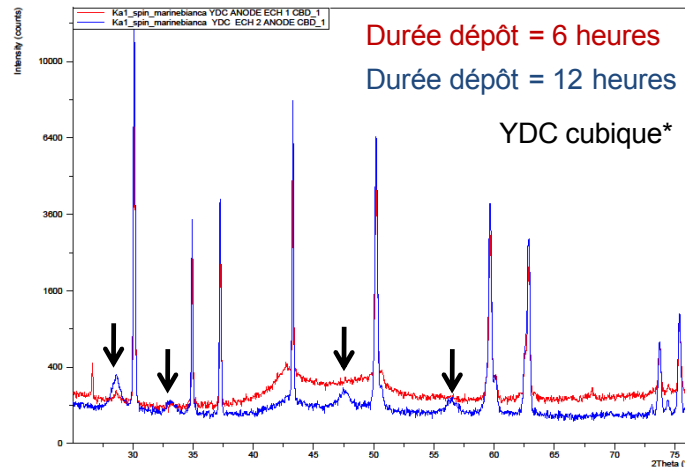


Figure II.7. Comparaison des diffractogrammes des rayons X d'une couche mince de YDC avec des durées de trempage dans la solution de dépôt de 6 heures et 12 heures, respectivement sur le substrat NiO-YSZ, après recuit de 4 heures sous air à 700°C.

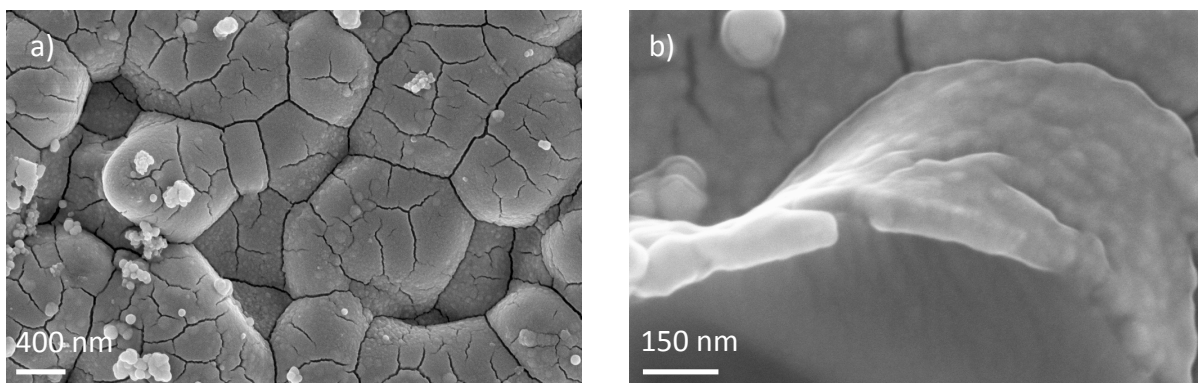


Figure II.8. Micrographies MEB des couches minces de YDC (16%) déposées par CBD à 60°C sur le substrat NiO-YSZ. (a) Surface d'une couche après une durée d'immersion de 6 heures et un recuit de 4 heures à 700°C. (b) Tranche de la couche de cérite yttrée sur le substrat NiO-YSZ (épaisseur de 80 nm).

II.5. Fabrication de couches minces à base de cérium par ALD

Des dépôts de couches minces de YDC ont été élaborés par dépôt de couches atomiques en collaboration avec l'équipe du Professeur Niinistö de l'Université de Technologie d'Helsinki où un séjour de travail a été réalisé. De nombreux substrats tels que l'anode commerciale NiO/YSZ, le composite GDC/Li₂CO₃-K₂CO₃ et le silicium Si (100) ont été recouverts.

Cette technique a été développée et brevetée en 1977 par Suntola et Anston¹²⁵. Elle était initialement utilisée pour la synthèse de semi-conducteurs, d'oxydes et de nitrites^{126, 127}. Par la suite, son champ d'action s'est étendu à la réalisation de couches minces de matériaux covalents. Plus récemment, la technique a prouvé ses possibilités pour la formation de composés ternaires voire quaternaires ^{128, 129, 130}.

Le développement de l'ALD a été motivé par le besoin d'une technique pour élaborer, sur de grandes surfaces, des films diélectriques luminescents (*thin film electroluminescent*-TFEL) de haute qualité pour les affichages à écran plat. Cette technique est largement utilisée dans l'industrie de la microélectronique et des semi-conducteurs. Elle permet de produire, à des températures relativement basses, des films ultra-minces, denses et uniformes sur des substrats de grandes surfaces avec un contrôle de l'épaisseur et de la composition au niveau atomique.

D'autres appellations existent pour cette technique: ALE pour *Atomic Layer Epitaxy*, AL-CVD pour *Atomic Layer-Chemical Vapor Deposition*. ALD semble l'appellation la plus souvent utilisée. L'ALD permet d'obtenir des interfaces nettes avec une excellente adhésion aux reliefs du substrat, qu'il soit dense ou poreux^{131, 132, 133}. Dans le cadre de cette étude, des dépôts denses ont été élaborés sur des substrats (l'anode commerciale Ni/YSZ et le composite GDC/carbonates).

II.5.1. Principe de fonctionnement

L'ALD est une méthode de dépôt chimique en phase vapeur à flux alternés, à la différence de la CVD pour laquelle les réactifs sont apportés en même temps dans la chambre de réaction. L'ALD se base sur l'introduction alternative et non simultanée des précurseurs qui vont réagir avec la surface du substrat. Après l'envoi de chaque précurseur, une purge de gaz inerte est utilisée pour éliminer le précurseur en excès dans la chambre de réaction. L'azote, gaz neutre, est le plus souvent utilisé comme gaz de purge. Il est aussi employé comme gaz vecteur afin d'assurer le transport des molécules de précurseur de la source vers la chambre de réaction

et, en particulier, quand la pression de travail dans la chambre de réaction est supérieure à la pression de vapeur du précurseur en phase gazeuse au niveau de la source.

L'ALD est une technique qui permet une croissance monocouche atomique par monocouche atomique. En théorie, un cycle réactionnel aboutit à la formation d'une monocouche du matériau à déposer. La Figure II.9 représente de façon très simplifiée un cycle réactionnel de dépôt par ALD d'un oxyde métallique imaginaire aboutissant à la formation d'une monocouche. Dans le cas de la croissance de ce composé, le cycle se déroule en quatre étapes :

- 1- Le précurseur métallique à l'état gazeux est introduit dans la chambre de réaction pour réagir avec le substrat via des réactions de chimisorption;
- 2- Les molécules de précurseur qui n'ont pas réagi avec la surface de substrat sont chassées par un gaz inerte ;
- 3- Un oxydant (O_2 , H_2O ou O_3) est envoyé de manière à éliminer les ligands et à oxyder le métal déposé sur le substrat ;
- 4- Le gaz inerte est à nouveau envoyé dans la chambre de réaction afin d'éliminer l'excès d'oxydant ainsi que les produits de réaction.

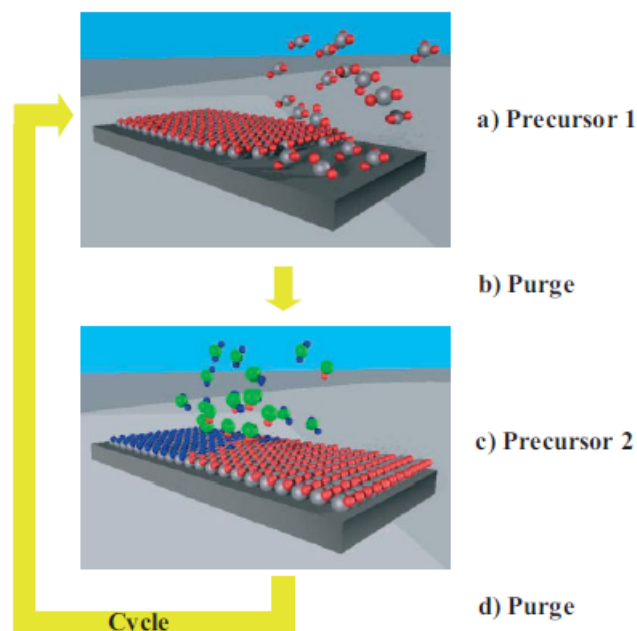


Figure II.9. Illustration schématique d'un cycle de dépôt ALD menant à un film d'oxyde métallique de composition imaginaire¹³⁴.

L'écoulement de gaz est indiqué par la flèche jaune. Le déroulement d'un cycle se fait en quatre étapes séparées. Dans la première étape a) le substrat est exposé aux molécules de précurseur 1, qui réagissent sur la surface par des réactions de chimisorption. Dans la deuxième étape b) l'excès de précurseur 1 dans la phase gazeuse est éliminé par une purge de gaz inerte. Dans la troisième étape c) le substrat est exposé au précurseur 2 qui réagit par chimisorption avec le précurseur 1 pour arriver à une couche de matériau désiré. Dans la quatrième étape d) l'excès de précurseur 2 et les produits de réaction sont éliminés par une purge de gaz inerte. Ce cycle se répète jusqu'à atteindre l'épaisseur finale de la couche sur le substrat.

L'épaisseur de la couche à déposer ne dépend *a priori* que du nombre de cycles réactionnels fixés par l'opérateur au début de chaque dépôt. Dans le cas de dépôt d'un composé binaire ou ternaire, un principe d'alternance de cycles est utilisé.

Dans le cas d'une croissance idéale par la technique ALD, la surface de réaction est saturée après chaque pulse (envoi d'un précurseur durant un temps donné) et la croissance du dépôt après chaque cycle est constante. Ainsi, l'épaisseur de la couche déposée ne dépend que du nombre de cycles. Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe. L'encombrement stérique et le nombre limité de sites réactionnels sur la surface réduisent la vitesse de croissance par cycle¹³⁵.

Les principaux paramètres à prendre en compte dans la croissance d'un film déposé par ALD sont la volatilité et la stabilité des précurseurs, ainsi que la température de dépôt. La faisabilité et la qualité du dépôt dépendent essentiellement du contrôle très précis de la volatilité de chaque précurseur^{136, 137}. Les molécules de précurseurs doivent présenter une affinité suffisante pour le substrat et pour la couche en cours de formation.

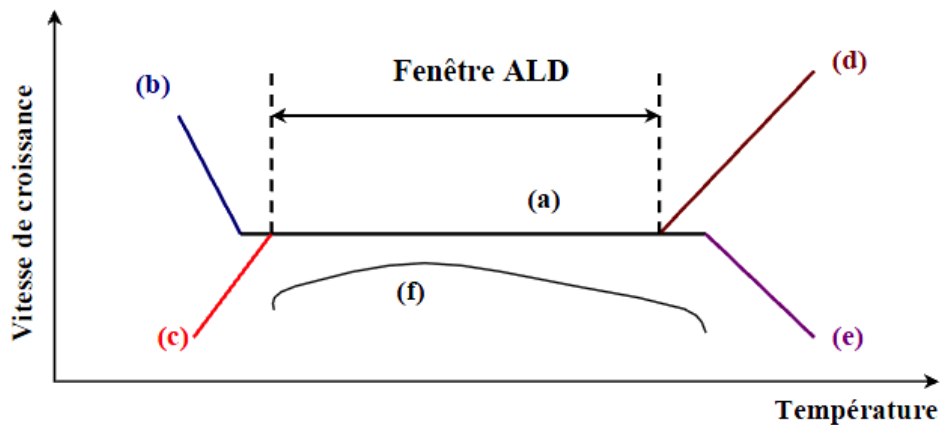


Figure II.10. Différents modes de croissance en ALD en fonction de la température. (a) fenêtre de travail ALD limitée par (b) condensation du précurseur, (c) réactivité insuffisante, (d) décomposition du précurseur et (e) désorption du précurseur. (f) aucune fenêtre ALD n'est observée¹³⁸.

L'effet de la température sur la vitesse de croissance par ALD engendre différents régimes de croissance illustrés sur la figure II.10. L'intervalle de température pour lequel la vitesse de croissance du film est constante est appelé fenêtre ALD et est propre à chaque précurseur. Il est limité aux basses températures par la condensation des réactifs ou par une réactivité insuffisante des précurseurs. Aux températures élevées, la décomposition ou la désorption des précurseurs détruit le mécanisme de croissance auto-limitant de l'ALD. Si la vitesse de croissance dépend du nombre de sites réactifs disponibles comme pour le cas (f), aucune fenêtre ALD n'est observée¹³⁹.

La température de dépôt, la vitesse de croissance et la qualité des dépôts obtenus dépendent de la nature des précurseurs utilisés. La croissance de la couche peut varier en raison de la différence de réactivité entre deux précurseurs et de l'effet de l'encombrement stérique pour chaque réactif. La durée des pulses de précurseurs dépend de leur réactivité : plus elle est forte, plus la durée du pulse sera courte. La durée des pulses est choisie de sorte que la surface soit saturée et recouverte de façon homogène.

Contrairement à la CVD classique où les précurseurs ne doivent pas être trop réactifs les uns vis-à-vis des autres, l'ALD permet d'utiliser des précurseurs très réactifs car ils ne se rencontrent jamais en phase gazeuse.

Les précurseurs utilisés dans le procédé ALD doivent être volatils, thermiquement stables à la température de dépôt et posséder une pression partielle suffisamment élevée pour

assurer un transport de matière performant. Comme la croissance par ALD est contrôlée par des réactions de saturation de surface, il est important que les précurseurs présentent une affinité suffisante à la fois avec le substrat et avec la couche en cours de formation^{132, 140, 141}.

Les précurseurs utilisés en ALD sont divisés en deux groupes, les précurseurs inorganiques et les composés « organiques » tel que organométalliques¹⁴², les alcoxydes et les β -dicétonates¹⁴³.

II.5.2. Synthèse d'oxydes par ALD.

De nombreux composés inorganiques ont été élaborés par ALD. De nombreux oxydes ont été élaborés à partir des alcalino-terreux, des métaux de transition y compris les lanthanides, ainsi que des éléments des groupes 13 à 15 de la table périodique. Les travaux relatifs au dépôt de couches minces d'oxydes ont été principalement axés sur l'étude des composés binaires, mais des études concernant des oxydes ternaires, quaternaires et mixtes ont aussi été publiées.

Plusieurs oxydes de type pérovskite ont été synthétisés par ALD. Des composés ternaires comme LaNiO_3 ¹⁴⁴, LaCoO_3 ¹⁴⁵, LaAlO_3 ¹⁴⁶, LaGaO_3 ¹⁴⁷, LaMnO_3 ¹⁴⁸ et quaternaires comme $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ¹⁴⁹, ont été déposés entre 150 et 450 °C à partir de précurseurs de type β -dicétonates et en utilisant l'ozone comme oxydant.

II.5.2.1. Les précurseurs utilisés pour la synthèse d'oxydes.

Les réactifs utilisés en ALD peuvent être divisés en deux groupes, les précurseurs inorganiques qui comprennent les éléments simples et les halogénures (plus particulièrement les chlorures) et les composés « organiques » qui se séparent en deux catégories : les composés possédant une liaison métal-carbone directe, les organométalliques¹⁴², et ceux contenant une liaison métal-carbone indirecte. Les alkyls et les cyclopentadienyls font partie de la famille des précurseurs organométalliques. Les alcoxydes, les amides et les β -dicétonates font partie du deuxième groupe¹⁴³.

II.5.2.2. Les précurseurs de type β -dicétonates.

Les β -dicétonates sont des composés volatils utilisés comme précurseurs en ALD depuis la fin des années 1980^{150, 151}. Seuls les composés possédant le ligand thd (2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedione, $C_{11}H_{20}O_2$) ont été utilisés en ALD¹⁵². Ces composés sont volatils, thermiquement stables^{153, 154, 155} et faciles à synthétiser¹⁵⁶. Leur manipulation et leur stockage sont aisés car ils sont relativement stables au contact de l'air.

Cependant, l'utilisation des β -dicétonates dans les procédés de croissance ALD présente quelques inconvénients. D'une part, leur faible réactivité ne permet pas l'utilisation de l'eau mais exige l'utilisation d'un oxydant plus puissant tel que l'ozone. D'autre part, les ligands volumineux de ces précurseurs causent un important encombrement stérique. Ceci engendre de faibles vitesses de croissance. Un autre inconvénient est la présence d'impuretés de carbone et d'hydrogène dans les couches synthétisées à partir de ces précurseurs, comme dans le cas de la croissance de Y_2O_3 à partir de $Y(thd)_3$ et de l'ozone à 300°C où le taux d'impuretés de C et de H confondus s'élève à 2 at%¹⁵⁷. Néanmoins, le système β -dicétonate/ozone reste le plus utilisé dans la synthèse d'oxydes. Afin d'accroître la vitesse de croissance, des précurseurs organométalliques de type cyclopentadienyl ont été utilisés.

II.5.2.3. Les sources d'oxygène.

Plusieurs sources d'oxygène ont été utilisées dans la synthèse de couches minces d'oxyde par ALD : H_2O , O_2 , O_3 , H_2O_2 , N_2O , NO_2 , N_2O_4 et des précurseurs de type alcoxyde¹⁴³. Selon le type de précurseur métallique utilisé, la source d'oxygène diffère. Dans le cas des β -dicétonates par exemple, leur utilisation en tant que précurseurs dans le dépôt d'oxydes nécessite l'emploi d'un oxydant suffisamment puissant tel qu'un mélange d'oxygène et d'ozone ce qui permet de diminuer significativement les résidus de carbone dans le dépôt¹³⁹. En outre, l'utilisation d'un mélange O_2/O_3 permet d'obtenir une meilleure cristallinité et des taux d'impuretés plus faibles que ceux obtenus en utilisant l'oxygène seul¹⁵⁸.

II.5.3. Synthèse de dépôt de la cérine pure et substituée à l'yttrium.

La cérine dopée intéresse les scientifiques comme électrolyte potentiel des SOFC fonctionnant à plus basse température. La cérine CeO_2 cristallise dans une structure de type

fluorite stable. Sa faible conductivité ionique peut être accrue en créant des lacunes d'oxygène en substituant un ion Ce^{+4} par un ion M^{+3} : tout en conservant l'électroneutralité.

La cérine ainsi substituée présente une conductivité ionique comparable à YSZ mais à des températures inférieures : elle est retenue comme matériau d'électrolyte de SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires. Notons qu'à haute température, la cérine substituée n'est plus viable comme électrolyte : sous atmosphère réductrice du compartiment anodique, Ce^{+4} se réduit en Ce^{+3} , provoquant une conductivité électronique de type n à travers le matériau et une expansion de la maille. Apparaissent alors un court-circuit dans la cellule et des problèmes mécaniques¹⁵⁹.

La conductivité ionique sera d'autant plus élevée que la taille du cation dopant est proche de celle de Ce^{+4} . Le rayon ionique du cérium est intermédiaire entre celui de l'yttrium et celui du samarium (tableau II.2) : un film de cérine substitué à l'yttrium devrait présenter des propriétés encourageantes.

Par ailleurs, l'yttrium présente une meilleure solubilité dans le réseau de la cérine et les cérines dopées à l'yttrium seraient une alternative à bas coût comme électrolytes dans les SOFC, en raison de la relative abondance d'yttrium^{160, 161}.

Tableau II.2. Rayons ioniques du cérium et ses substituants.

Ions	Rayon ionique (nm)
Ce^{+4}	0,092
Y^{+3}	0,089
Gd^{+3}	0,094
Sm^{+3}	0,096
O^{-2}	0,14

Des études sur la microstructure et les propriétés électriques de la cérine massive dopée à l'yttrium ont été menées : la composition en yttrium et la taille des grains ont un impact sur les propriétés électriques de la cérine dopée. Les propriétés de l'électrolyte peuvent donc être directement contrôlées en ajustant la composition, formation des domaines et taille des grains¹⁶².

Les cérines dopées avec Gd_2O_3 et Sm_2O_3 ont déjà fait l'objet de nombreuses études, contrairement à la cérine dopée avec Y_2O_3 non encore intégrée sous forme de couche mince et testée dans une IT-SOFC en atmosphère anodique. C'est donc ce type de dépôt qui sera retenu dans la suite de cette étude.

II.5.3.1. Choix des précurseurs pour la cérine dopée à l'yttrium

Le choix des précurseurs pour la formation du film ternaire d'YDC par ALD, s'est basé sur de précédents travaux concernant des dépôts en couche mince d'oxyde d'yttrium et d'oxyde de cérium. Les premières couches d'YDC fabriqués par ALD ont été élaborées par E. Ballée puis par C. Brahim au cours d'un projet de fin d'études et de la thèse de doctorat, respectivement.

L'oxyde d'yttrium a été déposé par ALD à partir d'un précurseur de type β -dicétonate, $Y(thd)_3$ et O_3 comme source oxydante. Parmi les précurseurs β -dicétonate $Y(thd)_3$, $Y(thd)_3$ (bipyridyl) et $Y(thd)_3$ (1,10-phenanthroline), $Y(thd)_3$ apparaît comme le plus avantageux. En effet, sa vitesse de croissance est de 0,23 Å/cycle contre 0,22 Å/cycle précurseur $Y(thd)_3$ (1,10-phenanthroline) et à 300°C, le pourcentage d'impuretés carbonées est légèrement plus élevé dans le cas des précurseurs $Y(thd)_3$ (bipyridyl) et $Y(thd)_3$ (1,10-phenanthroline)¹⁵⁷. Apparaissent également pour ces deux précurseurs, des impuretés azotées (0,1-0,3 at.-%), inexistantes dans les films de Y_2O_3 formés à partir de $Y(thd)_3$. Par ailleurs, $Y(thd)_3$ n'est sensible ni à l'eau ni à l'air : sa manipulation est plus aisée et ne nécessite pas de passage par la boîte à gants.

Une seule étude systématique concernant des dépôts d'oxyde de cérium en couche mince a été réalisée¹⁶³. Deux précurseurs de type β -dicétonate, $Ce(thd)_4$ et $Ce(thd)_3phen$, avaient alors été choisis. L'ozone a été retenu comme source oxydante en raison du haut potentiel standard du couple Ce^{3+}/Ce^{4+} ($E^\circ = 1,61V/ESH$). Le précurseur $Ce(thd)_4$ apparaissait comme un meilleur candidat : il est stable à l'air contrairement à $Ce(thd)_3phen$, présente une fenêtre ALD plus large et le film obtenu contient moins d'impuretés d'hydrogène, de carbone et de sodium.

Les dépôts de cérine dopée sont réalisés dans un réacteur commercial à flux alternés de type F-120 (*ASM Microchemistry Ltd*) au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Technologie d'Helsinki. Le réacteur compte huit zones de chauffe, six tubes internes pour les différents précurseurs et une chambre de réaction de 5 cm de diamètre, montré dans la figure II.11.

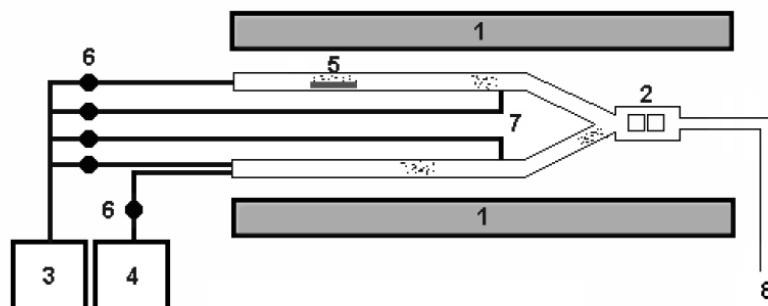


Figure II.11. Représentation schématique du réacteur ALD F-120. (1) Résistances chauffantes, (2) chambre de réaction et substrats, (3) générateur d'ozone (O_3), (4) source externe de précurseur gazeux, tel que azote, (5) nacelle contenant le précurseur, (6) électrovannes, (7) ligne d'arrivée du gaz de purge, N_2 , (8) évacuation des gaz résiduels vers la pompe à vide.

Les précurseurs $Y(thd)_3$, de masse molaire $638,72 \text{ g.mol}^{-1}$ et $Ce(thd)_4$, de masse molaire $873,20 \text{ g.mol}^{-1}$, ont été synthétisés au laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Technologie d'Helsinki. L'ozone, source oxydante, est produit à partir de O_2 (99,999 %) par un générateur d'ozone (Fisher, modèle 502). Les substrats utilisés pour les tests d'optimisation du process sont des plaques de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ de verre et des monocristaux de silicium polis selon la direction (100). Les substrats destinés aux applications SOFC, sont des échantillons de l'anode commerciale NiO-YSZ (INDEC) et l'électrolyte composite GDC/ $(Li_2CO_3-K_2CO_3)$. Les substrats de NiO-YSZ ont été préalablement lavés dans un bain d'éthanol aux ultra-sons pendant 5 minutes puis séchés, alors que l'électrolyte composite a été nettoyé à l'air.

III.5.3.2. Optimisation du procédé

Selon les travaux de M. Putkonen et coll.¹⁵⁷ et J. Päivässari et coll.¹⁶³, les fenêtres ALD pour les précurseurs étudiés sont reportées dans le tableau II.3 :

Tableau II.3. Fenêtres ALD pour des dépôts de Y_2O_3 et CeO_2 .

Dépôts en couche mince	Précurseurs impliqués	T pour sublimer le précurseur (°C)	Fenêtre ALD (°C)
Y_2O_3	$Y(thd)_3, O_3$	115-140 sous 0,5-3 mBar ¹⁵⁸ 100 sous 2-3 mBar ¹⁶⁴	250-350
CeO_2	$Ce(thd)_4, O_3$	140	175-250

L'optimisation du procédé impose deux réglages majeurs : celui des températures des huit zones de chauffe et la longueur des pulses.

Suite à une première série de tests de films binaires (Y_2O_3 et CeO_2) déposés sur silicium et verre, les conditions de fonctionnement du réacteur imposent d'augmenter les températures communes. Par conséquent, il faut assurer les meilleures conditions de dépôt malgré cette juxtaposition de fenêtres ALD. Pour cela, la saturation de la surface doit être garantie de façon à atteindre la vitesse de croissance maximale. En se positionnant dans des conditions de saturation pour chacun des oxydes binaires (à partir de 1 s pour $Ce(thd)_4$ et de 0,8 s pour $Y(thd)_3$ ^{157, 163}), nous nous attendons à atteindre la saturation pour l'oxyde ternaire.

Par ailleurs, à 250°C, frontière des deux fenêtres ALD, le procédé donnant Y_2O_3 n'est pas optimisé. En revanche, à 300°C, le comportement de l'oxyde de cérium est quasiment idéal : les films obtenus présentent une uniformité et une vitesse de croissance satisfaisantes.

Finalement, après optimisation sur silicium et verre, les paramètres de dépôt sont ceux regroupés dans le tableau II.4 :

Les analyses par fluorescence X permettent de tracer l'évolution de la composition molaire du film en yttrium en fonction du nombre relatif de pulses de $Y(\text{thd})_3$. Le nombre de cycles d'yttrium Y est alors déterminé pour atteindre la composition souhaitée en yttrium, comme reporté dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Procédure de dépôts pour l'oxyde de cérium et la cérine yttriée (20 at% Y), à 300°C.

Dépôts d'oxyde de cerium (CeO_2)	Dépôt de la cérine yttriée (YDC)
Pulse 1: $\text{Ce}(\text{thd})_4$ pour 1.5 s; Pulse 2: N_2 purge pour 1.5 s; Pulse 3: O_3 pour 2.0 s; Pulse 4: N_2 purge pour 2.0 s.	(9) Fois Pulse 1: $\text{Ce}(\text{thd})_4$ pour 1.5 s; Pulse 2: N_2 purge pour 1.5 s; Pulse 3: O_3 pour 2.0 s; Pulse 4: N_2 purge pour 2.0 s; (2) Fois Pulse 5: $Y(\text{thd})_3$ pour 1.5 s; Pulse 6: N_2 purge pour 1.5 s; Pulse 7: O_3 pour 2.0 s; Pulse 8: N_2 purge pour 2.0 s.

II.5.3.3. Conditions de sécurité et toxicité des précurseurs

Après chargement du réacteur ALD, sa mise sous vide s'effectue à l'aide d'une pompe à vide et doit être contrôlée (environ 10 mbar/s) pour éviter toute perturbation de flux au niveau des nacelles contenant les précurseurs.

Toutes les zones du réacteur doivent être à une température inférieure à 100°C lors de l'ouverture du réacteur ALD de façon à ne pas perdre de précurseur. Le port de gants anti-chaud est fortement recommandé lors de la sortie de la chambre de réaction.

Des gants en latex (sans poudre) sont portés lors de la manipulation des substrats : aucune trace de graisse ne doit apparaître à leur surface ce qui endommagerait le dépôt.

Les précurseurs $Y(\text{tdh})_3$ et $Ce(\text{thd})_4$ ne sont sensibles ni à l'eau ni à l'air : ils peuvent irriter les voies respiratoires, la peau et les yeux.

II.5.4. Caractérisations physicochimiques des films

II.5.4.1. Caractérisations par spectrophotométrie UV – visible et modélisation

Les substrats en silicium polis selon la direction (100) ont l'avantage d'être réfléchissants. Il est donc possible de réaliser des mesures par spectrophotométrie UV – Visible (spectromètre Hitachi U-2000) couplée à un logiciel de modélisation (ThinScan Thinfilm). Les mesures s'effectuent par réflexion pour des longueurs d'onde comprises entre 190 et 1100 nm.

Nous parlons ici de réflexion en raison des substrats en silicium, mais en réalité le film déposé en couche mince est transparent et absorbe une partie des longueurs d'onde de la lumière. Ce film est donc à l'origine d'interférences. Par ailleurs, l'intensité du signal enregistré à une longueur d'onde donnée dépend de l'épaisseur du film.

A partir de l'indice de réfraction du matériau déposé et d'un modèle mathématique, la forme générale du spectre est reproduite en ajustant différentes variables comme l'épaisseur du film, l'indice de réfraction ou le coefficient d'extinction de façon à minimiser l'erreur entre le modèle et les valeurs expérimentales¹⁶⁵. L'intensité, la largeur et la forme des pics sont donc des facteurs importants lors de la modélisation.

Des mesures réalisées par microscopie électronique à balayage ont permis de confirmer les valeurs de ces épaisseurs.

II.5.4.2. Caractérisation de films par fluorescence X

Les mesures par fluorescence X permettent d'accéder aux pourcentages massiques des éléments composant le film déposé. Cette méthode est non destructive, quantitative et précise, mais ne permet pas le dosage des éléments légers (cf. hydrogène jusqu'au fluor). En conséquence, la quantité d'oxygène présent dans les dépôts n'est pas déterminée.

