

UNIVERSITÉ DE NANTES
Ecole polytechnique de l'Université de Nantes

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL
MATÉRIAUX, MATIÈRES, MOLÉCULES EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2015

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Développement de nouveaux matériaux d'électrodes pour convertisseurs électrochimiques à haute température : piles à combustible et électrolyseurs

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences des matériaux
Spécialité : Physique et Chimie de l'état solide

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Léonard THOMMY

Le 30 janvier 2015, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs M. Guilhem DEZANNEAU - Chargé de recherche, CNRS HDR, SPMS, Châtenay-Malabry
M. Gilles TAILLADES - Professeur - ICGM, Montpellier
Examineurs M. Olivier HERNANDEZ - Maître de Conférences, HDR - Université de Rennes 1
Mme Maria-Teresa CALDES - Chargé de recherche, CNRS - IMN, Nantes
M. Olivier JOUBERT - Professeur - Université de Nantes, Nantes
M. Guy OUVRARD - Professeur - IMN, Nantes
Invités M. Eric LAFONTAINE - Docteur-HDR - DGA/MRIS - Bagneux

Directeur de thèse : M. Olivier JOUBERT - Professeur - Université de Nantes, Nantes

Co-encadrante : Mme Maria-Teresa CALDES - Chargé de recherche CNRS - IMN, Nantes

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN, UMR 6502) à Nantes. Je tiens à remercier Guy Ouvrard pour m'avoir permis d'y travailler, et pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Merci aussi à Dominique Guyomard pour m'avoir accueilli dans l'équipe ST2E et pour son soutien.

Je remercie vivement Guilhem Dezanneau et M. Gilles Taillades pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail, et pour les commentaires et discussions passionnantes notamment lors de ma soutenance. Merci à Olivier Hernandez pour ses remarques pertinentes à cette occasion et les corrections suggérées à mon manuscrit. Merci à Éric Lafontaine qui a suivi mon travail à la DGA.

Merci à Olivier Joubert pour avoir dirigé ce travail de thèse, pour sa confiance et pour m'avoir initié aux réalités du monde de la recherche et de l'enseignement.

Que Mayté Caldes soit vivement remerciée pour sa compétence, pour sa disponibilité, sa motivation, son humanité. Merci surtout pour sa patience.

Merci à Messaoud Benamira pour toutes les connaissances et techniques qu'il m'a transmises, pour sa sympathie et son professionnalisme. Je tiens également à remercier les stagiaires François Astier, Ounissa Djenkal et Alpha Madiou Barry pour avoir fait avancer ce travail. Merci à Yohann Doury pour son apport et aux membres de l'équipe PAC.

Merci aux membres de l'IMN qui ont activement participé à ce travail, dont Jonathan Hamon, Nicolas Stéphant, Louan Nguyen, Pierre-Emmanuel Petit, Alain Bléteau, Jean François Berthelot, Eric Gautron et Nicolas Gautier.

Merci à Odile Bohnke et Veyis Günes pour m'avoir accueilli à l'IMMM et pour m'avoir introduit à la mesure de la conductivité partielle par électrode bloquante.

Il faut aussi remercier ceux qui ont participé à ce travail par leur présence et leur bonne humeur, entre autres Léo, P.-E., Cédric, Alex, Arnaud, Djakaou, Pascaline, Angelina, Gildas, Stéphanie, Lucille, Alexandre, Djamel, Jean-Marie, Nicolas B., Christian, Élise, Nicolas D., Nicolas R., Michelle, Karine, Houda, Billy, Angélique, Driss, Zouina, Magali, Nathalie, Khadija, Lénaïc, Rémi, Gaël, Solène, Pablo, Florian, et j'en oublie ... Merci à Gaëtan Buvat pour sa patience les jours de pluie et pour les discussions philosophiques.

Merci à ma famille pour leur soutien, et aux habitants et passagers du 22, pour en avoir fait un lieu où il fait bon vivre.

Sommaire

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art et contexte du travail.....	5
I. État de l'art des piles à combustible	7
II. Amélioration des performances des matériaux d'anode SOFC	24
III. Contexte et stratégie de travail.....	33
IV. Références.....	35
Chapitre 2 : Techniques et protocoles expérimentaux.....	39
I. Introduction.....	42
II. Méthodes de synthèse	42
III. Caractérisations structurales et microstructurales.....	45
IV. Mesure des propriétés électriques.....	50
V. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	53
VI. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	53
VII. Méthodes de mise en forme	54
VIII. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	58
IX. Références.....	66
Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des propriétés intrinsèques de nouvelles phases dérivées de LSCM substituées au Ruthénium	67
I. Introduction	69
II. Elaboration d'une nouvelle famille de composés : LSCMRu.....	69
III. Caractérisation structurale approfondie des phases $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$ et $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$	79
IV. Propriétés électriques des phases synthétisées.....	97
V. Conclusion	107
VI. Références.....	108
Chapitre 4 : Étude par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'effet de la ségrégation de particules métalliques sur les performances de cellules symétriques.....	111

I.	Introduction	113
II.	Elaboration et caractérisation de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (CGO).....	113
III.	Mise en forme des cellules symétriques	116
IV.	Évaluation et comparaison des différents matériaux en tant qu'anode.....	127
V.	Conclusion	151
VI.	Références.....	153
Chapitre 5 : Développement des matériaux d'électrode issus de $BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85}$: BLTM et BLITiMn		155
.....		
I.	Introduction	157
II.	Synthèse et caractérisation de BLITiMn et BLTM.....	157
III.	Évaluation de la conductivité totale par mesure 4 points.....	158
IV.	Évaluation des coefficients d'expansion thermique de BLTM et BLITiMn	160
V.	Réalisation de cellules symétriques par co-coulage en bandes	163
VI.	Étude des cellules C-BLTM et C-BLITiMn par spectroscopie d'impédance.....	164
VII.	Conclusion	169
VIII.	Références.....	170
Conclusions et Perspectives		171
Annexes.....		174

Introduction Générale

Alors que l'humanité a souvent dû faire face à des problématiques d'ordre social au cours de son existence, le XXI^e siècle voit l'apparition de préoccupations d'un nouvel ordre : la modification profonde des écosystèmes de notre planète due au moins pour partie à l'activité anthropique, et la fin des ressources fossiles sur lesquelles est basée la majeure partie de la production d'énergie. Cette production d'énergie devra de plus augmenter considérablement afin de satisfaire les besoins d'une population mondiale croissante dont le niveau de vie moyen devrait s'élever.

Pour répondre à ces nouvelles problématiques, certains moyens de production d'énergie doivent être développés. Ils devront être peu émetteurs de gaz à effet de serre, utiliser une ressource non fossile et être disponibles dans la majeure partie du monde. Ces moyens de production peuvent être par exemple l'utilisation de la biomasse (combustion ou gazéification), la géothermie, la récupération de l'énergie hydraulique, de la marée ou de la houle, mais surtout la transformation de l'énergie éolienne et de l'énergie solaire.

Le point commun de nombre de ces moyens de production est l'intermittence de leur disponibilité. Il est donc indispensable de développer des moyens de stockage de l'énergie. Parmi les vecteurs énergétiques connus, l'électricité peut être stockée et réutilisée avec un bon rendement (>80%) dans les batteries, cependant la quantité d'électricité stockée est directement proportionnelle au volume de batteries nécessaire. Ce vecteur énergétique est donc valable pour des applications mobiles, des téléphones portables jusqu'à la voiture de ville, mais nécessite de grands volumes de matériaux dès lors que l'on parle d'applications stationnaires.

Pour cela il est plus que jamais nécessaire de développer la filière Hydrogène (H_2), vecteur énergétique mais qui peut être généré par électrolyse de l'eau ou moins idéalement par reformage des hydrocarbures (production de CO_2), et transformé en énergie électrique par le biais de piles à combustible. Deux entraves majeures retardent la mise en œuvre à grande échelle de l'ensemble de cette filière : le problème du stockage de l'hydrogène, petite molécule gazeuse extrêmement volatile et difficilement liquéfiable, et le problème du coût et de la durabilité des systèmes pile à combustible.

Le stockage de l'hydrogène ne sera pas abordé dans ce mémoire bien que ce soit un verrou important, qui est largement développé dans les laboratoires de recherches et sociétés françaises réunis dans l'association AFHYPAC et le GdR HySPàC.

Les piles à combustible et plus particulièrement les piles à combustible à électrolyte solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) constituent le sujet central de la thèse. Ces dispositifs fonctionnent à des

températures élevées (800-1000°C), nécessaires pour accroître la mobilité des ions O^{2-} , qui sont les porteurs de charges ioniques dans l'électrolyte de cette technologie. Une température de fonctionnement élevée présente certains avantages : il est possible d'utiliser des hydrocarbures comme combustible sans reformage préalable, de s'affranchir des métaux nobles pour catalyser l'oxydation du combustible et la chaleur supplémentaire produite peut être aisément récupérée, ce qui en fait une technologie de choix pour les unités de co-génération.

Cependant, la haute température de fonctionnement présente également certains inconvénients : elle accélère le vieillissement des matériaux et des interfaces en favorisant les réactions chimiques, et gêne la cohésion mécanique à cause de la dilatation des matériaux, ce qui complique la réalisation de cycles thermiques. De plus, les matériaux d'interconnexion utilisés (des chromites de lanthane) sont très coûteux à produire mais aussi à mettre en forme.

Cette problématique est centrale pour la technologie SOFC, et se traduit par la forte volonté de la communauté scientifique de diminuer la température de fonctionnement des dispositifs. Cependant, cela demande de grands efforts de recherche prospective, notamment dans le domaine de la chimie du solide par la synthèse de nouvelles phases ou l'amélioration de phases existantes. En effet, à des températures intermédiaire (500-700 °C), la conductivité anionique du composé YSZ, matériau d'électrolyte de référence, et les propriétés catalytiques des matériaux d'électrode vis-à-vis des réactions électrochimiques ayant lieu en leur sein deviennent insuffisantes.

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objectif de ce travail de thèse, le sujet étant le développement de nouveaux matériaux d'électrode possédant, à température intermédiaire (500-700 °C), des propriétés de conduction et une activité électrocatalytique supérieures à celle des électrodes de référence des technologies SOFC.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le contexte et la continuité de deux projets ANR développés à l'IMN, le projet EVERESTE (2008-2010) et le projet INNOSOFC (2010-2013).

Un des objectifs principaux du projet EVERESTE était de développer une cellule symétrique pour un fonctionnement en mode électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (800-900°C) mais aussi en mode pile à combustible. La recherche prospective développée à l'IMN avait permis d'identifier des nouveaux matériaux d'électrode dérivés de la perovskite $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCM) par substitution cationique (Ni→Mn et Ni→Cr), fonctionnant aussi bien comme matériau d'électrode à oxygène que comme matériau d'électrode à hydrogène. Les propriétés électrocatalytiques avaient été améliorées en utilisant une approche originale à l'époque. Elle consistait à incorporer des nanoparticules de métaux capables de catalyser la dissociation de l'hydrogène sous leur forme oxydée par substitution cationique dans un matériau d'électrode, avant d'induire la ségrégation de particules métalliques en surface lors de la réduction de ce nouveau matériau. Des cellules symétriques utilisant YSZ comme électrolyte ont été élaborées et les valeurs de résistance de polarisation obtenues étaient comparables voire meilleures que celles rapportées à l'époque dans la littérature pour LSCM.

Dans la continuité de ce projet, nous avons envisagé d'utiliser ces matériaux d'électrode à des températures de fonctionnement intermédiaires et avec des combustibles carbonés dans le cadre de cette thèse. Pour ce faire, le ruthénium sera choisi comme catalyseur au lieu des nanoparticules de nickel, compte tenu sa capacité à catalyser l'oxydation directe des combustibles carbonés tout en minimisant le phénomène de craquage.

Ainsi, la première partie de ce mémoire (Chapitres 3 et 4) est dédiée à l'élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrode dérivés de la perovskite LSCM par incorporation des nanoparticules de Ru. Des cellules symétriques utilisant un électrolyte de référence fonctionnant à températures intermédiaires (cérine substituée par du gadolinium) ont été aussi élaborées et caractérisées. Les propriétés intrinsèques des matériaux ainsi que leurs performances électrochimiques ont été comparées en fonction de la nature du catalyseur (Ni ou Ru) et du mode d'incorporation des nanoparticules.

La deuxième partie du travail présenté dans cette mémoire (Chapitre 5) s'inscrit dans le cadre du projet ANR INNOSOFC qui avait comme objectif de coupler des matériaux innovants d'électrolyte et d'électrode issus de la recherche française pour proposer une première cellule française SOFC à anode support. Des matériaux conducteurs mixtes ioniques et électroniques (MIEC) dérivés de l'électrolyte $\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{2,85}$ (BIT07), conçu à l'IMN ont été développés comme matériaux d'anode. Dans la continuité du projet INNOSOFC, ce travail de thèse vise à caractériser les propriétés extrinsèques de ces nouveaux matériaux, de les mettre en forme dans une cellule symétrique et de mesurer leurs performances électrochimiques..

Avant de présenter nos résultats originaux, le contexte du travail et sa problématique seront développés en détail dans le Chapitre 1. Le Chapitre 2 sera quant à lui consacré à la présentation des différentes techniques de synthèse, de mise en forme et de caractérisation utilisées.

Chapitre 1 : Etat de l'art et contexte du travail

Sommaire

I.	État de l'art des piles à combustible	7
I.1	Principe de fonctionnement et applications potentielles.....	7
I.1.1	Principe général et applications	7
I.1.2	Histoire	8
I.1.3	Les différents types de piles à combustible	8
I.2	La pile à combustible à oxyde solide (SOFC)	11
I.3	Matériaux pour les SOFC	14
I.3.1	Matériaux d'électrolyte.....	14
I.3.1.1	La zircone stabilisée	15
I.3.1.2	La cérine dopée au gadolinium, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO).....	16
I.3.1.3	$BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ (BIT07)	18
I.4	Matériaux d'anode	19
I.4.1	Les anodes MIEC : le choix de la structure perovskite.....	22
I.4.2	$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3\pm\delta}$ (LSCM).....	23
II.	Amélioration des performances des matériaux d'anode SOFC.....	24
II.1	Élaboration de nouveaux matériaux d'anode.....	25
II.2	Amélioration de MIECs grâce à l'ajout de particules métalliques	27
II.2.1	Principe de la ségrégation de particules métalliques en surface.....	27
II.2.2	Utilisation de l'approche « exsolution » pour les anodes SOFC	29
II.2.2.1	Premiers travaux	29
II.2.2.2	Autour de LSCM	30
III.	Contexte et stratégie de travail	33
IV.	Références	35

I. État de l'art des piles à combustible

I.1 Principe de fonctionnement et applications potentielles

I.1.1 Principe général et applications

Une pile à combustible est un générateur électrochimique d'énergie permettant de transformer l'énergie chimique d'un combustible en énergie électrique (voir figure 1.1). Une partie de l'énergie de combustion (ΔH°), correspondant à l'enthalpie libre (ΔG°), peut être récupérée sous forme d'électricité (figure 1.2) par le biais de l'oxydation d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène) couplée à la réduction d'un oxydant (par exemple l'oxygène de l'air), dans deux espaces (les électrodes) séparés par un isolant électronique (l'électrolyte). Dans le cas de l'utilisation de l'hydrogène comme combustible, le système ne rejette que de l'eau. Le rendement théorique de tels systèmes peut atteindre environ 80%. Le rendement chute lorsque la pile débite un courant et donc lorsque le potentiel aux bornes s'écarte de celui en circuit ouvert (1.23 V à 25°C). Il est plus proche de 60% en conditions réelles (figure 1.2), ce qui est supérieur aux rendements des machines thermiques, qui permettent aussi de transformer l'énergie d'un combustible en électricité, ne dépassant pas 40% pour les meilleurs systèmes.

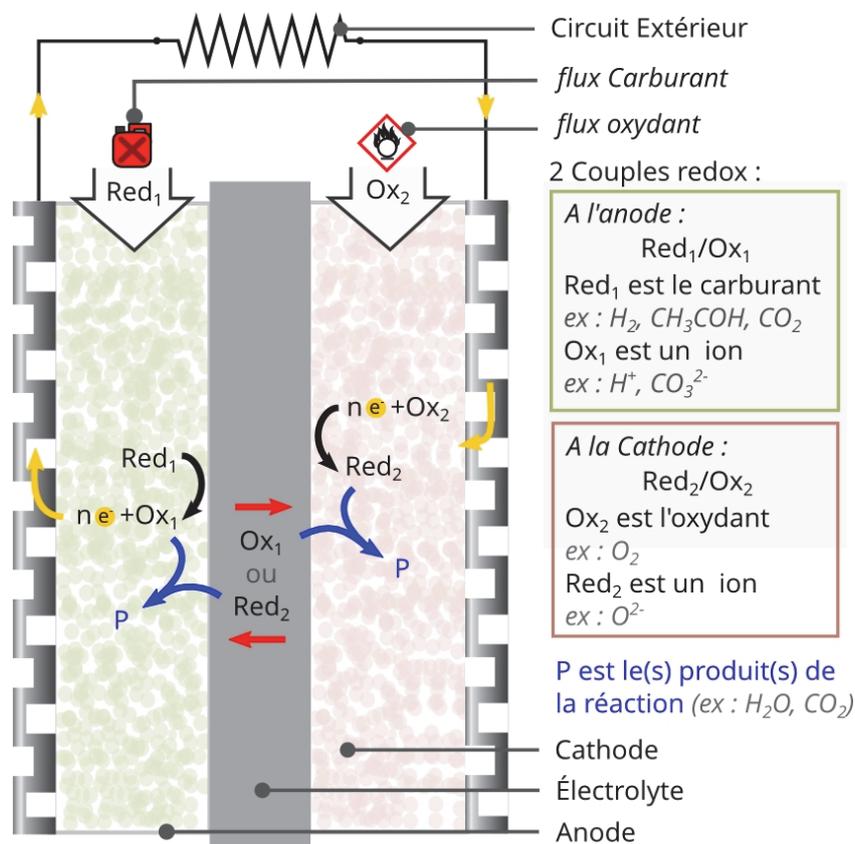


Figure 1.1 - (a) schéma général englobant les différents types de pile à combustible

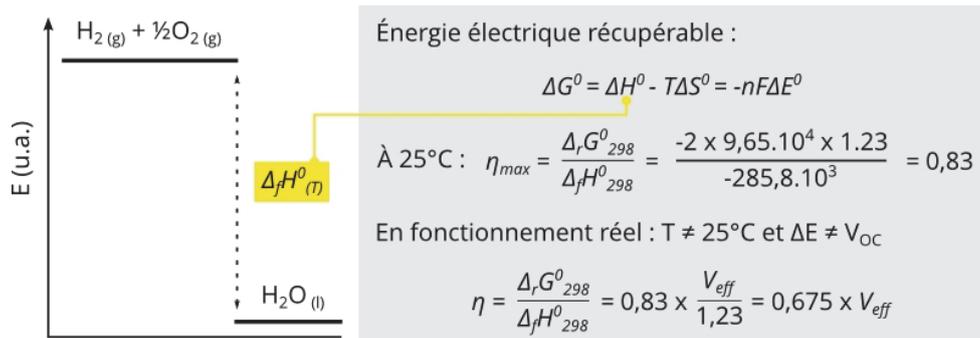


Figure 1.2 - principes thermodynamiques du fonctionnement et rendement électrique (η) d'une pile à combustible avec de l'hydrogène

I.1.2 Histoire

En 1839, Sir William Grove a été le premier chercheur à parvenir à générer un courant électrique continu à partir d'une cellule électrochimique composée d'électrodes poreuses en platine mises au contact d'hydrogène et d'oxygène et d'acide sulfurique comme électrolyte. Les premières avancées technologiques majeures ne font cependant leur apparition qu'un siècle plus tard. Les premiers systèmes aboutis sont réalisés par la NASA dans le cadre du programme de conquête spatiale Américaine. A partir des années 60, des piles d'une puissance d'1 kW sont utilisées dans les missions spatiales Gemini et Apollo. Mais des contraintes technologiques subsistent toujours et leur production reste onéreuse et limitée, comparée à d'autres convertisseurs d'énergie. Vers la fin du XXe siècle, la recherche de nouveaux modes de production d'énergie a induit le développement de nombreux programmes de recherche, visant à utiliser la pile à combustible pour de nombreuses applications : en remplacement des moteurs à combustion traditionnels dans les voitures ou les groupes électrogènes, comme micro-cogénérateur d'électricité/chaaleur pour l'habitat, ou encore en combinaison avec un électrolyseur comme moyen de stocker d'énergie à plus ou moins grande échelle.

I.1.3 Les différents types de piles à combustible

Pour s'adapter à ces différentes applications, plusieurs technologies de piles à combustible ont été développées, recensées de manière non exhaustive dans le Tableau 1.1. Elles se différencient les unes des autres par la nature de leur électrolyte (polymère, céramique ou liquide), du porteur de charge de l'électrolyte, de leur température de fonctionnement ou encore des carburants utilisables.

Tableau 1.1 – Les différents types de pile à combustible

Type de pile	AFC Alkaline Fuel Cell	PEMFC Polymer Electrolyte Membrane fuel cell	DMFC Direct Methanol Fuel Cell	PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell	MCFC Molten Carbonate Fuel Cell	PCFC Proton Ceramic Fuel Cell	SOFC Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte (Ion conducteur)	KOH (OH ⁻)	Polymère organique (H ⁺)	Polymère organique (H ⁺)	Acide phosphorique (H ⁺)	Sels de carbonates fondus (CO ₃ ²⁻)	Oxyde solide (O ²⁻ , H ⁺)	Oxyde solide (O ²⁻)
Température fonctionnement (°C)	60-80	60-100	60-100	200	600-700	400-600	600-1000
Combustible	H ₂	H ₂ pur	CH ₃ OH	H ₂	H ₂ , CO, hydrocarbures	H ₂ , CO, hydrocarbures	H ₂ , CO, hydrocarbures
Comburant	O ₂ , Air (traité)	O ₂ , Air	O ₂ , Air	O ₂ , Air	O ₂ , Air	O ₂ , Air	O ₂ , Air
applications	Spatial, transport	Portable, Transport, Stationnaire	Portable, Transport	Stationnaire	Stationnaire	Transport, Stationnaire	Stationnaire
Puissances des systèmes conçus	10 à 100 kW	0,1 à 1MW	mW à 100 kW	jusqu'à 10 MW	jusqu'à 100 MW	-	jusqu'à 100 MW
Statut R&D	commercialisation	Recherche, Commercialisation	commercialisation	Recherche, commercialisation	Recherche, commercialisation	Recherche en laboratoire	Recherche, début de commercialisation

Les AFC ont été la première technologie de piles à combustible à avoir été développée et utilisée, au sein de la NASA. Elles utilisent des composants assez bon marché, un électrolyte liquide à base d'hydroxydes alcalins, et peuvent atteindre des rendements électriques de l'ordre de 60%. Le problème majeur de cette technologie est la nécessité de traiter l'air afin d'éviter l'empoisonnement de la pile dû au CO_2 .

Depuis les années 90, la recherche et la commercialisation des systèmes pile à combustible à basse température se sont progressivement orientées vers les PEMFC. Cette technologie est utilisée aussi bien pour de petits dispositifs de démonstration que pour produire de l'électricité dans des systèmes d'1 MW. 88% des piles à combustible vendues en 2013 étaient de type PEM [1]. L'inconvénient de cette technologie est son coût élevé, dû à la quantité de platine nécessaire à la catalyse des réactions d'électrode et au prix de la membrane Nafion®.

Les DMFC se différencient des PEMFC par la nature du combustible, le méthanol, liquide à température et pression ambiantes. Le combustible est donc plus facile à stocker, ce qui est avantageux pour de petits systèmes transportables.