Les mesures sont réalisées à partir de dépôts sur silicium dans un Philips PW 1480 WDS utilisant une excitation au Rh. Les données sont analysées par le programme Uniquante 4.34 (Omega Data Systems).

II.5.4.3. Caractérisation de films par diffraction des rayons X

Comme illustré par les figures II.12, les dépôts de cérine et YDC présentent les structures cubiques attendues (JCPDS file#04-011-8929 et #01-075-0175, respectivement). Les films sont cristallisés sans étape de recuit ultérieure, avec une taille moyenne de cristallites de 35 nm dans les deux cas, en se basant sur la raie la plus intense à $2\theta=28,67^\circ$ et $2\theta=28,63^\circ$ pour CeO_2 et YDC respectivement. Ceci confère un avantage considérable à cette technique de dépôt, évitant tout risque d'incompatibilités chimique et thermique aux températures supérieures aux températures de fonctionnement.

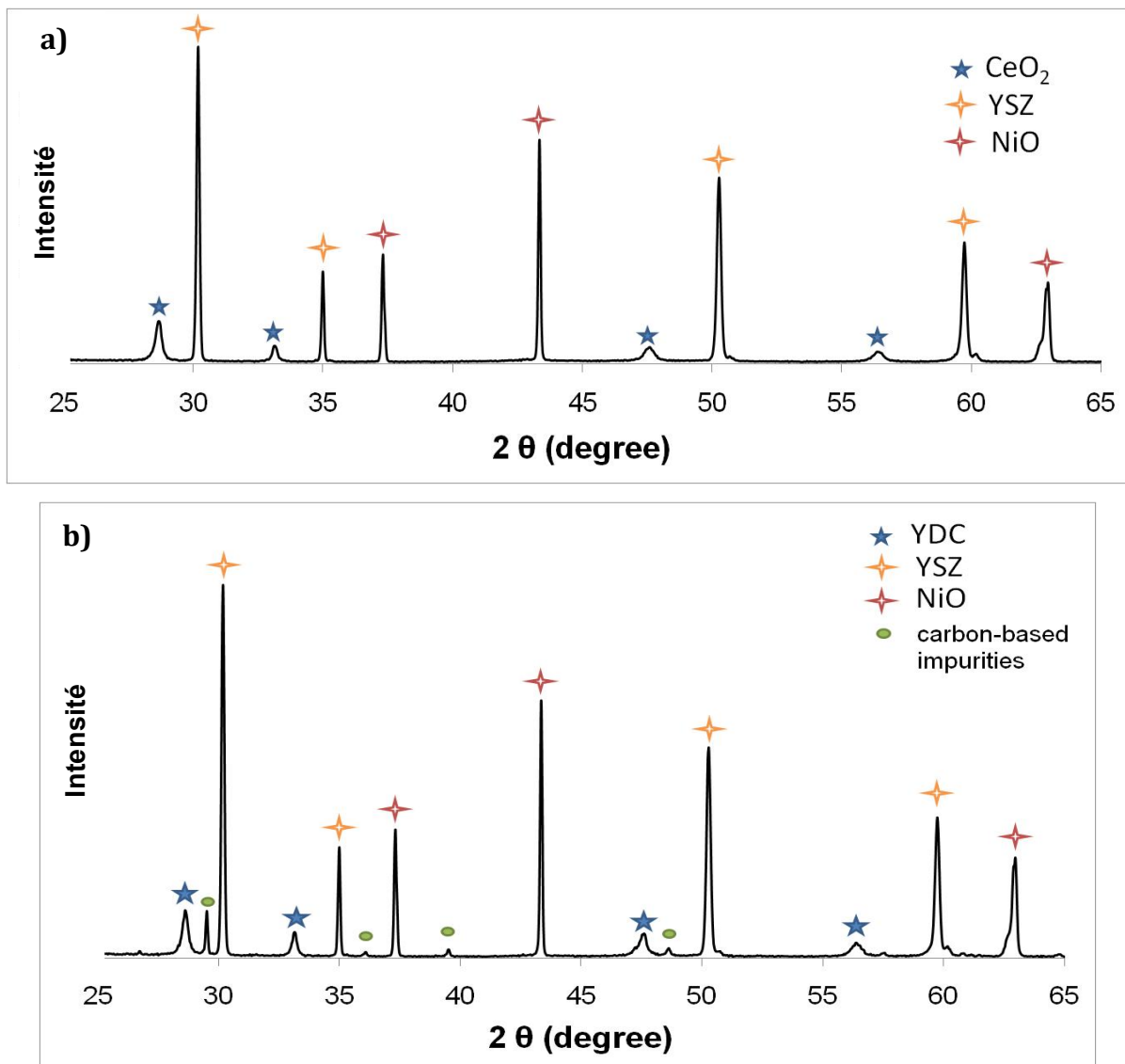


Figure II.12. Diffractogrammes des rayons X de l'oxyde de cérium seul et substitué à l'yttrium, déposés sur le substrat NiO-YSZ par ALD : (a) La cérine pure CeO_2 (épaisseur : 350 nm). (b) la cérine yttrée (épaisseur : 440 nm; 16,8 at % Y).

II.5.4.4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie en énergie dispersive (EDS)

Comme le montrent les différentes micrographies de la figure II.13, les dépôts sont couvrants, compacts, adhérents et uniformes en épaisseur. De plus, ils sont conformes au substrat en suivant ses irrégularités liées à la rugosité et à la porosité de ce dernier comme dans le cas de NiO-YSZ. Nous pouvons distinguer les colonnes verticales qui constituent la couche, avec un diamètre de 20 à 30 nm, s'élargissant avec l'épaisseur. Le dépôt dans ce cas a été effectué dans une chambre de réaction à 250°C.

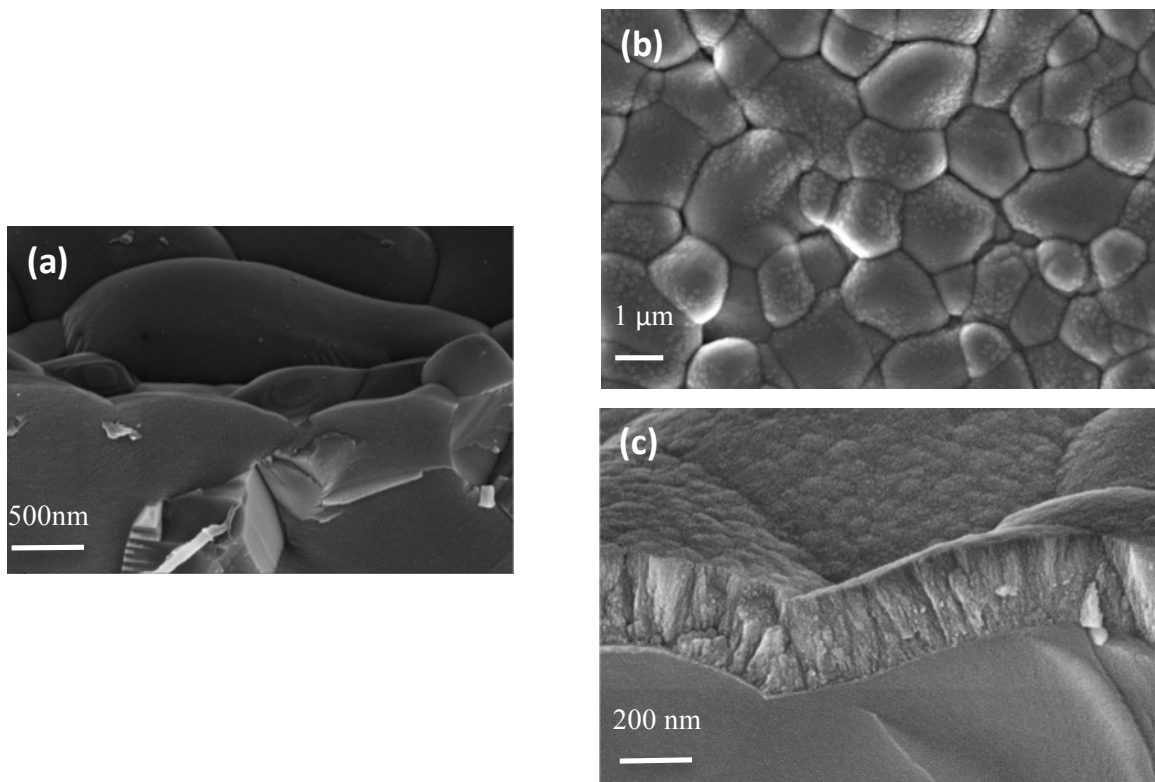


Figure II.13. Micrographies MEB des couches minces de cérine synthétisées par ALD sur le substrat NiO-YSZ : a) substrat nu NiO-YSZ (anode commercial INDEC), b) surface du dépôt de cérine sur NiO-YSZ et c) tranche de la couche de cérine déposée à 250°C (épaisseur de 350 nm).

Au vu des micrographies de microscopie électronique à balayage de la Figure II.14, les dépôts de YDC sont denses, couvrants et uniformes. Ils présentent une croissance colonnaire. Les dépôts ont été réalisés à une température de 300°C, sont cristallisés sans recuit ultérieur, dans la phase cubique attendue pour YDC. L'analyse EDS (Figure II.15) couplée aux observations

MEB montre que la couche monophasée contient 23 at% d'yttrium, et une épaisseur de 350 nm dans les conditions de cycles exposées dans le tableau II.6.

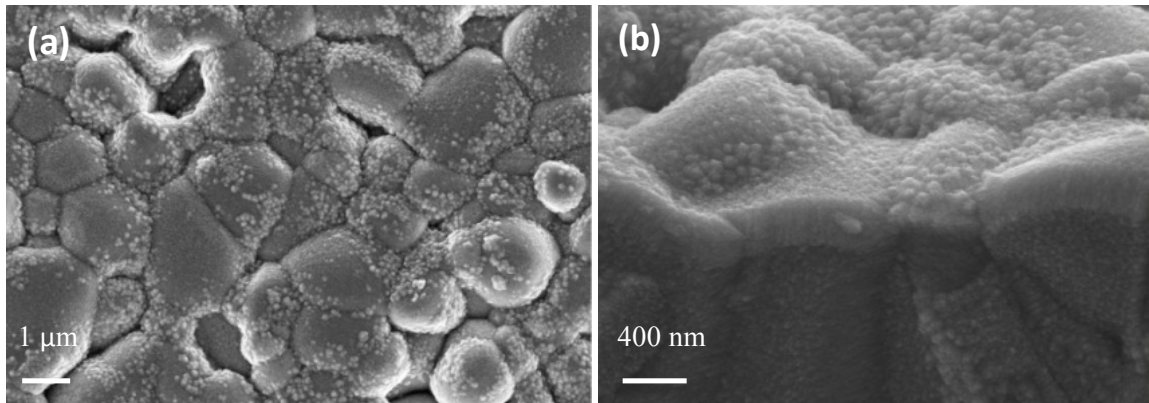


Figure II.14. Micrographies de la couche de cérine substituée à l'yttrium (YDC) déposée par ALD sur le substrat NiO-YSZ : a) surface de la couche de cérine et b) la tranche de la couche de YDC déposé à 300°C (épaisseur de 275 nm).

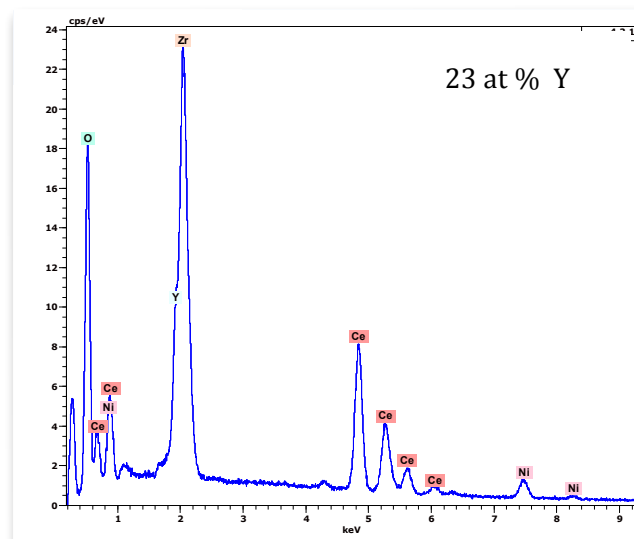


Figure II.15. Analyse EDS de la couche d'YDC sur le substrat NiO-YSZ (épaisseur de 350 nm). Le % d'Y est corrigé de la présence du substrat qui contient aussi du Y.

II.6. Caractérisations électriques de couches minces sous atmosphère réductrice

Dans cette partie, seules les caractérisations électriques de couches minces préparées par ALD sont présentées. En effet, les dépôts préparés par CBD sont encore très fissurés, ce qui engendre des courts-circuits entre électrode de mesure et le substrat. Nous n'avons donc pas pu réaliser de mesures par spectroscopie d'impédance pour ces films.

II.6.1. Dispositif de mesures à haute température sous atmosphère réductrice

Comme mentionné précédemment, de nombreuses couches minces d'oxyde ont été fabriquées par ALD au sein de l'équipe. Néanmoins, jusqu'alors seules des caractérisations électriques sous air ont été effectuées. Dans le cadre de la thèse, nous avons installé un montage spécifique à l'étude électrochimique sous mélange gazeux réducteur, associant un générateur d'hydrogène dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique, une bouteille d'azote pour la dilution (de 0 à 77% d' N_2) avec un contrôle par débitmètre massique également. Le mélange des deux gaz est effectué dans un ballon qui peut contenir de l'eau dans le cas où le mélange doit être saturé en vapeur d'eau. Enfin, l'atmosphère fabriquée est introduite dans le four étanche. Ce dernier est classiquement refroidi par circulation d'eau. L'ensemble est représenté Figure II.16.

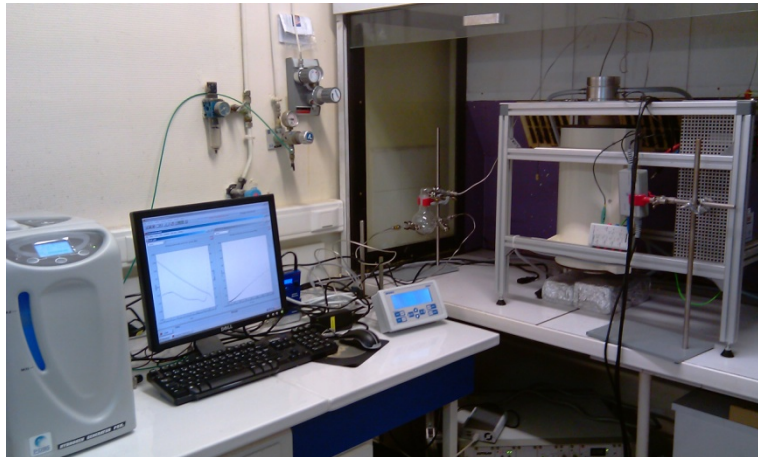


Figure II.16. Photo du dispositif complet permettant les mesures électrochimiques sous atmosphère réductrice.

II.6.2. Configuration électrochimique spécifique à l'étude de couches minces

Concernant la configuration électrochimique, nous avons utilisé une configuration asymétrique mise au point au laboratoire au cours de la thèse de C. Brahim. La figure II.17 est un schéma de ce dispositif, associant une électrode ponctuelle de Pt en contact mécanique sur la couche. Le substrat constitue la seconde électrode après réduction dans le cas du composite NiO-YSZ que nous avons utilisé ici.

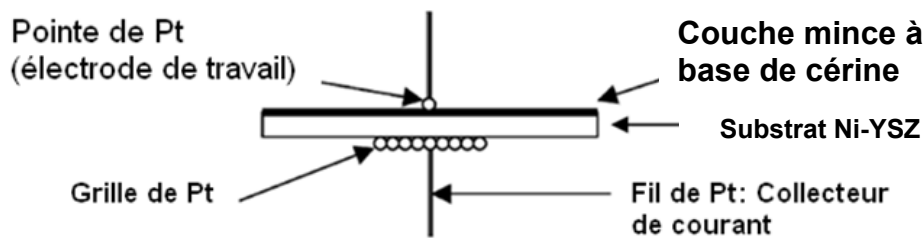


Figure II.17. Schéma de la configuration électrochimique, dite configuration à 2 électrodes asymétriques, développée au laboratoire pour l'étude de couches minces d'oxyde.

Cette configuration présente la particularité de donner une mesure de résistance transversale de la couche, et de prendre en compte l'interface électrochimique telle que dans une cellule élémentaire de type SOFC. L'utilisation d'une pointe de Pt et non d'une électrode de grande surface qui serait peinte ou pulvérisée sur la couche permet de plus :

- D'éviter tout risque de court-circuit via un défaut microstructural de type microfissure dans la couche ;
- De caractériser des couches denses mais également des couches poreuses ;
- D'amplifier la valeur de la résistance à mesurer, et du fait, de balayer une gamme de températures plus large.

La difficulté est de déterminer la surface de contact entre pointe et couche d'oxyde afin de définir le niveau de conductivité de la couche avec plus de précision. Néanmoins, dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement général de la couche en fonction de la température et du temps plutôt qu'à la performance intrinsèque de la couche. Nous avons donc considéré la résistance et non la conductivité.

II.6.3. Résultats

Etant donné le caractère isolant du substrat NiO-YSZ utilisé pour les dépôts, nous avons identifié dans un premier temps les conditions de réduction de ce composite pour qu'il puisse jouer le rôle d'électrode en devenant un conducteur électronique ou mixte^{166, 167}. Nous avons retenu une température de 600°C, pendant 20 minutes. Pour ce faire, nous nous sommes placés à une température raisonnablement élevée pouvant permettre la réduction de NiO en Ni, et nous avons enregistré des diagrammes d'impédance au cours du temps. Au bout de 20 minutes, la réponse en impédance est constituée d'une résistance en série avec une inductance, ce qui correspond à la réponse d'un conducteur électronique, équivalent à un court circuit entre les deux électrodes. Ainsi, l'inductance correspond aux fils du montage utilisé. Cet état du composite est conservé comme reporté sur la Figure II.18, à 500°C sous hydrogène pur. La valeur de cette résistance est indépendante de la fréquence du signal alternatif de mesure, et vaut 1 ohm environ dans le cas présenté.

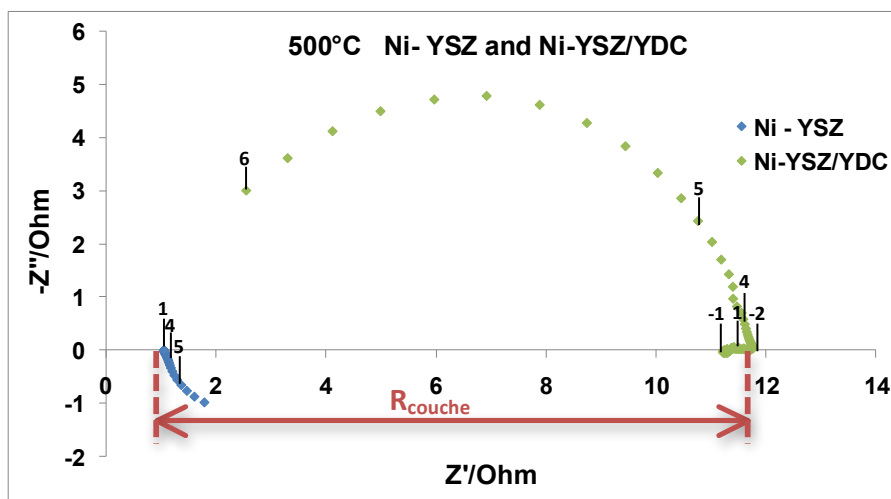


Figure II.18. Diagramme d'impédance de Nyquist de la réponse du matériau Ni-YSZ (450 μm) à 500°C sous une atmosphère réductrice d'hydrogène pur (losanges bleus) recouvert d'une couche mince de YDC (16,8 at % Y, 350 nm d'épaisseur) (losanges verts).

Dans ces conditions, le substrat joue le rôle de seconde électrode dans la configuration électrochimique mise en œuvre, sans apporter de contribution notable en termes d'impédance au système étudié.

Sur la même figure II.18 est reporté le diagramme d'impédance mesuré sur un échantillon associant une couche de 350 nm (la plus épaisse) sur le composite réduit. L'allure du

diagramme est caractéristique des diagrammes déjà observés dans des études antérieures pour des couches minces, avec une contribution très majoritaire associée à la couche de YDC. Cette contribution est un demi-cercle, soit par analogie électrique un circuit associant une capacité et une résistance en parallèle. La résistance de la couche correspond au diamètre de ce demi-cercle, soit à la différence des résistances lues à chaque intercepte haute et basse fréquence avec l'axe des abscisses.

L'étude des couches de YDC ne s'est pas avérée aussi simple. En effet, portée à 600°C, il est très difficile d'atteindre un niveau de stabilité suffisant du système comme illustré sur la figure II.19. A cette température, au cours du temps, on peut voir clairement une diminution de la résistance de la couche au cours des 20 premières heures environ (1235 min). Ceci est très probablement lié à la réduction partielle et progressive de l'oxyde de cérium sous hydrogène pur, induisant de par la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} une contribution grandissante de la conductivité électronique résultante.

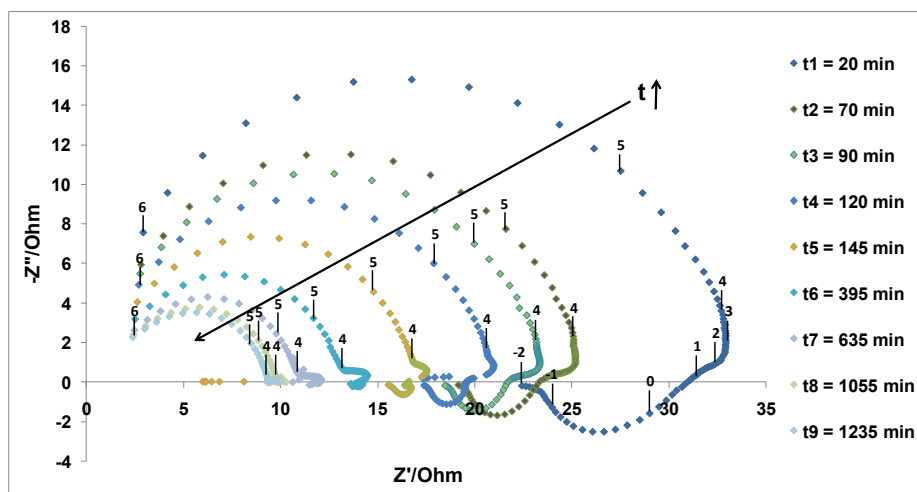


Figure II.19. Diagrammes d'impédance de l'échantillon Ni-YSZ/YDC à 600°C sous hydrogène pur en fonction de temps.

L'effet de la température sur le comportement électrique de la couche est relativement classique comme reporté sur la figure II.20. En effet, la résistance du système est d'autant plus grande que la température est faible, ce qui indique que la couche présente aussi de la conductivité ionique, ce qui est attendu lorsque l'on abaisse la température de 650°C à 475°C. Les conditions d'étude ne sont pas idéales puisque le matériau évolue au cours du temps, mais nous avons néanmoins tracé le diagramme d'Arrhenius de la résistance de la couche de YDC. Tel

que représenté dans la figure II.21, l'énergie d'activation déterminée à partir de la régression linéaire des variations sur l'ensemble de la gamme de température considérée est de 0,5 eV. Elle serait supérieur en ne considérant que la partie très linéaire, soit jusqu'à 600°C, et les faibles variations de la résistance aux températures supérieures vont dans le sens d'une conductivité électronique qui devient plus importante. Pour comparaison, l'énergie d'activation d'un matériau massif de YDC est de 0,92 eV dans la littérature^{168, 169}, et pour une couche mince sous air, couche fabriquée par ALD également, elle est de 1,09 eV⁴. Ces données nous apparaissent comme cohérentes étant donné les spécificités d'une couche à base de cériine sous hydrogène pur.

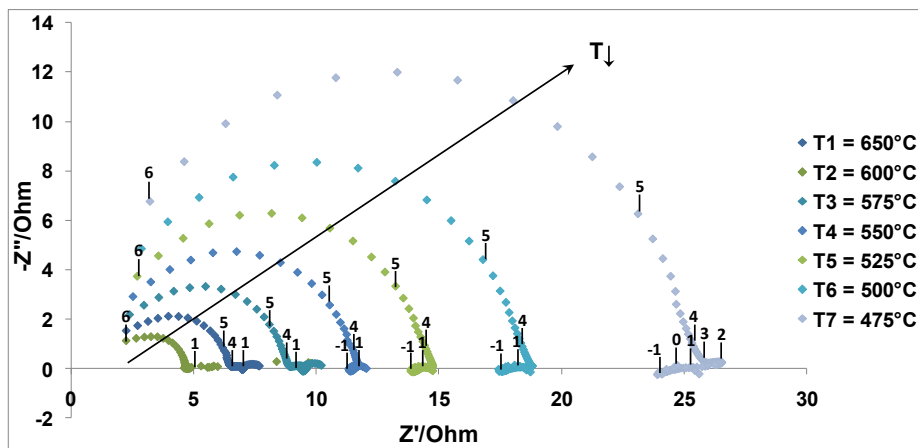


Figure II.20. Evolution du diagramme d'impédance de Nyquist de la couche mince d'YDC (16,8 at % Y) en fonction de la température.

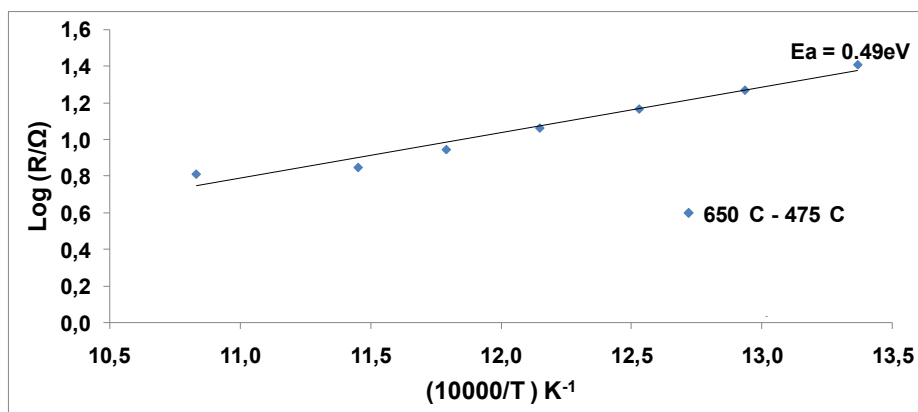


Figure II.21. Diagramme d'Arrhenius de la résistance de la contribution « ionique » de la couche mince d'YDC.

Il ressort clairement de cette étude qu'une couche mince d'YDC ne peut pas être utilisée comme matériau d'électrolyte à des températures proches de 600°C puisque ce matériau se réduit sous hydrogène, malgré la substitution à l'yttrium. En revanche, ce type de couche mince pourrait très probablement accroître les performances du système comme couche interfaciale pour améliorer les propriétés électrocatalytiques du compartiment anodique d'une pile de type IT-SOFC.

II.7. Conclusion

Les couches minces à base de cérine (CeO_2 et YDC) ont été fabriquées par dépôt par couches atomiques (ALD) avec des épaisseurs de 50 nm à 500 nm. La synthèse a été menée à 250°C pour la cérine pure et à 300°C pour YDC, avec les précurseurs organométalliques $\text{Y}(\text{thd})_3$ pour l'yttrium et $\text{Ce}(\text{thd})_4$ pour la cérine, sur différents substrats : verre, silicium (100), le substrat anodique NiO-YSZ et l'électrolyte composite GDC-LiK. L'étude de ce dernier sera abordée dans le chapitre IV. D'un point de vue cristallographique, la diffraction des rayons X met en évidence que les couches fines sont bien cristallisées avec une phase cubique quelle que soit la teneur en yttrium et sans besoin d'étape de recuit, avec des températures de dépôt relativement basses (300°C) et présentant des caractéristiques structurales identiques quelle que soit l'épaisseur. C'est un grand avantage que procure l'ALD en comparaison aux autres techniques chimiques de dépôt à basse température, tels que dip-coating ou dépôt par bain chimique/electroless déposition (CBD/ED), qui requièrent un traitement thermique à une température plus élevée que la température de fonctionnement, au risque de favoriser une réactivité chimique entre l'électrode et l'électrolyte, ainsi qu'une incompatibilité thermique. La vitesse de croissance est faible, 20 nm/h pour les dépôts de la cérine et YDC, ce qui pourrait constituer un frein pour l'ALD. L'étude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance montre la réduction du substrat anodique Ni-YSZ. Pour Ni-YSZ/YDC, les diagrammes obtenus correspondent principalement à la réponse d'un matériau conducteur ionique, voire mixte. Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'énergie d'activation obtenue (0,5 eV) pour Ni-YSZ/YDC est significativement basse en comparaison à la valeur des matériaux massifs de YDC (0,92 eV).

La cérine yttrée synthétisée par CBD/ED à basse température (60°C) et pression atmosphérique (air ambiant) ne semble pas assez adhérente, dans l'état actuel de nos travaux, pour les applications de type pile à combustible à oxyde solide. Les dépôts sont plus adhérents sur des matériaux oxydes que sur les métaux, mais subsistent de nombreuses fissures. Un

traitement thermique à 700°C est indispensable pour améliorer la cristallinité du dépôt YDC. Pour les épaisseurs nanométriques (80 nm), la morphologie est de type granulaire et cristallise dans la phase cubique. La vitesse de croissance est presque la même que par dépôt ALD, de 14 à 20 nm.h⁻¹. Malheureusement, les propriétés électriques des couches minces par CBD n'ont pas pu être déterminées à cause de craquelures sur la surface des échantillons, engendrant des courts-circuits. Malgré la mauvaise qualité des couches minces fabriquées jusque là par CBD, en comparaison avec celles des dépôts élaborés par ALD, il reste possible de les améliorer. L'optimisation de la procédure de synthèse, l'activation du substrat ainsi que les conditions de traitement thermique sont nécessaires pour éviter les craquelures sur la surface de l'échantillon et ainsi profiter de l'avantage technique et économique qu'offre la CBD.