Les PAFC fonctionnent à plus haute température que les systèmes précédemment cités, environ 200°C. Les matériaux utilisés dans les PAFC sont moins chers que pour les PEM et DMFC, mais les systèmes PAFC présentent des rendements inférieurs. De plus, la nécessité de conserver l'électrolyte au dessus d'une température de 40°C (pour éviter la solidification de H_3PO_4) réserve cette technologie aux applications stationnaires. Les PAFC étaient jusqu'à récemment les systèmes stationnaires les plus vendus.

La technologie de piles à combustible stationnaires la plus installée en 2013 en terme de MW était la technologie MCFC, quasi-uniquement portée par l'entreprise FuelCell Energy (U.S.A.) [1]. La température de fonctionnement des MCFC (600-700°C) permet d'utiliser des hydrocarbures directement comme combustible, ainsi que de se passer de l'utilisation de métaux nobles dans les électrodes. Les cellules MCFC peuvent atteindre de bons rendements électriques, de l'ordre de 60%. Comme toutes les technologies utilisant des électrolytes liquides cependant (AFC, PAFC, MCFC), il existe un problème de gestion de l'étanchéité et de corrosion due à la nature de l'électrolyte.

Les avantages des MCFC liés à la haute température (pas de métaux nobles, utilisation directe d'hydrocarbures) sont transposables à la technologie SOFC, détaillée dans le paragraphe qui suit. L'avantage des SOFC par rapport aux MCFC est la simplicité de la gestion d'un système tout solide. Cependant, la nécessité de fonctionner à des températures de l'ordre de 900-1000°C pose problème, accélérant le vieillissement des matériaux, des interfaces, et compliquant les cycles thermiques. De plus, les matériaux d'interconnexion utilisés sont très coûteux.

Les PCFC fonctionnent à plus basse température que les SOFC, mais avec les mêmes types de matériau. Les céramiques composant l'électrolyte et les électrodes, cependant, sont capables de stabiliser des protons dans leur structure à des températures de l'ordre de 400-600°C. La mobilité de

ces porteurs associée à une conductivité acceptable à ces températures fait des PCFC un système prometteur capable de fonctionner à des températures intermédiaires, et donc de combiner les avantages des SOFC et des PEMFC. Cependant, les performances des PCFC étant inférieures à celle des SOFC, cette technologie n'est pour l'instant pas encore sortie du laboratoire.

I.2 La pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

Les piles à combustibles de type SOFC sont composées d'un électrolyte céramique conducteur par ions O^{2-} , ainsi que d'électrodes composées d'un ou plusieurs matériaux (oxydes ou métaux) conduisant les ions O^{2-} et les électrons (figure 1.3). Alimentée avec de l'hydrogène pour combustible, elles fonctionnent selon le principe suivant : l'air est acheminé à la cathode poreuse où l'oxygène est dissocié et réduit en anions O^{2-} , ceux-ci migrent à travers l'électrolyte dense jusqu'à l'anode poreuse pour réagir avec l'hydrogène et former de l'eau, libérant deux électrons lors de la réaction. Il y a donc génération d'un courant par la consommation d'électrons à la cathode, et la production d'électrons à l'anode, accompagnées de la formation de molécules d'eau.

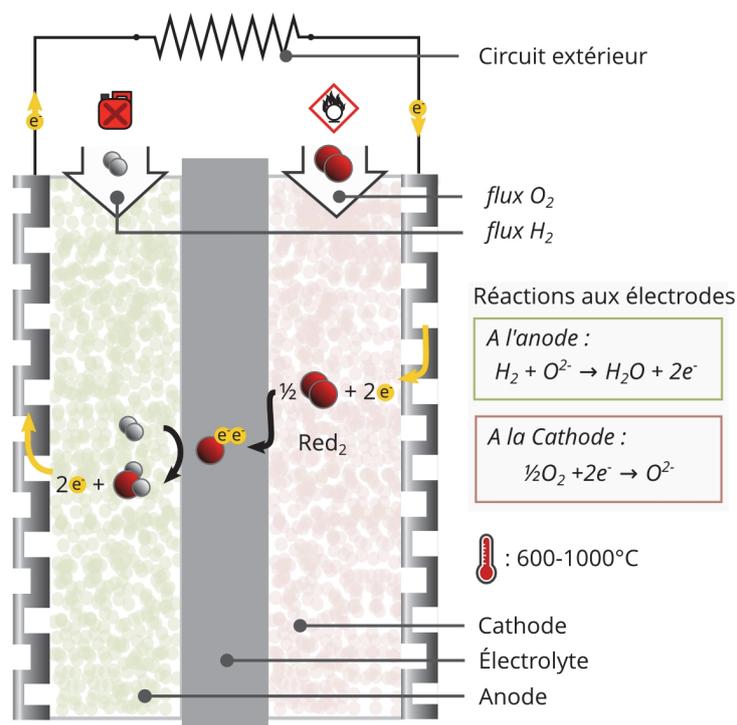


Figure 1.3 – représentation schématique d'une pile à combustible SOFC

Les SOFC peuvent utiliser l'hydrogène, mais aussi le monoxyde de carbone et les hydrocarbures comme combustible[2]. Cependant, afin de ne pas déposer de carbone à la surface du matériau d'électrode et éviter ainsi sa désactivation, la réaction de reformage doit être favorisée, l'hydrogène

généralisé réagissant alors à la surface de l'anode. Les réactions à l'anode sont détaillées dans le tableau 1.2 :

Tableau 1.2 – Les réactions des différents combustibles à une anode SOFC avec l'oxygène du réseau

Gaz	Réaction à l'anode (Notation de Kröger & Vink)		Équation bilan
H ₂	$H_2 + O_o^X \rightarrow H_2O + 2e^- + V_o^{\bullet\bullet}$		$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + 2e^- + V_o^{\bullet\bullet}$
CO	$CO + O_o^X \rightarrow CO_2 + 2e^- + V_o^{\bullet\bullet}$		$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2e^- + V_o^{\bullet\bullet}$
C _n H _m [2]	Vaporeformage ou par le CO ₂ : $C_nH_m + n.H_2O \rightarrow n.CO + (n+m/2).H_2$ $C_nH_m + n.CO_2 \rightarrow 2n.CO + m/2.H_2$ Puis éventuellement $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$H_2 + O_o^X \rightarrow H_2O + 2e^- + V_o^{\bullet\bullet}$ Voire $CO + O_o^X \rightarrow CO_2 + 2e^- + V_o^{\bullet\bullet}$	$C_nH_m + (2n + \frac{m}{2}).O_o^X \rightarrow n.CO_2 + \frac{m}{2}.H_2O + (4n + m).e^- + (2n + \frac{m}{2}).V_o^{\bullet\bullet}$
C _n H _m [3]	Oxydation directe par les O _o ^X : $C_nH_m + n.O_o^X \rightarrow m/2.H_2 + n.CO + 2ne^- + nV_o^{\bullet\bullet}$ Puis éventuellement $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$H_2 + O_o^X \rightarrow H_2O + 2e^- + V_o^{\bullet\bullet}$ Voire $CO + O_o^X \rightarrow CO_2 + 2e^- + V_o^{\bullet\bullet}$	$C_nH_m + (2n + \frac{m}{2}).O_o^X \rightarrow n.CO_2 + \frac{m}{2}.H_2O + (4n + m).e^- + (2n + \frac{m}{2}).V_o^{\bullet\bullet}$

Les performances d'un tel système dépendent de plusieurs facteurs. Le rendement d'une pile dépend principalement de la tension aux bornes de la cellule, celle-ci étant donnée par la loi de Nernst :

$$E_{I=0} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}}$$

(ici, dans le cas de l'utilisation de l'hydrogène à l'électrode négative et de l'oxygène à l'électrode positive). Travailler en température limite donc la tension en circuit ouvert (OCV, I=0) atteignable aux bornes d'une pile à combustible.

A courant non nul, la cinétique limitée des réactions électrochimiques aux électrodes provoque l'apparition de surtensions (η_{anode} et $\eta_{cathode}$). La résistance de l'électrolyte et des électrodes au passage des espèces chargées induit de plus une chute ohmique. A I≠0, la tension atteignable aux bornes d'une cellule de pile à combustible (U_{eff}) peut donc s'écrire :

$$U_{eff} = E_{I=0} - (R_{anode} + R_{cathode} + R_{electrolyte})I - \eta_{anode} - \eta_{cathode}$$

L'amélioration des performances des cellules SOFC passe donc par la minimisation des résistances des différents matériaux et des surtensions.

La tenue mécanique d'un cœur de pile SOFC planaire (figure 1.3), composé de céramiques et de métaux très rigides, peut être assurée de différentes manières, présentées sur la figure 1.4 :

- Les premières générations de cellules ont utilisé la configuration « électrolyte-support », plus aisée à mettre en œuvre. En effet, le matériau d'électrolyte est densifié à haute température dans un premier temps puis les électrodes poreuses sont déposées et accrochées à plus basse température. Cette méthode nécessite cependant une certaine épaisseur de l'électrolyte (au minimum 100 μm), ce qui entraîne une importante chute ohmique.

- L'utilisation de l'architecture « électrode-support » a permis d'obtenir un électrolyte mince et par conséquent des cellules plus performantes. Cependant, la mise en forme est plus compliquée. Elle nécessite un co-frittage des différents matériaux d'électrode et d'électrolyte à une température assez haute pour densifier l'électrolyte sans pour autant densifier les électrodes. De plus l'épaisseur de l'électrode rend plus difficile la diffusion des gaz en son sein. C'est l'architecture « anode-support », qui est la plus utilisée actuellement. En effet, l'architecture « cathode-support » est plus rare dans la littérature, du fait que le transport de matière par diffusion pose plus de problème pour O_2 que pour H_2 , plus petit, et que le CERMET (mélange de céramique et de métal tel que le nickel) habituellement utilisé à l'anode présente l'avantage de générer une porosité lors de la réduction de l'oxyde métallique (e.g. NiO) en métal (Ni), facilitant ainsi la mise en forme.

- L'architecture « métal-support », où le matériau d'interconnexion assure la solidité de la cellule, fait l'objet d'intenses recherches. Les différences de coefficients d'expansion thermique entre les céramiques et les métaux, la difficulté de mise en forme (qui doit se faire essentiellement sous gaz inerte voire réducteur afin d'éviter l'oxydation du support métallique) ou encore la diffusion importante de chrome généralement présent dans le support, sont autant de challenges que cherchent à relever de nombreux chercheurs actuellement [4].

Alors que les SOFC sont promises à un grand avenir dans les applications stationnaires, les entraves liées au fonctionnement à hautes températures évoquées auparavant doivent être résolues. Une des tendances majeures dans la recherche sur les piles à combustible SOFC est le développement de matériaux et de techniques permettant de travailler à des températures inférieures. Cependant, cela provoque une augmentation de la résistance de l'électrolyte, ainsi qu'une diminution des performances électrocatalytiques des électrodes vis-à-vis des réactions d'oxydation du combustible à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode.

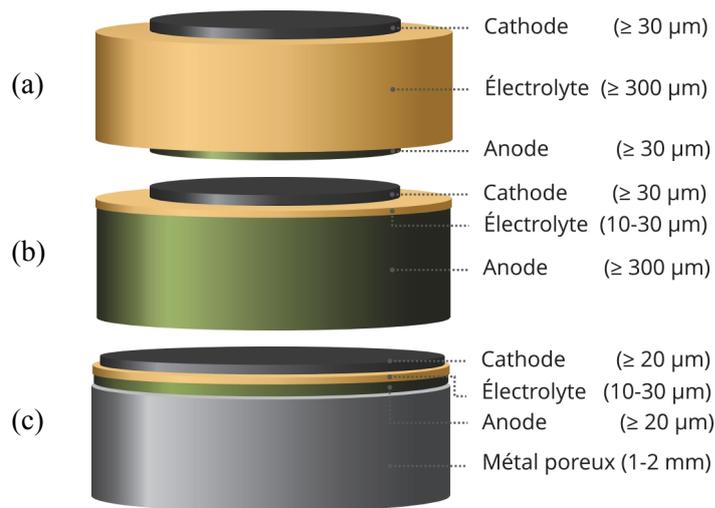


Figure 1.4 – représentation schématique de l'architecture d'une pile à combustible SOFC en configuration (a) électrolyte-support (b) Anode-support (c) Métal-support

I.3 Matériaux pour les SOFC

Les matériaux constitutifs d'une SOFC doivent avoir certaines propriétés communes, indifféremment de leur fonction dans la cellule. Ils doivent être stables (chimiquement et mécaniquement) et subir un minimum de transitions structurales en température dans les conditions de fabrication et d'opération des systèmes. Ils doivent aussi présenter des coefficients d'expansion thermique proches les uns des autres. Les matériaux en interface doivent être compatibles chimiquement entre eux.

Ensuite, selon leur fonction dans la cellule, les différents matériaux utilisés devront répondre à un cahier des charges contraignant, présenter un certain niveau de conductivité électronique et/ou ionique, pouvoir être facilement densifiables ou non, etc.

Évidemment, le développement de nouvelles phases doit se faire en prenant en compte le coût des méthodes de synthèse incluant celui des précurseurs, et surtout le coût lié à la mise en forme qui reste le plus important (en fonction du nombre de traitements thermiques nécessaires). Les cahiers des charges des matériaux de référence pour les électrolytes et les anodes, ainsi que les matériaux qui seront utilisés dans ce travail sont présentés ci-dessous.

I.3.1 Matériaux d'électrolyte

L'électrolyte d'une pile à combustible SOFC doit être dense afin d'empêcher la diffusion des gaz d'une électrode à l'autre, être isolant électronique et présenter une bonne conductivité ionique par ion

O^{2-} (Tableau 1.3). Il doit aussi être stable en température dans une large gamme de pressions partielles en oxygène.

Tableau 1.3 - cahier des charges d'un matériau d'électrolyte SOFC (à sa température d'utilisation)

Conductivité ionique	$\geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$
Conductivité électronique	$< 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$
Domaine de stabilité (P_{O_2})	$10^{-24} - 1 \text{ atm}$

Après la présentation de la zircone stabilisée, matériau d'électrolyte de référence, les matériaux $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) et $BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ (BIT07), utilisés dans ce travail, seront présentés.

1.3.1.1 La zircone stabilisée

L'utilisation de la Zircone stabilisée dans la première pile à combustible de type SOFC date de 1937[5]. Sa stabilité chimique exemplaire sous atmosphère réductrice ou oxydante à haute température en a fait un matériau incontournable. Les substitutions du zirconium par de l'yttrium ou du scandium permettent de stabiliser une structure qu'adopte la zircone à haute température. Selon la nature et la quantité de substituant, la zircone "stabilisée" cristallise dans le système quadratique ou le système cubique. La structure cristalline du composé le plus communément utilisé comme électrolyte de pile à combustible, substitué à 8% molaire d'yttrium $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.98}$ (8YSZ), est cubique de type fluorine, décrite dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (figure 1.5). La conductivité anionique de cette phase atteint $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$, à 1000°C , et fonctionne par un mécanisme de conduction par saut activé des atomes d'oxygène. Cette mobilité des ions O^{2-} est rendue possible grâce à la génération de lacunes d'oxygène induites par la substitution du zirconium (Zr^{+4}) par un cation de degré d'oxydation plus petit (e.g. Y^{+3}).

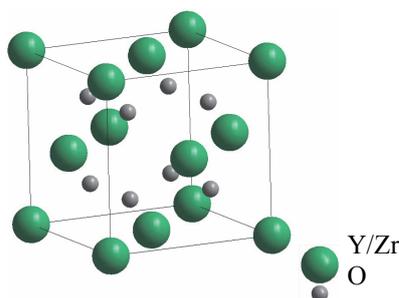


Figure 1.5 - représentation de la structure cubique de type fluorine de 8YSZ

C'est un matériau peu coûteux, facile à mettre en œuvre mais qui réagit fortement avec les matériaux de cathode usuels pendant l'étape de frittage à haute température mais aussi pendant le fonctionnement. La phase générée à l'interface forme une barrière à la conductivité ionique et électronique. D'autres matériaux d'électrolyte compatibles avec les matériaux de cathode ont dû et

doivent encore être développés, mais son principal inconvénient réside dans sa nécessité de fonctionner à de hautes températures.

1.3.1.2 La cérine dopée au gadolinium, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO)

Le cérium est l'élément le plus abondant des terres rares. L'oxyde de cérium et ses dérivés sont très utilisés dans le domaine de la catalyse et plus généralement de l'électrochimie, notamment comme capteur d'oxygène, agent de protection contre la corrosion mais aussi comme électrolyte pour SOFC.

CeO_2 de type fluorine cristallise dans le système cubique (groupe d'espace : $Fm\bar{3}m$, figure 1.6). De la même manière que 8YSZ, une conductivité par ion O^{2-} apparaît par substitution du cérium par des éléments d'un degré d'oxydation inférieur (III) comme l'yttrium, le gadolinium ou le scandium. Un niveau de conductivité nettement supérieur à celui d'YSZ est observé à de plus faibles températures, ce qui autorise son utilisation dans une gamme de températures dites "intermédiaires" (500-600°C).

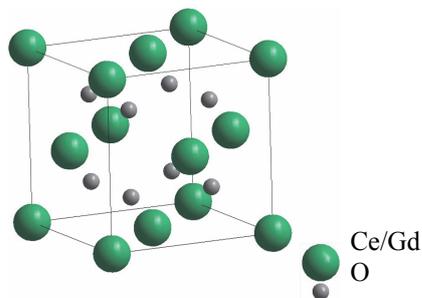


Figure 1.6 - représentation de la structure cubique de type fluorine de CGO, identique à celle de YSZ

La cérine substituée au gadolinium, notée CGO, présente une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-2} S cm^{-1} à 600°C et une bonne activité catalytique vis-a-vis des réactions à l'anode. Son principal inconvénient est l'apparition d'une conductivité électronique non négligeable en température (<700°C) [6] qui entraîne une diminution du potentiel en circuit ouvert aux bornes de la pile. La figure 1.7 illustre la dépendance de la pression partielle en oxygène à laquelle la conductivité ionique est égale à la conductivité électronique pour différents taux de substitution dans CGO. Cette pression critique vaut entre 10^{-27} et 10^{-30} atm à 600°C, tandis qu'à 700°C elle se situe entre 10^{-20} et 10^{-24} atm, ce qui est à comparer avec la pression partielle en oxygène dans l'hydrogène pur, environ 10^{-25} .

Cet effet, contrebalancé par une plus faible chute ohmique à travers l'électrolyte, n'est pas obligatoirement prohibitif pour son utilisation en tant qu'électrolyte SOFC [7,8]

Un autre inconvénient est sa température de frittage qui, sans utilisation d'une méthode élaborée, reste élevée (1400-1500°C). Dans le cas d'une configuration anode support, ceci complique l'obtention conjointe d'un électrolyte dense et d'électrodes poreuses.

La stabilité chimique de CGO en présence des matériaux d'électrodes usuels est supérieure à celle d'YSZ. Il a en effet été montré que la cérine dopée était compatible avec de nombreux matériaux de

cathode tels que LSM ou LSC[9]. De fait, CGO est souvent utilisé en tant que couche barrière à l'interface YSZ/cathode, sa conductivité ionique sous $p(\text{O}_2)$ élevée (figure 1.8) ainsi que la difficulté de densifier ce matériau étant dans ce cas précis des atouts.

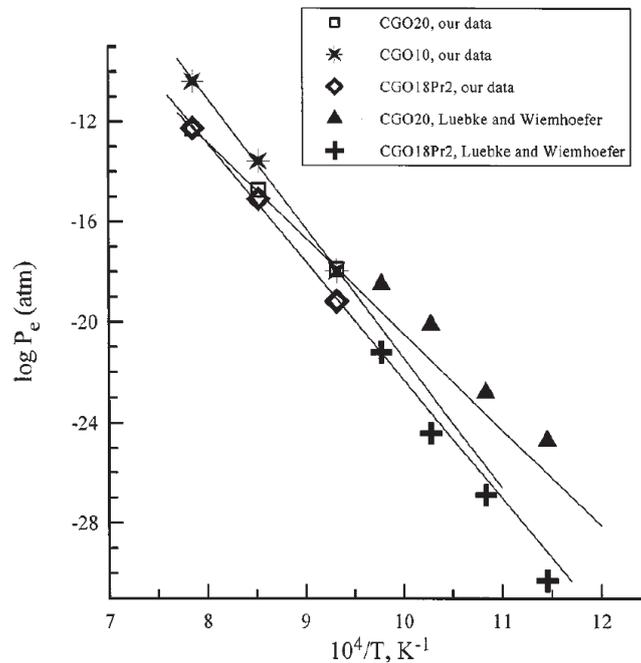


Figure 1.7 – Évolution de la pression partielle caractéristique de la limite du domaine électrolytique ($\sigma(e^-) = \sigma(\text{O}^{2-})$) en fonction de la $T^\circ\text{C}$ pour différentes substitutions et différents travaux sur CGO [10]

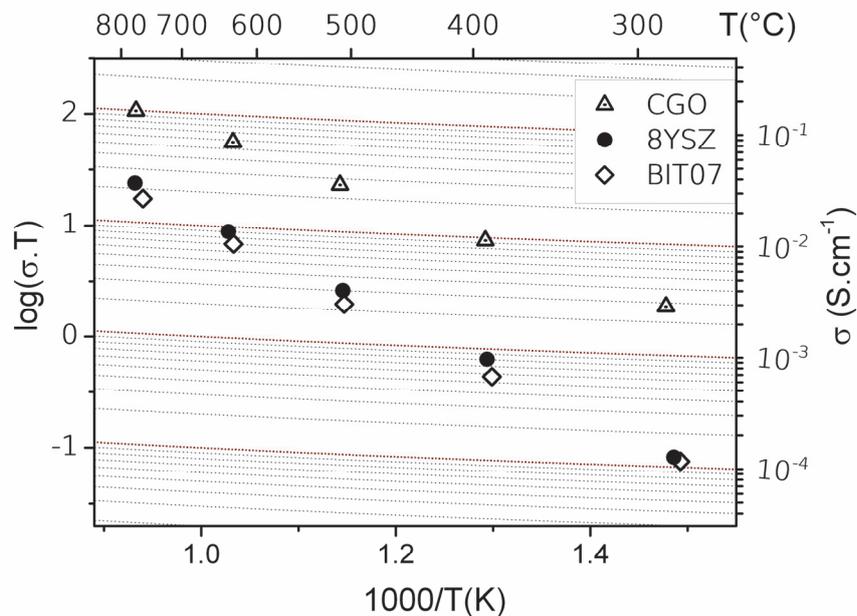


Figure 1.8 - Conductivité totale (dans une représentation d'Arrhenius) des matériaux d'électrolytes utilisés dans ce travail, BIT07[11] et CGO[12], comparée à la référence YSZ [12]. La conductivité totale est renseignée sur l'échelle de droite, suivant les lignes tracées en pointillé.

1.3.1.3 $BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ (BIT07)

Le composé $Ba_2In_2O_5$ de type Brownmillerite (figure 1.9) présente un fort taux de lacunes (17%) des sites occupés par les atomes d'oxygène dans la structure perovskite ABO_3 , qui est une condition favorable à l'apparition d'une conductivité anionique élevée. Or à basse température, ces lacunes sont ordonnées, donc non mobiles et la conductivité ionique mesurée est faible.