Références

- ⁸¹T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 91
- ⁸²T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, T. Kato, H. Yokokawa, T. Kawada, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 22
- ⁸³A.O. Stoermer, J.L.M. Rupp and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2075
- ⁸⁴E. Ballée, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Chem. Mater.*, 21, (2009), 4614.
- ⁸⁵J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79
- ⁸⁶R. 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
- ⁸⁷L. Zivkovic, V. Lair, O. Lupan, A. Ringuedé, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 3538 - 3543
- ⁸⁸M. Ferkhi, S. Khelili, L. Zerroual, A. Ringuedé, M. Cassir, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6341 - 6346
- ⁸⁹V. Lair, A. Ringuede, P. Vernaut, S. Briveau, *Phys. Status Solidi C*, 5 (2008) 3492 - 3495
- ⁹⁰A. Ringuede, P. Mouro, C.A. Lugano, J.C. Badot, M. Cassir, *J. New. Mat. Elect. Syst.* 9 (2006) 201 - 208
- ⁹¹D. Perednis, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 166 (2004) 229
- ⁹²K.L. Choy, in: W.E. Lee (Ed.), *British Ceramic Proc.*, 54 (1995) 65
- ⁹³D. Perednis, unpublished. Results, Department of Materials, Nonmetallic Materials, ETH, Zurich, (1998)
- ⁹⁴J.P. Dekker, V.E.J. Van Dielen, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 51 (1992) 143
- ⁹⁵C. Brahim, F. Chauveau, A. Ringuede, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 760 - 766
- ⁹⁶M. Cassir, A. Ringuedé, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 8987 - 8993
- ⁹⁷R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, 65 (2000) 1
- ⁹⁸T. P. Niesen, M. R. De Guire, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 61
- ⁹⁹M. Izaki, T. Saito, M. Chigane, M. Ishikawa, J.-I. Katayama, M. Inoue, M. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 1972
- ¹⁰⁰T. P. Niesen, H. Calwer, W. Stetter, V. Probst, *Proceedings of The Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris (France)*, 2003-32 (2003) 14
- ¹⁰¹D. Lincot, G. Hodes, *Proceedings of The Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris (France)*, 2003-32 (2003) 1
- ¹⁰²W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 615
- ¹⁰³W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 93

-
- ¹⁰⁴R. P. Goyal, D. Raviendra, B. R. K. Gupta, *Phys. Stat. Solidi.*, 87 (1985) 63
- ¹⁰⁵H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2013
- ¹⁰⁶J. Ino, A. Hishinuma, H. Nagayama, H. Kawahara, *US Patent* 4, 882, 183 (1989)
- ¹⁰⁷S. Deki, Y. Aoi, Y. Miyake, A. Gotoh, A. Kajinami, *Mater. Research Bull.*, 31 (1996) 1399
- ¹⁰⁸M. Agarwal, M. R. De Guire, A. H. Heuer, *J. Am ; Ceram. Soc.*, 80 (1997) 2967
- ¹⁰⁹J. Edington, M. J. O'Keefe, T. J. O'Keefe, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 5733
- ¹¹⁰Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412 (2005) 1157
- ¹¹¹M. Izaki, T. Omi, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 2439
- ¹¹²M. Izaki, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4517
- ¹¹³M. Izaki, J. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 210
- ¹¹⁴M. Izaki, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1 (1998) 215
- ¹¹⁵T.P. Niesen, M. R. De Guire, *J. Electroceramic.*, 6 (2001) 169
- ¹¹⁶L. C. Nagle, J. F. Rohan, *Electrochem. Solid. State Lett.*, 8 (5) (2005) C77
- ¹¹⁷C. Brahim, Thèse, ENSCP, Paris VI, (2006)
- ¹¹⁸M. Schlesinger, *Modern Electroplating*, 4th Edition, ed. M. Schlesinger, M. Paunovic, Wiley-Interscience, New York, (2000) 668
- ¹¹⁹ Base de données JCPDS, fiche n° 65-5923
- ¹²⁰ J. P. Zhou, C. L. Chai, S. Y. Yang, Z. K. Liu, S. L. Song, Y. L. Li, N. F. Chen, *Journal of Crystal growth*, 270 (2004) 21
- ¹²¹ J. P. Zhou, C. L. Chai, S. Y. Yang, Z. K. Liu, S. L. Song, N. F. Chen, *Journal of Crystal growth*, 260 (2004) 136
- ¹²² R. Luptak, K. Husekova, M. Tapajna, D. Machajdik, M. Jergel, J. P. Espinos, C. Mansilla, *Microelectronic Engineering*, 80 (2005) 154
- ¹²³ J. Niinistö, N. Petrova, M. Putkonen, L. Niinistö, K. Arstila, T. Sajavaara, *Journal of Crystal Growth*, 285 (2005) 191
- ¹²⁴ I. Zhitomirsky, A. Petric, *Materials Letters*, 42 (2000) 273
- ¹²⁵ T. S. Suntola, J. Antson, *Method for producing compound thin films*. U.S. Patent No. 4,058,430, 1977; Finnish pat. Appl., 1974
- ¹²⁶ C.H.L. Goodman, M. Pessa, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) R65
- ¹²⁷ T. Suntola, *Thin Solid Films*, 216 (1992) 84
- ¹²⁸ J. Harjuoja, A. Kosola, M. Putkonen, L. Niinistö, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 346
- ¹²⁹ A. Kosola, J. Päiväsaari, M. Putkonen, L. Niinistö, *Thin Solid Films*, 479 (2005) 152
- ¹³⁰ T. P. Holme, C. Lee, F. B. Prinz, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1540
- ¹³¹ C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 3962

-
- ¹³² M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 5548
- ¹³³ R. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 121301
- ¹³⁴ Knez M., Nielsch K., Niinistö L., 2007, *Adv. Mater.*, 19, pp. 3425-3438
- ¹³⁵ M. Ritala, M. Leskelä, *Atomic layer deposition. Handbook of thin film materials*, Vol 1, Academic Press, San Diego, 2001, 103-108
- ¹³⁶ T. Suntola, and M. Simpson, "Atomic Layer Epitaxy", London : Chapman and Hall New York, (1990)
- ¹³⁷ T. Suntola, "Handbook of crystal growth 3: thin films epitaxy, Part B". Bristol, UK : D. T. J. Hurle, (1994)
- ¹³⁸ 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
- ¹³⁹ M. Putkonen, thèse Helsinki University of Technology, Finlande, (2002)
- ¹⁴⁰ T. Suntola : « surface chemistry of materials deposition at atomic layer level », *Appl. Surf. Sc.*, 112 (1997) 223
- ¹⁴¹ M. Leskelä, M. Ritala, *Thin Solid Films*, 409 (2002) 138
- ¹⁴² A. Salzer, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 1557
- ¹⁴³ R. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 121301
- ¹⁴⁴ H. Seim, H. Mölsä, M. Nieminen, H. Fjellvåg, L. Niinistö, *J. Mater.Chem.*, 7 (1997) 449
- ¹⁴⁵ H. Seim, M. Nieminen, L. Niinistö, H. Fjellvåg, L.-S. Johansson, *Appl.Surf. Sci.*, 112 (1997) 243
- ¹⁴⁶ M. Nieminen, T. Sajavaara, E. Rauhala, M. Putkonen, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 2340
- ¹⁴⁷ M. Nieminen, S. Lehto, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 3148
- ¹⁴⁸ O. Nilsen, M. Peussa, H. Fjellvåg, L. Niinistö, A. Kjekshus, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1781
- ¹⁴⁹ O. Nilsen, *Growth of Thin Films of Functional Oxides with the ALCVD Method*, Ph.D. Thesis, University of Oslo, Oslo, (2003)
- ¹⁵⁰ M. Tammenmaa, H. Antson, M. Asplund, L. Hiltunen, M. Leskelä, L. Niinistö, E. Ristolainen, *J. Cryst. Growth*, 84 (1987) 151
- ¹⁵¹ J. Aarik, A. Aidla, A. Jaek, M. Leskelä, L. Niinistö, *Appl. Surf. Sci.*, 75 (1994) 33
- ¹⁵² J. Päiväsaari, Thèse, Helsinki University of Technology, Finlande, (2006)
- ¹⁵³ M. Tiitta, L. Niinistö, *Chem Vap. Deposition*, 3 (1997) 167
- ¹⁵⁴ M. Leskelä, L. Niinistö, E. Nykänen, P. Soininen, M. Tiitta, *Thermochim. Acta*, 175 (1991) 91
- ¹⁵⁵ T. Ozawa, *Thermochim. Acta*, 174 (1991) 185
- ¹⁵⁶ K. J. Eisentraut, R.E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5254
- ¹⁵⁷ M. Putkonen, T. Sajavaara, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition*, 7 (2001) 44
- ¹⁵⁸ H. Mölsä, L. Niinistö, M. Utriainen, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 4 (1994) 389

-
- ¹⁵⁹ V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135
- ¹⁶⁰ C. Tian, S-W. Chan, *Solid State Ionics*, 134 (2005) 89
- ¹⁶¹ S.K. Tadokoro, T.C. Porfirio, R. Muccillo, E.N.S. Mucillo, *J. Power Sources*, 130 (2004) 15
- ¹⁶² D.R. Ou, T. Mori, F. Ye, M. Takahashi, J. Zou, J. Drennan, *Acta Matelialia*, 54 (2006) 3838 – 3746
- ¹⁶³ J. Päivässari, M. Putkonen, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1828
- ¹⁶⁴ C. Brahim, thèse ENSCP, Paris VI (2006)
- ¹⁶⁵ M. Ylilammi, T. Ranta-aho, *Thin Solid Films*, 232 (1993) 56 – 62
- ¹⁶⁶ D. Sarantaridis, A. Atkinson, 2007, *Fuel Cells*, 07, pp. 246-258
- ¹⁶⁷ J.T. Richarson, R. Scates, M.V. Twigg, 2003, *Applied Catalysis A : General*, 246, pp. 137-150.
- ¹⁶⁸ D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith, A.S. Nowick, 1981, *Solid State Ionics*, 2, pp. 95-105.
- ¹⁶⁹ P. Sarkar, P.S. Nicholson, 1986, *Solid State Ionics*, 21, pp. 49-53.

Chapitre III :
De nouveaux électrolytes : les
composites carbonates/oxyde

Chapitre III : De nouveaux électrolytes : les composites carbonates/oxyde

III.1. Introduction

III.1.1. Intérêt des électrolytes à base de composites oxyde/sels fondus

Un des nouveaux domaines prometteurs des piles à combustible à carbonates fondus est celui où l'électrolyte est un composite entre un oxyde conducteur ionique et un mélange de sels fondus. Il s'agit de combiner la compacité et la modularité des systèmes « tout solide » des SOFC et la conductivité des sels fondus, notamment les eutectiques de carbonates alcalins fondus des MCFC. Du point de vue SOFC, la majeure partie des recherches actuelles tendent à diminuer la température de fonctionnement.

Dans les systèmes dits à température intermédiaire (ITSOFC, *Intermediate-Temperature SOFC*), opérant à moins de 700°C, il est indispensable de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte classique, la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) ou de le substituer par une nouvelle génération d'électrolytes, parmi lesquels la cérine dopée au gadolinium (GDC) ou au samarium (SDC) sont les plus intéressants. En effet, la conductivité ionique de GDC et de SDC est de l'ordre de $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à 600°C au lieu de $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ pour YSZ à la même température¹⁻⁴; ces conductivités ne sont néanmoins pas suffisantes pour l'application requise. De plus, les composés dopés de la cérine sont partiellement conducteurs électroniques sous atmosphère réductrice, ce qui en limite l'utilisation, non seulement à cause de la diminution progressive de la tension de la cellule et, par conséquent, de la densité de puissance, mais aussi de sa fragilisation mécanique. La présence d'un sel fondu aurait l'avantage d'augmenter la conductivité de l'électrolyte et de limiter la possibilité de conduction électronique.

Du point de vue des systèmes MCFC, l'enjeu est d'avoir un support d'oxyde solide conducteur ionique, plutôt que de l'aluminate normalement utilisé et qui entraîne une chute ohmique importante. On peut donc constater que tant pour un système que pour l'autre, l'utilisation d'électrolytes composites est *a priori* avantageuse.

III.1.2. Historique et État de l'art des composites

L'effet de l'exaltation de la conductivité par addition d'une deuxième phase à l'électrolyte solide est connu depuis 1929⁵ ; cependant, les activités de recherche n'ont été initiées qu'en 1973 par Liang qui a montré que la conductivité de LiI pouvait augmenter d'un facteur 2 par addition de fines particules d'une deuxième phase inerte Al_2O_3 ⁶.

Mais revenons à l'origine des matériaux composites destinés aux piles à combustible, leur conception date d'une bonne douzaine d'années et il s'agissait initialement de favoriser le développement des IT-SOFC. Plusieurs types de composites ont été analysés, en particulier la cérine dopée mélangée à des chlorures^{7,8}, des carbonates⁸⁻⁴⁰ ou des sulfates⁴¹.

La figure III.1 montre de façon schématique l'effet composite par rapport aux oxydes de zirconium ou de cérium dopés (GDC et YSZ) sur la conductivité ionique qui peut augmenter d'un facteur 10 à 1000. Mais il faut prendre ces valeurs avec précaution, vu la difficulté d'avoir des mesures comparatives obtenues dans des conditions strictement identiques.

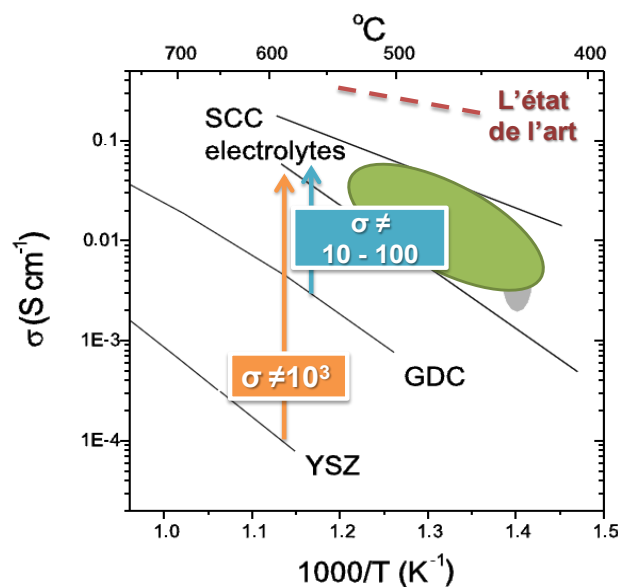


Figure III.1. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité des composites YSZ ou GDC et carbonates - MCO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (SCC)¹³.

D'après les premières références bibliographiques, l'exaltation de la conductivité ionique de ces composés serait due à une combinaison de la conductivité par les ions oxyde et par les protons. L'eutectique de carbonates, étant fondu ou partiellement fondu (autour de 500°C), pourrait favoriser un chemin de conduction aux interfaces. Les ions oxyde assureraient l'essentiel de la conductivité dans la phase oxyde et les protons dans la phase carbonate. En fait, dans la plupart des travaux, on ne trouve pas d'explication rigoureuse et totalement satisfaisante du mécanisme de transport ionique⁷⁻¹⁹. Il faut cependant souligner que plusieurs travaux intéressants ont été publiés récemment, dont nous donnerons les principaux éléments. Li et coll. ont développé un système NANOSOFC, contenant un composite avec un sel de nano-poudre de SDC mélangée à un eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ²¹; ils obtiennent une densité maximale de 140 mW cm^{-2} , stable sur 200 heures, à 650°C. Différents groupes ont analysé l'influence de la taille de particule, la procédure de synthèse et la morphologie sur les performances et la stabilité de ce type de cellule²²⁻²⁶. En substance, ils montrent que le fait d'utiliser des composites contenant des particules nanométriques dans la phase oxyde favorise la conductivité, tout en provoquant des effets plus complexes aux interfaces que dans le cas de particules micrométriques : des densités de puissance de 590 mW cm^{-2} à 600°C ont pu être atteintes²²⁻²⁴. De même, l'utilisation de Na_2CO_3 augmente de façon significative les performances de cellule par rapport à $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, permettant d'atteindre 1,15 W cm^{-2} à 500°C²⁵. Huang et coll. ont testé une cellule de type MCFC à anode support, avec une cathode $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ et un électrolyte composite SDC/ $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, et ont obtenu un potentiel à circuit ouvert de 1,04 V et 0,5 W cm^{-2} à 550°C²⁷⁻³¹. Ces auteurs ont de même montré que l'augmentation de la teneur en carbonates (1,085 W cm^{-2} à 600°C avec 25 masse% de carbonates) ou un ajout d'un excès de Li_2CO_3 par rapport à Na_2CO_3 permet d'améliorer nettement les performances^{28, 29}. Li a aussi montré l'intérêt de ces électrolytes composites, non seulement pour les SOFC, mais aussi pour les piles à combustible à carbone direct, DCFC (*Direct Carbon Fuel Cells*) ou des membranes à perméation de CO_2 ³²⁻³⁵. La morphologie du composite et, notamment, son épaisseur, a une influence décisive sur les propriétés thermiques et la conduction ionique des composites³⁴. Zhang et coll. ont analysé le comportement d'un composite entre $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.9}$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ et obtenu 670 mW cm^{-2} à 550°C³⁶. Liu et coll., analysant le comportement de $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ mélangé à $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ont expliqué que l'augmentation de la conductivité est due à l'augmentation du nombre de voies de transport de l'oxygène à l'interface entre les phases cérique et carbonates³⁸.

Nous nous limiterons aux composites à base de cérique dopée et de carbonates fondus qui sont de loin les plus prometteurs et sont déjà utilisés dans des prototypes. Malgré la littérature abondante à ce sujet, il manque une description complète des mécanismes de conduction, surtout aux interfaces entre les deux phases conductrices ioniques. De plus, les

performances mentionnées dans plusieurs systèmes ont des valeurs assez dispersées et les conductivités obtenues sont difficilement comparables entre elles et par rapport à la littérature. Bien que la plupart des auteurs admettent que l'exaltation de la conductivité peut être due à une conduction mixte par les ions oxyde et les protons, il n'en existe pas de preuve irréfutable, d'autant plus que les ions carbonates sont en soit de très bons conducteurs ioniques utilisés dans les MCFC. D'après Bin Zhu et coll., les interfaces entre phases oxyde et carbonates fondus sont hautement désorganisées et constituent des « voies de transport superionique » (*superionic highways*) ou des « chemins de conduction par percolation » ⁴¹. La mobilité protonique proviendrait du fait que de l'eau est formée dans les conditions opératoires des piles à combustible tant du côté cathodique qu'anodique. Il a aussi été indiqué qu'un mélange oxydant CO₂/O₂ conduit à des densités de puissance plus importantes que dans le cas de N₂/O₂ ³³. CO₂ a de plus été détecté dans le gaz de sortie à l'anode. Cet ensemble d'observations semble confirmer l'existence d'une conduction d'origine triple par H⁺, O²⁻ et CO₃²⁻. La conduction par les ions oxyde dans la phase cérine dopée est parfaitement compréhensible, mais affirmer que dans la phase carbonate et à l'interface entre celle-ci et la phase oxyde, les protons soient responsables du transport ionique n'est pas vraiment prouvé. Tout d'abord parce que l'existence des protons doit être justifiée dans les conditions expérimentales utilisées (humidité résiduelle, HCO₃⁻...). Ensuite, il est bien connu que la conductivité ionique dans les carbonates est essentiellement assurée par les ions carbonates. Plusieurs approches peuvent être envisagées, parmi lesquelles un transport ionique complexe avec des espèces intrinsèques et extrinsèques ainsi qu'un transport ionique spécifique à l'interface carbonates/cérine dopée ⁴². L'influence possible de la conduction protonique à l'interface est une question essentielle à résoudre. Ceci exige aussi d'approfondir l'approche chimie des carbonates fondus et la solubilisation d'espèces comme l'eau et les hydroxydes dans ces milieux, ainsi que de comprendre le mécanisme de conduction dans la phase oxyde en présence des carbonates avant et après leur fusion.

III.1.3. Travaux antérieurs dans le laboratoire d'accueil

Plusieurs études ont été développées dans le laboratoire d'accueil pour appréhender ces phénomènes complexes. Ce chapitre se situe dans la continuité de ces travaux et vise à poursuivre l'effort de compréhension et d'exploitation de ces milieux composites. Nous résumerons les principaux résultats déjà obtenus, notamment à travers la thèse de Messaoud Benamira et de quelques publications ^{19, 39, 40}.

Des composites de type GDC/(Li₂CO₃-K₂CO₃ : 72-27.3 mol%) et GDC/(Li₂CO₃-Na₂CO₃ : 52-48 mol%) ont été élaborés et caractérisés par des analyses structurales et morphologiques ainsi que par des analyses thermiques au cours de différents cycles thermiques. Il a été montré que ces composites sont stables avec des pertes de masse très faibles en eau et CO₂ durant les cycles thermiques et après 168 heures de vieillissement. Les phases de ces électrolytes sont bien séparées et constituées de nano-cristaux de GDC et de zones assez larges de phase carbonate. Après frittage, on peut noter une meilleure densification et une distribution plus uniforme de la phase carbonate. L'étude par spectroscopie d'impédance de ces composites a permis d'établir des diagrammes d'Arrhenius relatifs à la conductivité, (cf. figure III.2 obtenue sous différentes atmosphères), lesquels présentent une discontinuité entre les basses températures, avec prédominance de la conductivité des ions oxyde, et les hautes températures où la conductivité des carbonates est dominante. Dans la zone intermédiaire, autour du point de fusion des carbonates, plusieurs hypothèses peuvent être énoncées sur l'origine de la conduction. Ces diagrammes d'Arrhenius sont sensibles à l'atmosphère gazeuse imposée, particulièrement sous hydrogène où la discontinuité a lieu à plus faible température, suggérant la présence d'une nouvelle composition de phase fondue qui pourrait être due à une conductivité électronique localisée provenant de la réduction de Ce(IV) en Ce(III). Un chemin de conduction spécifique a probablement lieu à l'interface entre phases oxydes et carbonates, impliquant des ions oxyde, des espèces réduites de l'oxygène ou même d'autres espèces. Ces phénomènes complexes sont difficiles à mettre en évidence et exigeraient des techniques d'analyse de surface (XPS, Tof-SIMS, RMN...). Les résultats obtenus avec GDC/(Li₂CO₃-Na₂CO₃) sont similaires. L'évolution de la conductivité de GDC/(Li₂CO₃-K₂CO₃) durant 6 000 h a montré une relative stabilité, variant de $9 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à $7 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

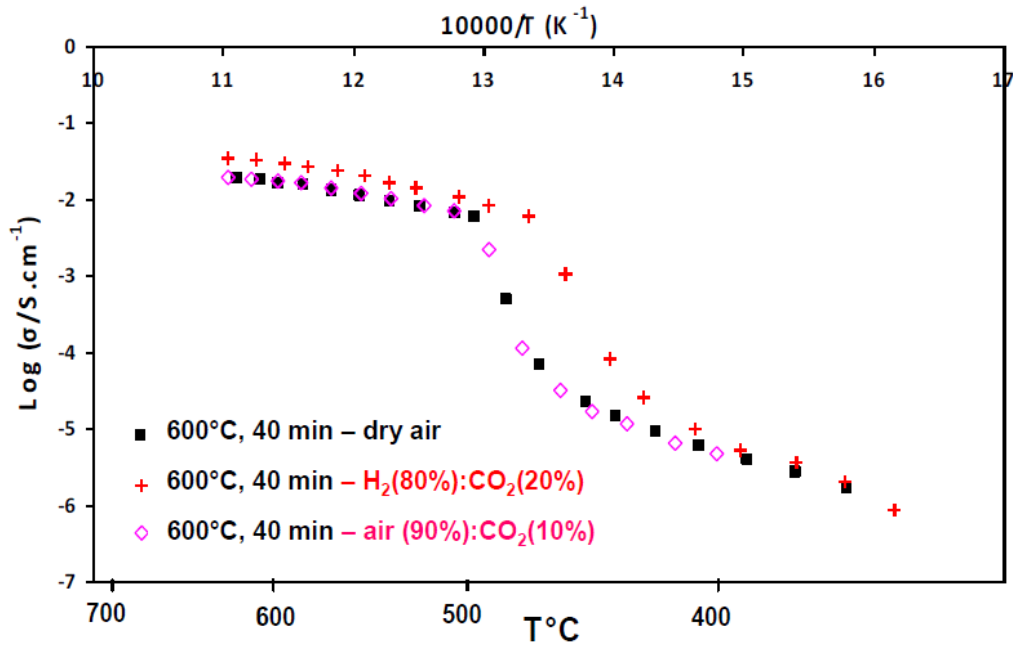


Figure III.2. Diagramme d'Arrhenius du composite 80 masse % GDC - 20 masse % (72,7 mol% Li_2CO_3 - 27,3 mol % K_2CO_3) sous différentes atmosphères : Air sec, H_2/CO_2 , air / CO_2 ¹⁹.

III.2. Choix du mélange de carbonates fondus

La connaissance des propriétés des carbonates alcalins et notamment leurs mélanges est indispensable pour une meilleure compréhension de notre milieu d'étude. Les principaux carbonates alcalins fondus sont Li_2CO_3 , K_2CO_3 et Na_2CO_3 . Ces carbonates fondent à des températures relativement élevées : 730, 901 et 858°C, respectivement ^{22, 35}. Leurs mélanges eutectiques sont utilisés comme électrolytes pour les piles à combustible à carbonates fondus. Le diagramme de phase du mélange utilisé dans notre étude, Li_2CO_3 - K_2CO_3 , est reporté sur la figure III.3. Ces diagrammes montrent l'existence de deux eutectiques (62-38 mol% et 43-57 mol%).

Li_2CO_3 présente une conductivité supérieure à celles de Na_2CO_3 et K_2CO_3 ($\sigma(\text{Li}_2\text{CO}_3) > \sigma(\text{Na}_2\text{CO}_3) > \sigma(\text{K}_2\text{CO}_3)$) ³⁷. L'eutectique possédant la teneur la plus élevée en Li_2CO_3 a été retenu pour cette étude, soit 62 mol% de Li_2CO_3 et 38 mol% de K_2CO_3 .

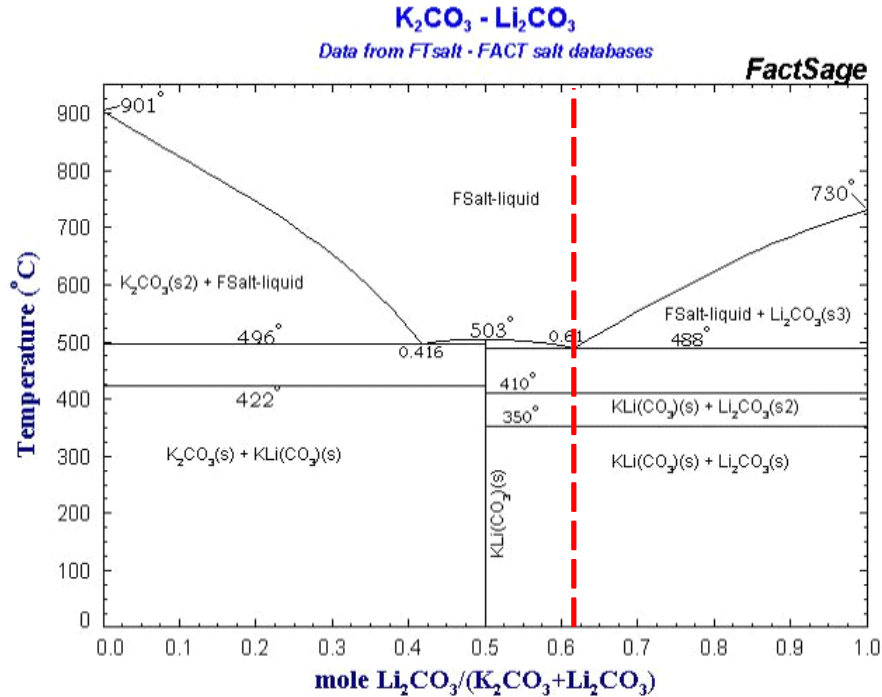


Figure III.3. Diagramme de phase de carbonates Li₂CO₃ - K₂CO₃
Température de fusion de l'eutectique 62 mol % Li₂CO₃ - 38 mol% K₂CO₃ = 488°C

Comme tout électrolyte à l'état liquide, les carbonates fondus se dissocient, selon l'équilibre d'autodissociation suivant :



où (l), (s) et (g) représentent les états liquide, solide et gazeux respectivement.

Cet équilibre peut aussi se représenter sous forme ionique :



L'oxyanion carbonate CO_3^{2-} libère ainsi l'oxyde O^{2-} . Le concept d'acidobasicité mettant en jeu l'ion oxyde porte le nom d'"oxoacidité" ^{43, 44}. Ainsi, l'oxyde O^{2-} peut s'associer à un oxoacide. L'oxobase est capable de libérer un anion O^{2-} . Ainsi, CO_3^{2-} est une oxobase et CO_2 est un oxoacide, c'est à dire un accepteur de O^{2-} . Pour caractériser le niveau d'oxoacidité d'un sel fondu, on utilise la grandeur $pO^{2-} = -\log(O^{2-})$, par analogie avec la définition du pH. Ainsi, plus une

solution est oxoacide, plus elle présentera un pO^{2-} élevé, c'est-à-dire une activité faible en anion O^{2-} . Par ailleurs, un milieu très oxoacide est caractérisé par une forte pression en CO_2 .

L'ajout d'éléments tels que des carbonates de cations de différentes valences permet d'en modifier les propriétés physico-chimiques : oxoacidité, conductivité, viscosité, électrocatalytiques (par exemple, la réduction de l'oxygène à la cathode d'oxyde de nickel lithié des MCFC). Lors d'un travail récent du laboratoire d'accueil une analyse de l'effet de plusieurs cations a été réalisée, notamment en ce qui concerne la conductivité des mélanges de carbonates fondus ⁴⁵. Nous avons choisi pour notre étude d'étudier l'effet d'un certain nombre d'additifs sur les propriétés du composite. Li^+ , et La^{3+} confèrent à l'eutectique $Li_2CO_3-K_2CO_3$ une oxoacidité plus faible, alors que les cations alcalins Cs^+ et Rb^+ tendent à l'augmenter très légèrement. Seul Li^+ augmente la conductivité de l'eutectique, alors que Cs^+ et Rb^+ l'abaisse légèrement et La^{3+} la diminue significativement. Par ailleurs, la présence de Cs^+ et Rb^+ tend à favoriser la cinétique de réduction de l'oxygène dans les MCFC. L'étude de ces additifs qui permettent de faire varier les propriétés de l'eutectique de carbonates, n'a jamais été réalisée en ce qui concerne le comportement du composite carbonates/oxyde solide.

III.3. Objectifs de l'étude

Nous nous proposons de poursuivre les travaux du laboratoire dans le but de mieux comprendre les mécanismes de conduction, notamment sous atmosphère anodique et d'optimiser la composition de la phase carbonates fondus afin d'obtenir le milieu le plus conducteur et le plus stable. Dans une première partie, nous analyserons en détails le comportement du mélange GDC/ $(Li_2CO_3-K_2CO_3)$ sous plusieurs atmosphères anodiques, en jouant sur la proportion d'hydrogène dans le mélange hydrogène/azote. Dans un deuxième temps, nous analyserons l'évolution du comportement du composite, du côté cathodique sous air, en l'absence ou en présence d'additifs : Li^+ , Cs^+ , Rb^+ et La^{3+} .

III.4.- Synthèse et caractérisation physico-chimique

III.4.1. Procédure de synthèse du composite GDC-carbonates

La voie solide a été utilisée pour la préparation des poudres. La première étape consiste à préparer l'eutectique de carbonates. Nous avons choisi comme mélange de référence la composition de carbonates de 62 mol% Li_2CO_3 - 38 mol % K_2CO_3 , dont le point de fusion est de 488°C. Afin d'étudier l'évolution des propriétés de ce mélange en présence d'additifs, nous avons préparé cinq compositions différentes. La première est l'eutectique en tant que tel et les autres, le même eutectique auquel ont été ajoutés, respectivement, 5 mol% de l'un des éléments suivants : lanthane (La), lithium (Li), rubidium (Rb) et césium (Cs).

Nous avons alors procédé de la façon suivante. Lors d'une première étape, l'eutectique sélectionné 62 mol% Li_2CO_3 et 38 mol % K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, pureté $\geq 99\%$) est mélangé à l'ajout et broyé manuellement dans un mortier pendant 10 min avec un pilon afin d'homogénéiser la répartition de poudres. Puis, le mélange subit un traitement thermique dans un creuset d'alumine dense à 650°C pendant 60 minutes sous atmosphère air/ CO_2 (70/30) avec une montée et une descente en température de 2°C min⁻¹ à 3°C min⁻¹. A la sortie du four, le mélange obtenu est ensuite retiré puis broyé pendant 15 min afin d'en réduire la taille des grains.

Lors d'une seconde étape, la poudre de carbonates est mélangée à de la cérine dopée au gadolinium ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, GDC) (99,9 % de pureté, Rhodia, France), dans la proportion massique de 70 % pour GDC et 30 % pour les carbonates. Les poudres sont broyées manuellement pendant 15 min et une fois homogénéisées, elles sont traitées à 650°C durant 40 minutes sous atmosphères à débit contrôlés d'air et de dioxyde de carbone 70/30, avec des rampes de montée et descente en température identiques de 2°C par minute. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le composite est retiré et ensuite broyé pendant 15 minutes afin d'obtenir une poudre plus fine.

La poudre résultante est caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer les phases de carbonates et du composite avec leur cristallinité. L'appareillage utilisé est de type PANalytical X'Pert PRO powder diffractometer en configuration 2 θ . L'anticathode est en cuivre Cu, et la radiation $K\alpha$ est utilisée ($\lambda = 0.15406$ nm). Le diffractogramme a été enregistré avec un pas de 0,02° et un temps de mesure de 2,0 s par pas.

La Figure III.4 montre le diffractogramme des rayons X obtenu à température ambiante (25°C) pour le composite 70 masse% GDC-30 masse% (62 mol% Li_2CO_3 - 38 mol % mol% K_2CO_3), traité à 650°C durant 60 min. Les pics les plus intenses correspondent à la cérine dopée au gadolinium (GDC), de structure cubique à faces centrées ⁴⁶. Les pics des carbonates sont également observés, ils sont de faibles intensités et nettement moins visibles.

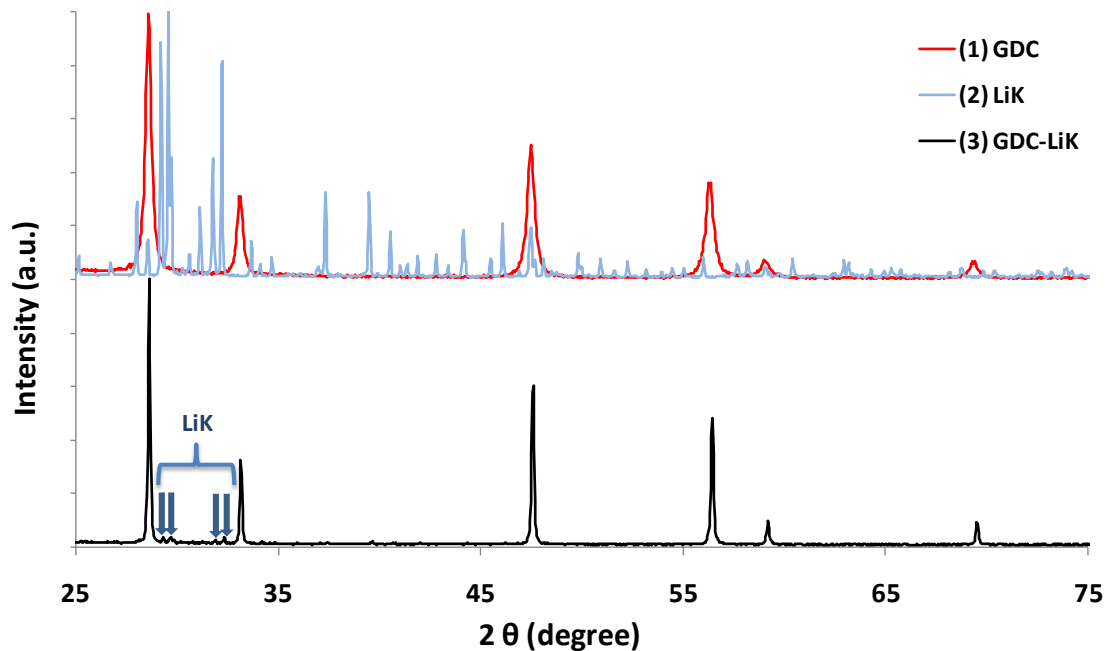


Figure III.4. Diffractogrammes des Rayons X de (1) $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, GDC ; (2) $62\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $38\text{K}_2\text{CO}_3$; (3) Composite 70 masse% GDC - 30 masse% ($62\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $38\text{K}_2\text{CO}_3$).

III.4.2. Élaboration des pastilles

La poudre obtenue du composite est versée dans un moule en acier inoxydable de 13 mm de diamètre avec une masse d'environ 0,9 g, puis compactée uni-axialement sous 4 T (#3000 bar) de charge sous vide. Le vide est fait dans le moule et maintenu une minute avant d'appliquer la charge pendant une dizaine de minutes. Les pastilles ainsi obtenues sont placées sur une plaque de platine pour éviter la pénétration des carbonates dans la plaque d'alumine lors du recuit. Le frittage est effectué à 500°C pendant une heure sous air avec une vitesse pour le chauffage et le refroidissement de 1°C/min. Les pastilles obtenues après frittage présentent un diamètre de $13,0 \pm 0,2$ mm et une épaisseur de $1,90 \pm 0,05$ mm.

Ces conditions de compactage et frittage ont été choisies suite à des problèmes de délamination/fissuration des pastilles avant/après traitement thermique respectivement. Néanmoins, ce ne sont pas des conditions optimales puisque les mesures de conductivité ont ensuite été réalisées jusqu'à 600°C environ, ce qui pourrait modifier la microstructure notamment.

III.4.3. Caractérisation microstructurale du composite GDC-carbonate (Li/K) par Microscopie Electronique de Balayage (MEB)

La morphologie du composite a été caractérisée par microscopie électronique à balayage, MEB (S440, FEG de LEICA) par électrons secondaires pour un contraste topologique, mais également par électrons rétrodiffusés pour un contraste chimique. Dans ce dernier cas, les atomes les plus lourds réémettent plus d'électrons que les atomes les plus légers ; ainsi les zones formées d'atomes avec un nombre atomique Z plus élevé apparaissent plus brillantes. C'est le cas de GDC par rapport à un mélange de carbonates eutectique LiK 6238.

Les figures III.5 a et b montrent les micrographies MEB des pastilles de composite 70 masse % GDC-30 masse % (62 mol% Li_2CO_3 et 38 mol % K_2CO_3) après frittage à 500°C pendant une heure.

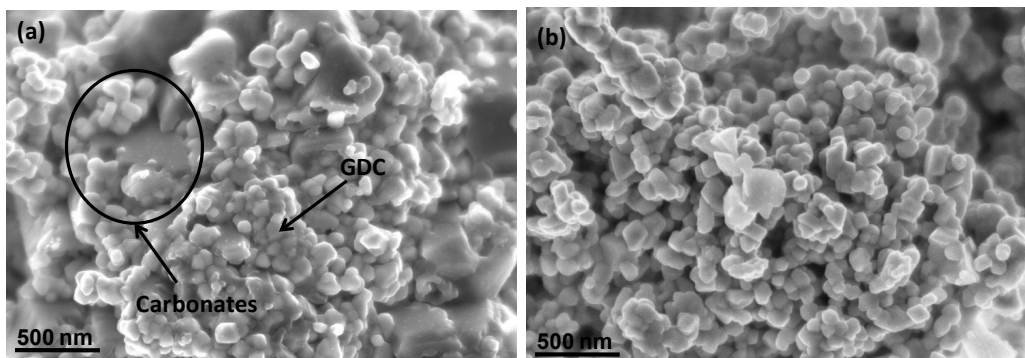


Figure III.5. Micrographies de la pastille de composite 70 masse% GDC - 30 masse% (62 Li_2CO_3 -38 K_2CO_3) : a) Distribution de la phase carbonates ; b) Fines particules de GDC (50 nm). Frittage à 500°C pendant une heure.

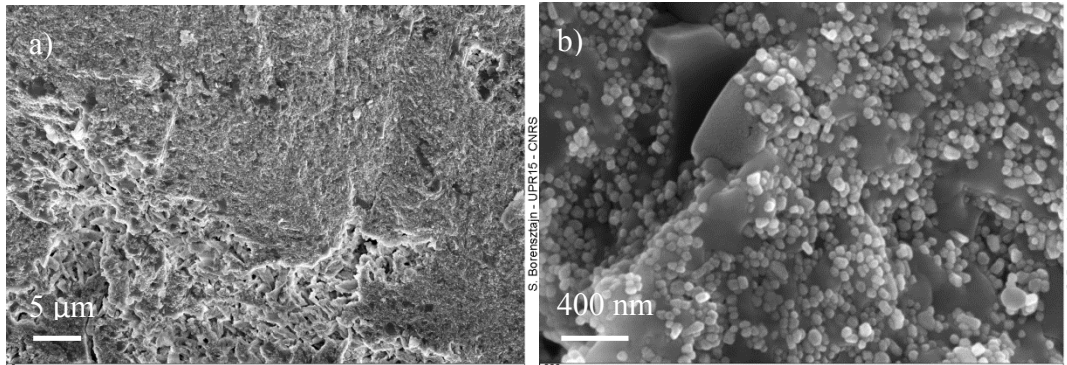


Figure III.6. Micrographies d'une pastille de composite 70 masse% GDC – 30 masse% ($72\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}28\text{K}_2\text{CO}_3$) frittée à 500°C pendant une heure, sous air : a) Aspect macroscopique ; b) Répartition des phases.

Les phases carbonates et GDC se distinguent clairement par leurs morphologies spécifiques : la cérine dopée au gadolinium se présente sous forme granulaire, avec des grains de l'ordre de 50 nm assez bien séparés les uns des autres dans le cas d'un frittage à 500°C, comme illustré fig.III.6. La phase carbonate apparaît plus clairement comme une phase fondue recristallisée, et semble jouer le rôle de support des nanograins de GDC.

Cependant, il est possible de penser qu'un recuit à si basse température ne favorise pas une cohésion intime des différentes phases. Outre cette appréciation, nous devons observer que la température de recuit des pastilles est inférieure à certaines températures de mesure de conductivité. Cela influe-t-il sur les résultats à haute température ? Ou est-il possible de penser que seules les propriétés mécaniques sont affectées, sans grand effet sur les propriétés physico-chimiques. En effet, le mélange de poudres a, quant à lui, subit un traitement thermique à 650°C.

Enfin, la technique de compactage des pastilles a nécessité une pression de 3000 bar, très importante. Il peut en résulter des relâchements intempestifs de tensions menant à une fragilisation de la structure macroscopique par la création de microfailles. En outre, une telle charge peut aussi être responsable de problèmes de fissuration lors de recuit. Certes si la charge est trop faible, la cohésion est minime conduisant à une mauvaise tenue mécanique mais si la charge est trop importante, les différentes phases ont une faible liberté de dilatation lors des recuits, ainsi un changement de répartition des tensions internes peut aussi mener à des fissurations.

III.5. Caractérisations électriques sous atmosphères réductrices

III.5.1. Conditions expérimentales

La caractérisation des propriétés de conduction électrique du composite a été étudiée par spectroscopie d'impédance en utilisant un montage expérimental à deux électrodes (l'électrode de référence et la contre électrode du potentiostat étant court-circuitées) avec une configuration de montage dissymétrique.

La nature et la géométrie des deux électrodes étant différentes, le montage est dit dissymétrique. Ce montage est constitué d'une électrode ponctuelle de platine au contact de l'une des faces du composite (électrode de travail) et d'un collecteur constitué d'une grille de platine qui couvre toute la surface opposée du composite (fig. III.6).

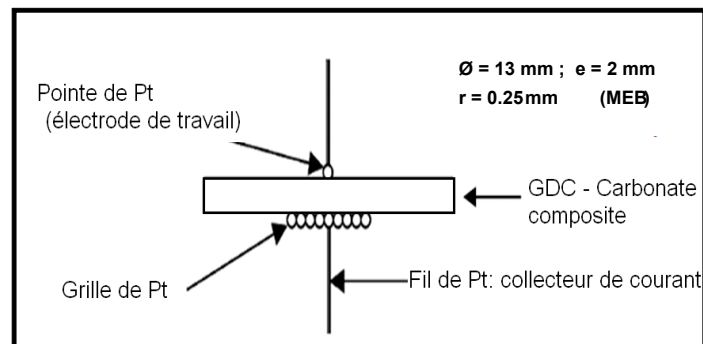


Figure III.6. Représentation schématique de la cellule dissymétrique.

Le choix de cette configuration a été motivé par les problèmes liés aux dépôts de la laque de platine sur les deux surfaces dans le montage symétrique, qui nécessite une température de recuit élevée (>900°C) et par l'avantage d'avoir un contact mécanique entre l'électrode de travail et l'électrolyte, ce qui réduit les pertes liées à l'interface électrode/électrolyte ¹⁹. Cette configuration dissymétrique (figure. III.7) entraîne alors une distorsion des lignes de courant et complique de manière importante la distribution des équipotentielles de manière hémisphérique au voisinage de l'électrode ponctuelle, ce qui empêche la détermination aisée de la conductivité du matériau étudié.

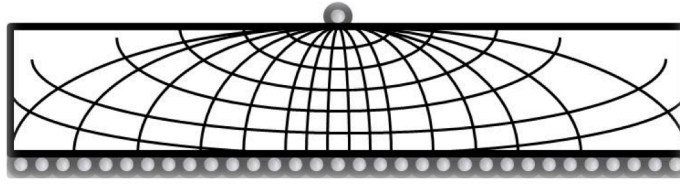


Figure III.7. Distribution des équipotentiels de courant vers l'électrolyte.

La conductivité de matériau liée à cette configuration de mesure, est obtenue à partir de la résistance mesurée en utilisant la relation de Newman ⁵⁰ :

$$\sigma = \frac{1}{4R} \sqrt{\frac{\pi}{S}} = \frac{1}{4Rr} \quad \text{Éq. III.3}$$

Où :

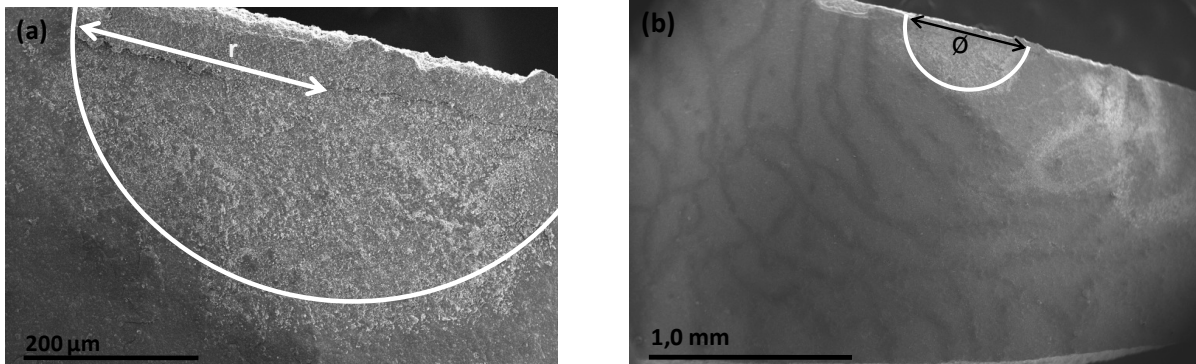
σ : la conductivité du matériau ;

R : la résistance mesurée ;

S : la surface de contact de l'électrode ponctuelle.

$$S = \pi r^2$$

r : le rayon de l'électrode ponctuelle en contact avec le substrat (déterminé par microscopie, cf. figure III.8).



**Figure III.8. Micrographies de la trace du rayon de la pointe de platine sur le substrat.
Diamètre de 0,05 cm et surface de contact de 1,227 cm².**

Cette configuration dissymétrique a été utilisée pour étudier l'influence de différents paramètres sur le comportement électrique du composite : température (de 285°C à 600°C), composition de l'atmosphère (H₂ / N₂ / H₂O) et cyclage en température.

L'étude des propriétés électriques du composite GDC-carbonates (Li/K) a été réalisée avec un potentiostat Autolab PGSTAT 30. Le test de variation d'amplitude, qui permet de différencier la réponse du matériau d'électrolyte (conducteur ionique) de celle de l'électrode et ainsi de choisir l'amplitude de travail, a été appliqué aux échantillons à différentes températures dans une gamme d'amplitude de tension sinusoïdale de 50 mV à 300 mV. La figure III.9a montre l'allure du diagramme de Nyquist à 490°C, juste après la température de fusion de l'eutectique, sous une atmosphère anodique de 3% d'hydrogène/N₂. En effet, deux demi-cercles apparaissent. Celui formé aux plus hautes fréquences de mesure, de 10⁶ à 10⁴ Hz, reste constant quelle que soit l'amplitude de la tension appliquée, ce qui correspond au comportement de l'électrolyte composite. Dans une autre gamme de fréquences, allant de 10⁴-10³ à 10⁻² Hz, on observe un deuxième demi-cercle qui se déplace selon l'amplitude de la tension imposée. Le diagramme de Bode observé sur la figure III.9b confirme bien que la contribution à haute fréquence, qui n'est pas influencée par la tension imposée, peut être attribuée à la réponse du matériau massif conducteur ionique. Le déplacement de courbes à basse fréquence correspond aux phénomènes d'électrodes. A tension appliquée plus élevée correspond une valeur de résistance des électrodes plus faible.

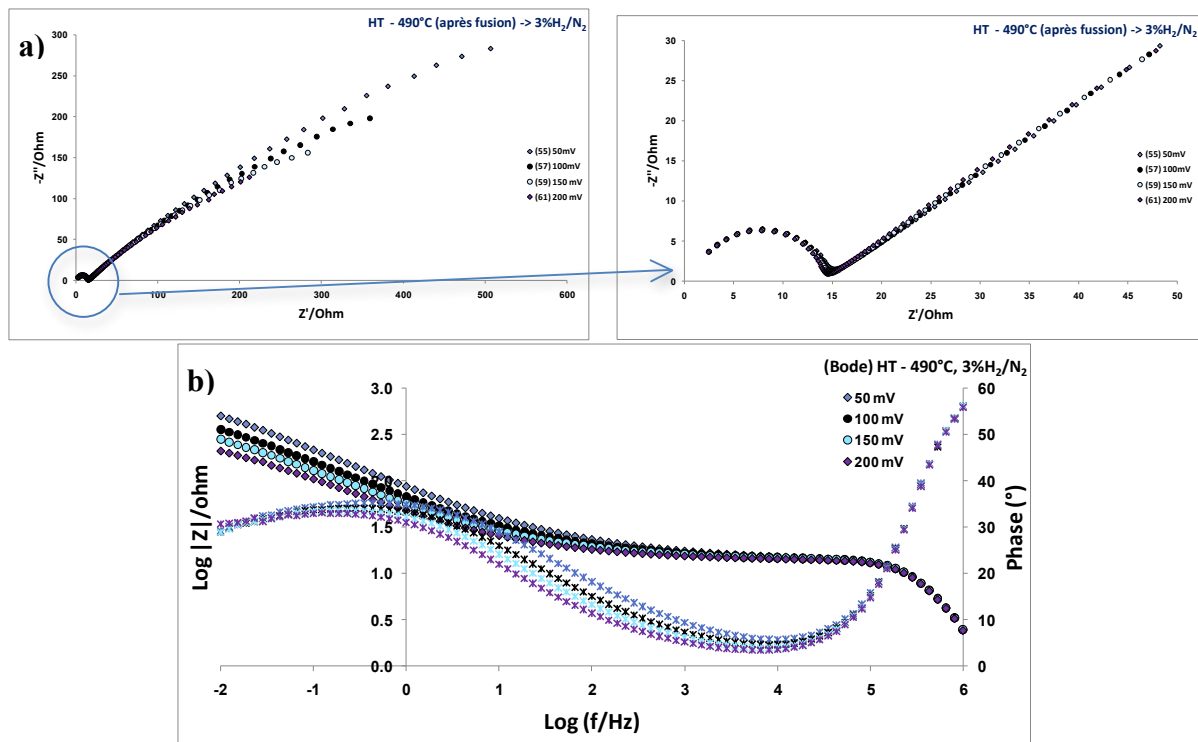


Figure III.9. (a) Diagramme d'impédance à 3% H₂/N₂ à 490°C à différentes amplitudes : 50, 100, 150 et 200 mV. (b) Diagramme de Bode correspondant à la réponse du diagramme de Nyquist.

Différentes valeurs d'amplitude du signal de tension sinusoïdale ont été testées et l'amplitude choisie pour le test de stabilité a été de 200 mV. De plus, le système reste stable lorsque les fréquences sont balayées de façon croissante et décroissante à température constante, dans une gamme de 10^6 à 10^{-2} Hz avec 89 points de mesure. Le logarithme des fréquences est indiqué sur les diagrammes d'impédance.

III.5.2. Rôle de la température

La figure III.10 représente les diagrammes d'impédance relatifs au comportement du composite GDC-carbonates à basse température, de 325°C à 380°C, avant la température de fusion de l'eutectique Li/K, pour une amplitude de tension de 200 mV et sous une atmosphère anodique de 3% H_2/N_2 . Les diagrammes d'impédance enregistrés dans ces conditions diffèrent de ceux obtenus à haute température (fig. III.9.a). On observe la contribution de l'électrolyte avec certains problèmes de propreté de signal à haute fréquence ($10^6 - 10^2$ Hz), dus vraisemblablement à l'influence de la phase carbonate non conductrice dans ces gammes de température et rendant plus difficile la conduction ionique due essentiellement à la phase GDC. On notera l'évolution du matériau avec la température. A la température la plus basse (325°C), la résistance de l'électrolyte atteint 4 M Ω . En augmentant la température, le diagramme devient plus net et la résistance tend à diminuer.

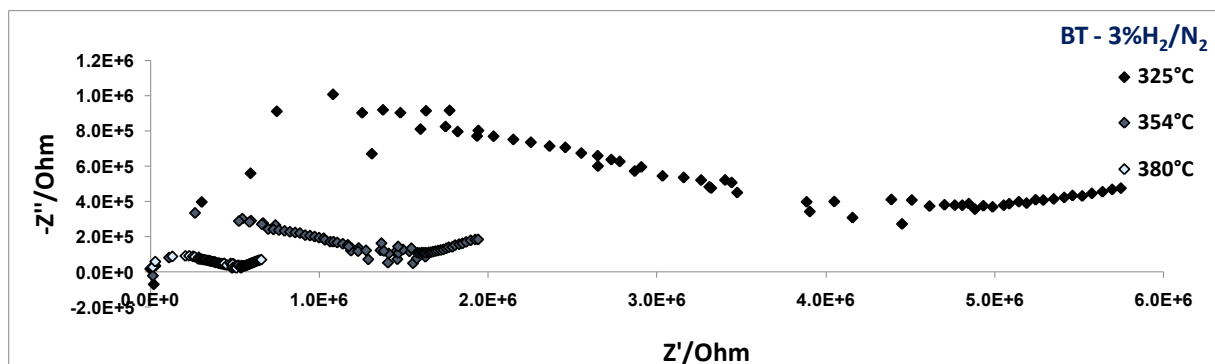


Figure III.10. Evolution des diagrammes d'impédance de 325°C à 380°C, avant la température de fusion de l'eutectique Li/K, sous une atmosphère de 3% H_2/N_2 . Amplitude de tension de 200 mV.

III.5.3. Rôle de la teneur en H₂

L'étude du comportement des composites en atmosphère anodique est relativement nouvelle ; en effet, peu de travaux se sont intéressés à leur caractérisation électrique/électrochimique sous hydrogène. Les tests réalisés ont pour objectif d'élucider les mécanismes de conduction sous atmosphère d'hydrogène.

Le mélange hydrogène-azote est produit dans un ballon Schlenk (figure III.11a). L'hydrogène est généré par un générateur (F-DBS Serie PG-H2) avec une pression de sortie de 4 Pa et régulé par un débitmètre massique. L'hydrogène généré est introduit dans une des deux entrées du ballon, et dans la deuxième est inséré l'azote qui est régulé par un débitmètre. À la sortie du ballon, le mélange de gaz est conduit jusqu'à l'entrée de four dans lequel est placé l'échantillon (figure III.11b). Le compartiment de la cellule est toujours alimenté en continu par le gaz, avec un flux de 65 mL min⁻¹. Les différentes atmosphères anodiques étudiées sont résumées dans le tableau 3.1.

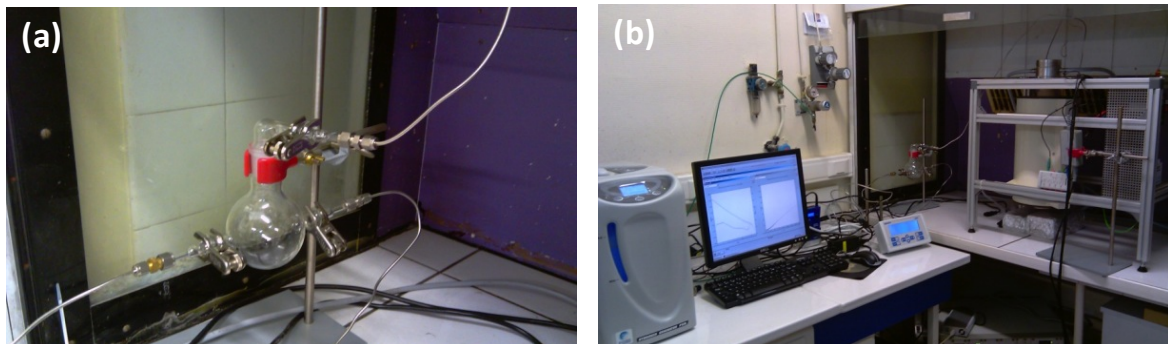


Figure III.11. Montage d'hydrogène : (a) Ballon Schlenk utilisé pour la mélange de gaz ; (b) équipement complet pour les mesures de spectroscopie d'impédance : générateur d'hydrogène, pilotage par PC, contrôleur des débits massiques pour l'azote et l'hydrogène, séparément, ballon Schlenk, four.

Tableau III.1. Composition des gaz en atmosphère sèche ou humide.

Atmosphère sèche		Débit	
H ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ (mL. min ⁻¹)	N ₂ (mL. min ⁻¹)
3	97	-	-
23	77	15	50
50	50	33	33
77	23	50	15
100	-	65	-

Atmosphère humidifiée (20% H ₂ O)		Débit	
H ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ (mL. min ⁻¹)	N ₂ (mL. min ⁻¹)
23	77	15	50

Sur la figure III.12a, quatre atmosphères sèches d'hydrogène et d'azote ont été étudiées par spectroscopie d'impédance sous: 3 %H₂/N₂, 23 %H₂/N₂, 50 %H₂/N₂ et 100 %H₂. A 528°C, au-dessus de la température de fusion des carbonates Li/K, deux contributions sont identifiées. Le premier demi-cercle, observé à haute fréquence de 1 MHz à 10 KHz, est dû essentiellement à la conduction ionique de l'électrolyte GDC/(Li/K). La résistance obtenue est très faible, de l'ordre de 10 à 25 Ω suivant l'atmosphère. Il est cependant difficile d'établir une relation simple entre résistance de l'électrolyte et pression partielle d'H₂ puisque la résistance la plus faible correspond à 3 %H₂ et la valeur la plus élevée à 50 %H₂ et non à 100 %H₂.