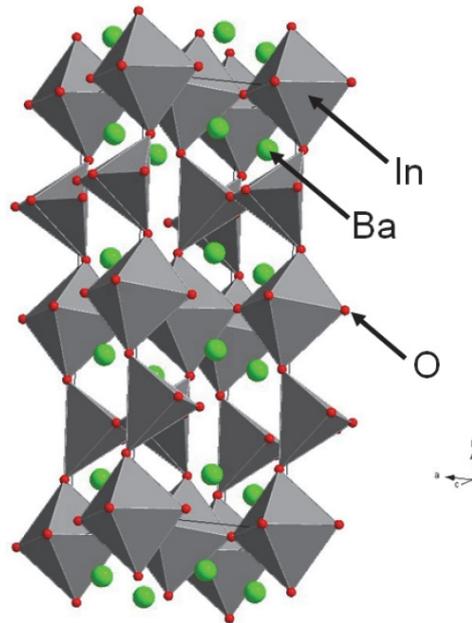


Figure 1.9 - représentation de la structure brownmillerite [13]

Au-delà d'environ 930°C [14], le composé subit une transition de phase vers une perovskite cubique où les lacunes sont désordonnées. Ceci a pour effet d'augmenter fortement la conductivité ionique dans le matériau (d'un ordre de grandeur) à cette température. Cette augmentation de conductivité est accompagnée d'une variation de volume lors de la transition, qui entraîne des contraintes mécaniques importantes.

Afin de stabiliser la structure cubique désordonnée, dans le but d'augmenter la conductivité anionique à des températures inférieures, de nombreuses substitutions sur le site A (par La, Sr) ou sur le site B (par des métaux de transition comme W ou Zr, ou des lanthanides comme le Ce ou Dy) ont été effectuées [11]. L'étude de la substitution de l'indium par du titane a été effectuée à l'IMN [15], et la forme perovskite cubique a été stabilisée avec succès (figure 1.10). La phase $BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ (BIT07) a été retenue parmi les différentes phases substituées préparées. En effet, ce taux de substitution en titane permet d'obtenir une conductivité anionique équivalente à celle d'YSZ (figure 1.9), une bonne stabilité chimique sous H_2 et sous CO_2 [11], ainsi qu'une diminution du coût de synthèse grâce au faible taux d'indium.

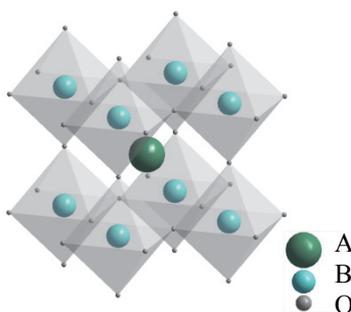


Figure 1.10 - représentation de la structure perovskite cubique de BIT07

Du fait de ces avantages, BIT07 a été largement étudié à l'IMN (thèses de T. Delahaye [11], F. Moser [16], M. Letilly [13]) et a été testé comme matériau d'électrolyte dans le projet ANR INNOSOFC (2010-2013) dans lequel l'IMN était coordinateur.

Pour résumer les caractéristiques des différents matériaux d'électrolyte présentés, BIT07 possède une conductivité équivalente à YSZ, le matériau de référence, ainsi qu'une bonne stabilité. CGO possède un niveau de conductivité plus élevé que ces deux phases mais ne peut pas être utilisé à des températures trop élevées.

I.4 Matériaux d'anode

Le cahier des charges d'un matériau d'anode pour pile à combustible SOFC est présenté dans le Tableau 1.4. Le matériau doit être stable sous atmosphère réductrice. Il doit être aussi bon conducteur électronique, ionique et poreux pour faciliter la diffusion du combustible et augmenter le nombre de points de rencontre entre électrons, ions et combustible (points triples) où vont avoir lieu la réaction électrochimique. Il doit en outre présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation du combustible se produisant à la surface du matériau. La mesure de la résistance de polarisation (R_p) d'électrode par impédance complexe permet d'évaluer l'ensemble des phénomènes se passant simultanément à l'intérieur d'une électrode, à savoir du transport de charges jusqu'à la diffusion des gaz à travers sa porosité en passant par son activité catalytique. Cette résistance doit être la plus faible possible.

Tableau 1.4 – Le cahier des charges d'un matériau d'anode

Conductivité ionique	$\geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$
Conductivité électronique	100 S.cm^{-1}
Domaine de stabilité	10^{-10} - 10^{-24} atm
Résistance de polarisation (R_p)	$< 0.15 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$

Pour satisfaire ces critères, trois types différents d'anodes sont utilisés dans les dispositifs SOFC (Figure 1.11) :

- CERMET, mélange d'un matériau céramique assurant la conductivité ionique et d'un métal assurant la conductivité électronique,
- CERCER, l'équivalent du CERMET où le métal est remplacé par un matériau céramique conducteur électronique.
- MIEC, un matériau conducteur mixte ionique et électronique.

Chacun de ces différents types d'anode présente des avantages et des inconvénients :

L'anode de type CERMET composée habituellement de nickel et du matériau d'électrolyte (e.g. YSZ), est le design d'anode de référence à l'heure actuelle. Le caractère métallique de la conductivité électronique du nickel ainsi que sa capacité à faciliter la dissociation d' H_2 est associé dans ces anodes au matériau d'électrolyte qui assure la conduction anionique.

Cependant, un CERMET offre un nombre de points triples limité, l'espace où a lieu la réaction électrochimique étant situé uniquement à l'interface entre les grains du matériau conducteur ionique et les grains du métal (figure 1.11).

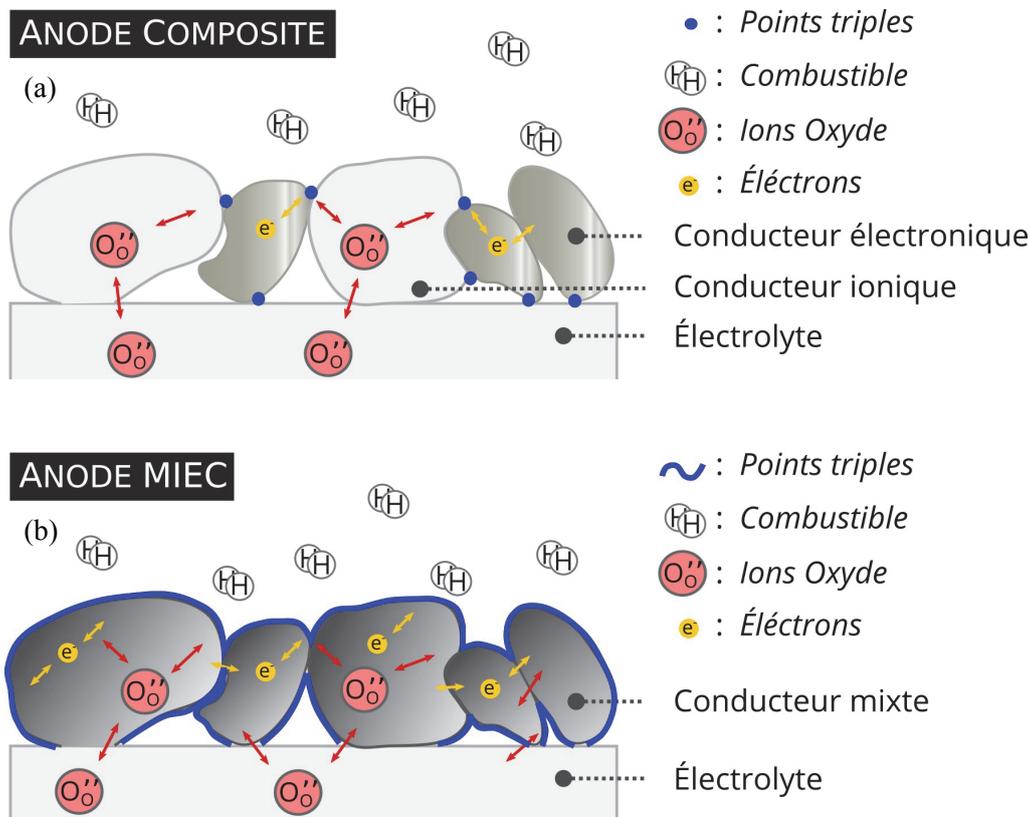


Figure 1.11 – Deux types d'anodes pour SOFC : les électrodes (a) composites ou (b) monophasées

Le mécanisme de transfert de charge lors de la réaction d'oxydation de l'hydrogène $H_2 + O_o^x \rightarrow H_2O + 2e^- + V_o^{**}$ à la surface du cermet Ni/YSZ (figure 1.12) a été étudié et discuté dans de nombreux articles [17-20]. Selon que l'on considère que l'hydrogène réagit à la surface [18] ou est dissocié à l'intérieur des grains de Ni⁰ et YSZ [19], les équations diffèrent légèrement, mais le mécanisme reste semblable. Après adsorption d'H₂ à la surface du Ni⁰ proche d'un point triple, la molécule est dissociée puis l'atome d'hydrogène diffuse à travers la surface ou le volume du Nickel jusqu'à la surface de YSZ où une première oxydation a lieu, générant un OH⁻ adsorbé en surface et une lacune V_o^{**}. Un atome d'hydrogène adsorbé sur le Ni⁰ est ensuite oxydé par OH⁻ en H₂O + e⁻.

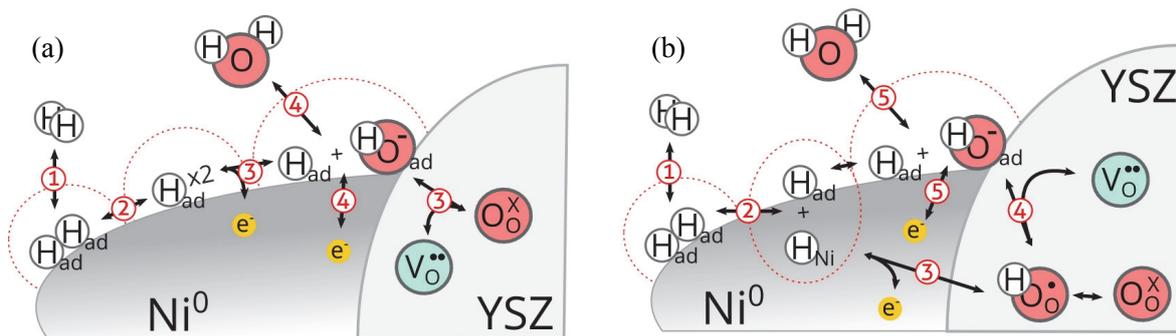


Figure 1.12 - mécanisme d'oxydation de l'hydrogène à un point triple d'un CERMET Ni⁰/YSZ avec des réactions se déroulant (a) uniquement en surface (b) en surface et en volume

Alors que l'intérêt de pouvoir faire fonctionner les SOFC avec une large gamme de carburants grandit, l'utilisation directe de gaz naturel comme combustible avec ce type de CERMET est délicate car le nickel, bien qu'améliorant fortement l'activité électrocatalytique de l'électrode, catalyse aussi le craquage des hydrocarbures. La surface de telles électrodes est donc rapidement désactivée par la présence d'un film de carbone, bien qu'un excès de vapeur d'eau ou d'air dans le gaz à l'anode permette d'éviter ce problème [21]. Le Nickel est aussi très sensible à la présence d'H₂S, et coalesce au cours de l'utilisation de la pile [22].

Le remplacement du métal du cermet par une céramique conductrice électronique (CERCER), n'améliore pas le nombre total de points triples mais permet éventuellement de s'affranchir des problèmes liés à l'empoisonnement au H₂S et à la désactivation du nickel lors de l'utilisation d'hydrocarbures comme combustible. Fréquente à la cathode ou peu de métaux peuvent être utilisés, ce design alternatif est moins courant à l'anode que le CERMET [23].

L'avantage des matériaux de type MIEC par rapport aux deux précédents est l'existence de points triples sur toute la surface du matériau d'anode, ce qui peut théoriquement améliorer fortement l'activité électrochimique de l'électrode. De plus, certains MIEC sont moins sensibles à la désactivation par le carbone ou la pollution due à H₂S [24]. L'utilisation d'un seul matériau simplifie

la gestion des compatibilités chimiques mais pas nécessairement la mise en forme car ces matériaux présentent une expansion chimique plus ou moins importante en plus de l'expansion thermique [25]. A l'heure actuelle, il n'existe pas de MIEC répondant intégralement au cahier des charges du tableau 1.4. Dans la littérature, des designs d'anode intermédiaires peuvent être rencontrés, où un MIEC est associé à un métal ou à une céramique conductrice ionique, voire aux deux, afin de combiner les avantages des différents matériaux. C'est le cas pour $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSCM) [26], matériau prometteur qui sera présenté en détail par la suite.

I.4.1 Les anodes MIEC : le choix de la structure perovskite

Les premières études concernant les MIEC se sont naturellement portées vers les oxydes de structure perovskite dont les propriétés peuvent être nombreuses et sont ajustables en fonction de la composition [12]. La structure d'un oxyde de type perovskite, de formule ABO_3 , est composée d'octaèdres BO_6 reliés par les sommets formant une cage dans laquelle se situe le cation A en coordinence 12. La stabilité de la structure perovskite est décrite par le facteur de Goldschmidt :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques respectifs du cation A, du cation B et de l'ion oxygène. La structure est stable pour approximativement $0.8 < t < 1.1$. C'est donc une structure qui possède une certaine tolérance à la substitution partielle des cations composant la phase, ainsi qu'à d'éventuelles sous stœchiométries en oxygène ou en cations. La pérovskite « idéale », avec $0,9 < t < 1$, est une perovskite cubique (figure 1.13), tandis que de distorsions hexagonales, rhomboédriques ou orthorhombiques peuvent apparaître. Ces distorsions sont résumées dans le tableau 1.5. Tandis que la distorsion rhomboédrique est souvent induite par le tilt des octaèdres, ces derniers sont de plus déformés lors de l'apparition d'une distorsion orthorhombique.

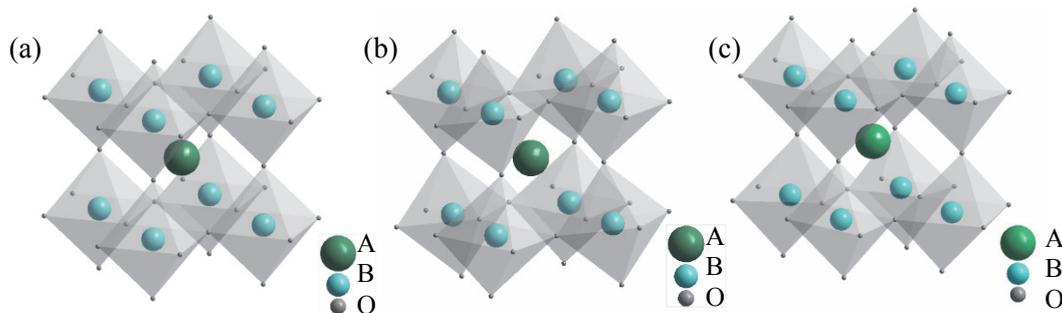


Figure 1.13 - représentation schématique des huit octaèdres permettant de visualiser le motif de base d'une perovskite (a) cubique (b) rhomboédrique (c) orthorhombique

Tableau 1.5 - Relations entre facteur de Goldsmith calculé et les distorsions observées pour une structure perovskite [27]

Facteur t	Distorsions
$t > 1$	Hexagonale
$\sim 0.9 < t < 1.0$	Perovskite cubique
$\sim 0.71 < t < \sim 0.9$	Plusieurs distorsions possibles, notamment Rhomboédriques/Orthorhombiques

L'adaptabilité de la structure perovskite permet à l'expérimentateur de donner aux phases synthétisées une très grande variété de propriétés selon le choix des éléments A et B. Ainsi, il est notamment possible d'obtenir des phases possédant des propriétés magnétiques, de transport ou des propriétés catalytiques très intéressantes.

I.4.2 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSCM)

Le composé LSCM est un matériau d'électrode (anode ou cathode), initialement développé en 2003 dans l'équipe de J.T.S Irvine [28], qui suscite toujours un grand intérêt. Ce composé dérive des manganites et chromites de lanthane dopées au strontium, dont les propriétés électriques en température sont connues depuis plus longtemps [29,30]. La structure cristalline de LSCM sous atmosphère oxydante est de type perovskite rhomboédrique (figure 1.14) avec du lanthane et du strontium sur le site A, ainsi que du chrome et du manganèse sur le site B.

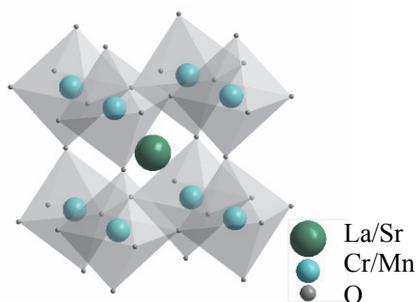


Figure 1.14 - représentation de la structure perovskite de LSCM

Les propriétés de ce matériau relevées au cours de différentes études sont résumées dans le tableau 1.6. Il a été prouvé que LSCM, conducteur de type p dans une large gamme de $p(\text{O}_2)$ [31], avait des performances acceptables en tant qu'anode MIEC pour SOFC et qu'il était capable de catalyser l'oxydation de l'hydrogène, mais aussi du CH_4 en absence de Ni et sans ajout de vapeur d'eau [28]. Aucun dépôt de carbone n'a été observé après 7h de fonctionnement sous ce gaz. Cependant, la

conductivité totale de la phase étant limitée, l'ajout d'un collecteur de courant peut s'avérer nécessaire, par exemple lors de son utilisation dans des SOFC tubulaires.

Tableau 1.6 - Quelques propriétés de LSCM. Densité de puissances pour une cellule

Au/LSCM/LSCM-YSZ//YSZ//LSM-YSZ//LSM//Pt		
Conductivité à 600°C (S.cm ⁻¹)	Air	13 [32]
	Ar/H ₂ 5%	0.4 [31]
t _{ionique} à 1000°C	Air	2,2.10 ⁻⁶ [31]
	P _{O₂} : 10 ⁻¹⁵ atm	~5.10 ⁻⁴ [31]
Rp à 900°C (Ω.cm ²)	Ar/H ₂ 5%	0.5 [31]
	CH ₄	0.8 [31]
Densité de puissance à 900°C (W.cm ⁻²)	Ar/H ₂ 5%	0.47 [28]
	CH ₄	0.2 [28]
Coefficient d'expansion thermique (.10 ⁻⁶ K ⁻¹)	0.2 > PO ₂ (atm) > 10 ⁻¹⁵	
		10,8 – 14.1[31]

LSCM est, de plus, stable sous atmosphère oxydante comme sous atmosphère réductrice, bien qu'une transition d'une symétrie rhomboédrique vers une symétrie cubique apparaisse en température [33].

II. Amélioration des performances des matériaux d'anode SOFC

Comme discuté dans la première partie de ce chapitre, une des problématiques clés auxquelles la communauté scientifique s'attache à trouver des solutions est la diminution des températures de fonctionnement des dispositifs SOFC de 800-1000°C vers 500-700°C. Cependant, c'est le fonctionnement à haute température des SOFC qui assure une cinétique suffisamment élevée des processus électrochimiques aux électrodes et permet de s'affranchir des métaux nobles utilisés dans les piles fonctionnant à basse température. La diminution de la température de fonctionnement des dispositifs entraîne donc la nécessité de proposer des matériaux d'anode toujours plus performants.

Pour cela, deux approches différentes peuvent être utilisées : la recherche de nouvelles phases MIEC et l'amélioration de phases existantes par exemple par l'ajout de catalyseurs.

Le développement de nouvelles phases conductrices mixtes représente un défi ambitieux. La recherche de nouveaux matériaux d'anode MIEC passe souvent par l'introduction, dans une phase conductrice ionique, de cations pouvant présenter différents degrés d'oxydation. J.B Goodenough a décrit également d'autres contraintes que celles décrites dans le tableau 1.4 pour le développement de ce type de matériaux [34] :

1. L'obtention d'une conductivité électronique requiert que le couple redox assurant la conductivité ne se réduise que partiellement sous atmosphère anodique, c'est-à-dire que la perovskite conserve des éléments possédant une valence mixte dans ces conditions.
2. Le couple redox actif doit avoir une énergie assez faible pour accepter les électrons provenant de l' H_2 ou des hydrocarbures de manière à induire la chimisorption dissociative de ces espèces à la surface de l'oxyde.
3. Une bonne activité catalytique requiert une désorption rapide des produits des réactions électrochimiques ainsi qu'une rapide régénération des ions O^{2-} de la phase en surface
4. Les lacunes d'oxygène permettant la conduction par ion O^{2-} ne doivent pas être ordonnées à la température de fonctionnement

Les deux premières conditions restreignent le choix parmi les éléments chimiques potentiels. Le manganèse est un des éléments les plus fréquemment utilisés car il peut conserver une valence mixte dans une structure perovskite sous atmosphère réductrice.

II.1 Élaboration de nouveaux matériaux d'anode

La thématique PAC de l'IMN travaille depuis plusieurs années sur le développement de nouveaux matériaux d'anode pour la technologie IT-SOFC compatibles avec BIT07. Les premiers tests en pile complète couplant une anode de type Ni/BIT07 avec un électrolyte BIT07 et une cathode en LSM ont été réalisés lors de la thèse de T. Delahaye (2003-2006) et présentaient déjà des résultats intéressants à 800°C avec une valeur de densité de puissance maximale de 100 mW.cm^{-2} sous hydrogène humidifié [11].

M. Letilly (2007-2010) a ensuite continué le développement de cellules de type anode support ayant pour anode le CERMET Ni/BIT07 avec un électrolyte BIT07, obtenant une densité de puissance de l'ordre de 266 mW.cm^{-2} [13].

Cependant, dans l'idée de s'affranchir du Nickel et ainsi pouvoir proposer des matériaux permettant plus de souplesse dans le choix du combustible, des anodes MIEC ont été développées lors de la thèse de F.Moser (2006-2009). De nouvelles phases issues de BIT07 par substitution cationique partielle du baryum par du lanthane et du titane par du fer $Ba_{1-x}La_xIn_{0,3}Ti_{0,7-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (BLITiFe) ou du manganèse $Ba_{1-x}La_xIn_{0,3}Ti_{0,7-y}Mn_yO_{3-\delta}$ (BLITiMn), voire en s'affranchissant de l'Indium $Ba_{1-x}La_xTi_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$ (BLTM) ont été ainsi obtenues.

Des mesures de conductivité électriques ont permis de mettre en évidence l'augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité sous air grâce à l'apport des éléments possédant des valences mixtes (figure 1.15). Cependant, la conductivité de ces phases sous hydrogène n'est pas suffisante pour en faire des MIEC viables en tant que matériau d'anode [16].

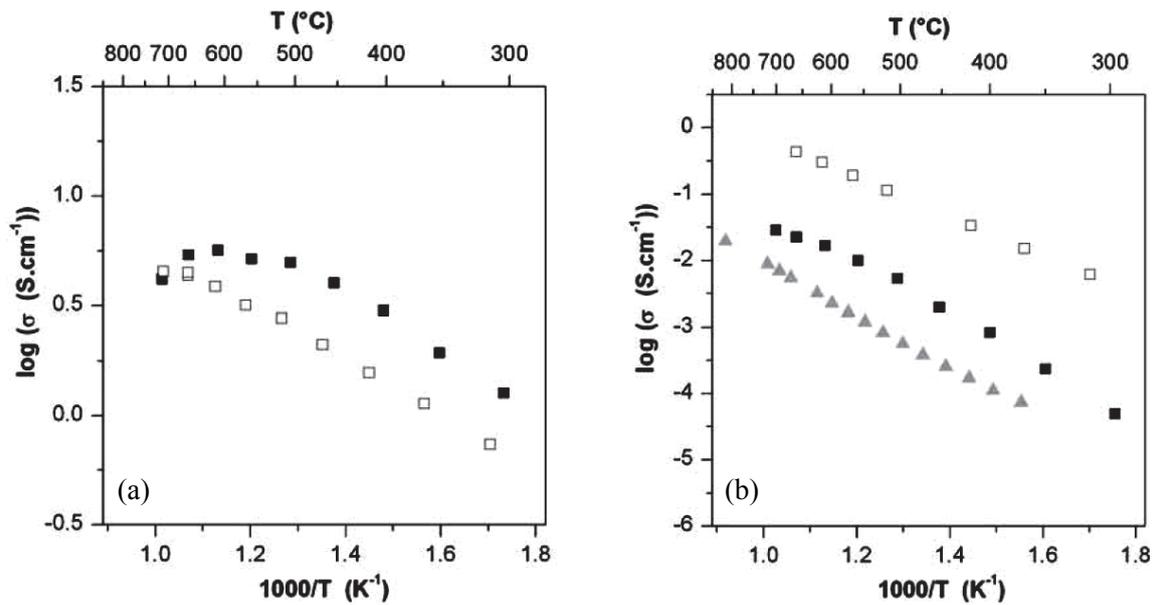


Figure 1.15 – Évolution de la conductivité totale corrigée de la porosité des composés BLITiMn (carrés vides), BLITiFe (carrés pleins) et BIT07 (triangles pleins) en fonction de la température sous (a) air et (b) Ar/H₂ 5% humidifié [16]

Cependant, en utilisant ces nouveaux matériaux dans une anode de type CERMET BLITiFe/Ni, il a été possible de diminuer de manière notable le taux de Ni nécessaire à la percolation par rapport à celui utilisé dans un cermet Ni/BIT07 [35] (figure 1.16).