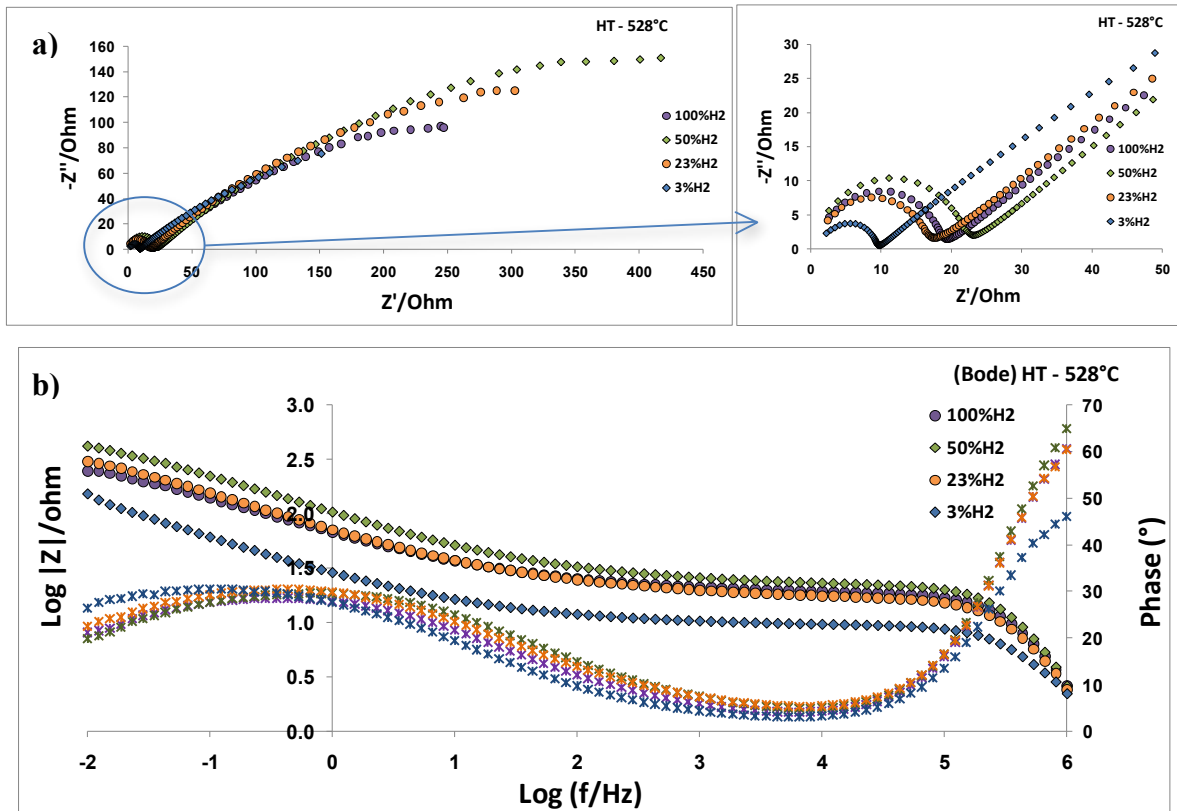


Figure III.12. (a) Diagrammes d'impédance de Nyquist à 528°C pour différentes atmosphères : 3% H_2 , 23% H_2 , 50% H_2 et 100% H_2 . (b) Diagramme de Bode correspondants.

Le diagramme de Bode de la figure III.12b montre aussi les contributions à haute fréquence, correspondant à la réponse de l'électrolyte composite, et à basse fréquence relative à la réponse des électrodes.

L'influence de l'humidification générée avec de la vapeur d'eau à 60°C par rapport à l'atmosphère sèche est observée à 520°C sur la figure III.13. Avec humidification, la pression partielle d'oxygène étant plus élevée, le mécanisme de conduction semble facilité et la valeur de la résistance due à l'électrolyte est plus faible $<10 \Omega$. Le diagramme de Bode, représenté sur la figure III.13b, montre les contributions en relation à la réponse en fréquence.

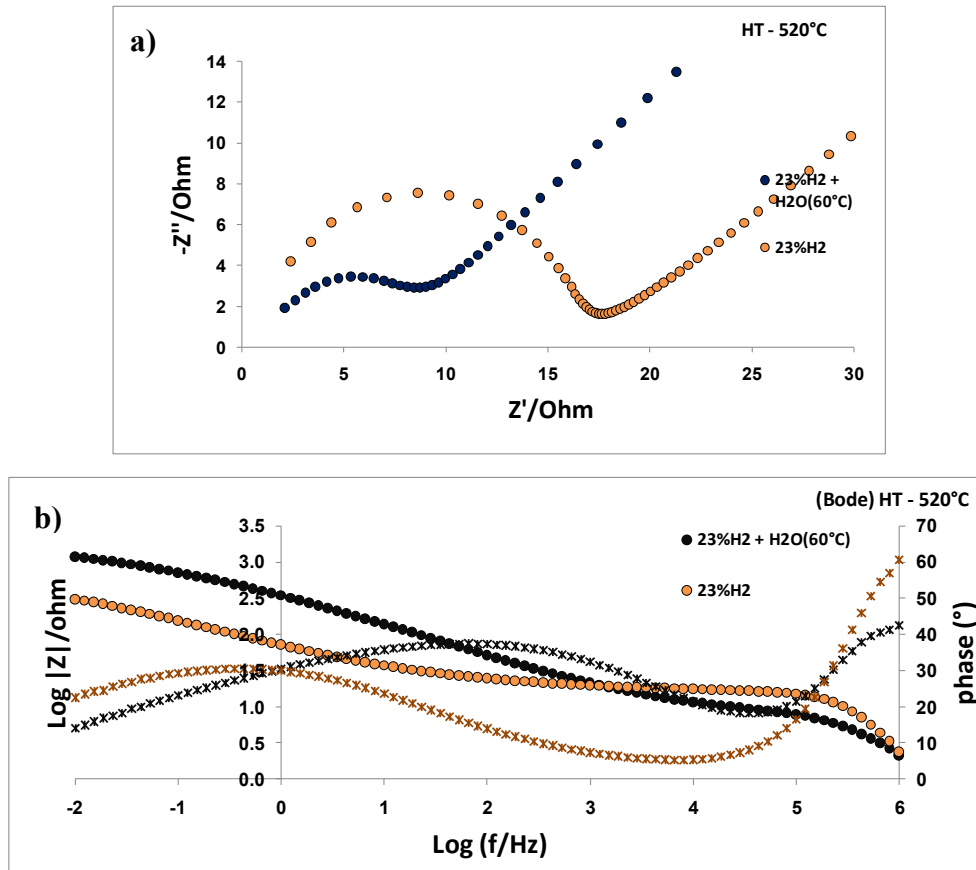


Figure III.13. (a) Diagramme d'impédance à 520°C à différentes atmosphères : 23%H₂ sec et 23%H₂ humidifié à 60°C. (b) Diagramme de Bode de la réponse à la fréquence à 520°C.

Les mesures par spectroscopie d'impédance sous hydrogène présentent certaines différences par rapport à celles obtenues sous air par Benamira *et coll.* ¹⁹. La figure III.14 montre le diagramme d'Arrhenius à 23 % H₂/N₂ de 300°C à 600°C. A basse température, les carbonates (LiK) sont à l'état solide et la conductivité est assurée majoritairement par la cérine gadolinée. L'énergie d'activation obtenue à basse température est de l'ordre de 1,3 eV. En augmentant la température, la conductivité augmente progressivement, puis de façon plus abrupte à partir de la fusion des carbonates qui, au fur et à mesure, assurent de façon prépondérante la conduction ionique. Le point de fusion théorique de l'eutectique (Li/K), de 488°C, est très proche du saut de conductivité à 485°C observé par Benamira sous air (cf. figure III.2), alors que sous hydrogène il a lieu à une température plus faible, de 460°C. Il semble donc que la présence d'hydrogène favoriserait la fusion des carbonates. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène : a) La présence d'hydrogène est susceptible de réduire Ce⁴⁺ en Ce³⁺ et de provoquer ainsi de la conduction électronique ; b) Comme l'a déjà suggéré Benamira *et coll.* ⁴⁰, sous hydrogène, plusieurs réactions peuvent avoir lieu : - tout d'abord, Ce(IV) dans GDC peut être

partiellement réduit en Ce(III), ce qui est susceptible de produire une légère conductivité électronique à la surface des grains de GDC à l'interface avec les carbonates ; - ce mouvement d'électrons peut provoquer, dans la zone interfaciale, la formation d'eau et, par la suite, un hydroxyde fondu, LiOH-KOH, (ou même un mélange $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-LiOH}$ ou $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-KOH}$), dont la température de fusion de l'eutectique (63-37 mol%), de 315°C est plus faible que celle de l'eutectique (Li/K) (cf. diagrammes de phase, présentés en annexe). Ceci se traduit par les réactions suivantes :



Ces phénomènes sont très complexes et nous ne prétendons pas en donner une description rigoureuse. Néanmoins, il s'agit plutôt d'une hypothèse plausible même si elle reste très difficile à prouver. A plus haute température, l'énergie d'activation nécessaire pour la conduction ionique est beaucoup plus faible ($E_a = 0,5 \text{ eV}$), grâce à la phase liquide de carbonates (LiK) où les ions sont plus mobiles que les ions oxyde dans la phase GDC et, par conséquent, la conductivité est plus élevée. Cette dernière valeur est plus élevée que l'énergie d'activation obtenue pour l'eutectique (Li/K) pur : 0,26 eV ⁴⁷, ce qui peut s'expliquer par le fait que la conduction ionique des carbonates est ralentie par la présence de la phase oxyde moins conductrice.

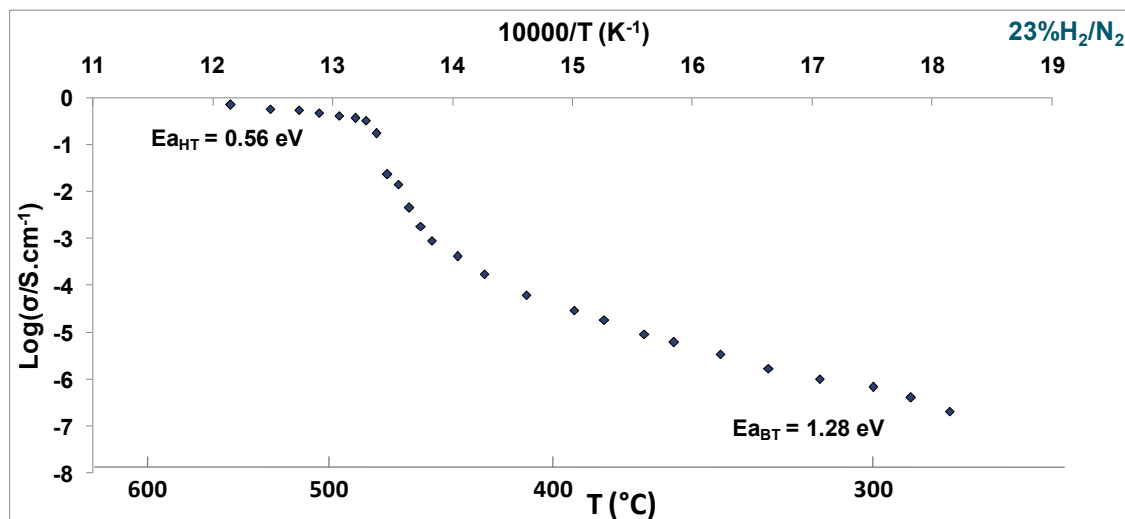


Figure III.14. Diagramme d'Arrhenius de l'échantillon 70 masse% GDC-30 masse% (62 mol%Li₂CO₃ - 38 mol%K₂CO₃) sous atmosphère anodique sèche à 23% H₂ / 77% N₂.

L'influence de la teneur en hydrogène sur les énergies d'activation relatives au composite GDC/Li-K est montrée dans le tableau 3.2. Les diagrammes d'Arrhenius de conductivité correspondants sont représentés sur la figure III.15. À basse température, les diagrammes d'Arrhenius sont très proches, mis à part de légères variations dans les énergies d'activation dépendant de la teneur en hydrogène dans l'atmosphère ; plus celle-ci augmente, plus l'énergie d'activation est élevée. Nous avons donc choisi de comparer le comportement du composite avec celui du mélange de carbonates (62 mol% Li_2CO_3 -38 mol% K_2CO_3) sous une teneur de 23% en H_2 . On peut observer que les valeurs de conductivité des carbonates sont bien inférieures à celles du composite, d'un facteur 10 en moyenne. La présence de GDC augmente donc la conductivité et, par ailleurs, diminue l'énergie d'activation. L'énergie d'activation des carbonates seuls est en effet de 1,60 eV, alors qu'elle est de l'ordre de 1,4 eV pour le composite. Autour de la température de fusion des carbonates, de l'ordre de 485°C, la situation devient très différente puisque les carbonates à l'état fondu deviennent de bons conducteurs ioniques. À haute température, les énergies d'activation suivent la même tendance ; elles tendent à augmenter avec la teneur en hydrogène. On peut en conclure que l'hydrogène tend à favoriser la conductivité du composite avant et après le point de fusion des carbonates. Comme nous l'avions déjà constaté, la présence de vapeur d'eau semble favoriser les mécanismes de conduction à toutes les températures analysées, notamment à haute température, après la fusion des carbonates : sous atmosphère 23% H_2/N_2 humidifiée, la conductivité devient supérieure à 1 S.cm^{-1} alors qu'elle est inférieure à cette valeur sous atmosphère sèche.

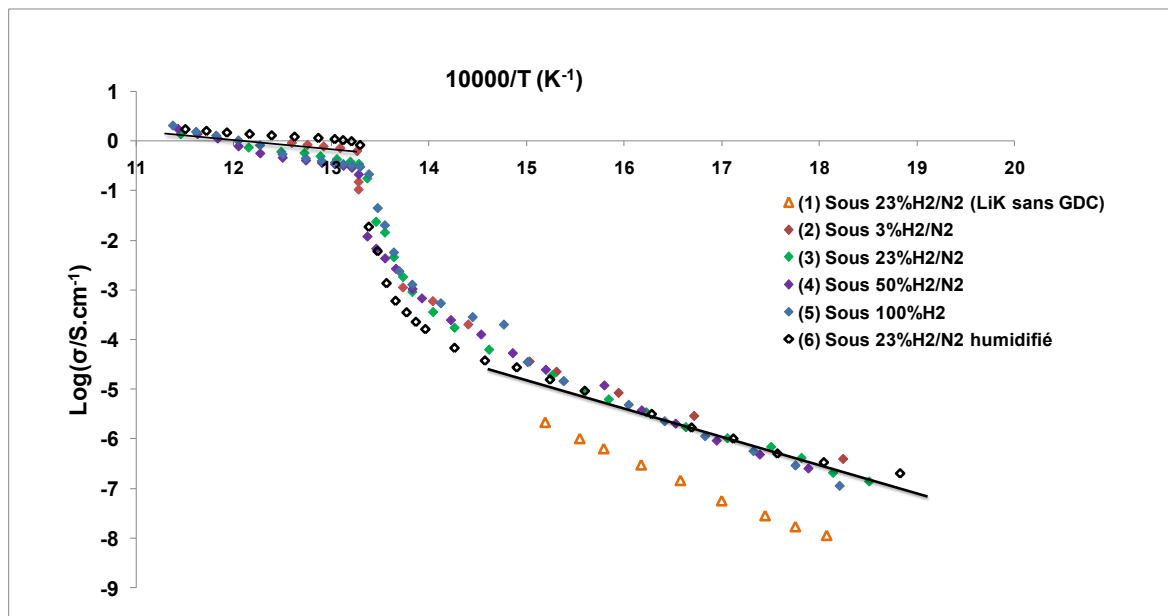


Figure III.15. Diagramme d'Arrhenius de GDC-(62Li₂CO₃-38K₂CO₃) sous différentes compositions d'atmosphères anodiques.

Tableau III.2- Valeurs des énergies d'activation pour GDC/LiK sous différentes atmosphères.

Echantillons GDC-carbonates	Atmosphères	Energie d'activation (eV)	
		E _a basse température	E _a haute température
1 (LiK sans GDC)	23%H ₂ /77%N ₂	1,60	-
2	3%H ₂ /97%N ₂	1,20	0,48
3	23%H ₂ /77%N ₂	1,28	0,56
4	50%H ₂ /50%N ₂	1,48	0,58
5	100%H ₂	1,48	0,78
6	23%H ₂ /77%N ₂ + vapeur H ₂ O	1,09	0,30

III.5.4. Influence des cycles thermiques

L'étude des cycles thermiques sous différentes atmosphères a été réalisée afin de déterminer le comportement et la stabilité du composite 70 masse% GDC-30 masse% (62 mol%Li₂CO₃-38mol%K₂CO₃) lors de plusieurs cycles en température, avec un aller de 300°C à 600°C et un retour de 600°C à 300°C, sous différentes atmosphères. Pour ce type de test, nous avons utilisé le montage dissymétrique décrit précédemment). L'amplitude du signal de tension utilisé est 200 mV. Le balayage en fréquence est compris dans la gamme 10⁶ à 10⁻² Hz avec 89 points de mesure.

Sur le diagramme d'Arrhenius de la figure III.16, une pastille de composite est analysée sous 23%H₂/N₂ avec un aller et retour de 300° à 600°C. La courbe a la même allure que précédemment, le saut de conductivité ayant lieu autour de 460°C ; par contre, la courbe retour est radicalement différente. Deux sauts peuvent être observés dans les gammes de température de 427°C à 412°C et de 350°C à 331°C, respectivement. La recristallisation du milieu fondu semble s'effectuer en deux étapes, avec un niveau de conductivité toujours supérieur au cours de la descente en température que durant la montée en température.

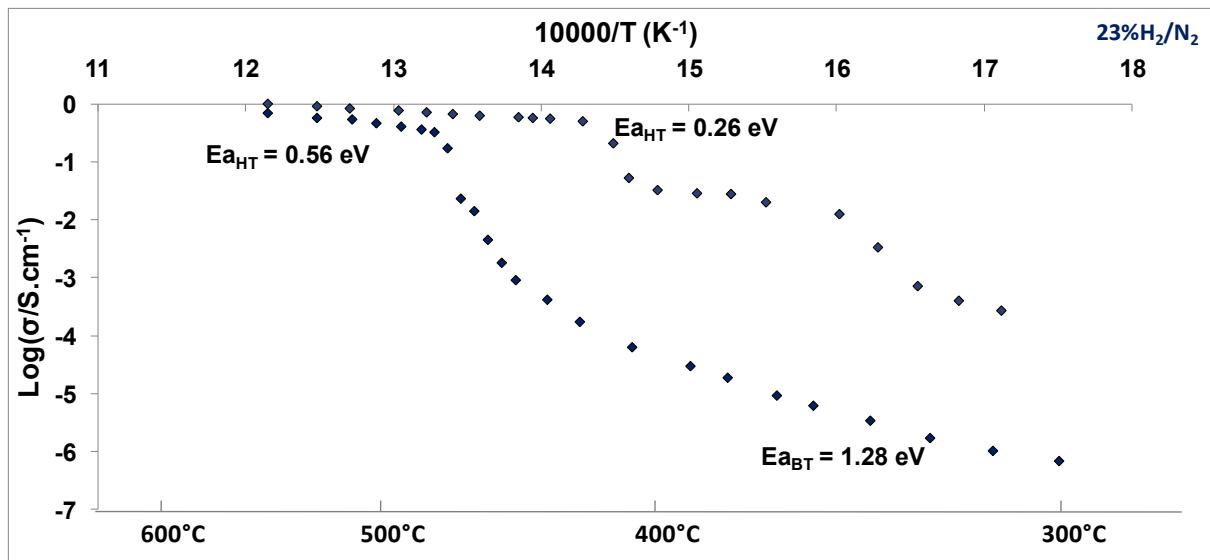


Figure III.16. Diagramme d'Arrhenius au cours du cyclage du composite 70 masse% GDC - 30 masse% (62 mol%Li₂CO₃ - 38 mol%K₂CO₃) sous atmosphère anodique sèche (3% H₂/97% N₂).

L'étude de cyclage thermique a été également effectuée pour d'autres pourcentages d'H₂ dilué (50%) ou non (100%) dans N₂, comme reporté sur la figure III.17. A l'aller, on ne note pas de différence marquée. En balayage retour, on observe les mêmes sauts de conductivité que ceux décrits précédemment sous 23%H₂/N₂: le premier autour de 420°C et le deuxième autour de 340°C. De 600°C à 420°C et de 340°C à 25°C, il n'y a pas beaucoup de différences entre une atmosphère et l'autre. Néanmoins, entre les deux sauts de conductivité, on peut noter que plus il y a d'hydrogène plus la conductivité est élevée. Or, on sait que la présence d'hydrogène favorise la réduction partielle de Ce(IV) en Ce(III) et, comme déjà mentionné, ceci peut provoquer une légère conductivité électronique au niveau de la zone interfaciale qui élèverait le niveau global de la conductivité dans cette zone.

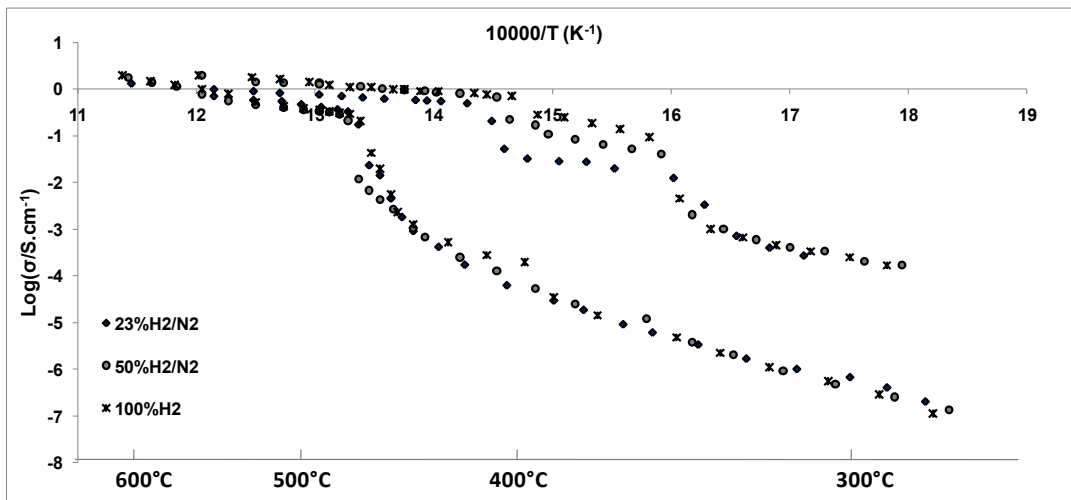


Figure III.17. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité du composite GDC - carbonates sous différentes compositions atmosphériques à 23% H₂ / 77% N₂, 50% H₂ / 50% N₂, 100% H₂, pendant un cycle.

Une étude sous atmosphère humidifiée à 60°C a été réalisée sur l'échantillon composite GDC-carbonates. Le diagramme d'Arrhenius de la figure III.18 montre l'évolution en terme de conductivité d'un même échantillon lors d'un premier aller et d'un deuxième aller-retour. On observe que le deuxième aller a le même comportement à haute température, après la température de fusion de carbonates, que le premier aller. En revanche, à des températures inférieures au point de fusion, les conductivités sont bien supérieures à celles du premier aller. Lors du retour du deuxième cycle, la chute de la conductivité est plus brusque que lors du retour du premier cycle (cf. figure III.17). Cette diminution de la conductivité pourrait s'expliquer par le fait que la présence d'eau, augmentant la pression partielle d'oxygène, empêcherait ou diminuerait la réduction de Ce(IV) de GDC et les conséquences qu'elle entraîne.

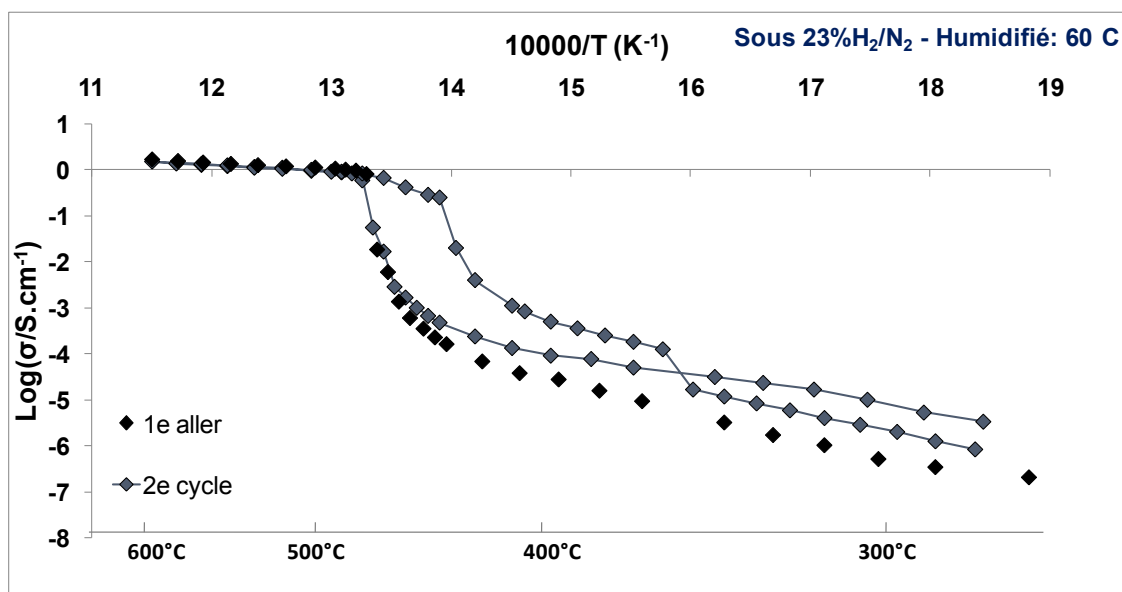


Figure III.18. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité du composite GDC – carbonates sous 23% H₂ / 77% N₂, humidifié à 60°C dans un aller et un deuxième cycle.

III.6. Composite LiK-A sous air

Au vu des résultats obtenus par Lair et coll. ⁴⁵ concernant le rôle d'additifs sur la conductivité du mélange eutectique initial Li-K 62-38, nous avons retenu certains des nouveaux mélanges pour étudier le rôle de la composition des carbonates et, en particulier de leur conductivité, sur la conductivité totale du composite Li-K-additif/GDC 30. Dans le cadre de la thèse, nous avons mené cette étude sous air. Comme le montre la fig. III.19, seul un ajout de Li⁺, parmi les éléments considérés, permet d'accroître la conductivité de Li-K 62-38, et ce de manière linéaire pour un ajout < 10%. En revanche, les autres ajouts conduisent à une conductivité inférieure à celle du mélange de référence. Il faut souligner que les cations sont tous plus volumineux que Li⁺, mais néanmoins il n'y a pas de relations évidentes avec le paramètre rayon ionique.

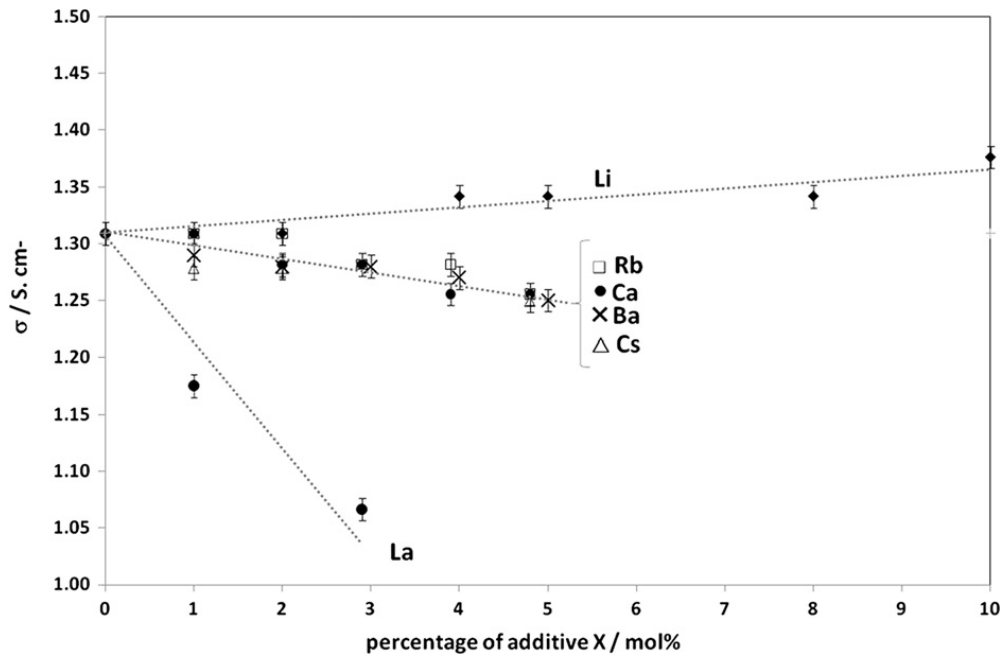


Figure III.19. Évolution de la conductivité ionique du mélange de carbonates à base de la composition eutectique LiK6238. D'après ⁴⁵.

III.6.1. Procédures expérimentales

III.6.1.1. Présentation et préparation des échantillons

Nous devons mentionner que les composites avec des mélanges d'eutectique modifié par l'ajout de lithium en excès, de rubidium, de césium et de lanthane ont été préparés suivant la procédure précédemment décrite dans le cas de l'eutectique LiK/GDC, c'est-à-dire après recuit de la pastille à 500°C pendant 1 heure, mise en forme sous une pression de 3000 bars. Cet élément est important à souligner car nous comparerons certains écarts au comportement décrit par M. Benamira dans le cas de composés à base de LiK hors composition eutectique ⁷²⁻²⁸ frittés après addition de cérine gadolinée au mélange, à une température de 600°C pendant 1 heure, après une mise en forme sous une pression de 1 tonne seulement.

Le tableau III.3 résume les quantités massiques et molaires pour chaque composition de carbonates et d'oxyde de cérium et gadolinium.

Tableau III.3. Compositions massique et molaire des échantillons composites synthétisés ⁴⁸.

	M g.mol ⁻¹	LiK		LiKLa5		LiKLi5		LiKRb5		LiKCs5	
		pds%	mol%	pds%	mol%	pds%	mol%	pds%	mol%	pds%	mol%
Li ₂ CO ₃	73,89	14,11	27,63	11,35	23,84	14,75	28,70	12,55	25,28	12,03	24,69
K ₂ CO ₃	138,21	15,88	16,62	12,78	14,86	15,34	15,96	14,15	15,24	13,56	14,87
La ₂ (CO ₃) ₃	457,85	-	-	5,88	1,99	-	-	-	-	-	-
Rb ₂ CO ₃	230,95	-	-	-	-	-	-	3,32	2,14	-	-
Cs ₂ CO ₃	325,82	-	-	-	-	-	-	-	-	4,48	2,08
CeO ₂	172,12	63,00	52,95	62,99	56,82	62,92	52,57	62,98	54,47	62,94	55,43
Gd ₂ O ₃	362,50	7,00	2,79	7,00	3,00	6,99	2,77	7,00	2,87	6,99	2,92
total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

III.6.1.2. Configurations électrochimiques

Au cours de cette étude de conductivité des différents composites sous air, nous avons été confrontés à des difficultés de mesure. En effet, de nombreuses configurations électrochimiques ont été éprouvées.

Dans un premier temps, nous avons utilisé la même configuration que celle mise en œuvre pour l'étude sous atmosphère réductrice, soit une électrode ponctuelle de platine en contact mécanique sur une face de la pastille d'électrolyte, avec une contre-électrode constituée d'une grille de platine (fig. III.20.a). Nous avons malheureusement observé des différences notables au cours de la montée en température et à la descente suite à la réactivité chimique du platine avec les carbonates de potassium en surface de la pastille. Au démontage, nous avons constaté une cristallisation des carbonates sur la pointe, avec une pollution non négligeable de l'ensemble du montage. La littérature ⁴⁹ souligne la possible formation de cristaux jaune vif de Pt/K.