Une R_p de $0.2 \text{ } \Omega\text{.cm}^2$ a été mesuré à 700°C sous Ar/H₂ (5%) pour une cellule symétrique BLITiFe/Ni//BIT07// BLITiFe/Ni.

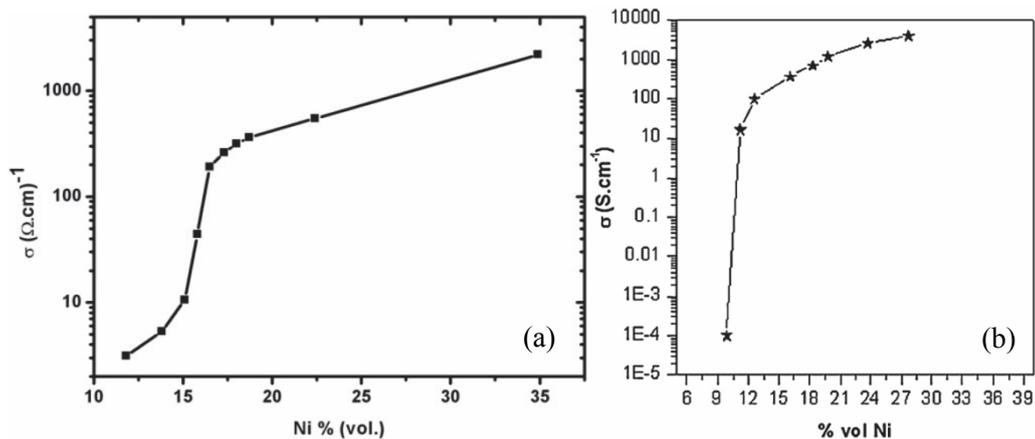


Figure 1.16 - Évolution de la conductivité totale des CERMETS (a) BIT07/Ni et (b) BLITiFe/Ni en fonction du taux de Ni dans la phase à $T = 25^\circ\text{C}$ [15,35]

II.2 Amélioration de MIECs grâce à l'ajout de particules métalliques

Pour résoudre le problème de la diminution des performances électrocatalytiques à l'anode lors de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC, une approche différente peut être utilisée. L'idée proposée ici est d'améliorer les propriétés d'un MIEC par l'adjonction d'une fine dispersion de particules métalliques présentant des propriétés catalytiques vis-à-vis de la dissociation de l'hydrogène et des hydrocarbures. Elles peuvent donc être utilisées dans les matériaux d'électrode des piles SOFC pour faciliter l'oxydation du combustible à l'anode, voire augmenter la quantité de porteurs de charge dans les matériaux d'électrode ou d'électrolyte conducteurs protoniques.

Notre équipe a utilisé cette approche pour améliorer les propriétés électrocatalytiques du matériau d'électrolyte BCY et du matériau d'anode LSCM [32,36]

II.2.1 Principe de la ségrégation de particules métalliques en surface

Les particules métalliques peuvent être ajoutées au matériau d'anode comme une seconde phase. Pour ce faire, des techniques comme la Physical Vapour Deposition (PVD) [37,38] ou l'imprégnation [39, 40] ont été largement utilisées. Mais ces approches offrent un contrôle limité sur la taille, la distribution et l'ancrage des particules sur le support [41]. Cela peut facilement provoquer une inhomogénéité dans la composition des électrodes et une agglomération de ces particules.

Une autre approche a été aussi utilisée pour obtenir une dispersion de particules métalliques : l'élément correspondant au métal de transition souhaité est introduit par substitution cationique dans le matériau d'électrode puis un traitement thermique sous atmosphère réductrice permet d'induire une ségrégation en surface de cet élément sous forme de nanoparticules métalliques. Cette ségrégation, dont le principe est présenté pour une perovskite sur la figure 1.17, sera nommé dans ce travail **exsolution**, par anglicisme.

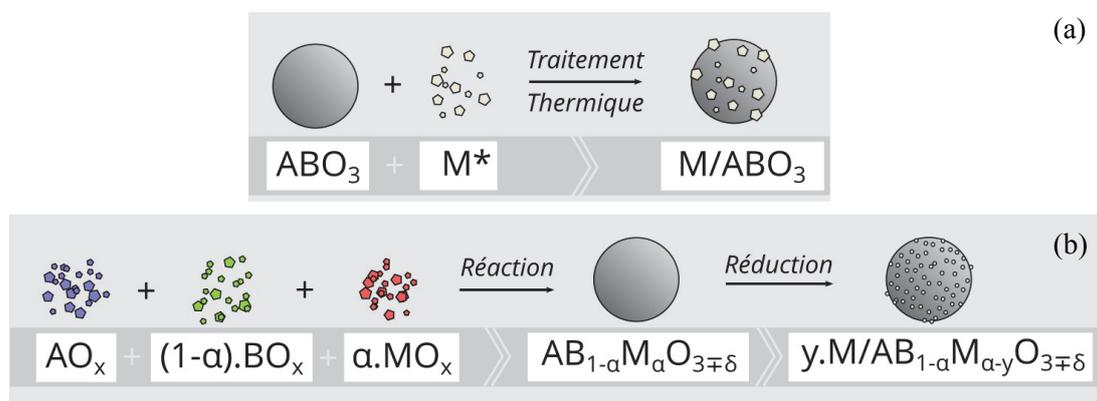


Figure 1.17 – Représentation schématique des deux principes d'obtention de particules métalliques à la surface d'un composé perovskite ABO_3 : (a) par ajout d'une seconde phase et (b) par ségrégation de particules en surface. M^* correspond au précurseur du métal, qui peut notamment être le métal lui-même, son oxyde, ou un complexe de type nitrate.

L'un des travaux les plus complets à ce jour concernant l'obtention d'une dispersion de particules métalliques par exsolution, est présenté dans la publication de l'équipe de J.T.S. Irvine parue dans Nature Chemistry fin 2013 [41].

Cette étude réalisée sur des titanates de lanthane substitués par des oxydes métalliques a montré, entre autres conclusions, que la stœchiométrie des sites A et de l'oxygène jouent un rôle décisif pour l'obtention d'une dispersion de particules métalliques en surface des grains, ainsi que la morphologie de surface de ces particules. (figure 1.18)

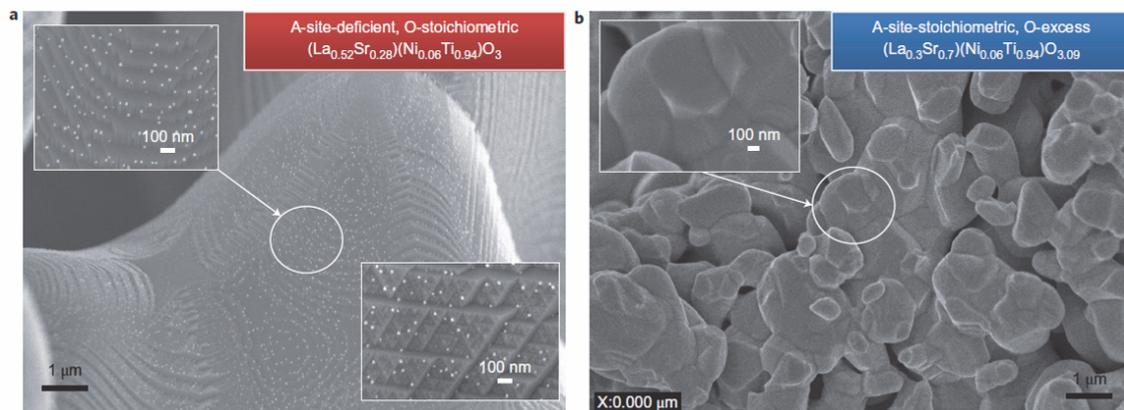


Figure 1.18 – Images MEB illustrant le rôle de la non-stœchiométrie sur l'exsolution de nickel à la surface de deux titanates de lanthane/stontium dopés au nickel avec une stœchiométrie sur le site A de (a) 0.8 et (b) 1 et une stœchiométrie en oxygène de (a) 3 et (b) 3,09 [41].

Naturellement, les composés de type perovskite sont des supports de choix pour l'application de cette approche, de par leur tolérance aux sur-/sous-stœchiométries sur le site A, B ou anionique, mais également grâce à leur capacité à accepter des larges taux de substitution par des cations de taille différente.

De plus, du point de vue de la catalyse, l'exsolution permet en principe d'obtenir des particules plus fines et mieux distribuées que par exemple l'imprégnation, et la réversibilité du processus peut permettre la régénération du catalyseur, par le biais d'oxydations et réductions successives [42,43]. Cependant, une trop forte interaction avec le support peut mener à la désactivation de l'activité catalytique des particules métalliques [44]. De plus la ségrégation d'une phase métallique par un oxyde peut aussi avoir lieu à l'intérieur de la matrice oxyde et non en surface, rendant les particules obtenues inactives pour la catalyse de la dissociation d'un gaz.

II.2.2 Utilisation de l'approche « exsolution » pour les anodes SOFC

II.2.2.1 Premiers travaux

Le principe de l'exsolution a été utilisé par la première fois dans le domaine des SOFC par l'équipe de Scott Barnett[45-48]. Cette équipe a obtenu une dispersion de nanoparticules de Ru et de Ni (figure 1.19) après réduction d'une chromite de lanthane substituée $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-y}\text{X}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($X = \text{Ru}, \text{Ni}$) et ont étudié son effet sur les performances d'une cellule.

L'équipe a réussi à prouver par des tests en cellule complète que les phases exsolvées présentaient de meilleures performances que leur composé parent (tableau 1.7). Ils associent les meilleures performances obtenues avec la phase substituée au ruthénium comparées à celle obtenues avec la phase substituée au nickel, à une taille plus petite des particules métalliques dans ce matériau. Cependant cette étude manque d'une analyse cristallographique assez poussée prouvant que le Ni^{2+} ou le Ru^{4+} s'est bien inséré dans la structure pérovskite avant d'être réduit partiellement et de diffuser en surface des grains sous la forme de nanoparticules métalliques.

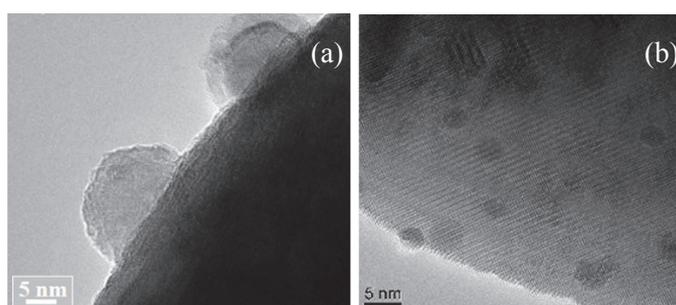


Figure 1.19 - images MET de la surface des cristaux après réduction à 800°C pendant 1h sous H_2 humide de (a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.69}\text{Ni}_{0.31}\text{O}_{3-\delta}$ (b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.82}\text{Ru}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ [48]

Tableau 1.7 - Densité de puissances maximales et résistances de polarisation à 700, 750 et 800°C pour différentes cellules électrolyte support (en LSGM), avec pour cathode un CERCER LSCF/CGO et pour anode un CERCER CGO/ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.69}\text{Ni}_{0.31}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.82}\text{Ru}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ ou LSC. Les valeurs basses et élevées des R_p sont obtenues respectivement avec et sans collecteur de courant [46]

Matériau d'anode	Densité de puissance maximale (mW/cm^2)			Résistance de polarisation ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		
	700°C	750°C	800°C	700°C	750°C	800°C
LSCRu/GDC	170-193	300	405-495	0.55-0.8	0.45	0.2-0.25
LSCNi/GDC	114-127	173-199	252-294	1.1-1.4	0.65-0.8	0.4-0.6
LSC/GDC	49	93	166-240	2.4	1.2	0.5-0.75

II.2.2.2 Autour de LSCM

II.2.2.2.1 Les composés $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5-x}Ni_xO_{3-\delta}$ et $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5-x}Mn_{0.5}Ni_xO_{3-\delta}$

Au cours de ce travail, le matériau $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.3}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ ($LSCM_{0.3}Ni_{0.2}$) sera utilisé. Ce composé a été développé à l'IMN [32] dans le but d'améliorer les propriétés catalytiques de LSCM vis-à-vis de l'oxydation directe de l'hydrogène et du méthane par la méthode de l'exsolution.

Des phases dérivées de la perovskite LSCM par substitution du chrome ou du manganèse par du Ni ont été synthétisées. Une étude cristallographique a permis de prouver la présence du nickel inséré dans la phase par une variation non négligeable du volume en fonction de la substitution. Ces travaux ont confirmé la ségrégation de Ni^0 en surface de $LSCM_{0.3}Ni_{0.2}$ sous atmosphère réductrice, et ont prouvé la remarquable stabilité du support en présence d'hydrogène, pur ou dilué dans de l'argon (figure 1.20).

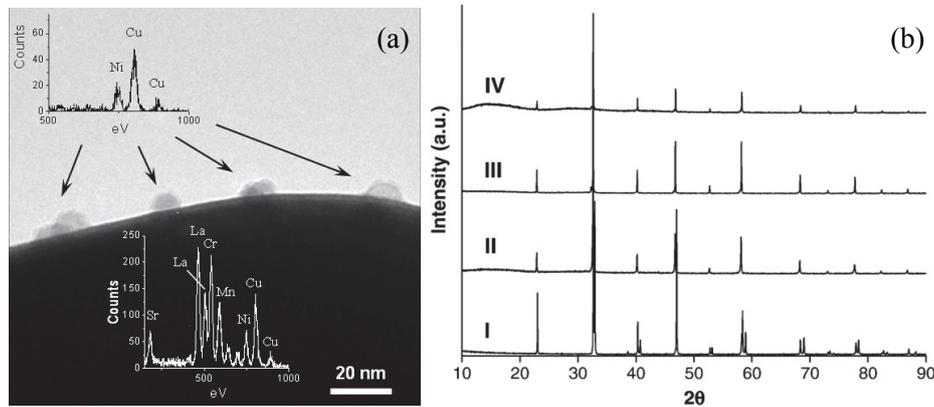


Figure 1.20 - (a) Image MET de la surface de $LSCM_{0.3}Ni_{0.2}$ réduit sous H_2 sec. Des spectres EDX correspondant aux particules observées ainsi qu'au volume sont montrés en insert. (b) Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres du même matériau après traitement sous différentes atmosphères.

I : air II : H_2 pur III : Ar/ H_2 5% et IV : Ar/ H_2 5% humidifié [32]

La conductivité électrique totale des composés substitués au Ni a aussi été mesurée. Alors que la plupart des composés substitués au nickel présentent une conductivité supérieure à celle de LSCM sous air ou sous Ar/ H_2 5% sec, le comportement de la phase $LSCM_{0.3}Ni_{0.2}$ est légèrement différent. Sous Air, sa conductivité totale est équivalente à celle de LSCM, alors que sous Ar/ H_2 5% sec sa conductivité est inférieure pour une température supérieure à $400^\circ C$ (figure 1.21). En dessous de $400^\circ C$, une probable contribution protonique à la conductivité totale a pu être identifiée, due vraisemblablement à la présence de nano-particules de Ni^0 facilitant la dissociation de l'hydrogène et son incorporation dans le volume sous forme de protons. Cette différence de comportement s'efface cependant dans le cas d'une atmosphère humidifiée. Il est intéressant de noter que cette modification du matériau LSCM semble promouvoir l'oxydation totale du méthane à sa surface. En effet, tandis que

la sélectivité du matériau LSCM envers la réaction d'oxydation totale du combustible diminue avec la stœchiométrie en oxygène, celle du matériau $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ approche 100% pour toutes les stœchiométries, avec un coefficient maximal de production de CO_2 supérieur de 30% à celui du LSCM [32].

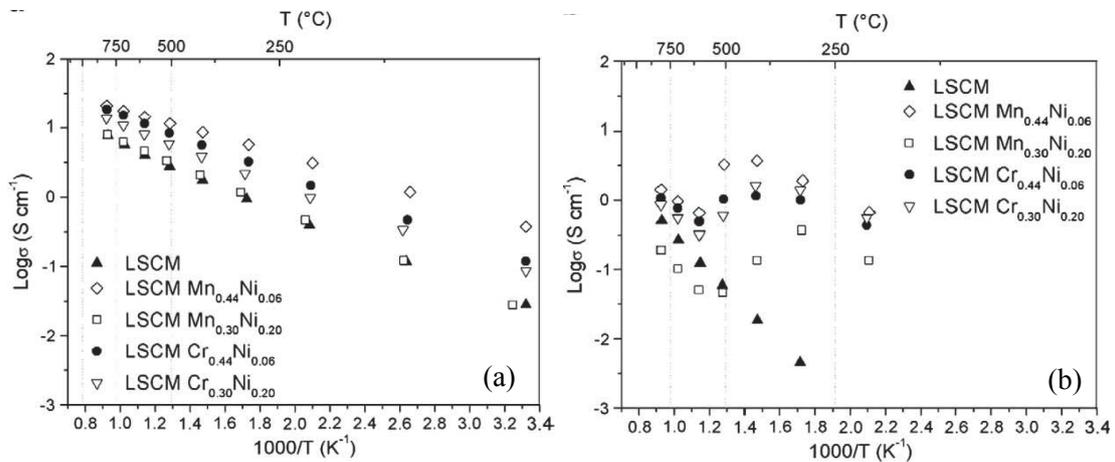


Figure 1.21 - Conductivité totale de LSCM et des composés substitués par du Ni sous (a) air et (b) Ar/H_2 5% [32]

Les performances de ce matériau comme anode SOFC ont été étudiées dans une cellule symétrique $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}/\text{CGO}/\text{YSZ}/\text{CGO}/\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ où une couche de CGO a dû être utilisée afin d'éviter la réaction entre YSZ et le matériau d'électrode. À 800 $^{\circ}\text{C}$ sous Ar/H_2 5%, T. Delahaye et al. [49] ont mesuré une R_p de l'ordre de 1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, la majeure partie de la résistance de polarisation semblant être liée à un problème de diffusion des espèces (figure 1.22).

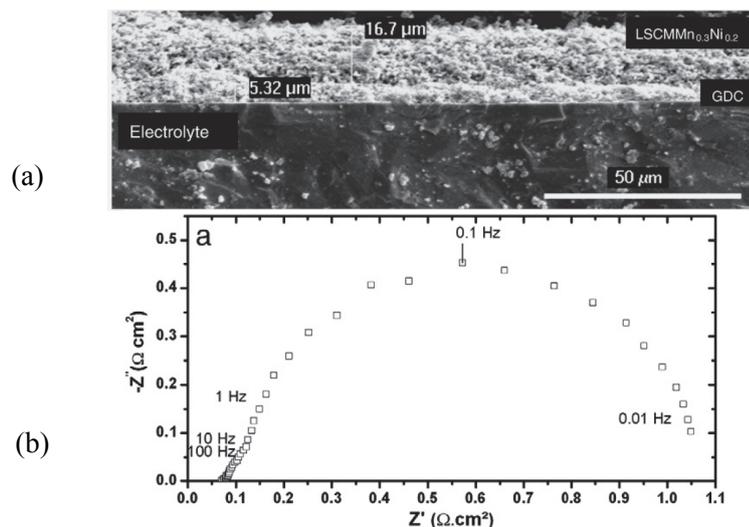


Figure 1.22 - (a) Image MEB de la tranche d'une cellule symétrique en configuration électrolyte support $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}/\text{CGO}/\text{YSZ}/\text{CGO}/\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$. (b) Diagramme de Nyquist obtenu par caractérisation par impédance électrochimique de la cellule présentée, à 800 $^{\circ}\text{C}$ sous Ar/H_2 5% humidifié. [49]

II.2.2.2.2 Les composés dérivés de LSCM par substitution de ruthénium

En parallèle de ces travaux de thèse, N.K. Monteiro et al. ont publié récemment une étude sur la ségrégation de ruthénium à la surface de LSCM [50]. Une démarche très proche de celle proposée dans cette thèse a été utilisée, avec cependant une température de recuit très élevée des phases ($\approx 1400^\circ\text{C}$), malgré la volatilisation éventuelle de RuO_2 à des températures supérieures à $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ [51]. La quantité de ruthénium dans leurs composés n'est pas renseignée, ce qui amène quelques interrogations sur l'explication de l'amélioration des propriétés électriques mesurées. Bien qu'une dispersion de Ruthénium a été observée à la surface de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSC20M-Ru) par microscopie électronique à transmission (figure 1.23), une étude par TPR (pour Temperature Programmed Reduction) indique que la réduction du Ruthenium et son exsolution se produisent à 350°C seulement, ce qui semble surprenant. L'équipe brésilienne a également testé les performances d'une cellule de type électrolyte support (YSZ, 0,5 mm), avec une anode composée d'une couche de LSCM ou LSCM substitué au Ru ($10\mu\text{m}$) surplombant une couche fonctionnelle Ni/YSZ ($10\mu\text{m}$). Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 1.8. La substitution par du ruthénium a permis d'augmenter la densité de puissance de leurs cellules par deux sous éthanol ou sous H_2 sec.