De plus, les pastilles étant frittées à 500°C et non à 600°C comme dans le cas des travaux de Benamira, nous avons été confrontés à des modifications microstructurales et, en conséquence, à des écarts de tenue mécanique de certains mélanges. Ainsi, comme illustré sur la figure III.21, un enfoncement de la pointe dans le composite conduit au cours de la montée en température à des modifications de la distribution des lignes de courant. En se référant aux relations entre résistance et conductivité décrite dans la littérature ^{50, 51}, nous sommes passés d'une électrode dite ponctuelle à une électrode hémisphérique. Ceci s'est confirmé en corrigeant le saut de conductivité observé à 490°C par la différence de relation entre résistance et conductivité, et de fait un comportement plus classique est observé (un seul saut de conductivité lié à la fusion des carbonates).

Afin de s'affranchir de tout problème de réactivité chimique avec le platine, nous avons modifié le montage en réalisant des connections, une électrode de travail et une contre-électrode à base d'or, une pointe et une grille respectivement (fig. III.20.b). En parallèle, pour valider cette configuration, nous avons effectué des mesures avec de l'or déposé par pulvérisation cathodique sur l'ensemble des deux surfaces de la pastille de composite (fig. III.22.a). Malheureusement, cette fabrication d'électrodes symétriques sans recuit empêche des mesures fiables à des températures supérieures à 500°C, soit dans la gamme d'utilisation potentielle de ce type de matériau.

Nous avons ainsi finalisé la configuration par l'utilisation de laque d'or que nous n'avons recuite qu'à 600°C pendant 1 heure (fig. III.22.b). Ces conditions se sont montrées suffisantes pour l'obtention d'électrode de grande surface avec une résistance à la température ambiante inférieure à 0,3 Ω . Le calcul de la conductivité est alors beaucoup plus simple à partir de la mesure de la résistance, puisque la configuration est symétrique.



Figure III.20. Schéma de la configuration asymétrique utilisée pour l'étude des composites, avec (a) une électrode ponctuelle de Pt et une grille de Pt et (b) son équivalent en or.

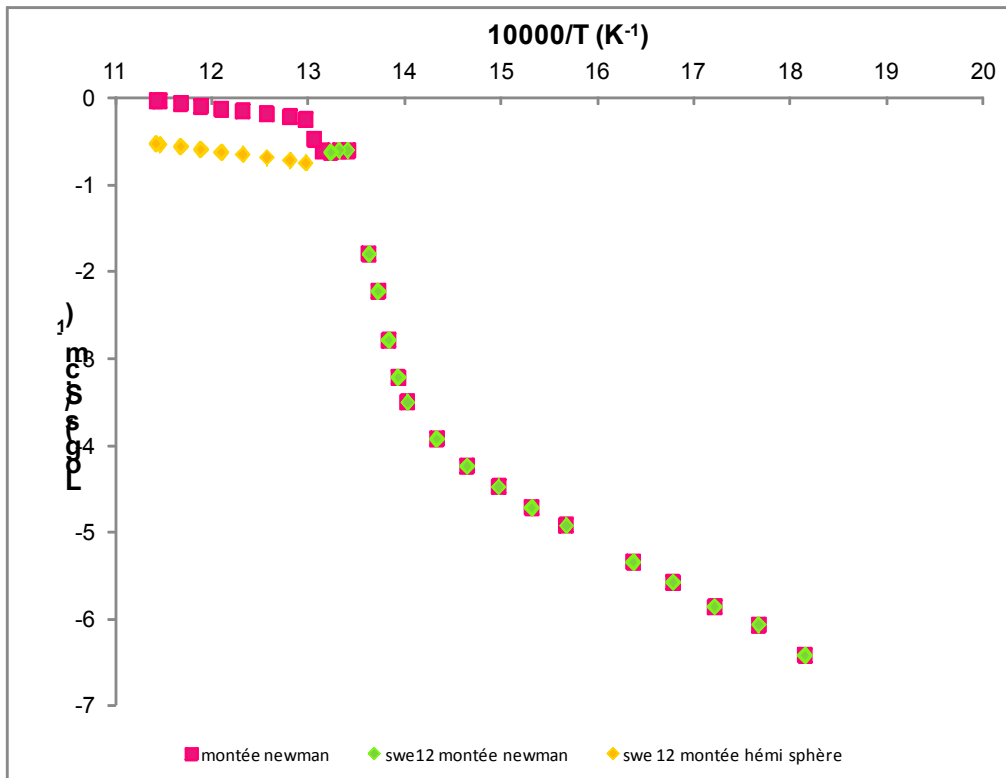


Figure III.21. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité d'un composite LiK - Li5 fritté à 500°C, en prenant en compte le changement de configuration électrochimique : Newman = contact ponctuel ; hémi-sphère = contact hémisphérique (pointe enfoncée dans le composite). La courbe « montée Newman » est sans prendre en compte ce changement de configuration.

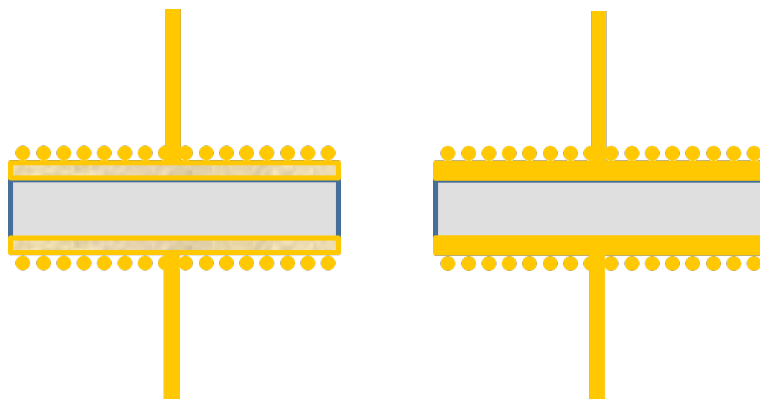


Figure III.22. Représentation schématique des deux configurations symétriques utilisées pour l'étude des matériaux composites. a) Electrode d'or déposée par pulvérisation et b) Laque d'or recuite sur chaque face.

III.6.2. Résultats

La figure III.23 représente l'ensemble des conductivités de chaque composite en fonction de la température, pendant leur première montée en température. Comme le montre cette superposition, en coordonnées d'Arrhenius, la conductivité du matériau montre un saut de conductivité autour de 490°C, et ce quelque soit l'ajout considéré. La variation de conductivité aux plus hautes températures de mesure, soit entre 500 et 650°C donc au-delà de la température de fusion, témoigne de l'importance de la conductivité initiale du mélange de carbonates. Conformément à ce qu'ont montré Lair *et coll.* pour la conductivité des carbonates seuls, le composite le plus performant reste le mélange avec un excès de Li⁺, alors que l'ajout de La³⁺ donne de moins bons résultats (fig. III.24). Il faut noter que le césium et le rubidium donnent des valeurs de conductivité équivalentes, conformément aux prédictions thermodynamiques de Lair *et coll.* et aux mesures expérimentales associées. L'ensemble de cette comparaison confirme le rôle des carbonates au-delà de la température de leur fusion, et *a priori* il est possible d'accroître l'ensemble de la conductivité ionique du composite en mélangeant à GDC un mélange de carbonates plus conducteur que Li-K.

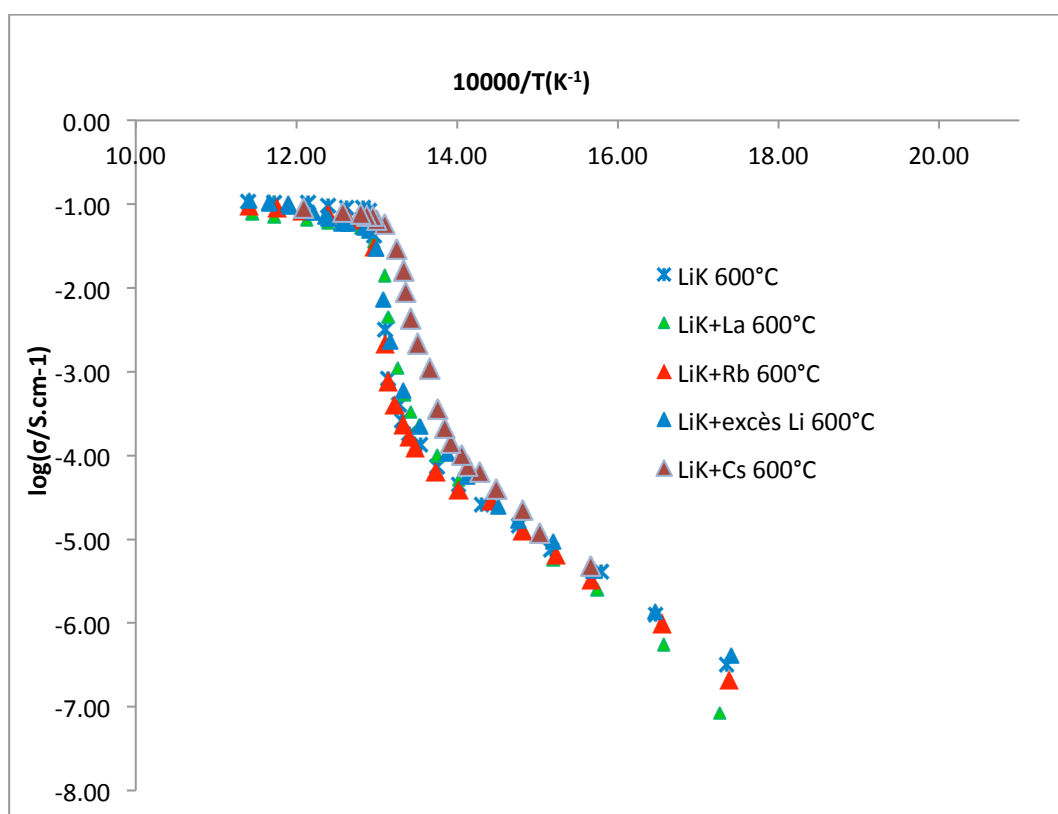


Figure III.23. Effet de l'addition des cations Li, Rb, Cs et La (5 mol%) sur la conductivité du composite par rapport à LiK 62-38, en coordonnées d'Arrhenius.

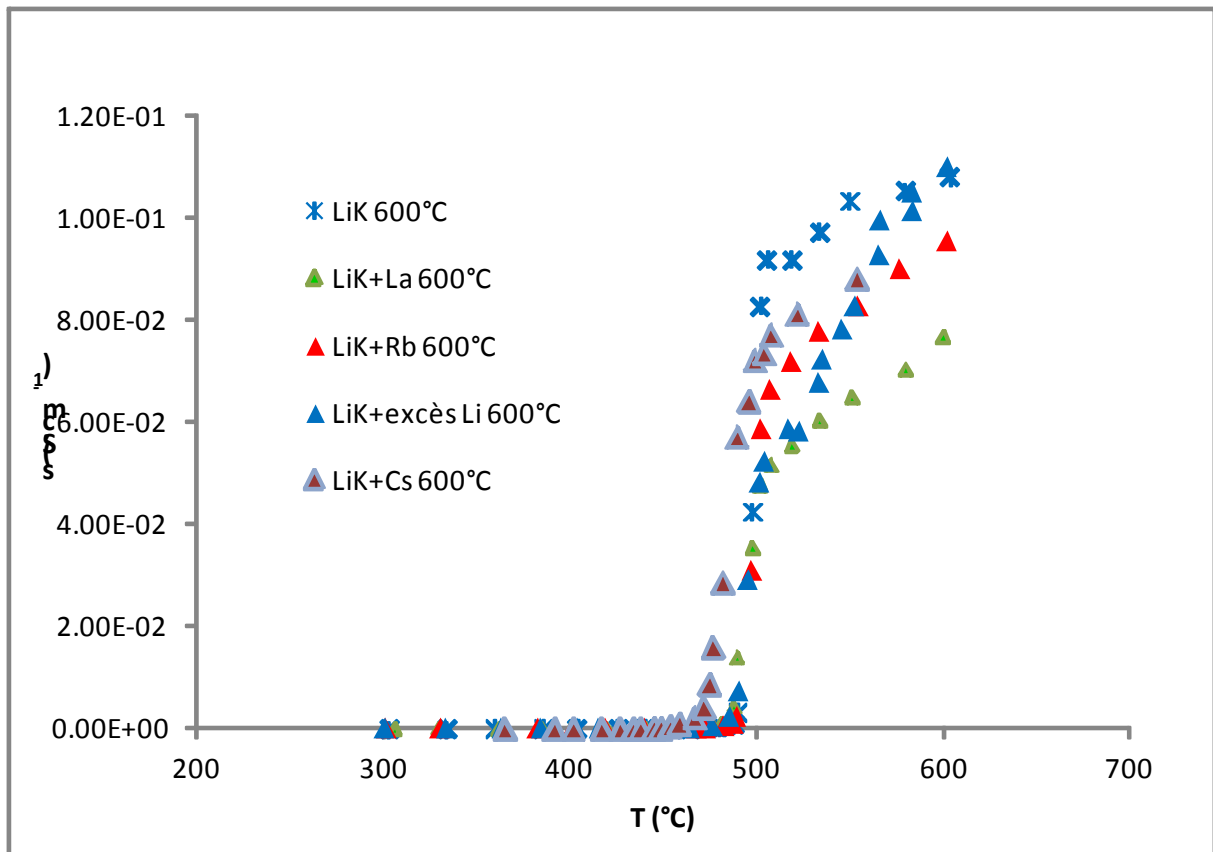


Figure III.24. Effet de l'addition des cations Li, Rb, Cs et La (5 mol%) sur la conductivité du composite par rapport à LiK 62-38, en coordonnées linéaires.

Néanmoins, contrairement à ce qu'a pu observer M. Benamira, la conductivité n'est pas identique au cours de la montée et de la descente en température. Alors que dans le cas de LiK 72-28 les courbes de conductivité étaient parfaitement superposées, nous avons observé de nettes différences au cours du refroidissement dans le cas des composites avec des carbonates de composition eutectique 62-38 mais également après addition de Rb, Cs, La ou Li (en excès) dans la limite de 5% molaire dans le cadre de cette étude. Nous nous sommes interrogés sur l'origine de ces écarts à la stabilité du composite montrée par Benamira *et coll.* au cours de cyclages, mais également au cours de l'étude de vieillissement sur 1600 heures ³⁹.

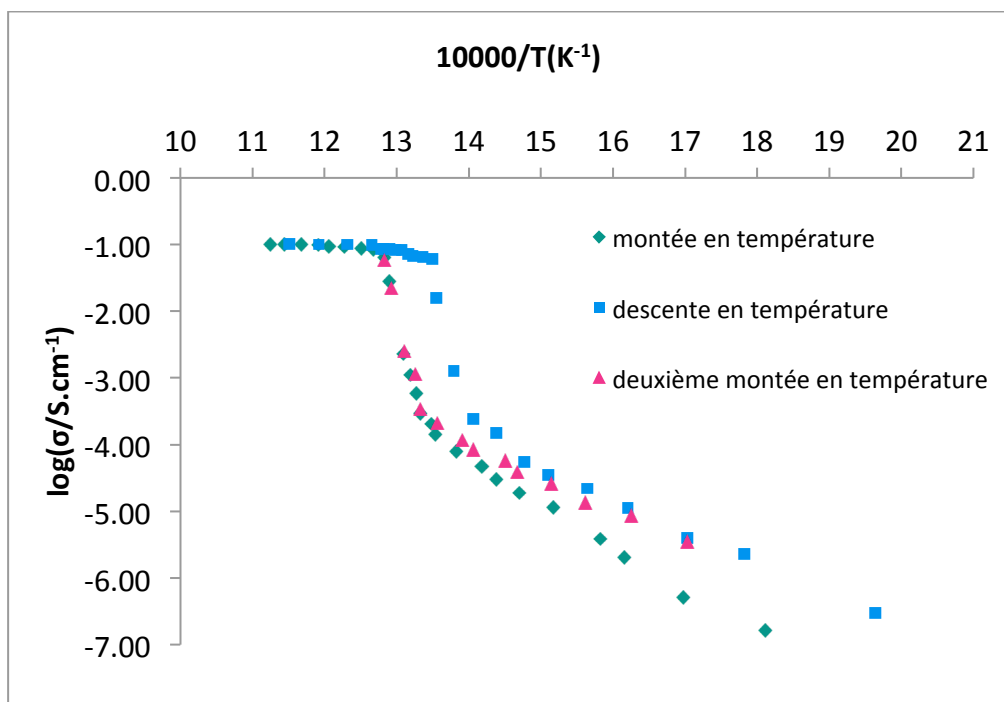


Figure III.25. Début de cyclage pour LiK fritté à 500°C.

Pour ce faire, nous avons réalisé en collaboration avec Rose-Noelle Vannier de l'UCCS de Lille des analyses thermo-différentielles (ATD) de LiK, servant de référence, et de LiKRb5. Ces analyses sont reportées sur la figure III.26.

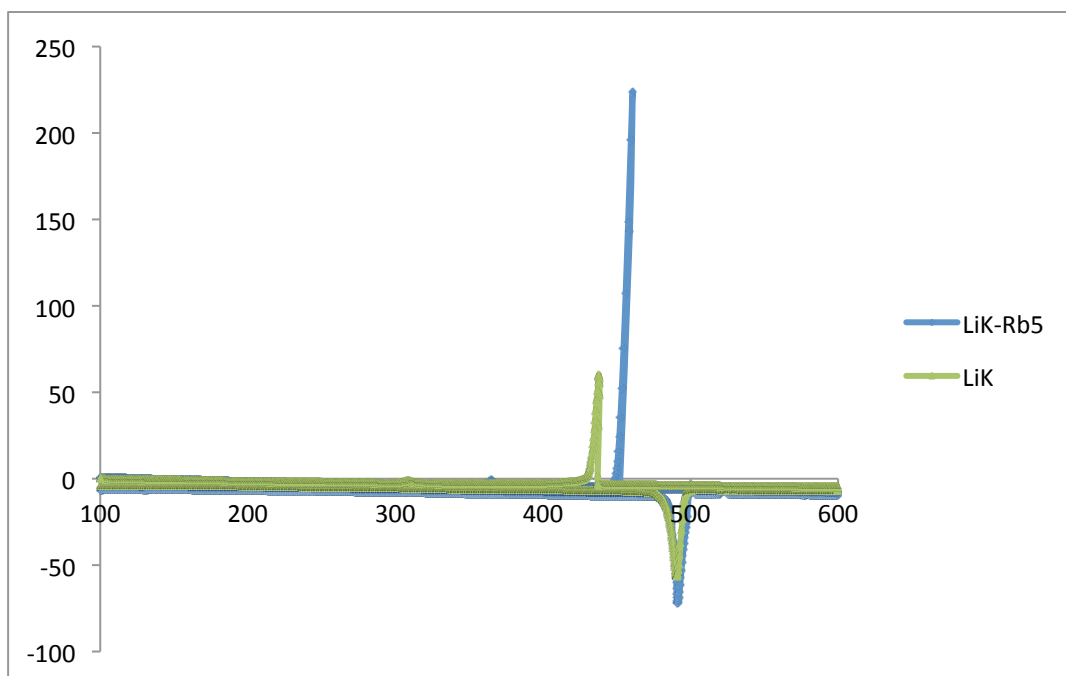


Figure III.26. ATD dans le cas de LiK 62-38 et LiKRb5, sous air, avec une rampe de température de 5°C.min⁻¹.

Ces analyses montrent clairement que la température de fusion des carbonates est observée à partir de 480°C, avec une fusion complète à 495°C. En revanche, la recristallisation de ce même mélange de carbonates est enregistrée à partir de 450°C dans le cas de LiK-Rb5, et 430°C dans le cas de LiK eutectique. Ainsi, les variations de conductivité avec la température au cours de la montée et de la descente en température corroborent ces analyses. La baisse de conductivité est retardée au cours du refroidissement conformément à la température de recristallisation des carbonates. Il faut remarquer que les vitesses de refroidissement pour les mesures de conductivité sont de 1°C/min, avec un palier de 1 h avant de faire la mesure. Cette procédure a été approuvée pour respecter la stabilité des mesures, et donc celle du système.

Nous n'avons donc pas reproduit les résultats de Benamira concernant la stabilité du système au cours d'une première montée et d'une descente en température. Néanmoins, nous avons poursuivi nos investigations, en cyclant le matériau sous air. Il s'avère que la mise en forme de la pastille et son frittage joue un rôle non négligeable à ce sujet. Comme reporté sur la Fig. 8, lorsque la pastille est traitée thermiquement à 600°C, la deuxième montée reproduit la première montée en température. Ainsi, la stabilité du composite au cyclage est retrouvée, ne montrant *a priori* aucune détérioration de la composition en terme de décarbonatation. Ce phénomène connu dans les piles à combustible à carbonates fondus lorsque le système complet n'est pas exposé à une atmosphère suffisamment riche en CO₂ n'est pas observé dans le fonctionnement des matériaux composites sous air. La phase oxyde peut donc être considérée comme une matrice enfermant les carbonates et maintenant localement une pression partielle de CO₂ au-dessus du mélange fondu qui soutient l'équilibre entre les carbonates et les oxydes.

III.7. Conclusion

L'étude des composites GDC/carbonates a complété les premiers résultats obtenus au sein de mon équipe d'accueil par M. Benamira. En effet, les mesures réalisées sous air en modifiant la composition de la phase carbonates met en évidence que la conductivité du matériau composite suit la même tendance que la conductivité du mélange de carbonates seuls, et ce au-delà de la température de fusion de l'eutectique modifié par les ajouts d'alcalins et alcalino-terreux. Contrairement à ce qui avait été montré jusqu'alors, il s'avère que lors d'un cycle thermique une forme d'hystérésis en terme de conductivité est observée. Ceci en relation directe avec la différence de température entre fusion et recristallisation des carbonates.

Concernant l'étude sous atmosphère réductrice, nous nous sommes concentrés sur une composition classique de la phase carbonate, correspondant à l'état de l'art des piles à combustible à carbonates fondus, soit l'eutectique Li-K 62-38. Comme pour les mesures sous air, il s'avère que lors d'un cycle thermique, la conductivité du composite est différente entre la montée et la descente en température. Néanmoins, en milieu hydrogéné, le niveau de conductivité est 10 à 1000 fois supérieur à la fin du premier cycle, suivant si le gaz est humidifié ou sec, respectivement. Ainsi, nous avons émis les hypothèses suivantes : étant donné les sauts de conductivité observés au cours du refroidissement, avec une amplitude influencée par la teneur en hydrogène, les carbonates pourraient se transformer partiellement et conduire à une phase non plus purement carbonate mais carbonate / hydroxyde. Il a été suggéré également une réduction partielle de la cérine qui engendrerait l'apparition de conductivité électronique et protonique additionnelles.

Quoiqu'il en soit, le niveau de conductivité atteint par ces matériaux composites sous air ou sous atmosphère réductrice est nettement supérieur à celui des matériaux de l'état de l'art YSZ ou les matériaux à base de cérine seule. Une conductivité de 0.1 S. cm^{-1} a été mesurée à 600°C , et peut encore être améliorée en modifiant la composition de la phase carbonate, notamment par de faibles ajouts de Li par rapport à la composition eutectique.

Nous nous interrogeons néanmoins sur la stabilité de la phase oxyde à base de cérine en atmosphère réductrice, et nous avons poursuivi l'étude de ces matériaux en ajoutant une couche mince de cérine ou de YDC, étude traitée dans le chapitre suivant.

Références

1. C. Milliken, S. Guruswamy, A. Khandkar A, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 872.
2. B. Steele, Solid State Ionics, 129 (2000) 110.
3. C. Xia C, Solid State Ionics, 144 (2001) 255.
4. F. Zhao, Z. Wang, M. Liu, L. Zhang, C. Xia, F. Chen, J. Power Sources, 185 (2008) 18.
5. W. Jander, Angew. Chem., 42 (1929) 467.
6. C. Liang, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 1292.
7. B. Zhu, M. D. Mat, Int. J. Electrochem. Sci., 1 (2006) 383.
8. B. Zhu and B.-E. Mellander, in S. C. Singhal and M. Dokiya (Eds.), Solid Oxide Fuel Cells-VI (The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, (1999) 244
9. B. Zhu, J. Power Sources, 93 (2001) 82.
10. J. Huang, Z. Mao, L. Yang, R. Peng, Electrochem. and Solid-State Letters, 8 (2005) A437.
11. G.Y. Meng, Q.X. Fu, S.W. Zha, C.R. Xia, X.Q. Liu, D.K. Peng, Solid State Ionics, 148 (2002) 533.
12. B. Zhu, X. T. Yang, J. Xu, Z. G. Zhu, S. J. Ji, M. T. Sun, J. C. Sun, J. Power Sources, 118 (2003) 47.
13. B. Zhu, J. Power Sources, 114 (2003) 1.
14. Q.X. Fu, G.Y. Meng and B. Zhu, J. Power Sources, 104 (2002) 73.
15. A. Demin, P. Tsiakaras, E. Gorbova, S. Hramova, J. Power Sources, 131 (2004) 231.
16. T. Schober, Electrochem. & Solid-State Lett. 8 (2005) A199.
17. B. Zhu, I. Albinsson, C. Anderson, K. Borsand, M. Nilsson, B-E. Mellander, Electrochem. Com. 8, (2006) 495.
18. M. Benamira, V. Albin, A. Ringuedé, R-N. Vannier, A. Bodén, C. Lagergren, M. Cassir, Electrochemical Society Trans., 7 (2007) 2261.
19. M. Benamira, Ph.D. Thesis, University of Paris6, ENSCP (2008).
20. S. Zha, J. Cheng, Q. Fu, G. Meng, Mater. Chem. & Phys., 77 (2002) 594.
21. S. Li, J. Sn, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 2980.
22. Z. Tang, Q. Lin, B-E. Mellander, B. Zhu, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 2970.
23. C.M. Lapa, F.M.L. Figueiredo, D.P.F. de Souza, L. Song, B. Zhu, F.M.B. Marques, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 2953.
24. J. Di, M. Chen, C. Wang, J. Zheng, L. Fan, B. Zhu, J. Power Sources 195 (2010) 4695.
25. R. Raza, X. Wang, Y. Ma, X. Liu, B. Zhu, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 2684.
26. Y. Ma, X. Wang, R. Raza, M. Muhammed, B. Zhu, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2009) 2580.
27. J. Huang, L. Yang, R. Gao, Z. Mao, C. Wang, Electrochem. Com., 8, (2006) 785.
28. J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, Electrochem. Com., 9, (2007) 2601.

-
29. J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, *J. Power Sources*, 175, (2008) 238.
 30. J. Huang, R. Gao, Z. Mao, J. Feng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2657.
 31. J. Huang, Z. Gao, Z. Mao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 4270.*
 32. Y. Li, Z. Rui, C. Xia, M. Anderson, Y.S. Lin, *Catal. Today*, 148 (2009) 303.
 33. C. Xia, Y. Li, Y. Tian, Q. Liu, Y. Zhao, L. Jia, Y. Li, *J. Power Sources*, 188 (2009) 156.
 34. C. Xia, Y. Li, Y. Tian, Q. Liu, Z. Wang, L. Jia, Y. Zhao, Y. Li, *J. Power Sources*, 195 (2010) 3149-3154.
 35. L. Jia, Y. Tian, Q. Liu, C. Xia, J. Yu, Z. Wang, Y. Zhao, Y. Li, *J. Power Sources*, 195 (2010) 5581.
 36. L. Zhang, R. Lan, X. Xu, S. Tao, Y. Jiang, A. Kraft, *J. Power Sources*, 194 (2009) 967.
 37. L. Zhang, R. Lan, C.T.G. Petit, S. Tao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010). 6934.
 38. W. Liu, Y. Liu, B. Li, T.D. Sparks, X. Wei, W. Pan, *Composites Sci. & Tech.*, 70 (2010) 181.
 39. M. Benamira, A. Ringuedé, V. Albin, R-N. Vannier, L. Hildebrandt, C. Lagergren, M. Cassir, *J. Power Sources* (2011) 5546.
 40. M. Benamira, A. Ringuedé, R-N. Vannier, L. Hildebrandt, C. Lagergren, M. Cassir,, (2011) 10.1016/j.ijhydene.2011.10.062.
 41. B. Zhu, S. Li, B. Mellander, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 302.
 42. A.S. Ferreira, C.M.C. Soares, F.M.H.L.R Figueiredo, F.M.B. Marques, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 3711.
 43. Flood H and Forland T (1947), *Acta Chem Scand*, 1, (1947) 592.
 44. B. Malinowska, M. Cassir, J. Devynck, *J. Electroanal. Chem.* 417 (1996) 135
 45. V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé, M. Cassir, *Int. J. Hydrogen Energy* (2011) doi:10.1016/j.ijhydrene.2011.09.153.
 46. Base de données JCPDS, fiche n° 75-0161.
 47. S. Tanase, Y. Miyazaki, M. Yanagida, K. Tanimoto, T. Kodama, *Progress in Batteries & Solar Cells*, Vol. 6 (1987).
 48. S. Schoonenberg, *Rapport de Projet de Fin d'Etude*, ENSCP, 2011
 49. Pascal, *Tome XIX*, p. 786
 50. J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 501.
 51. *Electrochimie des Solides*, Ed. PUG, 1994

Chapitre IV :
Apport de couches minces à base de
cérine associées aux électrolytes
composites oxyde/carbonates

Chapitre IV : Apport de couches minces à base de cérine associées aux électrolytes composites oxyde/carbonates

IV.1. Introduction

Le but de cette étude est de caractériser les propriétés physico-chimiques du matériau composite carbonates/oxyde (GDC) sous forme de pastilles denses avec une couche mince interfaciale à base de cérine déposée par ALD, dont le rôle est d'améliorer la qualité microstructurale de l'interface et, par conséquent, faciliter le transfert de charge électrode/électrolyte en diminuant les surtensions aux électrodes. Du côté anodique ces couches minces ont essentiellement une fonction électrocatalytique. Par conséquent, il s'agira dans ce travail de corréliser les propriétés électrochimiques par spectroscopie d'impédance sous hydrogène en relation avec des analyses microstructurales de couches interfaciales de très faibles épaisseurs de cérine dopée à l'yttrium (YDC), dont la conduction ionique est supérieure à celle de la zircone yttrée, dans le domaine des températures intermédiaires (500-800°C) des SOFC^{1, 2, 3}. L'intérêt que présente une telle architecture sur les propriétés de conduction ionique de ces matériaux et leurs perspectives d'utilisation seront discutés, en particulier.

IV.2. Contribution des couches interfaciales aux composites

Nous avons largement développé le rôle des couches minces interfaciales pour améliorer le fonctionnement et les performances des SOFC, notamment à températures intermédiaires (650-750°C), dans le chapitre II. Parmi les techniques de dépôt, nous avons retenu le dépôt par couches atomiques qui permet d'obtenir des films minces de très grande qualité. Nous nous sommes concentrés sur l'étude sous hydrogène de CeO₂ et YDC (plus facile à

élaborer par ALD que GDC) sur l'anode des SOFC, NiO-YSZ. Du côté anodique, ces couches ont une fonction électrocatalytique (oxydation de l'hydrogène, voire du méthane...) liée à la nature de la cérine et à sa microstructure.

Par ailleurs, dans le chapitre précédent, nous avons étudié les propriétés structurales et électrochimiques de composites à base de GDC et de carbonates fondus sous atmosphère réductrice (H_2 ; H_2-N_2 , $H_2-N_2 + H_2O$) et oxydante (air). L'intérêt d'une couche mince dense de CeO_2 ou de YDC, outre son rôle électrocatalytique côté anodique, pourrait protéger l'électrolyte composite, notamment limiter la fuite de la phase fondue vers l'anode et réduire sa décarbonatation. Il est donc indispensable, dans un premier temps, d'appréhender les phénomènes interfaciaux entre le composite et la couche mince ; ce chapitre est donc consacré à la caractérisation structurale, morphologique et surtout électrochimique, par spectroscopie d'impédance de l'ensemble composite-couche mince.

IV.3. Élaboration des échantillons

IV.3.1. Synthèse du composite GDC-carbonates

La procédure de synthèse du composite GDC-carbonates, 70masse% GDC-30masse% (62,38 mol% Li_2CO_3 – 37,62 mol% K_2CO_3), a été discutée en détails dans le chapitre III. Précisons néanmoins que les pastilles ont été frittées à 600°C, pendant 1 heure.

IV.3.2. Élaboration de couches minces sur le composite GDC-(Li/K) carbonates par ALD

La procédure de fabrication de couches minces par ALD a été développée dans le chapitre II. Le choix de précurseurs pour la formation du film de CeO_2 et YDC ont été de type β -dicétonate, $Ce(thd)_4$ pour la couche de cérine et pour la couche mince ternaire d'YDC $Ce(thd)_4$ et $Y(thd)_3$. L'ozone constituait la source oxydante, et le gaz azote utilisé comme moyen de purge.

La procédure de dépôt optimisée pour l'oxyde de cérium et la cérine yttrée est montrée dans le tableau II.6 (chapitre II) en variant le nombre de cycles pour obtenir les épaisseurs désirées.

IV.4. Caractérisations structurales et microstructurales

Les propriétés structurales des composites associés à des couches minces nanostructurées de cérine ou de YDC élaborées par ALD, ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) à partir de l'appareil S440, FEG LEICA pour les mesures de morphologie et aussi pour vérifier le pourcentage d'yttrium et cérium par EDS.

La figure IV.1 montre les images microstructurales de la couche mince de cérine de 50 nm d'épaisseur sur le substrat d'électrolyte composite. L'épaisseur de la couche est observée sur la tranche de l'échantillon (fig. IV.1.a) ; les figures (IV.1.b) et (IV.1.c) montrent la surface de l'échantillon avec la couche de cérine à différentes échelles. Le dépôt est couvrant, uniforme sur toute la surface de l'échantillon, compact et adhérent sur le substrat. Dans ces conditions de dépôt, la croissance de l'oxyde de cérium s'effectue sous forme de fines colonnes très denses.

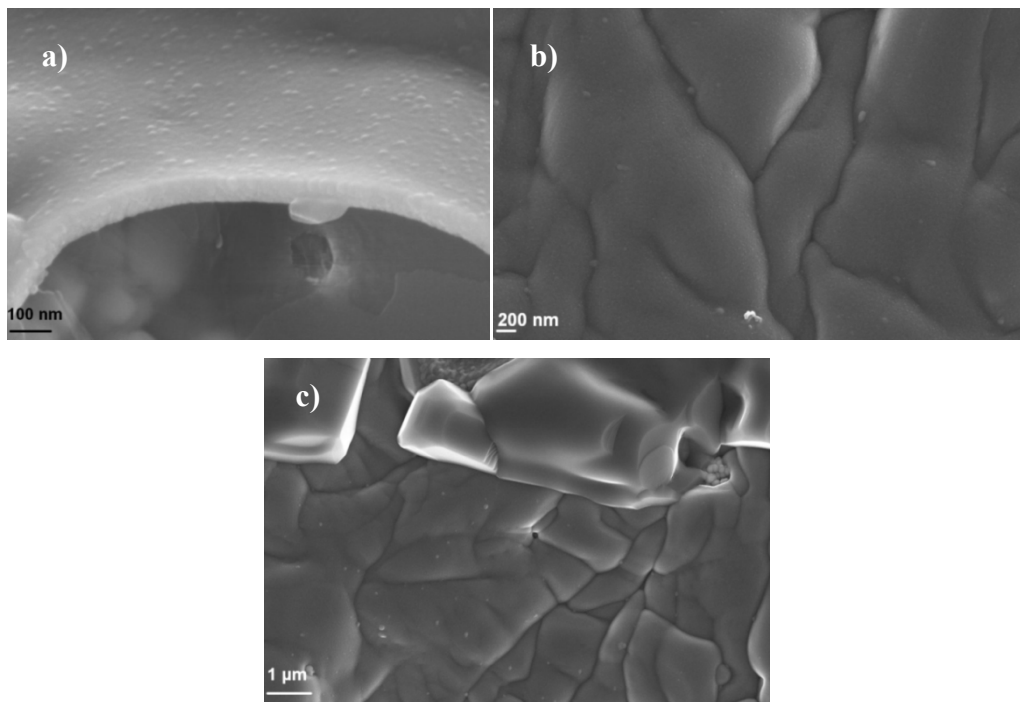


Figure IV.1. Micrographies d'une couche mince de CeO_2 de 50 nm d'épaisseur, élaborée par ALD sur le composite 70GDC - 30(62,38 mol% Li_2CO_3 - 37,62 mol% K_2CO_3).

Les micrographies présentées sur la figure IV.2 correspondent à un dépôt sur l'électrolyte composite 70GDC – 30(62,38 mol% Li_2CO_3 – 37,62 mol% K_2CO_3) de YDC par ALD. Sur la figure IV.2.a on peut constater que le dépôt épouse parfaitement la morphologie du substrat en couvrant complètement l'échantillon. Les films de YDC sont denses, sans porosité apparente, bien couvrants et très uniformes. Sur la figure IV.2.b, la vue transversale de l'échantillon montre que le dépôt suit parfaitement la rugosité et les dénivellations de la surface des substrats. L'épaisseur du film déposé de l'ordre de 440 nm correspond à une vitesse de croissance constante pendant tout le temps de dépôt de 20 nm/h. Le dépôt de YDC, comme de la couche d'oxyde de cérium, montrent une morphologie colonnaire.

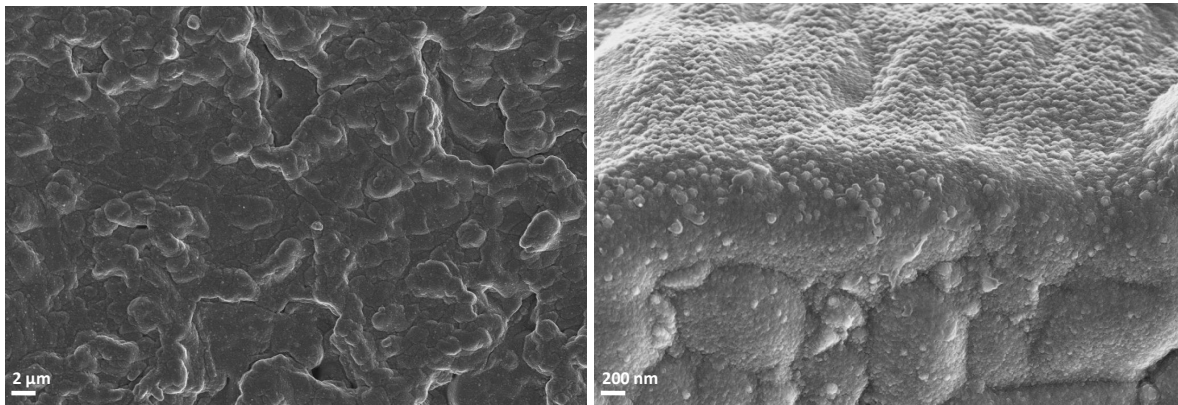


Figure IV.2. Micrographies de la couche mince de YDC, de 440 nm d'épaisseur, élaborée par ALD à 300°C sur le composite GDC-carbonates (Li/K).

Les résultats obtenus par EDS montrent un pourcentage d'yttrium de 17% atomique substitué dans la structure cubique de l'oxyde de cérium. Les analyses structurales faites par diffraction des rayons X, DRX (PANalytical X'Pert PRO powder diffractometer en configuration de 2θ , $\text{Cu K}\alpha$ radiation de $\lambda = 0,15406$ nm) corroborent la structure cubique des dépôts nanostructurés du film de cérium et de cérium yttrié et montrent la cristallisation du matériau sans nécessité d'une étape ultérieure de recuit. La figure IV.3 montre les résultats des analyses par diffraction des rayons X.

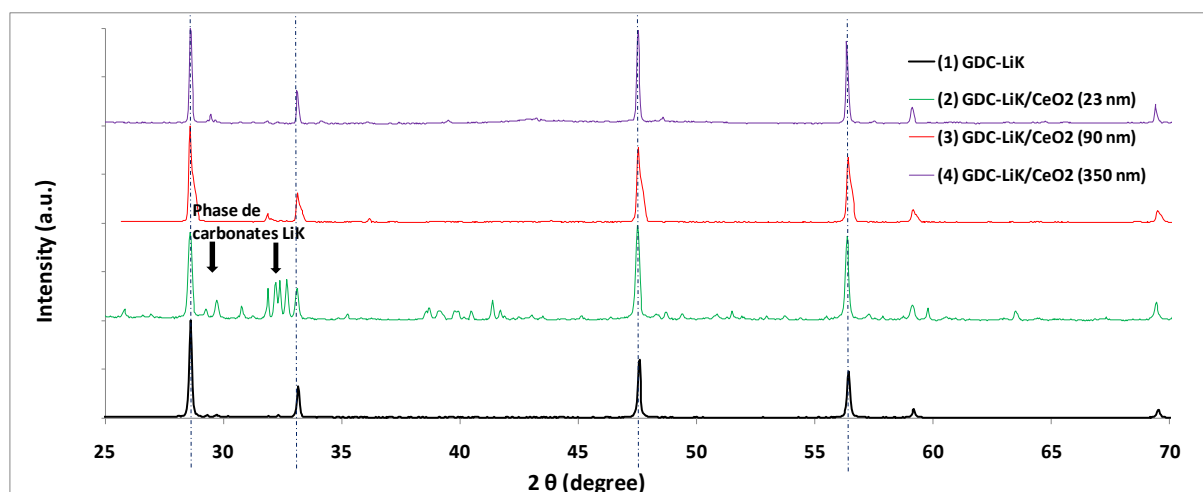


Figure IV.3. Diffractogramme des Rayons X de l'électrolyte composite seul et avec une couche mince de cérine fabriqué par ALD : (1) Composite 70GDC – 30(62Li₂CO₃ – 38K₂CO₃) ; (2) GDC-LiK/CeO₂ de 23 nm ; (3) GDC-LiK/CeO₂ de 90 nm ; (4) GDC/CeO₂ de 350 nm.

IV.5. Caractérisations électrochimiques sous atmosphère anodique par spectroscopie d'impédance

Les caractérisations électrochimiques de l'électrolyte composite 70GDC – 30(62,38 mol% Li₂CO₃ – 37,62 mol% K₂CO₃) recouvert d'une couche mince de cérine ont été effectuées par spectroscopie d'impédance. Les échantillons à étudier sont placés au cœur d'un four permettant de réaliser des mesures électriques dans une gamme de températures allant de 300°C à 600°C sous atmosphère réductrice (H₂/N₂).

La configuration de montage dissymétrique a pour avantage d'avoir un contact mécanique direct entre l'électrode de travail et le substrat en réduisant les pertes liées à l'interface électrode/électrolyte. La représentation schématique de ce montage est donnée sur la figure IV.4. En accord avec ce type de configuration dissymétrique avec la pointe de platine, la conductivité de matériau est obtenue à partir de la résistance mesurée en utilisant l'équation de Newman déjà montrée précédemment.

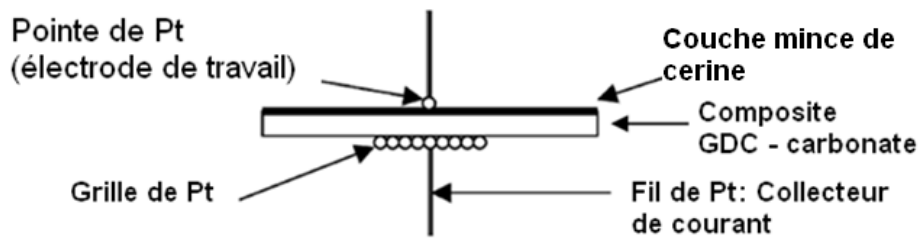


Figure IV.4. Schéma du montage dissymétrique.

Les mesures d'impédance ont été réalisées avec un potentiostat Autolab PGSTAT 30. Le balayage de fréquence utilisé pour cette étude est dans la gamme de 10^6 à 10^{-2} Hz avec 89 points de mesure et onze points par décade de fréquence. L'amplitude du signal de tension sinusoïdale utilisé est de 200 mV pour laquelle le système est linéaire et stable. L'échantillon est mis au four et analysé dans une variation de température de 300°C à 600°C sous une atmosphère anodique sèche de 23% H₂/N₂.

Le figure IV.5 a) montre l'allure du diagramme de Nyquist à 500°C du composite avec et sans la couche de cérine juste après la température de fusion de l'eutectique, sous une atmosphère anodique de 23% d'hydrogène/N₂. Deux demi-cercles sont observés. Celui formé aux plus hautes fréquences correspond au comportement ionique de l'électrolyte. On peut noter que la valeur de l'impédance est plus faible sans la couche de cérine à cette température. À basse fréquences, la réponse correspond au comportement de l'électrode. Sur la figure IV.5 b), on observe le diagramme de Nyquist du composite avec et sans la couche de cérine à 585°C. La valeur de la résistance du composite avec la couche de cérine diminue et se rapproche de la valeur du composite sans couche, 10Ω.

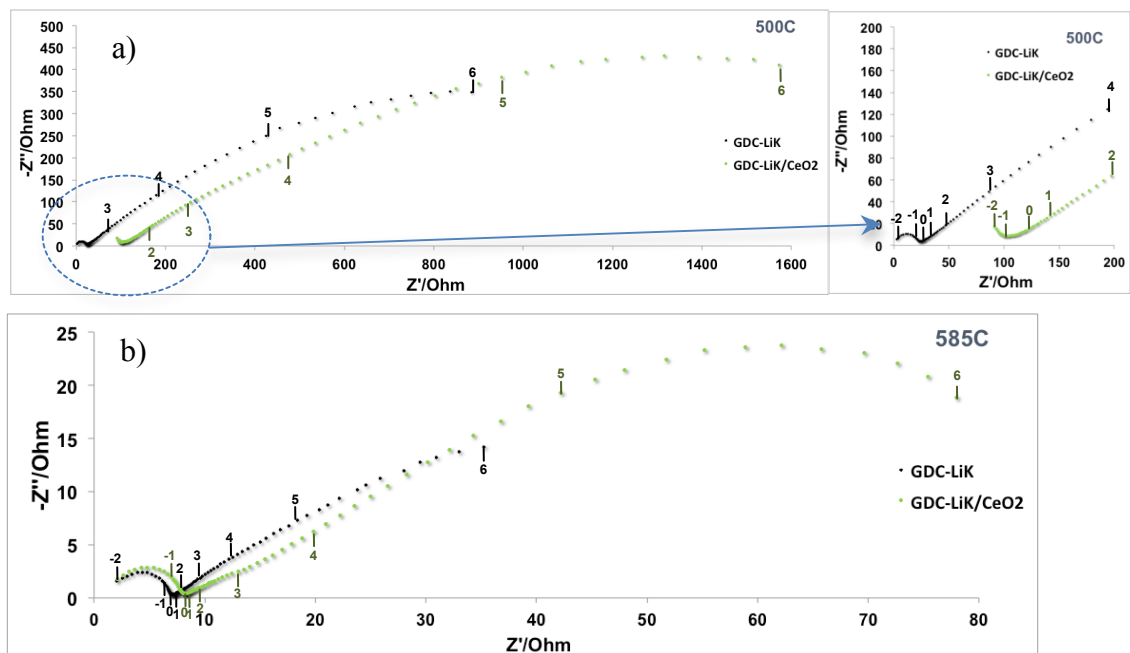


Figure IV.5. Diagrammes de Nyquist de l'électrolyte composite GDC-LiK seule et avec une couche mince de CeO₂ fabriqué par ALD, analysé sous une atmosphère réductrice sèche de 23% H₂/N₂. Dans deux gammes de température de 500°C (a) et 585°C (b).

Sur la figure IV.6 on observe le diagramme d'Arrhenius de conductivité de l'électrolyte composite avec la couche nanostructurée de CeO₂ (50 nm) de 300°C à 600°C sous atmosphère anodique sèche de 23% H₂/N₂. À basses températures, les carbonates se trouvent encore à l'état solide et la conductivité obtenue est assurée par la couche de cérine ainsi que par la phase GDC de l'électrolyte. L'énergie d'activation obtenue à basse température est d'une valeur de 1,06 eV qui est plus basse que celle du composite sans la couche de cérine dans les mêmes conditions. Il y a deux sauts de température pour atteindre le maximum de conductivité, où celle-ci est essentiellement due à la phase de carbonates fondus. Une première température de transition de conductivité située à 477°C est plus faible que le point de fusion des carbonates (488°C), ce qui a déjà été observé sous hydrogène et en l'absence de couche mince. Par contre, contrairement au composite sans couche mince, on observe un deuxième saut de conductivité à partir de 507°C. Ce saut qui peut être attribué à la couche de cérine sur le composite sera analysé plus loin. D'ores et déjà, le saut est trop grand pour n'être lié qu'à un enfoncement de la pointe dans l'échantillon (cf. chapitre III, sous air). Cette hypothèse est d'autant moins plausible que la dureté des échantillons (couche mince) est plus élevée, et qu'aucune trace d'enfoncement/cratère n'a été observée par microscopie.

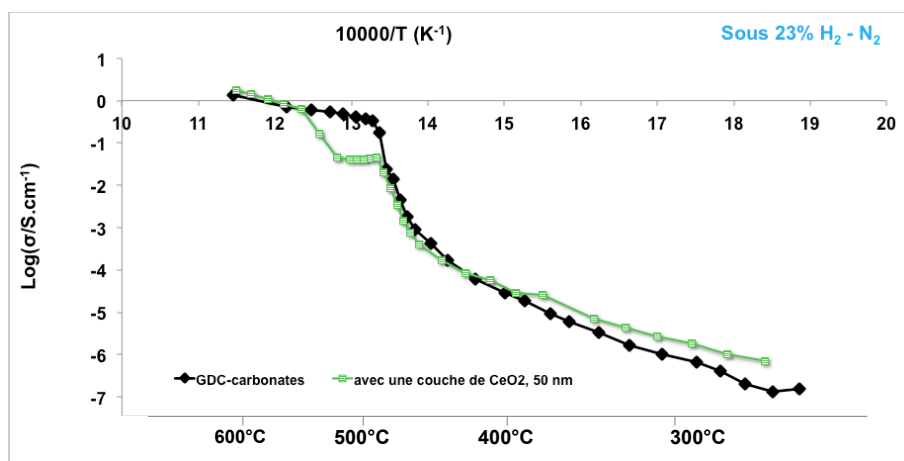


Figure IV.6. Diagramme d'Arrhenius de l'électrolyte composite GDC-LiK avec une couche mince de CeO_2 de 50 nm fabriqué par ALD, analysé sous une atmosphère réductrice sèche de 23% H_2/N_2 . Dans une gamme de température de 300°C à 600°C.

Une étude de cycles thermiques (aller-retour) a été réalisée sur le même échantillon, comme l'indique la figure IV.7. On peut observer qu'il y a deux phénomènes importants sur la courbe retour de 600 à 300°C. Un léger saut de conductivité apparaît autour de 507°C et pourrait être dû à la réduction partielle de la cériine. Le deuxième saut de conductivité entre 330 et 350°C est vraisemblablement dû à la cristallisation des carbonates, laquelle a généralement lieu à une température inférieure au point de fusion des carbonates (voir aussi Chapitre III).

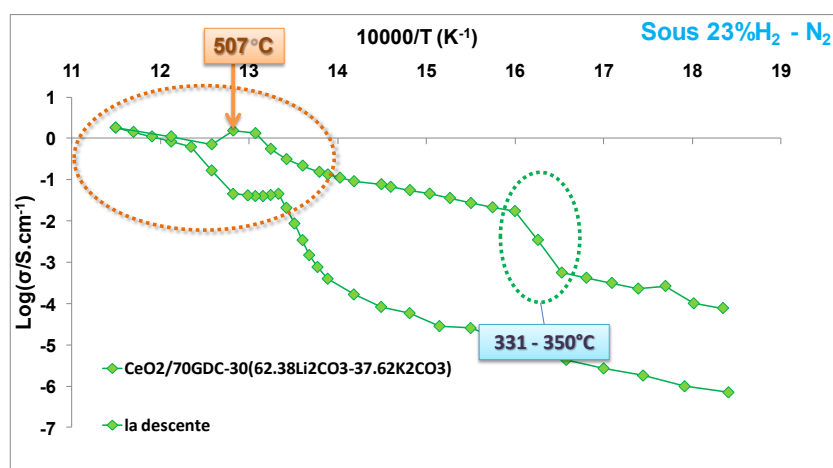
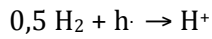


Figure IV.7. Diagramme d'Arrhenius d'un cycle de température de 300°C à 600°C (aller-retour) du composite avec la couche de cériine de 50 nm sous 23% H_2/N_2 .

Sur la figure IV.8 sont montrés plusieurs cycles thermiques. Même lors du deuxième cycle thermique, on observe les deux phénomènes précédemment décrits. Un petit pic de conductivité, se déplaçant vers les températures les plus basses (entre 507 et 477°C) au fur et à mesure des cycles thermiques, est observé. On pourrait émettre l'hypothèse que ce comportement est lié à la réduction de la cérine sous hydrogène, à faible pression partielle d'oxygène, qui mène à l'augmentation du transport électronique pouvant déclencher une conduction protonique de la cérine:



Éq. IV.1

h étant un trou électronique.

La deuxième variation de conductivité sur le diagramme d'Arrhenius se trouve aussi dans la même gamme de température, entre 331°C et 350°C, pour les différents cycles thermiques. Par contre, après retour à une température de 25°C au bout du premier cycle aller-retour, on observe que le deuxième cycle de 300 à 600°C ne démarre pas à la même conductivité de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, mais à une conductivité 100 fois plus importante, de l'ordre de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

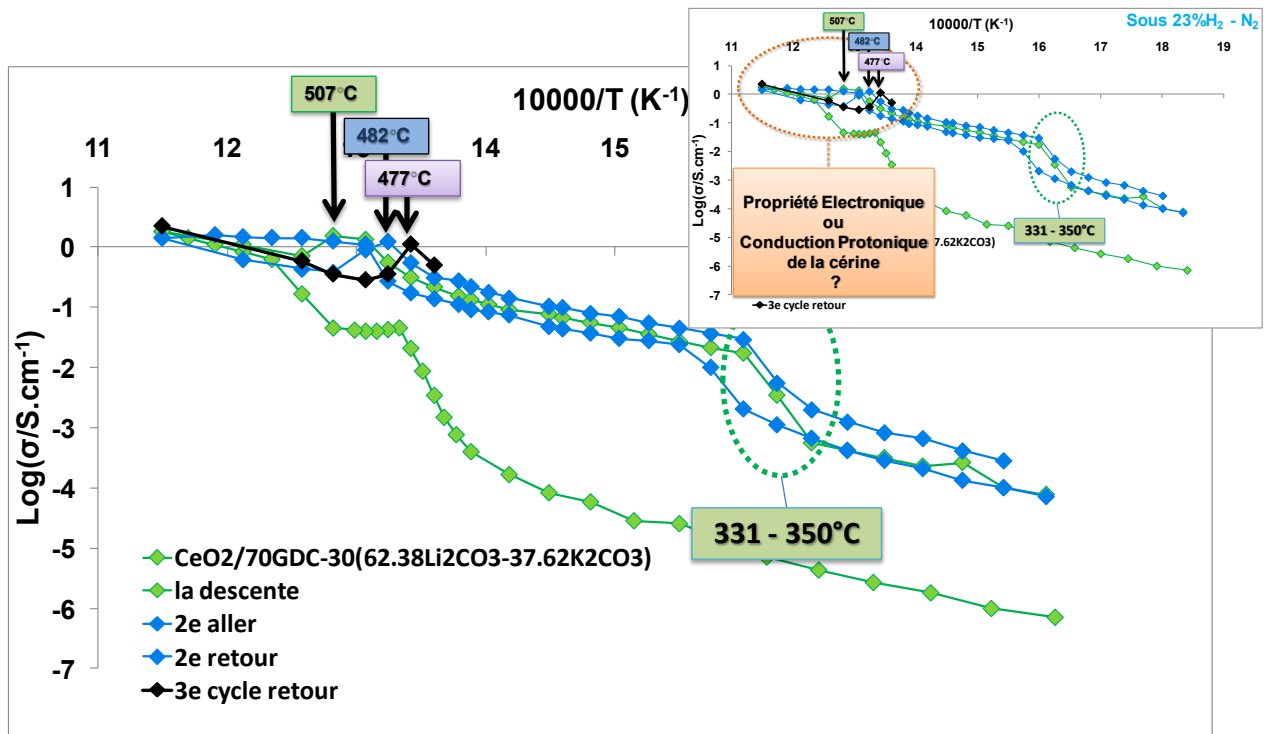


Figure IV.8. Diagramme d'Arrhenius d'un cyclage de température de 300°C à 600°C (3 cycles aller-retour) du composite avec la couche de cérine de 50 nm sous 23% H_2/N_2 .

Par la suite, nous avons réalisé le même type d'étude sous atmosphère humidifiée (23% H₂/N₂ et 20% H₂O à 60°C) ; le diagramme d'Arrhenius, correspondant au composite avec une couche de cérine de l'ordre de 23 nm, est montré sur la figure IV.9. En augmentant la température de 300°C à 600°C, on peut apprécier le changement de phase des carbonates de solide à fondu, à une température de 485°C qui est pratiquement le point de fusion des carbonates. Cette valeur est plus élevée que celle reportée sous atmosphère réductrice sèche. Le comportement de l'échantillon lors du cycle retour est aussi différent de celui sous atmosphère sèche : un seul saut de température a lieu à 445°C correspondant à la recristallisation des carbonates. La conductivité redescend presque à sa valeur initiale avec un facteur de différence inférieur à 10. La présence de vapeur d'eau en augmentant la pression partielle d'oxygène tend à neutraliser l'effet de l'hydrogène, ce qui revient à dire que la réduction de la cérine est inhibée de même qu'une hypothétique conduction protonique ou l'apparition d'hydroxyde à l'état fondu.

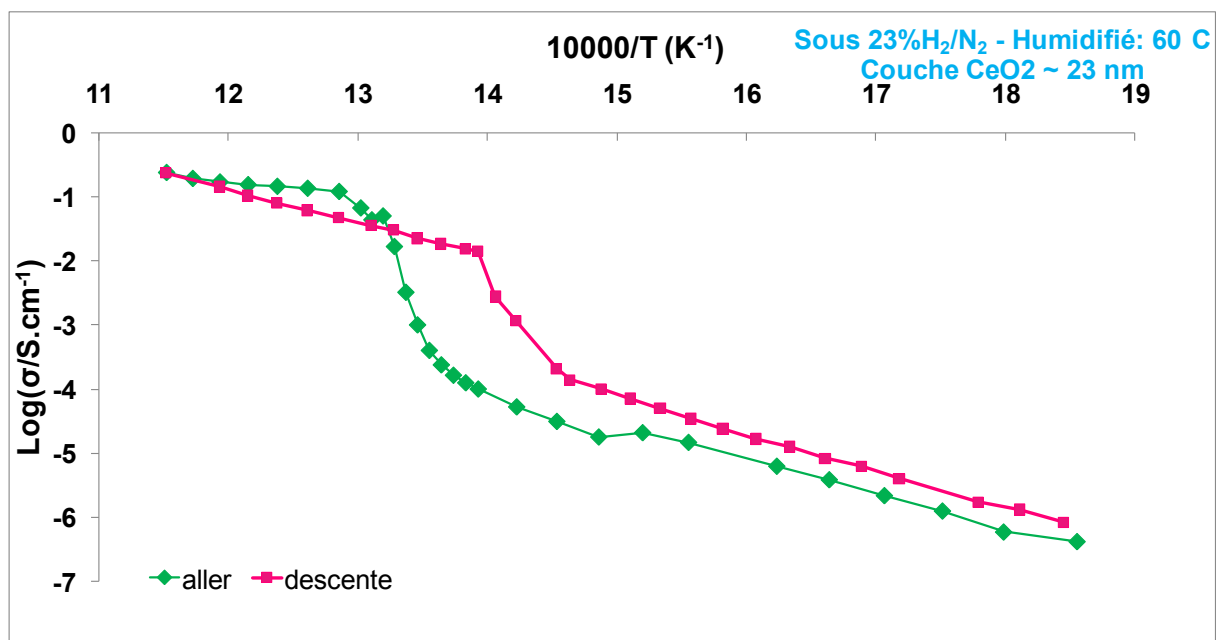


Figure IV.9. Diagramme d'Arrhenius d'un cycle de température de 300°C à 600°C (aller-retour) du composite avec la couche de cérine de 23 nm sous une atmosphère humidifiée à 80% (23% H₂/N₂) + 20% (H₂O).

La figure IV.10 montre l'influence des cycles thermiques sous atmosphère humidifiée. Entre un cycle et un autre, la température est abaissée jusqu'à 25°C sans interrompre le flux gazeux. Dans ces conditions, lors du deuxième cycle aller, la valeur de la conductivité démarre au

même niveau que la fin du retour correspondant au premier cycle à 300°C. Le saut dû à la fusion des carbonates a lieu à 480°C, valeur sensiblement égale à celle du premier cycle aller. A 600°C, on atteint une valeur de conductivité de 0.18 S.cm⁻¹. Lors du deuxième cycle retour, la recristallisation des carbonates a lieu à 440°C.