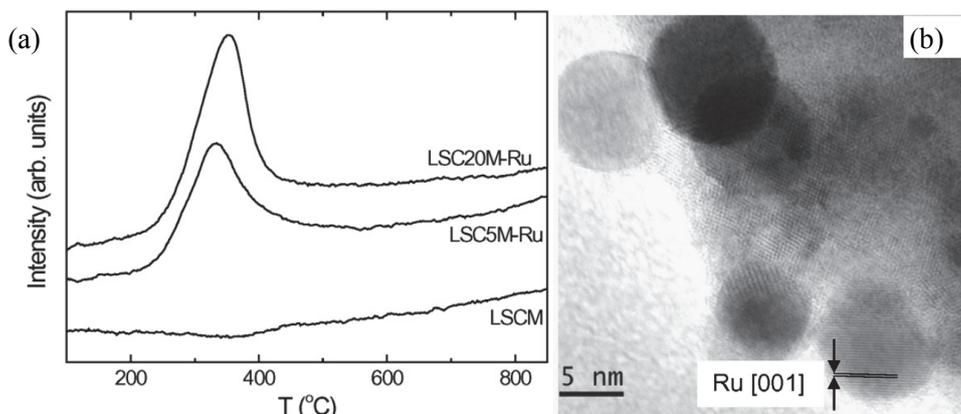


Figure 1.23 - (a) Profils de la réduction des composés LSCM, LSC20M-Ru et LSC5M-Ru obtenus par TPR et (b) Image MET de la surface de $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ réduit sous H_2 sec à 800°C pendant 4h [50]

Tableau 1.8 - Densité de puissance et résistance de polarisation de l'anode relevées pour des cellules X/YSZ-Ni//YSZ//YSZ-Ni/X avec X = LSCM, LSC10M-Ru en configuration électrolyte support, sous H_2 ou éthanol sec [50]

Matériau d'anode	Densité de puissance maximale (mW/cm^2) à 950°C		Résistance de polarisation ($\Omega.\text{cm}^2$) à 950°C	
	Sous éthanol sec	Sous H_2 sec	Sous éthanol sec	Sous H_2 sec
LSCM/YSZ-Ni	45	20	3	5.5
LSC10M-Ru/YSZ-Ni	85	45	1.7	4.5

III. Contexte et stratégie de travail

L'objectif de la thèse est le développement de nouveaux matériaux d'électrode possédant, à température intermédiaire (500-700 °C), des propriétés de conduction et une activité électrocatalytique supérieures à celle des électrodes de référence des technologies SOFC. Pour ce faire, deux approches sont développées. La première s'inscrit dans la continuité des travaux effectués autour de l'électrolyte $\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{2,85}$ (BIT07), conçu à l'IMN, avec pour but l'élaboration et la caractérisation des propriétés extrinsèques des matériaux d'électrode novateurs dérivés de BIT07, BLITiMn et BLTM développés au cours la thèse de F.MOSER (2006-2009) et dans le cadre de l'ANR INNOSOFC (2010-2013) qui avait comme objectif de coupler des matériaux innovants d'électrolyte et d'électrode issus de la recherche nationale pour proposer une cellule française IT-SOFC à anode support. Ainsi, des cellules symétriques (Ni-BLTM//BIT07//Ni-BLTM, Ni-BLITiMn//BIT07//Ni-BLITiMn) ont été réalisées en utilisant la technique du coulage en bandes puis caractérisées par impédance complexe afin de mesurer leur résistance de polarisation, avec comme finalité l'amélioration de la performance de ces matériaux d'électrode comparé au CERMET Ni- BIT07, tout en utilisant une proportion réduite de Nickel dans le CERMET. Cette approche, qui a fait l'objet d'une publication, sera abordée à la fin de ce mémoire, dans le chapitre 5.

La deuxième approche s'inscrit, quant à elle, dans une démarche prospective visant à concevoir de nouveaux matériaux d'électrode capables de catalyser la dissociation de l'hydrogène grâce à l'obtention d'une dispersion de particules métalliques par la méthode de l'exsolution. Ce travail s'inscrit dans la continuité de l'ANR EVERESTE (2008-2010) et du développement du matériau d'électrode $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$ à l'IMN. Le matériau d'électrolyte CGO a été choisi pour son très bon niveau de conductivité ionique à 600°C, ce qui est plus judicieux vis-à-vis de la problématique la diminution de la température des SOFC, et pour l'absence de réactivité avec les composés d'électrode étudiés. De plus, comme nous souhaitons pouvoir utiliser ces matériaux d'électrode avec des combustibles carbonés, nous avons envisagé de remplacer le nickel par du ruthénium. En effet, le ruthénium a une meilleure capacité à catalyser l'oxydation directe des combustibles carbonés tout en minimisant le phénomène de craquage.

Dans un premier temps, une nouvelle famille de phases obtenues par substitution de ruthénium sur le site B de la perovskite LSCM, soit à la place du chrome soit du manganèse, a été développée. La caractérisation extensive des propriétés intrinsèques de ces nouvelles phases, menée parfois conjointement sur la phase $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$, a ensuite été effectuée. Fort de ces connaissances, une comparaison des performances des matériaux exsolus avec celles des composés obtenus par imprégnation de particules métalliques dans LSCM sera effectuée. Pour cela, la spectroscopie d'impédance électrochimique sera utilisée pour caractériser des cellules symétriques avec CGO

comme matériau d'électrolyte, et connaître et comparer l'importance des différentes contributions aux résistance de polarisation de leurs électrodes.

IV. Références

- [1] D. Carter & J. Wing, « The Fuel Cell Industrial Review 2013 », 2013, Disponible sur : <http://fuelcelltoday.com/analysis/industry-review> (consulté le 15.11.2014)
- [2] J. Vuillet, J. Laurencin, B. Morel & F. Lefebvre-Joud, « Des piles qui peuvent être alimentées directement par des hydrocarbures », 2004-2005, clefs du CEA **50/51**, Disponible sur : <http://www.cea.fr/technologies/l-hydrogene-les-nouvelles-technologies-de-l-ene> (consulté le 22.12.2014)
- [3] S. Park, J. M. Vohs & R. J. Gorte, « Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell », *Nature*, 2000, **404**, 265-267
- [4] K. Kendall, N.Q. Minh & S.C. Singhal, « High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications », Elsevier, 2003, 197
- [5] E. Baur & H. Preis, « Fuel cells with rigid conductors, » *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 1937, **43**, 727-32
- [6] B.C.H. Steele, « Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C », *Solid State Ionics*, 2000, **129**, 95 –110
- [7] I. Riess, « Theoretical Treatment of the Transport Equations for Electrons and Ions in a Mixed Conductor » *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, **128**, 2077-2081
- [8] M. Gödickemeier & L.J. Gauckler, « Engineering of Solid Oxide Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes », *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 1998, 414-421
- [9] H. Uchida, S. Arisaka & M. Watanabe, « High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells. La(Sr)CoO₃ cathode with ceria interlayer on zirconia electrolyte », *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, **2**, 428-430
- [10] V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovitch, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques, J. R. Frade, « Ceria-based materials for solid oxide fuel cells », *Journal of Materials Science*, 2001, **36**, 1105 – 1117
- [11] T. Delahaye, « Réalisation et optimisation d'électrolytes et d'anodes pour piles à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire », Université de Nantes, 2006, 226p.
- [12] S.J. Skinner & M.A. Laguna-Bercero, « Advanced Inorganic Materials for Solid Oxide Fuel Cells », in D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton, *Energy Materials*, Wiley, 2011, 33-94
- [13] M. Letilly, « Mise en forme et évaluation des performances de cellules de piles à combustible SOFC à base de BaIn_{0,3}Ti_{0,7}O_{2,85} (BIT07) », Université de Nantes, 2010, 316p.
- [14] V Jayaraman, A Magrez, M Caldes, O Joubert, M Ganne, Y Piffard, L Brohan, « Characterization of perovskite systems derived from Ba₂In₂O₅□ : Part I: the oxygen-deficient Ba₂In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{5+x}□_{1-x} (0≤x≤1) compounds » *Solid State Ionics*, 2004, **170**, 17-24

- [15] A. Magrez, , « Nouveaux oxydes électrolytes solides : relation entre microstructure et conductivité ionique », Université de Nantes, 2005, 207p.
- [16] F. Moser, « Développement de nouveaux matériaux d'anode pour pile à combustible à oxyde solide SOFC fonctionnant sous gaz naturel », Université de Nantes, 2009, 310p.
- [17] A.B. Anderson & E Vayner, « Hydrogen oxidation and proton transport at the Ni-zirconia interface in solid oxide fuel cell anodes: Quantum chemical predictions » *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 1355-1359
- [18] W. Yao & E. Croiset, « Modelling and Ni/Yttria-Stabilized-Zirconia pattern anode experimental validation of a new charge transfer reactions mechanism for hydrogen electrochemical oxidation on solid oxide fuel cell anodes », *Journal of Power Sources*, 2014, **248**, 777-788
- [19] P. Holtappels, I.C. Vinke, L.G.J. De Haart & U. Stimming « Reaction of hydrogen/water mixtures on nickel-zirconia cermet electrodes II. AC polarization characteristics », *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, **146**, 2976-2982
- [20] A. Gorski, V. Yurkiv, D. Starukhin & H.-R. Volpp «H₂O chemisorption and H₂ oxidation on yttria-stabilized zirconia: Density functional theory and temperature-programmed desorption studies », *Journal of Power Sources*, 2011, **248**, 777-788
- [21] C. Mallon & K. Kendall, « Sensitivity of nickel cermet anodes to reduction conditions », *Journal of Power Sources*, 2005, **145**, 154-160
- [22] J. Dong, Z. Cheng, S. Zha & M. Liu, « Identification of nickel sulfides on Ni-YSZ cermet exposed to H₂ fuel containing H₂S using Raman spectroscopy », *Journal of Power Sources*, 2006, **156**, 461-465
- [23] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, B. Ballesteros-Perez, J. Peña-Martinez, D. Marrero-Lopez, J.T.S. Irvine & P. Nuñez, « LSCM–(YSZ–CGO) composites as improved symmetrical electrodes for solid oxide fuel cells », *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **25**, 4223-4227
- [24] S. Zha, P. Tsang, Z. Cheng & M. Liu, « Electrical properties and sulfur tolerance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO₃ under anodic conditions », *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 1844–1850
- [25] Q. X. Fu & F. Tietz, « Ceramic-based Anode Materials for Improved Redox Cycling of Solid Oxide Fuel Cells », *Fuel Cells*, 2008, **5**, 283–293
- [26] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, J. Peña-Martinez, D. Marrero-Lopez, J.T.S. Irvine & P. Nuñez « Improvement of the electrochemical properties of novel solid oxide fuel cell anodes, La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} and La₄Sr₈Ti₁₁Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{37.5-δ}, using Cu–YSZ-based cermets », *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 7217–7225
- [27] C. Shinzer, “Distortion of Perovskites : Goldschmidt's Tolerance Factor t”, 1998, Disponible sur : http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html (consulté le 15.11.2014)

- [28] S. Tao & J. T. S. Irvine, « A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells » *Nature Materials*, 2003, **2**, 320–323.
- [29] J.H. Kuo, H.U. Anderson & D.M. Sparlin, « Oxidation-reduction behavior of undoped and strontium-doped lanthanum manganese oxide (LaMnO_3) nonstoichiometry and defect structure », *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, **83**, 52; 1990, **87**, 55
- [30] D.P. Karim & A.T. Alfred, « Localized level hopping transport in $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ », *Physical Review B.*, 1979, **20**, 2255
- [31] V.V. Kharthou, E.V. Tsipis, I.P. Marozau, A.P. Viskup, J.R. Frade & J.T.S. Irvine, « Mixed conductivity and electrochemical behavior of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ », *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 101-113.
- [32] T. Jardiel, M.T. Caldes, F. Moser, J. Hamon, G. Gauthier & O. Joubert, « New SOFC electrode materials: The Ni-substituted LSCM-based compounds $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-\delta}$ and $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ » *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 894–901.
- [33] S. Tao & J.T.S. Irvine, « Phase Transition in Perovskite Oxide $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Observed by in Situ High-Temperature Neutron Powder Diffraction », *Chemistry Materials*, 2006, **18**, 5453-5460.
- [34] J.B. Goodenough & Y.-H. Huang, « Alternative anode materials for solid oxide fuel cells », *Journal of Power Sources*, 2007, **173**, 1–10
- [35] F. Moser, M.T. Caldes, M. Benamira, J.M. Greneche, P. Leone & O. Joubert, « Development of new anodes compatible with the solid oxide fuel cell electrolyte $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ », *Journal of Power Sources*, 2012, **201**, 103– 111
- [36] M.T. Caldes, K.V. Kravchyk, M. Benamira, N. Besnard, V. Gunes, O. Bohnke, O. Joubert, « Metallic Nanoparticles and Proton Conductivity: Improving Proton Conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Using a Catalytic Approach » *Chemistry Materials*, 2012, **24**, 4641–4646
- [37] J.T. Yates & C.T. Campbell, « Surface chemistry: key to control and advance myriad technologies », *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, **108**, 911-916
- [38] J.A. Farmer & C.T. Campbell, « Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding », *Science*, 2010, **329**, 933-936
- [39] R.J. Gorte & J.M. Vohs, « Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells » *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, **14**, 236-244
- [40] J.-S. Kim, N.L. Wieder, A.J. Abraham, M. Cargnello, P. Fornasiero, R.J. Gorte & J.M. Vohs « Highly Active and Thermally Stable Core-Shell Catalysts for Solid Oxide Fuel Cells » *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, 2011, B596
- [41] D. Neagu, G. Tsekouras, D.N. Miller, H. Ménard & J.T.S. Irvine, « In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry », *Nature Chemistry*, 2013, **5**, 916-923

- [42] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto & N. Hamada, « Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control », *Nature*, 2002, **418**, 164-167
- [43] M.B. Katz, S. Zhang, Y. Duan, H. Wang, M. Fang, K. Zhang, B. Li, G.W. Graham & X. Pan « Reversible precipitation/dissolution of precious-metal clusters in perovskite-based catalyst materials: bulk versus surface re-dispersion », *Journal of Catalysis.*, 2012, **293**,145-148
- [44] S.J. Tauster, « Strong Metal-Support Interactions », *Accounts of Chemical Research*, 1987, **20**, 389-394
- [45] B.D. Madsen, W. Kobsiriphat, Y. Wang, L.D. Marks & S.A. Barnett, « Nucleation of nanometer-scale electrocatalyst particles in solid oxide fuel cell anodes », *Journal of Power Sources*, 2007, **166**, 64–67
- [46] B.D. Madsen, W. Kobsiriphat, Y. Wang, L.D. Marks & S.A. Barnett, «SOFC Anode Performance Enhancement Through Precipitation of Nanoscale Catalysts » *ECS Transactions*, 2007, **7**, 1339-1348
- [47] W. Kobsiriphat, B.D. Madsen, Y. Wang, L.D. Marks & S.A. Barnett, « $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ solid oxide fuel cell anodes: Ru precipitation and electrochemical performance », *Solid State Ionics*, 2009, **180**, 257–264
- [48] W. Kobsiriphat, B.D. Madsen, Y. Wang, M. Shah, L.D. Marks & S.A. Barnett, «Nickel- and Ruthenium-Doped Lanthanum Chromite Anodes: Effects of Nanoscale Metal Precipitation on Solid Oxide Fuel Cell Performance », *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**, B279-B284
- [49] T. Delahaye, T. Jardiel, O. Joubert, R. Laucournet, G. Gauthier & M.T. Caldes, « Electrochemical properties of novel SOFC dual electrode $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ » *Solid State Ionics*, 2011, **184**, 39–41
- [50] N.K. Monteiro, F.B. Noronha, L.O.O. da Costa, M. Linardi & F.C. Fonseca, «A direct ethanol anode for solid oxide fuel cell based on a chromite-manganite with catalytic ruthenium nanoparticles », *International Journal of hydrogen Energy*, 2012, **37**, 9816-9829
- [51] A.T. Matveev, A.N. Maljuk, A. Kulakov, C.T. Lin & H.-U. Habermeier, «Thermal stability of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-y}$, RuO_2 », *Physica C*, 2004, **407**, 139-146.

Chapitre 2 : Techniques et protocoles expérimentaux

Sommaire

I.	Introduction	42
II.	Méthodes de synthèse.....	42
II.1	Réaction à l'état solide	42
II.2	Autocombustion.....	43
III.	Caractérisations structurales et microstructurales	45
III.1	Diffraction des rayons X sur poudres (DRX) à température ambiante.....	45
III.2	Diffraction des rayons X sur poudres en température (TDRX).....	46
III.3	Diffraction des neutrons sur poudres	47
III.4	Microscopies électroniques.....	48
III.4.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	48
III.4.2	Analyse chimique par spectroscopie d'énergie de dispersion de rayons X (EDX)	49
III.4.3	Microscopie électronique à transmission (MET).....	50
IV.	Mesure des propriétés électriques	50
IV.1	Mesure de la conductivité totale par la méthode quatre points.....	50
IV.2	Mesures de conductivité ionique par électrode bloquante	51
V.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	53
VI.	Méthodes de mise en forme.....	54
VI.1	Broyage planétaire et pastillage.....	54
VI.2	Usinage à la scie à fil diamant	54
VI.3	Sérigraphie	55
VI.3.1	L'encre.....	56
VI.3.2	Le dépôt	56
VI.4	Coulage en bandes	56
VI.4.1	Préparation des barbotines.....	57
VI.4.1.1	Les composants	57
VI.4.1.2	La méthode d'élaboration.....	57
VI.4.2	Coulage et séchage de la bande	57
VI.5	Imprégnation.....	58
VII.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	58
VII.1	Principe général	59
VII.2	Dispositif et conditions expérimentales.....	62
VII.3	Hypothèses de travail.....	63
VII.4	Spectroscopie d'impédance appliquée aux SOFC	63
VII.5	La Résistance de Polarisation (R_p).....	65

VIII.	Références.....	66
-------	-----------------	----

I. Introduction

La synthèse, la caractérisation et la mise en forme d'oxydes pour une application dans un dispositif pile à combustible nécessitent l'utilisation de différentes techniques du chimiste du solide, ainsi que de l'électrochimiste. Ce chapitre présente les principales techniques et outils utilisés dans ce travail.

Il s'agira, dans un premier temps, de présenter les méthodes de synthèses, les techniques de caractérisation structurale, microstructurale, et de caractérisation des propriétés électriques et thermiques. Enfin, la description des procédés de mise en forme des cellules symétriques précèdera l'introduction de la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

II. Méthodes de synthèse

II.1 Réaction à l'état solide

La méthode de synthèse des matériaux polycristallins la plus simple en apparence et la plus répandue est la synthèse à l'état solide (SSR pour Solid State Reaction), qui consiste à mélanger des précurseurs sous forme solide, puis à les porter en température [1].

En l'absence de fusion d'un des précurseurs, la réaction démarre aux interfaces entre les réactifs et se propage par diffusion des éléments dans la phase en formation (figure 2.1), idéalement jusqu'à l'obtention d'une phase homogène la plus stable thermodynamiquement. Ce type de synthèse est favorisé par une compaction des poudres préalablement au traitement thermique, ce qui permet d'augmenter les surfaces de contact entre les réactifs et de réduire la longueur des chemins de diffusion.

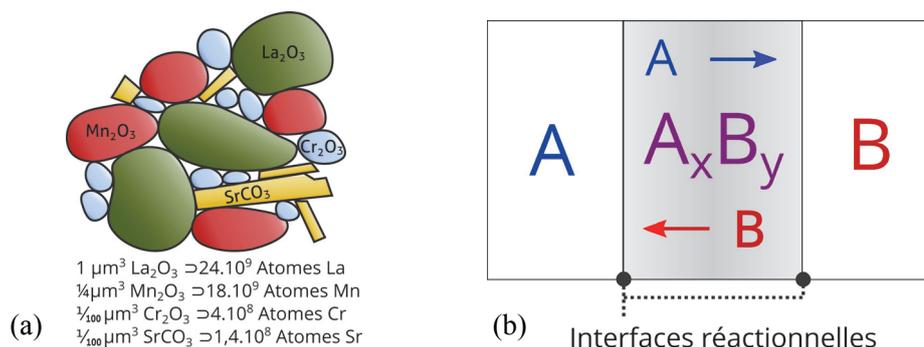


Figure 2.1 – (a) Schéma d'un mélange de réactifs avant la synthèse de LSCM par SSR (b) Schéma représentant l'interface réactionnelle séparant deux précurseurs lors d'une réaction à l'état solide

Puisqu'au départ tous les réactifs se trouvent isolés spatialement (figure 2.1(a)), il est possible que certaines phases non désirées mais stables thermodynamiquement (ou même cinétiquement) nucléent

dans des zones inhomogènes (interfaces réactionnelles, fig. 2.1(b)) du mélange des précurseurs, surtout lors de synthèses de phases comportant un grand nombre d'éléments différents.

Il est donc nécessaire de veiller à la fine division des réactifs et à l'homogénéité du mélange initial de précurseurs, ainsi que de procéder à des broyages intermédiaires afin de casser les interfaces réactionnelles de la figure 2.1 qui ralentissent la diffusion des éléments, pour en créer de nouvelles.

Lors de la synthèse de composés de type perovskite stables à hautes températures, la température nécessaire pour former ces phases est aussi très élevée. Cette méthode de synthèse peut donc se révéler inadaptée si la volatilisation partielle de certains réactifs limite la température de réaction atteignable.

II.2 Autocombustion

Dans le domaine de la chimie douce, il existe de nombreuses méthodes de synthèse d'oxyde dont le mélange des réactifs s'effectue en voie liquide, et qui peuvent donc permettre d'obtenir une bonne homogénéité des précurseurs. Le tableau 2.1 en présente quelques unes. Leur principale difficulté réside dans la maîtrise de la précipitation prématurée de précurseurs lors d'un changement de phase liquide \rightarrow gel ou directement liquide \rightarrow solide. De plus, la plupart de ces méthodes requièrent un traitement thermique postérieur à la réaction en voie liquide afin d'obtenir l'oxyde désiré. La taille de particule des poudres ainsi obtenues est sub-micrométrique voire souvent nanométrique. Ces synthèses sont aussi plus rapides et beaucoup moins coûteuses en énergie (moins de traitements thermiques à haute température) qu'une synthèse par voie solide.

Tableau 2.1 – Méthode de synthèse avec mélange des réactifs en voie liquide

type	méthode
Évaporation, décomposition ou combustion contrôlée	spray (pyrolysis, freezing, drying), décomposition thermique (four ou micro-ondes), congélation, autocombustion
Polymérisation, complexation	sol-gel, co-précipitation, complexation, decomposition de cyanides, méthode acide Oxalique, méthode pechini

L'autocombustion à partir d'un mélange d'espèces en solution est une méthode assez répandue dans le domaine de la synthèse d'oxydes à surface spécifique élevée. Ses prémices datent du milieu des années 80, quand Patil travaille sur la combustion de dérivés d'hydrazine complexant des ions fer pour la synthèse d' α -Fe₂O₃[2], voire de manière plus concrète quand il s'associe avec Kingsley pour synthétiser de l' α -Al₂O₃[3]. Elle est basée sur la combustion spontanée de complexes métalliques formés lors de la mise en solution d'un précurseur (citrate, nitrate, etc.) et d'un agent complexant

réducteur. Après évaporation du solvant, le gel résiduel s'enflamme spontanément lorsqu'il est porté à une faible température, de l'ordre de 100-300°C. La forte exothermicité de la réaction lui permet de s'auto-entretenir. Dans des rares cas, la cendre obtenue est directement le produit recherché, sinon elle constitue le précurseur de ce produit qu'une calcination à 700-1100°C suffira à obtenir. La figure 2.2 représente schématiquement le dispositif utilisé dans la thèse pour la synthèse des composés $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$.

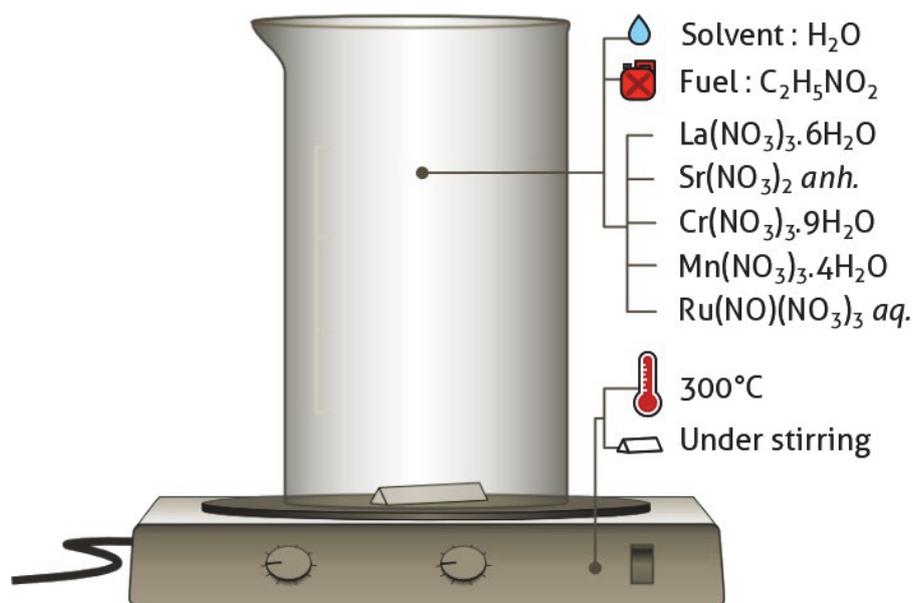


Figure 2.2 - Représentation schématique du montage utilisé pour la synthèse par autocombustion des composés $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ avec de la glycine comme combustible durant ce travail.

La stoechiométrie ϕ (ratio entre la quantité de carburant et d'oxydants présents en solution) peut être calculée selon la règle proposée par Jain et al. [4] suivant un principe simple : la stoechiométrie de la réaction considérée ($\phi = 1$) correspond à la combustion totale du combustible par les oxydants présents en solution sans impliquer d'autre espèces (O_2 de l'air par exemple), en partant du principe que lors de la combustion, le carbone s'oxyde en CO_2 , l'hydrogène en H_2O tandis que l'azote se combine pour former du N_2 . Des « coefficients d'oxydation » peuvent être calculés en considérant ces liaisons comme ioniques et que les électrons sont portés par l'atome d'oxygène. Cela donne donc $\text{C} = 4$, $\text{H} = 1$, $\text{N} = 0$, $\text{O} = -2$. Pour ce qui est de la phase synthétisée, si la valence des cations n'est pas la même dans les réactifs que dans le produit final, il faut considérer la valence moyenne dans le produit final.

Un exemple du calcul des coefficients d'oxydation est donné dans le tableau 2.2 pour la synthèse des phases $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$) avec de l'acide citrique comme combustible (la synthèse sera détaillée dans le Chapitre 3-I-2-b). Sachant que l'état d'oxydation moyen des cations dans la phase $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ est proche de 3, on considère le coefficient d'oxydation de chaque cations égal à 3.

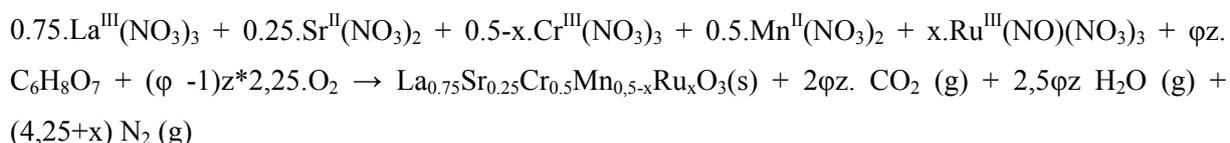
Tableau 2.2 – Coefficients d'oxydation des différents réactifs utilisés selon [4], sans prendre en compte la valence des cations

Réactif	Coefficient d'oxydation
La(NO ₃) ₃	$(0 + 3 \times (-2)) \times 3 = -18$
Sr(NO ₃) ₂	$(0 + 3 \times (-2)) \times 2 = -12$
Cr(NO ₃) ₃	$(0 + 3 \times (-2)) \times 3 = -18$
Mn(NO ₃) ₂	$(0 + 3 \times (-2)) \times 2 = -12$
Ru(NO)(NO ₃) ₃	$(0 + (-2)) + (0 + 3 \times (-2)) \times 3 = -20$
C ₆ H ₈ O ₇	$6 \times 4 + 8 \times 1 + 7 \times (-2) = 18$

Pour former une mole de La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5-x}Ru_xO_{3-δ}, il faut 0.75 moles de La^{III}(NO₃)₃, 0.25 mole de Sr^{II}(NO₃)₂, (0.5-x) mole de Cr^{III}(NO₃)₃, 0.5 mole de Mn^{II}(NO₃)₂ et x mole de Ru^{III}(NO)(NO₃)₃. Le nombre de mole d'acide citrique (z) nécessaire, en considérant que la valence moyenne des cations est 3 dans le composé final, est donc :

$$z = \frac{0,75 \times (18 - 3) + 0,25 \times (12 - 3) + (0,5 - x) \times (18 - 3) + 0,5 \times (12 - 3) + x \times (20 - 3)}{18} = \frac{25,5 + 2x}{18}$$

La réaction ayant lieu lors de la synthèse de la famille de phase LSC_{0.5-x}MRu_x peut donc s'écrire :



Notons que ce calcul théorique selon Jain et al. [4] est le seul répertorié dans la littérature lié à l'autocombustion à notre connaissance. Son utilité est de fournir une première valeur de la variable φ , qui sera par la suite modifiée par l'expérience. En effet, des fumées rousses apparaissent régulièrement avant la combustion du gel, ce qui implique que l'azote se transforme en partie en NO_x et non pas en N₂, transformant ainsi les réactifs de l'équation précédente et donc in fine la quantité de comburant (NO₃ ou O₂) nécessaires à la combustion totale. La valence des cations dans la phase produite aura aussi une influence sur ce paramètre. La valeur optimale de φ utilisée est donc dans tous les cas déterminée par l'expérience.

III. Caractérisations structurales et microstructurales

III.1 Diffraction des rayons X sur poudres (DRX) à température ambiante

La technique de la diffraction des rayons X, principal outil du chimiste du solide et largement décrite dans de nombreuses thèses, ne sera pas expliquée en détail dans ce manuscrit. Les données obtenues

par diffraction des rayons X sur poudres l'ont été en utilisant un diffractomètre Bruker "D8 Advance" (figure 2.3-a) fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano avec une source de rayons X au Cuivre, un monochromateur Ge (111) (sélection de la raie $K\alpha_1$) et un détecteur 1-D "Vantec". Les paramètres de profil ou structuraux ont été affinés à partir des données obtenues, en utilisant l'interface graphique WinPLOTR (et EdPCR 2.0) de la suite FullProf [5]. L'affinement du profil a été effectué par la méthode Le Bail, et l'affinement de la structure a été réalisé par la méthode Rietveld. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon pulvérulent tassé à l'aide d'une lame de verre sur un support cylindrique creusé sur quelques millimètres en son centre.

III.2 Diffraction des rayons X sur poudres en température (TDRX)

Les DRX en température ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 équipé d'un four HRK 900 de Anton Paar (figure 2.3-b) et un détecteur linéaire Vantec1, avec une source de rayons X au Cuivre ($\lambda(K_{\alpha_1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda(K_{\alpha_2}) = 1,544390 \text{ \AA}$) sur une plage 2θ allant de 20 à 90° par pas de $0,0146^\circ$, avec un temps de comptage par pas de 0.4s . Les mesures ont été effectuées entre la température ambiante et 800 ou 900°C selon les échantillons, par paliers séparés de 50°C et avec une vitesse de chauffage/refroidissement de $0,2^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Avant chaque acquisition, un temps de pause de 2 à 6 heures est appliqué afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

Les diagrammes obtenus ont été affinés avec le logiciel le programme WinPLOTR de la suite FullProf [5] en mode affinement cyclique, en admettant une faible variation du profil entre deux itérations.

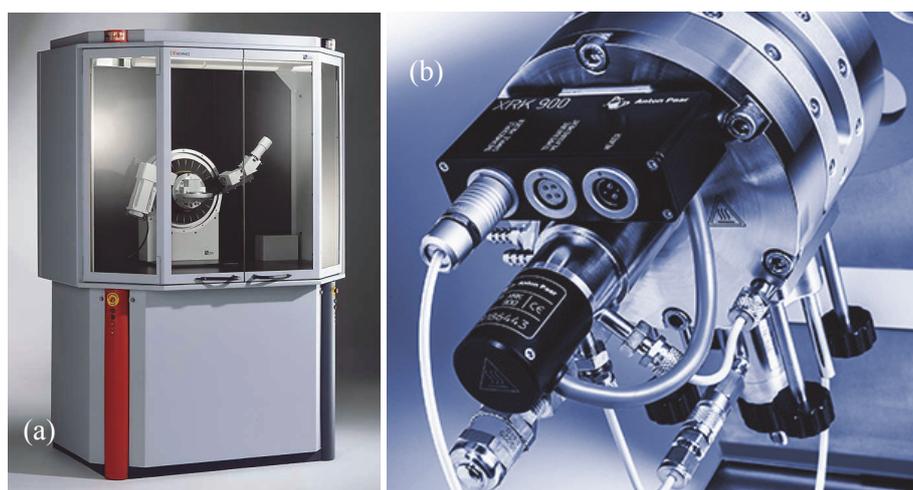


Figure 2.3 - Photographie (a) du Bruker D8 advance et (b) du four HRK 900 de Anton Paar.

Afin de mieux comprendre les transformations structurales évoquées dans le chapitre 3, il est utile de comprendre la correspondance entre les mailles de symétrie cubique, rhomboédrique et

orthorhombique, représentée sur la figure 2.4. Lorsque la perovskite est cubique, l'angle α de la maille rhomboédrique représenté est égal à 60° .

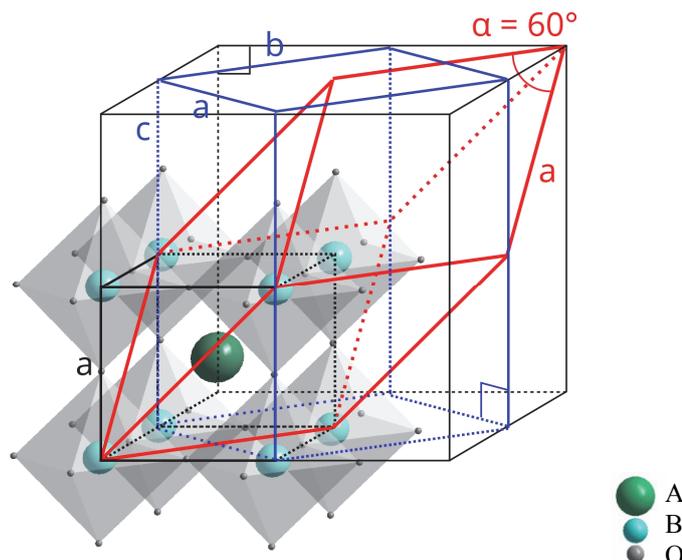


Figure 2.4 - Correspondance entre les mailles de la structure (—) cubique (maille simple, $Z=1$, $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), (—) rhomboédrique (maille double, $Z=2$, $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$) et (—) orthorhombique ($Z=4$, $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) de composés ABO₃ de structure perovskite

III.3 Diffraction des neutrons sur poudres

Les informations obtenues par diffraction des neutrons sont complémentaires à celles obtenues par diffraction des rayons X. À la différence des rayons X, les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes du motif cristallin mais très peu avec le nuage électronique (à part l'interaction avec les spins magnétiques portés par les électrons). La diffraction de neutrons permet de déterminer les positions moyennes des noyaux des atomes dans une structure cristalline, et elle est mieux adaptée que la DRX à l'étude des composés contenant des atomes légers. De plus l'intensité diffusée par un noyau atomique est isotrope et ne dépend pas de l'angle de diffraction θ (au contraire de la diffraction de rayons X).

Les expériences de diffraction des neutrons sur poudre ont été réalisées au laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay) sur le diffractomètre à haute résolution 3T2 du réacteur Orphée, dans une configuration de type Debye-Scherrer (figure 2.5). Le faisceau incident passe dans un monochromateur Ge (335), et la longueur d'onde des neutrons incidents est de 1.225 \AA . La détection est assurée par 50 détecteurs ³He séparés de 2.4° , sur une plage angulaire totale de $5-122^\circ$. La poudre constituant l'échantillon est contenue dans un cylindre en vanadium, qui absorbe peu les neutrons et ne provoque pas d'apparition de pics de Bragg dans le diagramme de diffraction (pas de diffusion cohérente des neutrons).

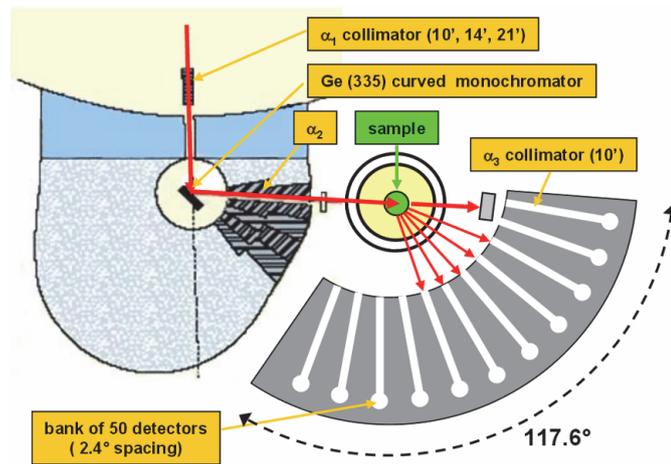


Figure 2.5 – Représentation du 3T2, diffractomètre à haute résolution du CEA Saclay, sur le réacteur Orphée [6]

III.4 Microscopies électroniques

III.4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées sur un microscope JEOL JSM 7600F (canon Schottky). Cet outil, à l'usage très répandu, ne sera pas non plus décrit en détail dans ce travail.

Avec cet instrument, il est possible d'observer des détails (voir chapitres 3 et 4) d'une taille de 5-20 nm. En effet, la faible énergie des électrons secondaires (<50eV) les fait provenir des régions voisines de la surface de l'échantillon étudié (1-10 nm) : la résolution de l'observation n'est alors pas très différente du diamètre de sonde. Cependant la taille de la poire d'interaction des électrons avec la matière, présentée figure 2.6-a, dépend de la tension d'accélération des électrons.

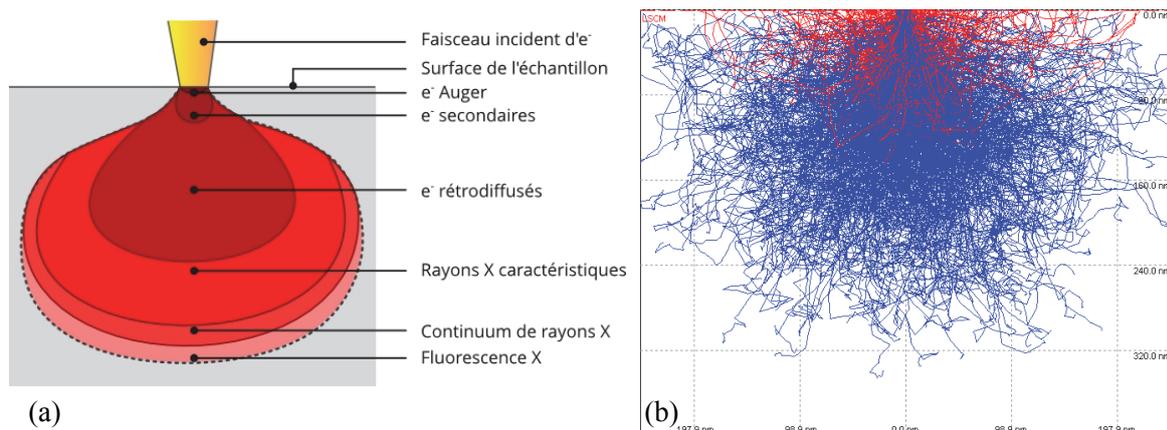


Figure 2.6 - (a) Schéma de la poire d'interaction des électrons avec la matière au MEB (b) simulation de Monte-Carlo pour 1000 électrons envoyés à la surface de LSCM avec une tension d'accélération de 5kV. En bleu les électrons absorbés par la matière, en rouge les électrons qui s'échappent de la matière (électrons rétrodiffusés pour la plupart), obtenue avec le logiciel CASINO [7]

Par précaution, la tension appliquée a donc dû être la plus petite possible, 5kV le plus souvent, et le détecteur était approché à une distance d'environ 4mm pour avoir plus de précision. La simulation de Monte-Carlo montre que la taille de la poire d'interaction pour les matériaux étudiés est de l'ordre de 250 nm pour cette tension (figure 2.6-b).

Il est possible que des détails d'une taille inférieure à 5nm échappent à cette technique d'imagerie si les réglages ne sont pas parfaitement réalisés. Un léger contraste chimique peut faire apparaître plus brillant les particules métalliques sur les images, en raison de la différence de Z_{moyen} entre les matériaux étudiés dans ce travail ($Z_{moyen}(LSCM)=19.2 < Z_{moyen}(Ni)=28 < Z_{moyen}(Ru)=44$)

III.4.2 Analyse chimique par spectroscopie d'énergie de dispersion de rayons X (EDX)

L'analyse de la composition chimique à échelle microscopique a été réalisée avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM 5800LV équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie SAMx IDFix (SDD). Les échantillons étaient ensuite étudiés avec une distance au détecteur $z=15\text{mm}$, une tension d'accélération de 15kV et une intensité de 0.5nA pendant 60s. L'analyse en composition a été effectuée sur les raies L_{α} du La du Sr et du Ru et la K_{α} du Mn et du Cr, dont les énergies sont répertoriées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 - Énergie des transitions liées aux différents niveaux d'énergie

Éléments	La	Sr	Cr	Mn	Ru	Ni
Énergie (keV)	K_{α} 33.441	K_{α} 14.163	K_{α} 5.414	K_{α} 5.896	K_{α} 19.262	K_{α} 7.477
	L_{α} 4.650	L_{α} 1.806	L_{α} 0.573	L_{α} 0.637	L_{α} 2.558	L_{α} 0.851
	M_{α} 0.833					

Un diagramme obtenu est présenté à titre d'exemple figure 2.7-a. La tension de 15 kV a été choisie afin d'avoir un maximum de résolution vers 5keV sur le diagramme, pour pouvoir déconvoluer efficacement les raies L_{α} du La et K_{α} du Mn et du Cr. En effet, la section efficace est maximale pour $E_{incident} = 3E_{transition}$.

La taille de la poire d'interaction des électrons avec le matériau a été évaluée par une simulation de Monte-Carlo (figure 2.7-b) à $1.5 \mu\text{m}$. Il faut donc que le matériau soit approximativement homogène sur un volume de $8 \mu\text{m}^3$.

Les échantillons analysés étaient des pastilles densifiées à 1450°C au préalable puis incluses dans une résine. L'assemblage a été ensuite poli à l'aide d'un papier recouvert d'un abrasif fin (SiC, 1200) puis d'un feutre diamant $1\mu\text{m}$.

Pour pouvoir réaliser une cartographie précise de la distribution du Ni dans les matériaux étudiés dans la thèse (c.f. chapitre 4), un microscope JEOL JSM 7600F (canon Schottky) équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie BRUKER Quantax (SDD) a été utilisé.

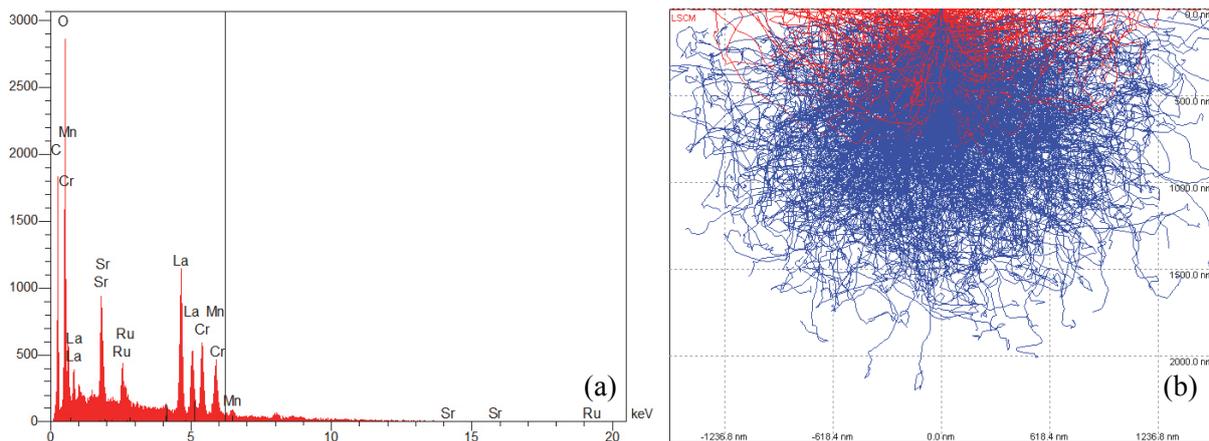


Figure 2.7 - (a) Diagramme EDX obtenu sur une section polie de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ (b) simulation de MonteCarlo pour 1000 électrons envoyé à la surface de LSCM avec une tension d'accélération de 15kV. En bleu les électrons absorbés par la matière, en rouge les électrons qui s'échappent de la matière (des électrons rétrodiffusés pour la plupart), obtenue avec le logiciel CASINO [7]

Les paramètres expérimentaux ont alors été ajustés, à savoir: une faible tension (5 kV) et un courant élevé, de manière à pouvoir utiliser la légère différence d'énergie existant entre la M_{α} du La (0.833 eV) et L_{α} du Ni (0.851 eV) pour localiser dans les images de cartographie les zones où la concentration de Ni était supérieure.

III.4.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

Un microscope électronique à transmission a été utilisé pour des observations plus fines que le MEB, notamment pour des détails inférieurs à 5nm. Les images ont été réalisées avec un microscope Hitachi H9000NAR, fonctionnant à 300 kV équipé d'un détecteur EDX. Les échantillons ont été préparés en déposant une dispersion de cristaux broyés dans de l'éthanol sur une grille recouverte d'une membrane en carbone.

IV. Mesure des propriétés électriques

IV.1 Mesure de la conductivité totale par la méthode quatre points

Les mesures de conductivité totale ont été effectuées selon la méthode des quatre points en courant continu (4DC) dans un four tubulaire avec un tube en quartz sous air, sous Ar/H_2 (5%) sec ou humidifié. La mesure de la tension étant séparée de celle du courant, cette technique permet d'obtenir une mesure de la résistance totale du matériau seule (sans la chute ohmique due à la circulation de courant dans les fils). Les échantillons sont des barreaux denses (compacité > 90%) sur lesquels ont

été déposés des électrodes en or, composées d'un fil d'or ($\Phi = 50 \mu\text{m}$) connecté au matériau par l'application d'une laque d'or recuite à 900°C (voir figure 2.8).

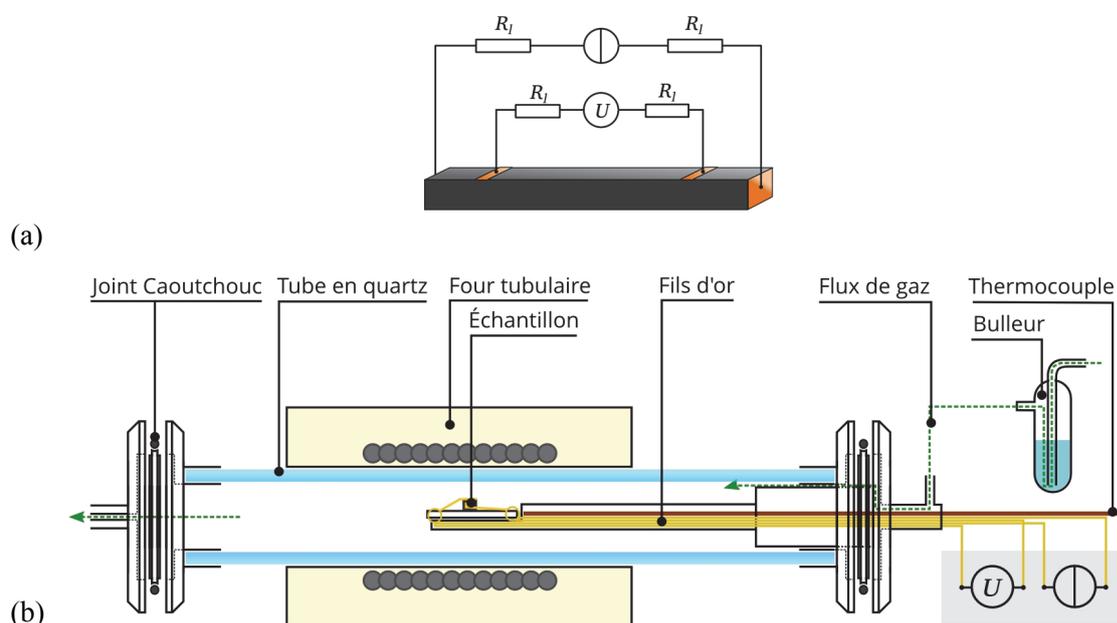


Figure 2.8 - Schéma (a) du barreau préparé avec les contacts et (b) du montage 4DC

L'intensité est imposée par les électrodes fixées aux extrémités du barreau, tandis que le potentiel est mesuré entre les électrodes fixées sur une des faces du barreau. Il est possible de calculer la conductivité totale, par l'expression $\sigma = L \times (RS)^{-1}$, à partir de la résistance $R = U \times I^{-1}$ mesurée.