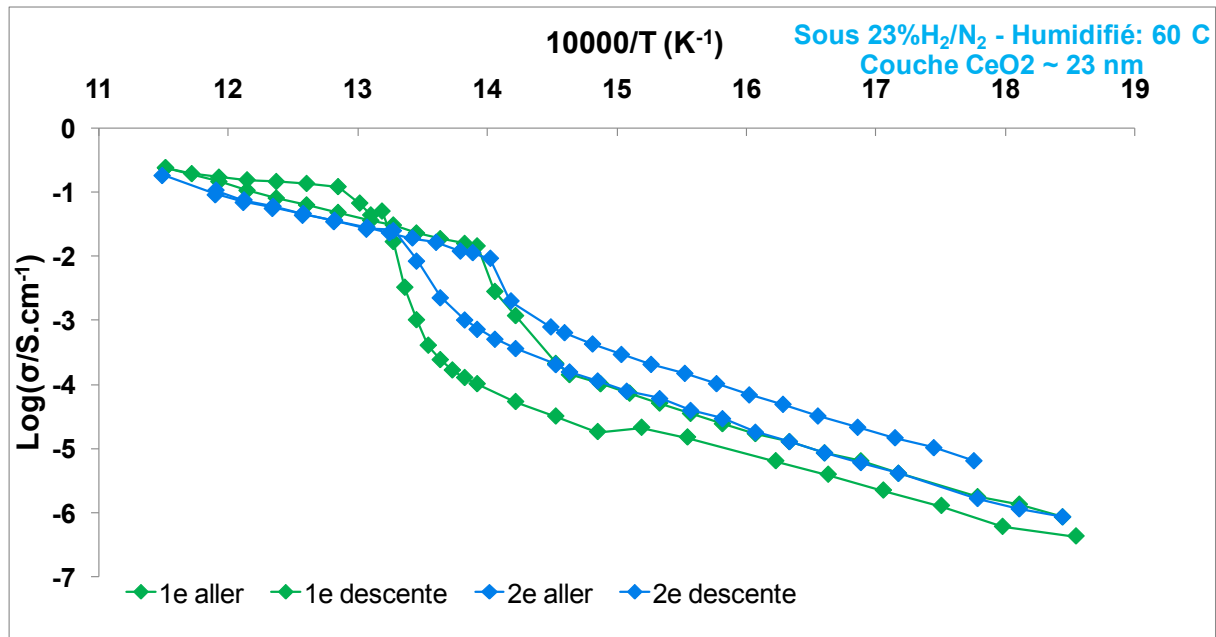


Figure IV.10. Diagramme d'Arrhenius d'un cyclage en température de 300°C à 600°C (2 cycles d'aller-retour) du composite avec la couche de cérine de 23 nm sous 23% H₂/N₂.

Le comportement électrique du composite avec une couche mince de YDC avec une épaisseur de 140 nm (élaboré par ALD) est décrit sur la figure IV.11. Lors de la montée en température, on peut observer deux phénomènes : le premier apparaît à la température de 477°C, dû à la fusion des carbonates et le deuxième à 537°C est vraisemblablement dû à la couche de YDC, supérieur à celui observé (507°C) avec la couche de cérine pure. La valeur de l'énergie d'activation à basse température est de l'ordre de 1,06 eV comme dans le cas de la couche de cérine pure.

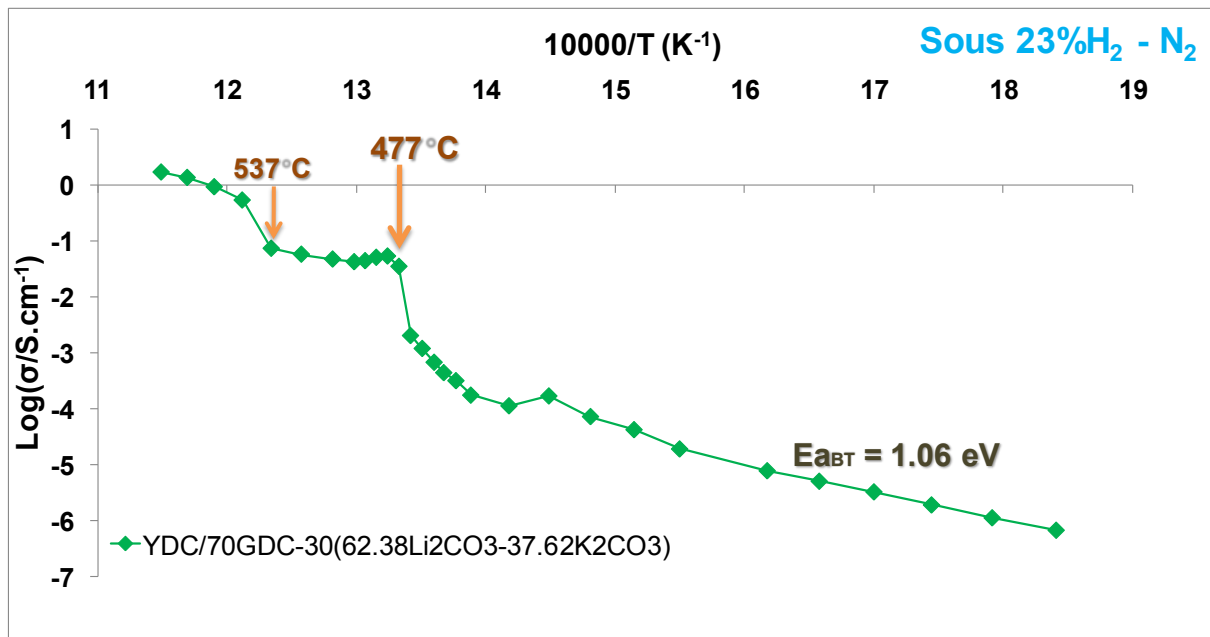


Figure IV.11. Diagramme d'Arrhenius du composite et la couche mince de YDC (140 nm) fabriqué par ALD : réponse de basses à hautes températures sous une atmosphère de 23%H₂/N₂ sèche.

La figure IV.12 montre le cycle complet aller-retour de 300°C à 600°C du composite avec la couche mince de YDC. On observe deux variations de conductivité lors du cycle retour du diagramme d'Arrhenius. Le premier est observé à 522°C où la conductivité commence à diminuer jusqu'au saut de conductivité entre 350°C et 331°C (recristallisation de la phase fondue). Par ailleurs, on peut noter une différence de comportement entre la couche mince de CeO₂ et YDC : il n'y a pas de pic de conductivité autour de 500°C. Il y a eu vraisemblablement stabilisation de la cériine avec la substitution des atomes d'yttrium dans sa structure de type fluorine, en évitant la réduction de la cériine de Ce⁴⁺ à Ce³⁺.

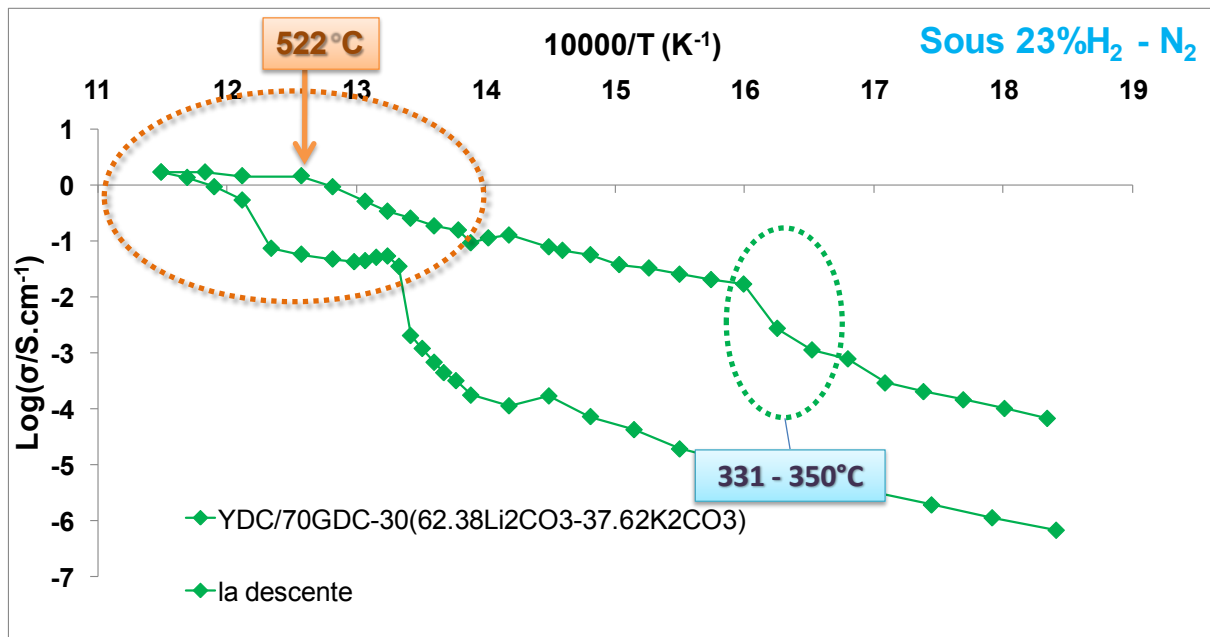


Figure IV.12. Diagramme d'Arrhenius d'un cycle aller-retour d'une température de 300°C à 600°C du composite avec une couche de YDC de 140 nm sous une atmosphère de $23\% \text{H}_2/\text{N}_2$ sèche.

Si on se réfère aux valeurs de conductivité mesurées avec la même configuration électrochimique (montage dissymétrique), la couche de YDC n'affecte pas la conductivité du système à haute température sous atmosphère sèche à base de H_2 . Elle ne pourra donc a priori ne jouer qu'un rôle favorable.

IV.6. Conclusion

L'effet de couches minces de CeO_2 et de YDC déposées par ALD sur l'anode des SOFC a été analysé au chapitre II, alors que le comportement de nouveaux électrolytes composites oxyde/carbonates a été abordé au cours du chapitre III. Ce chapitre réunit en sorte les deux approches précédentes, en analysant l'influence de dépôts de CeO_2 et de YDC sur l'électrolyte composite sous atmosphère anodique sèche à différents teneurs en hydrogène ainsi que sous atmosphère humidifiée.

L'ajout de la couche de CeO_2 affecte le comportement électrique du composite. Comme dans le cas du composite seul, lors d'un cycle thermique sous hydrogène, la montée et descente en température ne sont pas superposées, ce qui n'est pas le cas pour le composite sous air où la différence entre aller et retour est beaucoup moins importante. Dans ce cas là, le niveau de conductivité à basses températures devient plus élevé au retour qu'à l'aller avec un facteur compris entre 100 et 1000 sous atmosphère sèche. La température de transition en montée est plus faible que la température de fusion des carbonates. Concernant le retour en température avec l'ajout de cérine comme couche mince, une anomalie est présente et reproductible autour de 470°C à 510°C sous une atmosphère réductrice sèche, qui peut être lié à la réduction partielle de la cérine pour une influence de basse pression partielle d'oxygène dans le milieu. Néanmoins, sous atmosphère anodique humidifiée ce phénomène disparaît et aussi le facteur de différence de la conductivité diminue à une valeur de moins de 10.

Sur le composite avec l'ajout de la couche mince d'YDC sous l'atmosphère réductrice sèche, l'anomalie trouvée dans le cas de l'ajout de la couche de cérine disparaît ; une hypothèse que l'yttrium donne à la structure fluorine de la cérine la stabilité nécessaire pour éviter la réduction partielle de la cérine et ainsi éviter la conductivité électronique à cause de cela. Un seul saut de conductivité est présent dans la descente de température avec la couche mince d'YDC autour de 350°C avec une même transformation que le composite seul.

Différents types d'études peuvent être considérés à faire pour identifier les modifications du mélange de sels sous une atmosphère réductrice avec les analyses ATD/ATG, car le comportement sous atmosphères réductrices est très différent de celui sous air. Ainsi que l'identification est encore en perspective à étudier par rapport aux mécanismes de conduction.

Des analyses par ATD (Analyse Thermo-différentiel) et ATG (Analyse thermogravimétrique) couplées à des analyses par spectrométrie de masse peuvent être effectuées sur le mélange de poudres sous une atmosphère anodique réductrice afin de déterminer les différentes transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique et vérifier la stabilité du composite ainsi que leur changement mécanique dans la gamme de température fonctionnelle.

Références

1. V. V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135
2. H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 1
3. E. Ballée, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Chem. Mater.*, 21 (2009), 4614

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Cette étude se situe dans le cadre général de l'abaissement de la température de fonctionnement des piles à combustibles à oxyde solide et, par conséquent, il s'agit de la recherche de nouveaux matériaux, de nouvelles architectures et de procédures plus efficaces et/ou moins onéreuses dans la fabrication de certain nombre de constituants de cellules électrochimiques opérant à température intermédiaire. Elle se focalise plus particulièrement sur l'optimisation de matériaux d'électrolytes et des interfaces entre anode et électrolyte, en insistant sur le rôle de couches minces nanostructurées au niveau des interfaces et des propriétés électrochimiques qui en résultent.

La première partie de ce travail a été dédiée à la fabrication de couches minces à base de cérine sur l'anode SOFC *via* deux techniques : l'ALD et la CBD. Les couches minces à base de cérine fabriquées par ALD présentent une grande qualité microstructurale. L'élaboration des films sur différents substrats : verre, silicium, l'anode NiO-YSZ et l'électrolyte composite GDC-LiK, a été menée à une température de dépôt pour la cérine pure de 250°C et la cérine yttrée de 300°C. Une étude cristallographique a montré l'excellente cristallisation des couches minces à base de cérine quelle que soit la teneur d'yttrium et sans nécessité d'une étape ultérieure de recuit, ce qui est un avantage important de cette technique par rapport à d'autres. Les couches obtenues présentent une phase cubique, des caractéristiques structurales identiques et ont une morphologie de croissance colonnaire quelle que soit l'épaisseur à une température de dépôt relativement basse. Par contre, l'ALD présente l'inconvénient de vitesses de croissance des couches faibles. L'étude des dépôts par spectroscopie d'impédance, sous atmosphère réductrice, a mis en évidence une conduction ionique, voire légèrement électronique ; ce qui est confirmé par le fait que les valeurs d'énergie d'activation obtenues sont significativement faibles en comparaison aux valeurs des matériaux massifs.

Les dépôts synthétisée à base de cérine par la technique bas-coût, CBD/ED à basse température (60°C) et pression atmosphérique, ont été déposés sur différents substrats : acier, verre et NiO-YSZ. Les dépôts obtenus, de cérine pure et yttrée, de morphologie granulaire, ne sont pas assez adhérents, principalement sur les métaux. Il semble y avoir une meilleure adhésion sur les matériaux oxydes. Après l'élaboration de films par CBD, le substrat doit subir un traitement thermique pour en améliorer la cristallinité ; cependant, ce traitement crée de nombreuses fissures qui ont rendu impossible l'analyse des propriétés électriques de ces couches. La vitesse de croissance des dépôts est du même ordre que dans le cas de l'ALD.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude d'un nouveau matériau composite d'électrolyte, GDC/(Li₂CO₃-K₂CO₃), pour mieux comprendre les mécanismes de conduction sous atmosphère réductrice, en jouant sur la proportion d'hydrogène dans le mélange hydrogène/azote, et qu'optimiser la composition de la phase carbonates fondus afin d'obtenir le milieu le plus conducteur et le plus stable. Afin d'étudier l'évolution des propriétés l'eutectique de carbonates fondus en présence d'additifs (< 5 mol%), nous avons préparé cinq compositions différentes en ajoutant les éléments suivants : lanthane, lithium, rubidium et césium. L'analyse par DRX a montré que les pics les plus intenses correspondent à la cérine dopée au gadolinium avec une structure cubique à faces centrées, alors que les pics de carbonates sont également observés mais avec de faibles intensités. Le frittage de pastilles dans un premier temps a été effectué à 500°C, du fait de problèmes de délamination/fissuration des pastilles avant/après traitement thermique respectivement. Par contre, à cette température, les conditions ne sont pas optimales car les mesures de conductivité ont été réalisées jusqu'à 600°C environ, ce qui pourrait modifier la microstructure. Cependant il est possible de penser que seules les propriétés mécaniques sont affectées, sans grand effet sur les propriétés physico-chimiques. L'analyse de la morphologie des couches par MEB a révélé que les phases carbonates et GDC sont bien distinctes : la cérine dopée au gadolinium est sous forme granulaire, alors que la phase carbonate apparaît plus clairement comme une phase fondue recristallisée, et semble jouer le rôle de support des grains de GDC. La caractérisation des propriétés de conduction électriques a été réalisée à l'aide d'une configuration dissymétrique qui a permis d'étudier l'influence de différents paramètres : température, teneur en hydrogène et cyclage en température. Les mesures par spectroscopie d'impédance sous hydrogène présentent certaines différences par rapport à celles obtenues sous air dans de précédentes études au laboratoire. L'hydrogène tend à favoriser la conductivité du composite avant et après le point de fusion des carbonates, alors que la présence de vapeur d'eau semble favoriser les mécanismes de conduction à toutes les températures analysées, notamment à haute température. L'étude par cyclage thermique montre des différences entre les allers et retours. Lors de la décroissance de température la

conductivité se maintient élevée sur une plage de température plus importante, montrant deux saut de conductivité, le premier autour de 420°C et le deuxième autour de 340°C. On peut conclure que plus il y a d'hydrogène plus la conductivité ionique est élevée. Or, on sait que la présence d'hydrogène favorise la réduction partielle de Ce(IV) en Ce(III) et, comme déjà mentionné, ceci peut provoquer une légère conductivité électronique au niveau de la zone interfaciale qui élèverait le niveau global de la conductivité dans cette zone. Dans un deuxième temps, l'évolution du comportement du composite, du côté cathodique sous air, en l'absence ou en présence d'additifs : Li^+ , Cs^+ , Rb^+ et La^{3+} montre qu'en ce qui concerne la conductivité des carbonates, le composite le plus performant est le mélange contenant un excès de Li^+ , l'ajout de La^{3+} donne les moins bons résultats, alors que le césium et le rubidium donnent lieu à une légère baisse des valeurs de conductivité. Comme dans le cas de l'étude sous atmosphère réductrice, la conductivité n'est pas identique au cours de la montée et de la descente en température. Nous avons observé de nettes différences au cours du refroidissement dans le cas du composite avec ou sans ajouts.

Dans la dernière partie de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement électrique de couches minces de CeO_2 et YDC élaborées par ALD sur l'électrolyte composite GDC/ $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3)$ sous atmosphère 'hydrogène/azote. L'ajout de la couche de cérine perturbe le comportement électrique du composite. La montée et descente en température sous l'hydrogène ne sont toujours pas superposées ; le niveau de conductivité à basse températures devient plus élevé au retour qu'à l'aller, d'un facteur allant de 100 à 1000, sous une atmosphère anodique sèche. Une anomalie est présente autour de 470°C à 510°C, qui pourrait être liée à la réduction partielle de la cérine, vraisemblable sous atmosphère réductrice. Sous atmosphère anodique humidifiée ce phénomène tend à s'atténuer fortement. Dans le cas du composite avec la couche mince d'YDC, l'anomalie précédemment observée a disparu, ce qui suggère que l'yttrium confère à la structure fluorine de la cérine une plus grande stabilité empêchant la réduction partielle de la cérine.

Ce travail de nature fondamentale ouvre plusieurs perspectives du point de vue de l'application SOFC. La réduction de la cérine sous atmosphère réductrice limite son exploitation en tant que couche mince d'électrolyte, mais elle peut être utilisée en tant que couche interfaciale entre l'anode et l'électrolyte, comme le montrent déjà de nombreux travaux dans la littérature. Par contre, YDC, stabilise la structure de la cérine en évitant sa réduction, ce qui pourrait permettre de l'envisager comme électrolyte en couches minces dans des dispositifs de type micro-SOFC pour des applications mobiles ne requérant pas une production énergétique importante. Nous avons réussi à montrer que des couches minces de très bonne qualité peuvent

être obtenues par ALD et que, dans le cas de la CBD/ED, une optimisation du procédé de dépôt était encore nécessaire.

En ce qui concerne le matériau composite GDC-carbonates, l'ensemble des résultats obtenus tend à montrer l'intérêt que présente ce matériau comme électrolyte de pile à combustible SOFC. La poursuite des analyses par différents techniques est nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes de conduction ainsi que le rôle de carbonates sous la structure de l'électrolyte dans une cellule complète. D'ores et déjà, on peut affirmer que la voie consistant à associer un électrolyte solide à un électrolyte à l'état fondu est très prometteuse, non seulement dans le cas des piles à combustible, mais aussi dans le domaine de la catalyse.

Annexes

Annexe I : La spectroscopie d'impédance

I.1 Principe

La spectroscopie d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et de fréquence variable f (de pulsation $\omega = 2\pi f$) au système étudié et à analyser la réponse du système.

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un système 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, dans ces expressions, l'amplitude de la tension et du courant respectivement. ω est la pulsation du, φ est le déphasage du courant par rapport à la tension, et j le nombre complexe défini par $j^2 = -1$.

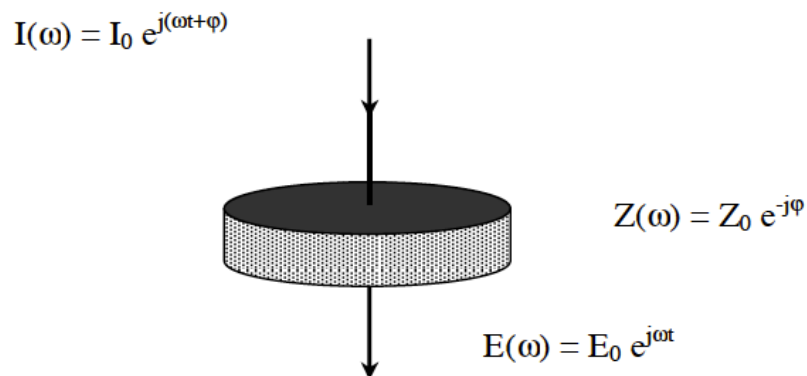


Fig.AI.1. Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance.

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

$$Z(\omega) = Z' + jZ''$$

Éq. AI.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 $\vec{Z}(\omega)$ 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 (Éq.A1.2). Dans ce cas, ce sont les variations du logarithme du module $|Z|$ et l'argument φ en fonction du logarithme de la fréquence qui sont reportés. Cette représentation est appelée diagramme de Bode, plus largement utilisée par les physiciens.

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I_0} \exp(-j\varphi) = |Z| \exp(-j\varphi) \quad \text{Éq. A1.2}$$

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 (fig.A1.2).

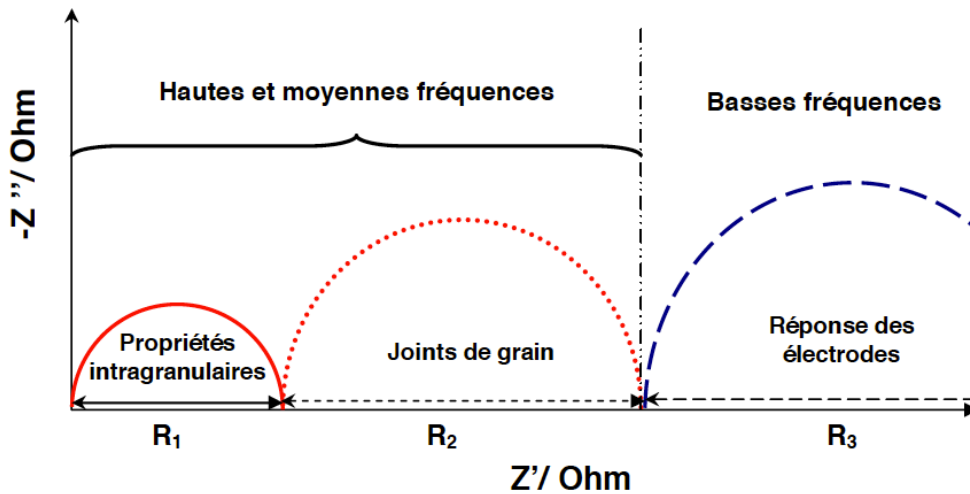


Fig. A1.2. Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

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. A1.2, 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...).

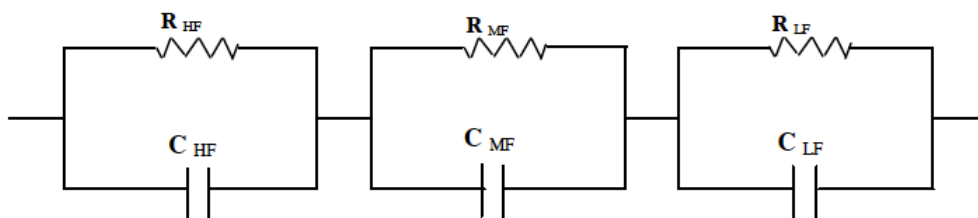


Fig. A1.3. Circuit équivalent pour la réponse de la Fig. A1.2.

Le diagramme de Nyquist de la fig. A1.2 peut être décomposé en série de trois résistances en parallèles avec trois capacités comme on peut le voir sur la fig. A1.3.

I.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 :

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

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

Par combinaison de ces deux expressions, on obtient :

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

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.

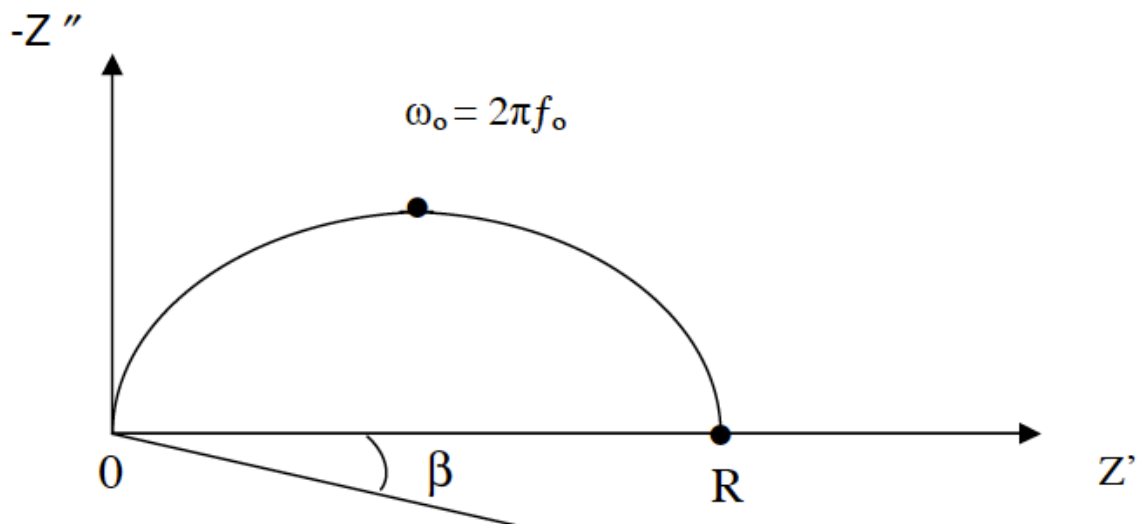


Fig. AI.4. Caractéristiques d'un arc de cercle obtenu sur un diagramme de Nyquist.

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. AI.4).
- La fréquence de relaxation f_0 : la fréquence de relaxation $f_0 = \omega_0/2\pi$, 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 :

$$2\pi f_0 RC = 1 \quad \text{Éq. AI.5}$$

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

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} \quad \text{Éq. AI.6}$$

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 ¹. L'expression de l'impédance devient donc :

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

La décomposition des diagrammes est effectuée à l'aide d'un logiciel commercial, Equivcrt ², 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 :

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

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

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

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

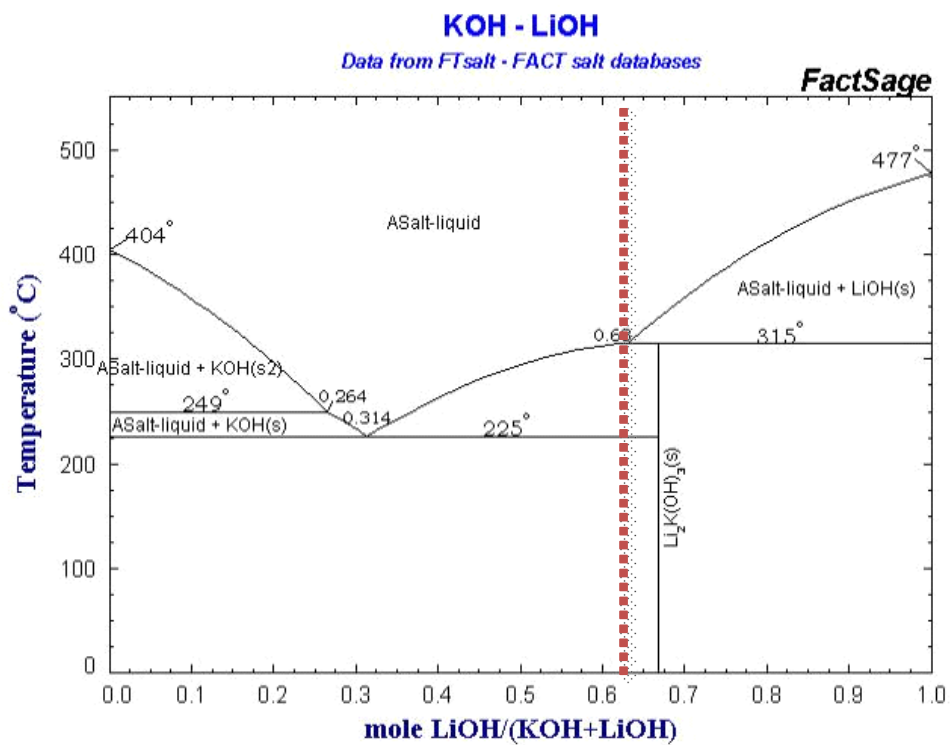
Références

¹ L. Dessemond, Thèse, INPG-Grenoble, (1992)

² B.A. Boukamp, Solid State Ionics, 169, (2004) 65

Annexe II : Diagrammes de phase

Possible formation de LiOH et KOH dans le composite sous atmosphère anodique, d'après diagrammes de phase.



Possible formation de LiOH et KOH dans le composite sous atmosphère anodique d'après de diagrammes de phase de $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{LiOH}$ et $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KOH}$.