L'instrument servant de source de courant et de mesure de potentiel est un potentiostat "Française d'Instrumentation" 3146A à double affichage (résolution de base sur la mesure : $1\text{m}\Omega$).

Les barreaux ont été réalisés en découpant des pastilles frittées à la scie à fil diamant.

IV.2 Mesures de conductivité ionique par électrode bloquante

Des mesures de la conductivité ionique partielle (minoritaire) d'un MIEC, basées sur les expériences de Zipprich et Wiemhöfer [8], ont été réalisées au laboratoire IMMM (Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR 6283) en collaboration avec Odile Bohnke et Veyis Gunes. Elles sont effectuées à l'aide d'une micro-électrode bloquante en forme de pointe, en 8YSZ (figure 2.9). Les micro-contacts sont très utiles dans le cas de processus de diffusion lents (faible conduction par le matériau des porteurs concernés), parce que la longueur de diffusion est très faible (quelques dizaines à quelques centaines de μm), et le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est donc réduit de plusieurs ordres de grandeur par rapport à des contacts planaires, même quand ces derniers sont de l'ordre de quelques millimètres de diamètre.

Les points importants de la théorie concernant ce type de mesure sont les suivants :

- La conductivité ionique du matériau du microcontact doit être supérieure à celle du MIEC étudié, et sa conductivité électronique doit être inférieure à la conductivité ionique de ce dernier.
- La pression partielle en oxygène $p(O_2)^{mc}$ à la surface du microcontact est fixée par la différence de potentiel imposée aux bornes du montage, et déterminée par la loi de Nernst :

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}^{mc}}$$

- Elle est considérée constante, parce que la densité de courant au niveau du contact planaire est supposée négligeable, grâce au microcontact.
- L'intensité mesurée à l'état stationnaire du matériau MIEC étudié correspond donc à la diffusion d'ions oxyde dans un gradient d'oxygène local au niveau de la microélectrode.
- Pour ne pas avoir d'échange d'oxygène entre l'atmosphère et la surface de l'échantillon au niveau du microcontact, la pointe en zircone stabilisée est scellée à l'aide d'une céramique.
- U correspond à la différence de potentiel entre le microcontact et l'électrode de platine déposée sur la pointe en YSZ, c'est-à-dire qu'une éventuelle chute ohmique dans l'échantillon doit être soustraite à la tension imposée aux bornes du montage.

Connaissant la conductivité des phases, on peut évaluer la chute ohmique dans le matériau d'électrode par la formule :

$$\Delta U_{co} = R \cdot i = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S} \cdot i$$

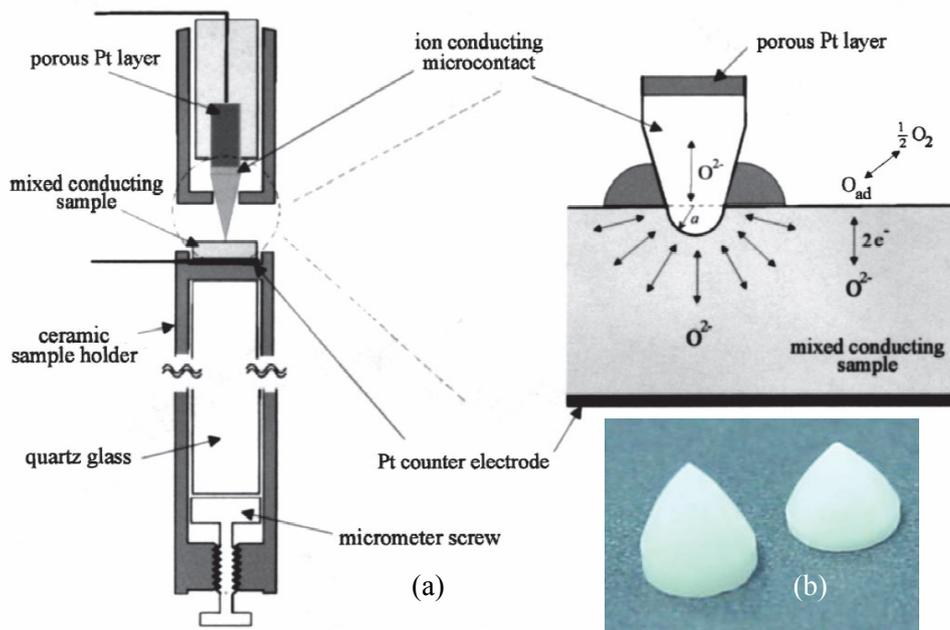


Figure 2.9 - (a) Montage de la publication de Wiemhöfer reproduit à l'IMMM (b) Les pointes YSZ utilisées

Entre 500 et 700°C, les matériaux étudiés ont une conductivité comprise entre 2 et 20 S.cm⁻¹ en fonction de l'atmosphère (voir chapitre 3). La résistance dans le matériau d'électrode (pastille de diamètre $d = 0.766$ cm et d'épaisseur $L = 0.1545$ cm, compacité 94%) sera donc comprise entre $1.3 \cdot 10^{-1}$ et $1.3 \cdot 10^{-2}$ Ω. Avec des courants de l'ordre du nA, on peut considérer cette chute ohmique comme négligeable.

V. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des mesures d'ATG ont été réalisées (dans les chapitres 4 et 5) afin de mettre en évidence une éventuelle hydratation en température des matériaux oxydes lacunaires en oxygène. Un échantillon de ~ 70 mg de poudre a été analysé en utilisant un appareil Perkin-Elmer TGS-24 TGA system. Les expériences ont été réalisées de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min et une vitesse de refroidissement lente de 0,5°C/min. L'humidification de l'Ar/H₂ (5%) a été réalisée en faisant passer le gaz à travers un bulleur contenant de l'eau distillée à la température ambiante ($P(\text{H}_2\text{O})=0,023$ atm à saturation).

VI. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Au cours de ce travail, la spectrométrie photoélectronique X (XPS, pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) a tout d'abord été utilisée pour déterminer la valence du ruthénium et du manganèse dans le chapitre 3, puis pour déterminer la quantité de nickel présent à la surface des électrodes dans le chapitre 4.

L'appareil utilisé est un spectromètre Kratos AXIS Ultra utilisant une source de rayons X monochromatique Al K α (1486,6 eV), opérant à 150W. La pression dans la chambre est fixée 10^{-8} Pa, après une nuit de pompage, et la surface analysée mesure 700×300 μm².

Dans le cas de la détermination de la valence du Ru et du Mn, les échantillons analysés étaient composés du matériau souhaité sous forme pulvérulente déposé sur un scotch carbone à la surface d'un support conducteur. L'analyse de la zone du niveau de cœur 3p du ruthénium a été effectuée avec une Pass Energy (Ep) valant 40 eV, tandis que celle du niveau 3s du manganèse a été effectuée à Ep = 20 eV. L'analyse de la surface des électrodes des cellules symétriques a été effectuée en les fixant sous une plaque de cuivre vissée sur un support conducteur grâce à des vis en cuivre, avec une Pass Energy Ep = 20 eV.

L'analyse des spectres XPS a été effectuée avec le logiciel CasaXPS (CasaXPS © 2005 Casa Software Ltd), en utilisant une simulation de fond continu de type Shirley et des pics de type pseudo-Voigt. L'énergie de liaison des spectres a été calibrée entre eux à l'aide du C 1s.

VII. Méthodes de mise en forme

VII.1 Broyage planétaire et pastillage

Toutes les pastilles réalisées dans ce travail l'ont été par pressage uniaxial dans des moules d'un diamètre de 10, 13 ou 32 mm en acier inoxydable renforcé. Un soin particulier a été donné à appliquer la pression minimale pour obtenir des objets d'une tenue mécanique suffisante pour être démoulés, et ainsi limiter les délaminations dues aux contraintes perpendiculaires à l'axe du pressage.

Les broyages au broyeur planétaire ont été réalisés dans de l'éthanol. Les jarres et les billes utilisées (figure 2.10) sont composées du matériau Si_3N_4 , avec des joints en téflon, et l'étanchéité était assurée par une bande de Parafilm M® à la jonction du couvercle de la jarre une fois fermée. L'appareil utilisé est une Pulverisette 7 de Fritsch. Après broyage, les poudres sont séchées à l'étuve.

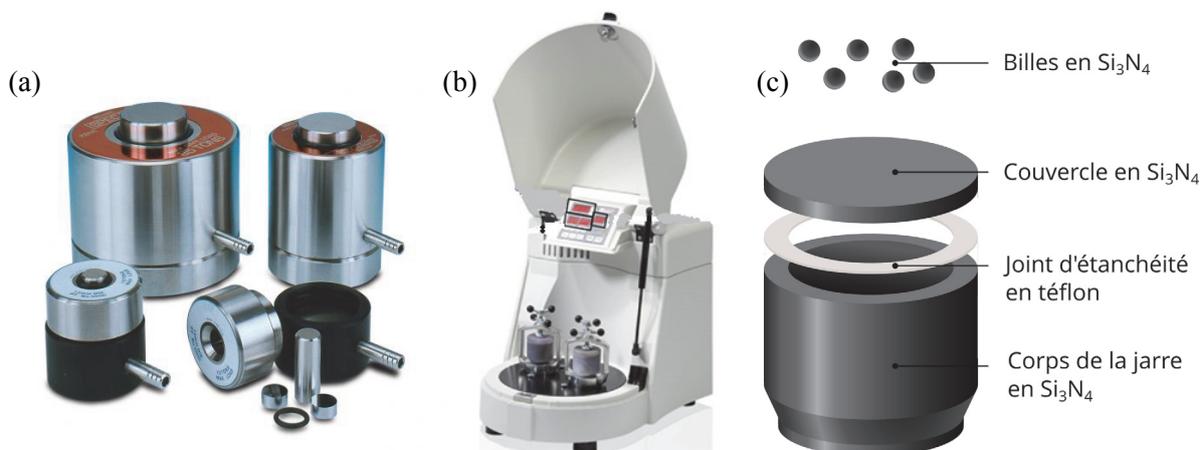


Figure 2.10 - Photographie (a) des moules à pastiller utilisés (b) du broyeur planétaire et (c) schéma représentant les jarres en Si_3N_4 utilisée

VII.2 Usinage à la scie à fil diamant

Une scie à fil diamanté horizontale ESCIL W3032 a été utilisée (figure 2.11) pour obtenir des électrolytes support fins (200-300 μm d'épaisseur) à partir de pastilles denses (chapitre 4), ou des barreaux pour la mesure des propriétés électriques (chapitre 3). La découpe a été effectuée à la vitesse

n°6, avec un fil d'une longueur de 10 m, un diamètre de 0,3 mm et la dispersion de diamants qui y est incrustée possède un diamètre moyen de 10 μm .

L'échantillon céramique à découper est fixé au préalable sur le support en alumine avec une colle soluble dans l'acétone et ayant un point de fusion $<100^\circ\text{C}$.

Aucun polissage n'a été appliqué après découpe.

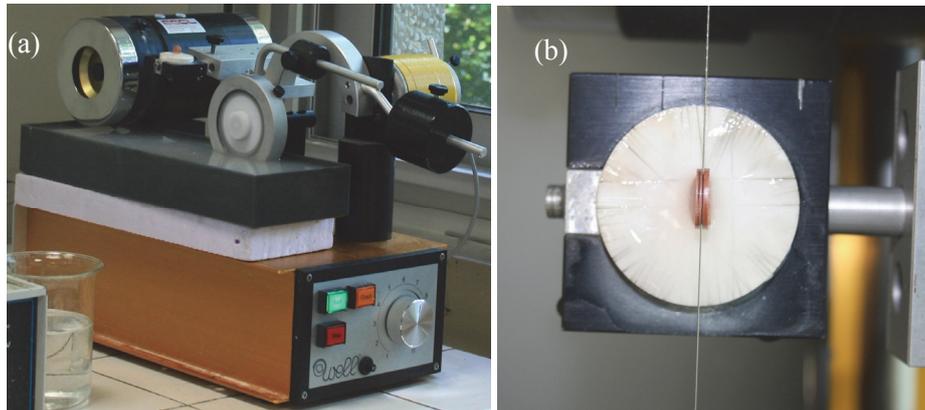


Figure 2.11 - Photographie (a) de la scie à fil utilisée et (b) du découpage d'une pastille de CGO

VII.3 Sérigraphie

La sérigraphie est une technique de mise en forme permettant de déposer une encre sur un substrat à travers un masque selon le motif choisi. Dans le cas de la mise en forme d'un matériau solide, l'épaisseur des dépôts est facilement contrôlable et d'une taille minimale de quelques micromètres.

Le matériau à déposer, en suspension dans des produits organiques et formant une encre fluide, est ensuite déposé à la surface d'un substrat à travers un masque (figure 2.12). La maîtrise du motif est obtenue par ce masque, qui consiste en une grille d'acier dont certaines zones sont obstruées par un polymère et d'autres non.

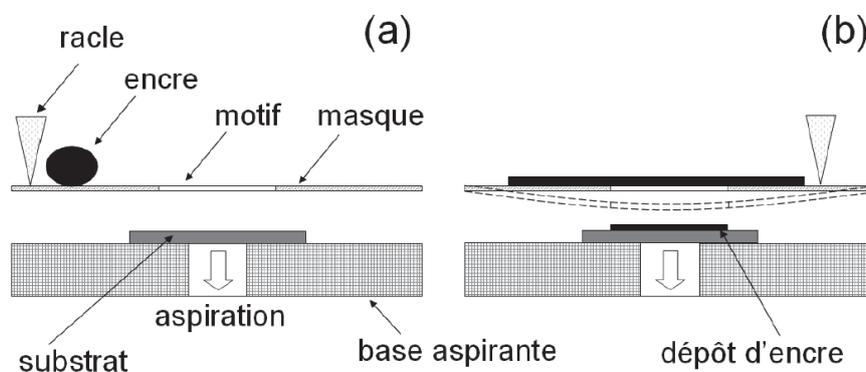


Figure 2.12 - (a) avant et (b) après passage de la racle lors de l'utilisation de la sérigraphie

VII.3.1 L'encre

Les encres de sérigraphie sont composées d'une matière solide et d'un mélange de produits organiques appelé véhicule. Le véhicule est souvent lui-même composé d'un solvant aux propriétés thixotropes (rhéo-fluidifiant dont la viscosité ne retrouve pas immédiatement sa valeur en l'absence de contrainte) pour que son transfert à travers le masque soit facilité, ainsi que d'un liant qui assure la cohésion de la couche avant son traitement thermique.

La composition du véhicule des encres utilisées dans cette thèse est : 95% Terpinéol/5% éthyl-cellulose. Le mélange avec le matériau solide est effectué à la spatule, puis passé au tricylindre à plusieurs reprises afin de finir l'homogénéisation et de casser les agglomérats solides.

VII.3.2 Le dépôt

Les dépôts sont réalisés à l'aide de l'imprimante modèle DEK 248 semi-automatique. L'épaisseur du dépôt obtenu par un seul passage de la racle dépend principalement de l'épaisseur de la grille. Plusieurs passages sont souvent nécessaires à l'obtention d'une couche de l'épaisseur voulue. Les caractéristiques du masque utilisé sont présentées dans le tableau 2.4, tandis que les paramètres des dépôts sont résumés dans le tableau 2.5. Le motif du dessin utilisé lors de la sérigraphie était un disque de 6 mm de diamètre.

Tableau 2.4 - Caractéristiques du masque utilisé

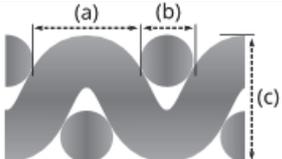
	nombre de fils/cm	Écartement des fils (a)	Épaisseur des fils (b)	Épaisseur de la grille (c)	Matériau
	125	50 μm	30 μm	62 μm	Acier inox

Tableau 2.5 - Paramètres utilisés pour les dépôts

Mode d'application	Pression	Vitesse	Vitesse de séparation	δ (écran/support)
Double raclage	0 Pa	70 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	3 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (15%)	0,2 mm

VII.4 Coulage en bandes

Le coulage en bandes est un procédé de mise en forme permettant d'obtenir des films d'épaisseur contrôlée. Dans le cas de la mise en forme de matériaux céramiques, il s'agit d'étaler une pâte, appelée barbotine, qui contient un mélange de poudres en solution avec des liants et des plastifiants. Lors du séchage, le film polymérise et forme une bande souple qui pourra être transformée en un dépôt cohérent de la poudre initialement mise en suspension, après traitement thermique. Cette technique a

été utilisée pour mettre en forme les cellules symétriques du chapitre 5 de la thèse. Le protocole de mise en forme qui est détaillé ci-dessous a été développé pour le matériau BIT07 durant la thèse de M. Letilly (2007-2010).

VII.4.1 Préparation des barbotines

VII.4.1.1 Les composants

- le solvant : Du choix du solvant dépend le choix des autres composants de la barbotine, qu'il doit efficacement solubiliser. Bien qu'effectuer des barbotines en solution aqueuse soit plus économique et écologique, cela présente des difficultés supplémentaires par rapport au mélange dans un solvant organique. Le mélange de solvants retenu ici est le mélange azéotrope 50% Ethanol / 50% MEK (Méthylethylketone, aussi appelé 2-butanone).
- Le dispersant : Le mélange de la barbotine au broyeur planétaire ne suffit pas à assurer l'absence d'agglomération de la poudre, ce qui peut être problématique (formation de grumeaux, inhomogénéité). Pour cela, un dispersant est ajouté : l'acide oléique, de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, qui possède un groupement acide acétique qui peut se greffer à la surface des particules d'oxyde, et un squelette carboné rigidifié par la présence d'une double liaison carbone-carbone.
- Le liant : Le rôle du liant est de créer un réseau polymère dans la bande séchée qui va assurer sa tenue mécanique et permettre sa manipulation. Un mélange de polyvinyl butyral est ici utilisé, 50% PVB-90/ 50%PVB-98, solubles respectivement dans l'éthanol et le MEK.
- Les plastifiants : Les plastifiants facilitent la manipulation de la bande crue en la rendant plus flexible. Le dibutyl-phtalate (DBP) et le polyéthylène glycol 400 (PEG 400) sont les additifs qui ont été retenus pour ce travail.

VII.4.1.2 La méthode d'élaboration

La poudre oxyde, le dispersant, et les solvants sont placés dans une jarre en Si_3N_4 de contenance 45 ml, avec 12 billes de 10 mm. La jarre est ensuite placée dans un broyeur planétaire pendant 1 heure à 240 tr.min^{-1} afin d'effectuer un premier mélange. Les liants et les plastifiants sont ensuite ajoutés, puis l'ensemble est de nouveau placé au broyeur planétaire pendant 24 heures à 180 tr.min^{-1} . La barbotine est ensuite récupérée dans des récipients cylindriques étanches, et est désaérée pendant 24h au roller-bank afin d'éliminer les bulles d'air introduites lors du mélange.

VII.4.2 Coulage et séchage de la bande

Le coulage de la bande est un point critique qui demande un savoir faire afin d'être effectué le plus vite possible avant que la barbotine ne sèche, ce qui compromettrait sa polymérisation régulière.

La bande est coulée sur une feuille de Mylar® possédant une face anti-adhésive afin de faciliter son décollement une fois le séchage effectué. La barbotine est déposée sur cette feuille et un sabot muni d'une lame à hauteur réglable est ensuite entraîné afin d'étaler la pâte. Le film est immédiatement placé sous un couvercle en plastique afin de ralentir son séchage, et ainsi éviter les fissures.

La bande subit alors un traitement thermique afin d'obtenir les céramiques désirées. Les traitements thermiques utilisés sont détaillés dans le chapitre 5.

VII.5 Imprégnation

La technique de l'Incipient Wetness Impregnation (IWI) consiste à introduire un précurseur en solution dans un matériau poreux, avec la quantité exacte de fluide permettant de remplir l'intégralité de la porosité par capillarité [9]. Ainsi, la répartition du précurseur ne dépend pas de phénomènes de diffusion et est plus homogène, cela permet aussi de maîtriser la quantité de précurseur introduit.

L'utilisation de l'IWI intervient dans le chapitre 4 de ce travail, pour fabriquer un matériau d'électrode composé du composé LSCM et d'une dispersion des particules de nickel métallique. La solution utilisée pour l'imprégnation est une solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Pour cela, la poudre LSCM est pastillée afin d'obtenir une taille de pore suffisamment petite pour permettre l'absorption d'eau par capillarité. Sa masse m_p et son volume V_p sont ensuite mesurés. Il est possible de calculer la masse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ m_{Ni} à introduire et le volume d'eau V_{eau} dans lequel le dissoudre :

$$V_{\text{eau}} = \left(1 - \frac{m_p}{V_p \times \rho_{\text{LSCM}}}\right) \times V_p$$

$$m_{\text{Ni}} = x_{\text{Ni}} \times M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) \times \frac{m_p}{M(\text{LSCM})}$$

Avec $x_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}}/n_{\text{LSCM}}$ la proportion molaire visée en Ni dans le mélange final, $M(\text{LSCM})$ la masse volumique du LSCM, $M(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$ celle du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, ρ_{LSCM} la masse volumique du LSCM. L'ajout de nickel par imprégnation (chapitre 4) a été effectué avec $x_{\text{Ni}} = 0,2$.

VIII. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS pour Electrochemical Impedance Spectroscopy) a été très utilisée dans ce travail et sera donc présentée en détail dans ce paragraphe.

VIII.1 Principe général

Le principe de la mesure de spectroscopie d'impédance est l'application d'une perturbation alternative de faible amplitude à un système linéaire sur une gamme de fréquence donnée, couplée à l'analyse de la réponse alternative induite (figure 2.13)



Figure 2.13 – principe de la mesure de spectroscopie d'impédance

Lorsque la perturbation induite est une différence de potentiel, l'impédance $Z(\omega)$ du système étudié est égal au rapport de la tension sinusoïdale appliquée $U = U_0 \exp(i\omega t)$ et du courant induit $I = I_0 \exp(i\omega t + \Phi)$ [10], tel que:

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} = |Z| \exp(-i\Phi)$$

$Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase Φ , ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et imaginaire notées respectivement Z' et Z'' :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) = Z' + iZ''$$

La représentation en coordonnées cartésiennes de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $Z(\omega)$ en fonction de sa partie réelle est appelée diagramme de Nyquist, tandis que la représentation du module $|Z|$ et de la phase Φ en fonction de la fréquence et la pulsation est appelée diagramme de Bode. Les systèmes étudiés peuvent être décrits comme un assemblage de circuits composés des principaux dipôles rencontrés en électricité : la résistance R, la capacité C et l'inductance L. Ils correspondent à trois effets physiques importants dans ce domaine : l'effet Coulomb, l'effet Faraday et l'effet Joule. L'impédance de ces trois dipôles ainsi que leur représentation dans un diagramme de Nyquist sont présentées sur la figure 2.14.

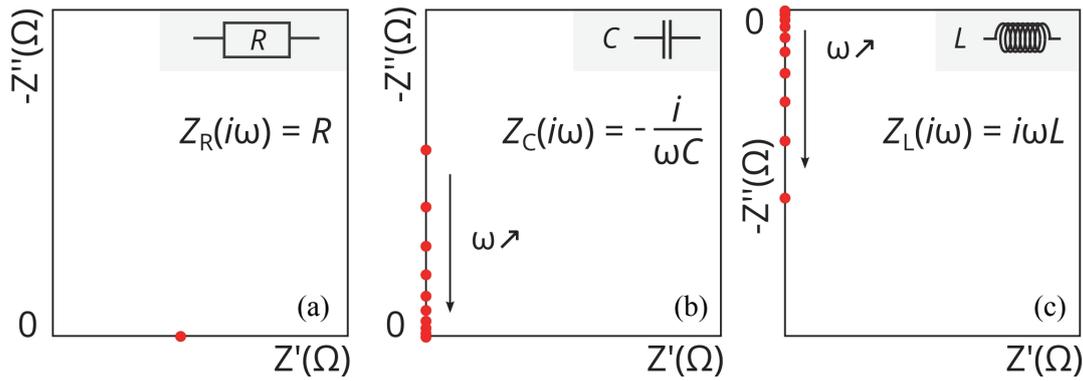


Figure 2.14 – Diagramme de Nyquist représentant l'impédance (a) d'une résistance (b) d'une capacité (c) d'une inductance. La formule mathématique de l'impédance de chaque élément est renseignée.

Lorsque l'on associe ces dipôles dans un circuit, deux règles simples permettent de calculer l'impédance du système. Si plusieurs impédances Z_k sont en série, l'impédance totale est telle que :

$$Z(\omega) = \sum_k Z_k(\omega)$$

Tandis que si plusieurs impédances Z_k sont en parallèle, alors l'impédance totale est telle que :

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \sum_k \frac{1}{Z_k(\omega)}$$

Un exemple d'association d'éléments dans un circuit est le branchement en parallèle d'une résistance avec une capacité appelé R/C (figure 2.15). Le spectre d'impédance d'un tel circuit représenté dans un diagramme de Nyquist forme un arc de cercle (figure 2.15).

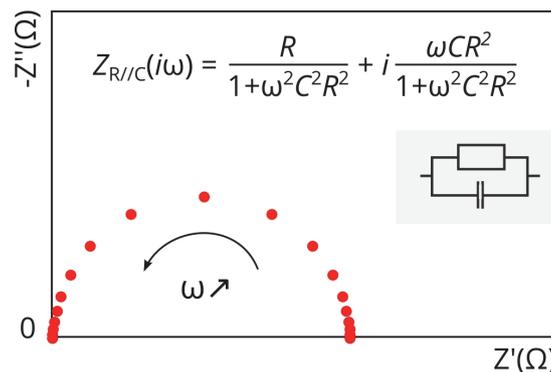


Figure 2.15 – Diagramme de Nyquist représentant l'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'une capacité en parallèle, appelé aussi élément de Voigt

La formule est complexe, mais une explication physique simple peut être proposée. Lorsque la fréquence est très faible, on peut considérer que l'on impose un courant continu aux bornes du circuit. Or, la capacité, une fois chargée, se comporte comme un interrupteur ouvert. Le courant ne passe donc

que par la « branche » du circuit comportant la résistance, et il est logique que le signal obtenu corresponde à celui d'une résistance. Mathématiquement, cette explication se traduit par la limite :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = R$$

Lorsque la fréquence augmente, la part de l'intensité électrique totale circulant par la « branche » comprenant la capacité augmente. Lorsque la fréquence correspond précisément au rythme de charge/décharge du condensateur, le déphasage du signal alternatif mesuré est maximum, ce qui correspond au sommet de l'arc de cercle, puis diminue au fur et à mesure de l'augmentation de la fréquence. Aux plus hautes fréquences : $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = 0$, seul le condensateur est très légèrement perturbé sans affecter la perturbation imposée.

L'écart à l'idéalité d'un système électrochimique nécessite l'introduction d'un élément d'origine empirique : le Constant Phase Element (CPE). Son impédance et le diagramme de Nyquist correspondant sont représentés sur la figure 2.16-a.

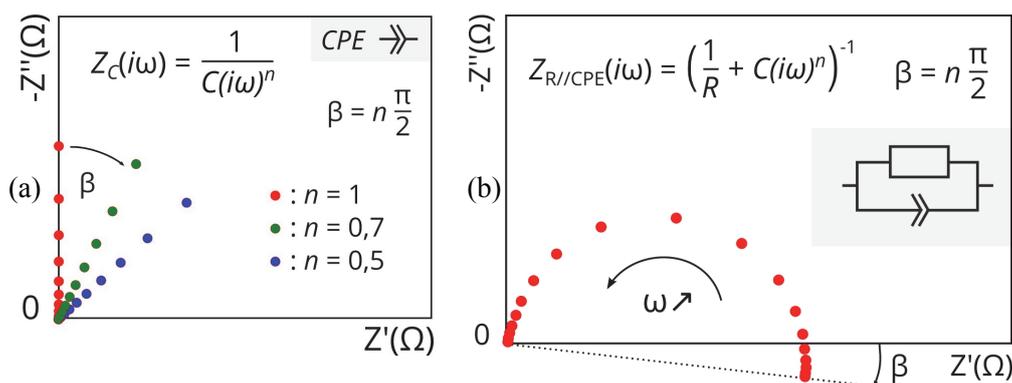


Figure 2.16 – Diagramme de Nyquist représentant l'impédance (a) d'un CPE (b) d'un circuit composé d'une résistance et d'une CPE en parallèle

Le CPE est un élément qui peut en représenter divers autres. Pour $n = 0,5 \pm \delta$, il peut correspondre à un phénomène de diffusion avec une déviation à la deuxième loi de Fick, due à une géométrie non idéale ou à un phénomène de convection. Pour $n = 0 \pm \delta$, il peut être utilisé pour modéliser une résistance possédant une accumulation inductive ou capacitive. Pour $n = -1 + \delta$, il peut correspondre à une inductance non idéale. Enfin, pour $n = 1 - \delta$, il correspond à une capacité non idéale, à cause d'une rugosité de surface, de la distribution de la densité de porteurs de charge ou à une capacité double couche. C'est dans ce but, la modélisation d'une capacité non-idéale, que sera utilisé le CPE dans ce travail. Les circuits R//CPE (figure 2.16-b) sont en effet les plus couramment utilisés pour modéliser une réponse en impédance liée à des phénomènes de conduction.

Dans le cadre de ce travail, la capacité et la fréquence caractéristique des éléments R//CPE ont été calculées grâce aux formules suivantes :

$$C = \frac{(R.C_{CPE})^{\frac{1}{n}}}{R} \quad \text{et} \quad f_c = \frac{1}{2.\pi.R.C}$$

VIII.2 Dispositif et conditions expérimentales

Le dispositif expérimental utilisé pour la mesure par impédance complexe à l'IMN est présenté sur la figure 2.17.

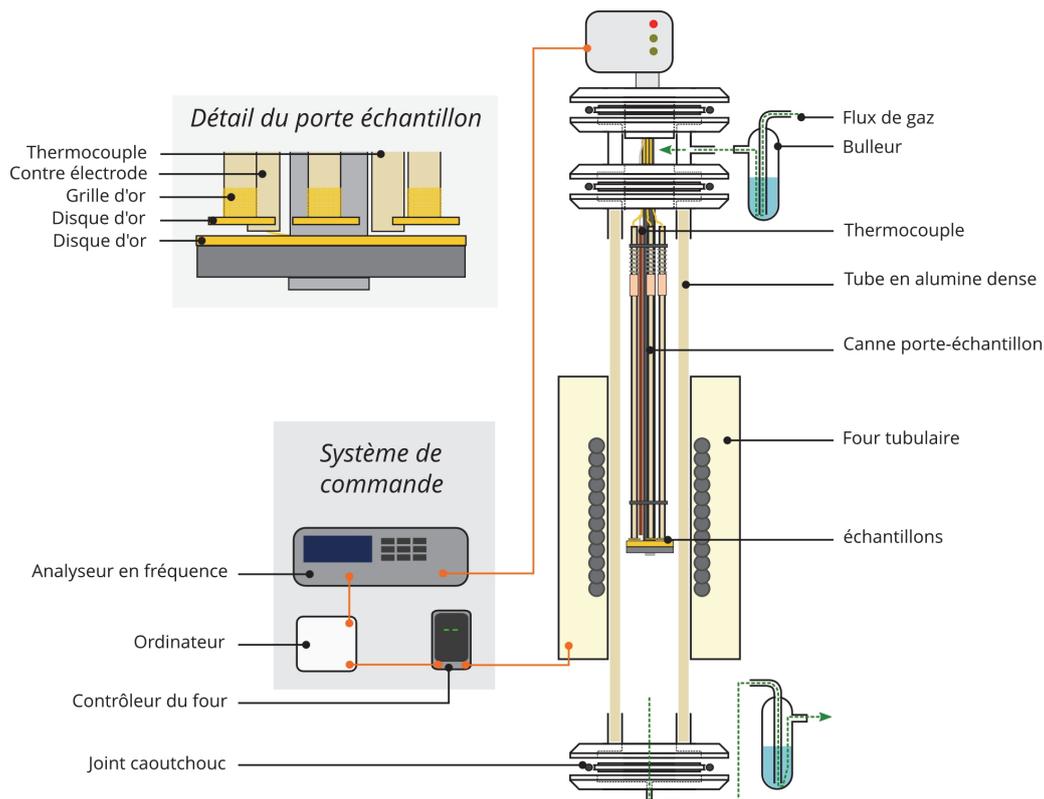


Figure 2.17 – Représentation schématique du dispositif utilisé pour les mesures d'EIS au cours de ce travail

Trois cellules, placées entre deux disques en or et compressées par un ressort, peuvent être analysées simultanément.

Le contrôle du débit de gaz est assuré grâce à un bulleur placé avant l'entrée du système, tandis qu'un bulleur en sortie permet de vérifier l'absence de fuites dans le système. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à proximité des échantillons.

Le banc d'impédance est relié à un analyseur en fréquence Solartron 1260 qui possède une résolution de 0.015ppm en fréquence et une précision de 0.1% et 0.1° sur la mesure. Le four est quant à lui relié à un programmeur. Le logiciel Micwave (IMN) gère l'ensemble : les mesures d'impédances et le four. Les conditions expérimentales précises concernant les gaz et les températures et les gammes de fréquences utilisées sont décrites dans les chapitres 4 et 5.

VIII.3 Hypothèses de travail

Les systèmes électrochimiques peuvent se comporter comme des systèmes non-linéaires, instables, ou encore semi-irréversibles avec des paramètres distribués sur une échelle allant du micro au macro. Il est important de se rappeler les postulats effectués afin d'avoir un résultat interprétable par une analogie électrique et de les vérifier avant d'effectuer une mesure dans un banc d'impédance électrochimique. En voici quelques exemples importants :

1. Linéarité : le système doit être linéaire sur la gamme de perturbation en courant ou en intensité étudiée. Il faut vérifier que l'impédance mesurée ne dépende pas de l'amplitude de la perturbation étudiée. De plus, il faut utiliser de préférence une perturbation de la plus faible amplitude possible,
2. Causalité : « Single input, single output ». Ce postulat signifie que tous les changements s'opérant dans le système lorsqu'il est à l'étude doivent être causés par la perturbation imposée, mais aussi que la perturbation imposée n'induit pas de modifications qui ne soient mesurables par l'analyse du signal obtenu (température, pH, etc.)
3. Observabilité : Tous les phénomènes étudiés doivent être observables dans la gamme de fréquence utilisée.
4. Amnésie : Pas d'effet mémoire. Ce postulat signifie qu'une mesure sur le système ne doit pas lui faire subir de changement qui ne soit pas entièrement réversible. Cela peut être vérifié en effectuant deux mesures consécutives, des basses fréquences aux hautes fréquences et vice versa.

VIII.4 Spectroscopie d'impédance appliquée aux SOFC

La spectroscopie d'impédance a été appliquée pour la première fois aux cellules à électrolytes solides par J.R. Bauerle [11]. C'est aujourd'hui une technique très couramment utilisée à la fois pour étudier des matériaux céramiques isolément et des assemblages complexes. Dans le cas des cellules de piles à combustible, elle permet d'identifier et de séparer les contributions relatives à l'électrolyte et aux électrodes, grâce à la différence entre les fréquences caractéristiques des différents phénomènes apparaissant.

Dans ce cas, l'identification des contributions et leur déconvolution passe par la simulation du diagramme expérimental grâce à un modèle. C'est d'ailleurs la principale faiblesse inhérente à cette technique, puisque le choix du modèle est déterminant pour l'obtention d'un résultat fiable.

Une des principales structures de modèle utilisées dans l'analyse de diagramme d'impédance pour des échantillons à l'état solide est une structure de Voigt (figure 2.18), composés d'éléments du même nom en série, proposé par Agarwal et al. en 1992 [12]. Cela suppose que le courant circulant dans le circuit est le même pour chaque élément individuel, et que les phénomènes correspondants se déroulent simultanément. L'écart à l'idéalité des phénomènes simulés entraîne cependant fréquemment l'utilisation de CPE à la place des capacités.

L'étude par EIS d'un monocristal d'un matériau céramique conducteur par ion O^{2-} permet d'obtenir un diagramme de Nyquist composé idéalement d'un seul arc de cercle associable à un circuit R//C, comme sur la figure 2.18-a. Le phénomène capacitif observé est alors associable à l'accumulation de charge aux interfaces, tandis que le phénomène résistif correspond simplement à la résistance intrinsèque du matériau [10].

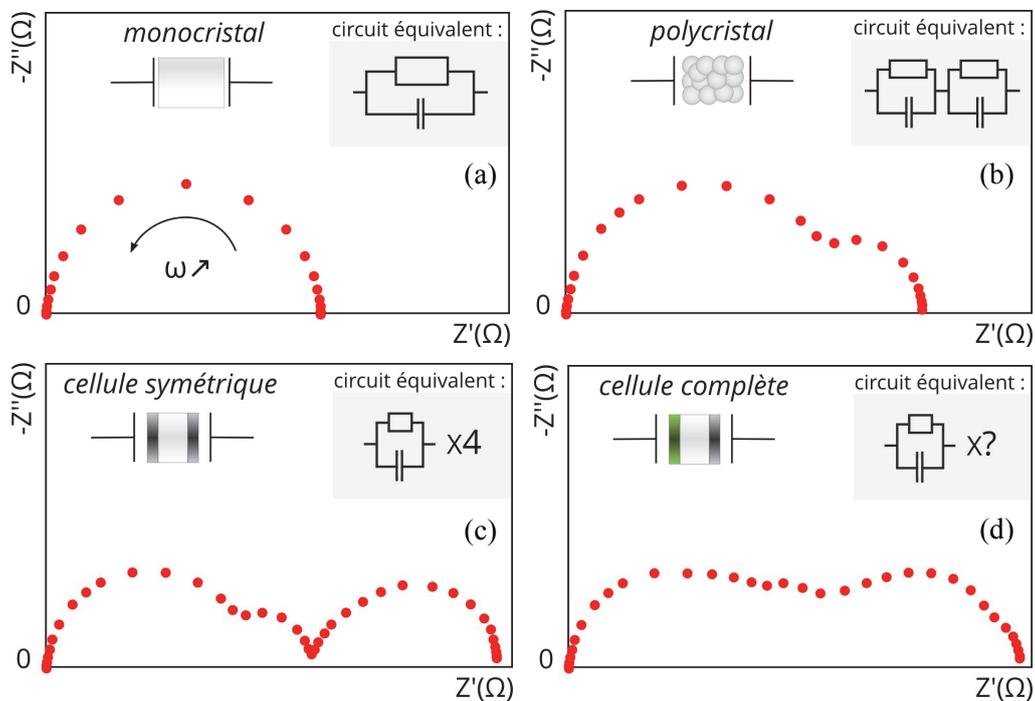


Figure 2.18 – Diagramme de Nyquist et représentation du circuit équivalent de type structure de Voigt pour l'impédance hypothétique (a) d'un monocristal (b) d'un polycristal (c) d'une cellule symétrique et (d) d'une cellule complète (le point d'interrogation souligne ici la difficulté de proposer un modèle pour une mesure effectuée sur un assemblage possédant de multiples contributions observables).

Lors de l'étude d'un conducteur par ion O^{2-} polycristallin (figure 2.18-b), une deuxième contribution fait son apparition, liée à la résistivité et à l'accumulation de charges au niveau des joints de grains.

L'étude d'une cellule de pile à combustible peut nécessiter la prise en compte de nombreuses autres contributions, liées à la conductivité des électrodes, aux cinétiques des réactions électrochimiques et

de l'adsorption du combustible à leur surface, ou encore à la diffusion des gaz à travers l'électrode (figure 2.18-c, d)

Toutes les contributions citées peuvent être déconvoluées lors de l'analyse du diagramme d'impédance obtenu pour une cellule SOFC si leurs fréquences caractéristiques sont distinctes.

Avec une estimation assez large, on peut notamment trouver :

- A très haute fréquence 10^7 - 10^4 Hz, la résistance intrinsèque des grains (ou bulk).
- A haute fréquence, 10^6 - 10^4 Hz, la résistance associée aux joints de grain
- A moyenne fréquence, 10^5 - 10^2 Hz, les résistances associées aux transferts de charge lors des processus électrochimiques aux électrodes
- A plus basse fréquence, 10^4 - 10^0 Hz, les phénomènes d'adsorption/dissociation des espèces gazeuses à la surface de l'électrode
- Aux basses fréquences, $>10^1$ Hz, diffusion des espèces gazeuses dans les électrodes

La réponse du système et les fréquences caractéristiques observées en impédance dépendent beaucoup des paramètres expérimentaux tels que :

- L'amplitude de la perturbation
- Les matériaux composant le système, leur nature (métal, semi-conducteur) et leur microstructure (taille des grains, porosité)
- La surface et l'épaisseur de l'échantillon
- Le gaz en présence et la pression partielle d'oxygène.

VIII.5 La Résistance de Polarisation (R_p)

Lors de l'évaluation des résultats obtenus par EIS pour en extraire les caractéristiques d'un matériau particulier, la quantification des résistances attribuées aux différents phénomènes n'a de sens que lorsqu'elles sont rapportées à la surface des échantillons.

La valeur de référence lors de l'évaluation d'un matériau d'électrode est nommée résistance de polarisation (R_p). On utilise aussi le terme ASR pour Area Specific Resistance mais celui-ci est plus appliqué aux résultats des mesures en cellule complète. La R_p est la valeur de la résistance totale de l'électrode normalisée par son aire. Elle représente la résistance surfacique de l'électrode correspondant à tous les phénomènes se produisant en son sein, de la circulation de charges jusqu'à la diffusion des gaz. Elle se calcule de la manière suivante pour une cellule symétrique :

$$R_p = \frac{(R_{\text{électrode}} \times S_{\text{électrode}})}{2}$$

Avec $R_{\text{électrode}}$ la résistance mesurée et $S_{\text{électrode}}$ la surface géométrique de l'électrode. Le diviseur 2 étant lié à la présence de 2 électrodes identiques dans la cellule symétrique.

IX. Références

- [1] A.R. West, « Solid State Chemistry and its Applications / Second Edition / Student Edition », Wiley, 2014, 556p.
- [2] P. Ravindrinathan & K.C. Patil., « A one-step process for the preparation of α -Fe₂O₃ », *Journal of Material Science letters*, 1986, **5**, 221-222
- [3] J.J. Kingsley & K.C. Patil., «A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials » *Materials Letters*, 1988, **6**, 427-432
- [4] S. R. Jain, K.C. Adiga & V.R. Pai Verneker « A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures », *Combustion and Flame*, 1981, **40**, 71–79.
- [5] T. Roisnel & J. Rodríguez-Carvajal, « WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis », in: R. Delhez, E.J. Mittenmeijer, *Proc. of the 7th European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, Trans Tech Publications, 2001, **378–381**, 118.
- [6] Laboratoire Léon Brillouin – CEA Saclay Disponible sur : http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/spectros_p.php (consulté le 20/12/2014)
- [7] D. Drouin, A. Réal Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez & R. Gauvin, « CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users », *Scanning*, 2007, **29**, 92–101
- [8] W. Zipprich & H.D. Wiemhöfer, «Measurement of ionic conductivity in mixed conducting compounds using solid electrolyte microcontacts », *Solid State Ionics*, 2000, **135**, 699-707
- [9] M.L. David & R.C. Odioso, « Process of olefin isomerization using an aluminum fluoride catalyst » Brevet US3217057A, 9 novembre 1965
- [10] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert & J.L. Souquet « Électrochimie des solides », Presses Universitaires de Grenoble, 1994, 439p.
- [11] J.E. Bauerle, « Solid electrolyte polarization by a complex admittance method », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1969, **30**, 2657-70
- [12] P. Agarwal, M.E. Orazem, L.H. Garci-Rubio, « Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy. I. Demonstration of applicability », *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, **139**, 1917-1927

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des propriétés
intrinsèques de nouvelles phases dérivées de LSCM
substituées au Ruthénium

Sommaire

I.	Introduction	69
II.	Elaboration d'une nouvelle famille de composés : LSCMRu	69
II.1	Synthèse et caractérisation structurale des matériaux préparés par voie solide	69
II.2	Synthèse et caractérisation structurale des matériaux préparés par autocombustion	71
II.2.1	Glycine	73
II.2.2	Acide citrique	76
III.	Caractérisation structurale approfondie des phases $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$ et $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$	79
III.1	Introduction	79
III.2	Caractérisation structurale des phases $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$ et $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$ oxydées et réduites à température ambiante	80
III.2.1	La phase $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$	80
III.2.2	La phase $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$	85
III.3	Etude par diffraction des rayons X en température	91
III.3.1	La phase $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$	92
III.3.1.1	Sous air	92
III.3.1.2	Sous atmosphère réductrice	93
III.4	La phase $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$	94
III.5	Étude des Coefficients d'Expansion Thermique (TEC)	96
IV.	Propriétés électriques des phases synthétisées	97
IV.1	Introduction	97
IV.2	Mesure de la conductivité totale par la méthode des quatre points	97
IV.2.1	Conductivité des composés LSCMRu	97
IV.2.2	Comparaison de la conductivité totale des phases $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$, $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$ et $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$	103
IV.3	Conductivité ionique mesurée par électrode bloquante	104
IV.3.1	Etablissement d'un régime stationnaire	104
V.	Conclusion	107
VI.	Références	108

I. Introduction

La réduction de la température de fonctionnement des SOFCs (500-700°C) nécessite d'améliorer les performances électrocatalytiques des électrodes (c.f. chapitre 1). L'ajout de particules de métaux de transition capables de catalyser la réaction de dissociation de l'hydrogène, comme le nickel ou le ruthénium, est un moyen d'atteindre cet objectif. Cela faciliterait notamment la réaction d'oxydation directe du combustible.

Une méthode pour obtenir une dispersion de nanoparticules métalliques à la surface d'un oxyde est la méthode de l'exsolution qui consiste à incorporer l'élément souhaité dans la phase de l'oxyde par substitution cationique avant d'induire sa ségrégation partielle en surface par réduction du matériau obtenu en température.

Cette approche a déjà été utilisée par le passé par notre équipe [1,2] avec succès pour améliorer les propriétés électrocatalytiques de la phase $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSCM), matériau d'anode pour SOFC aux propriétés intéressantes [3]. La substitution de manganèse par du nickel a notamment permis l'obtention du composé $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$, qui, dans la famille LSCMNi est considéré comme le plus intéressant pour une utilisation en tant que matériau d'électrode SOFC[1].

Nous avons étendu cette approche à la substitution du manganèse ou du chrome par du ruthénium, toujours dans la phase LSCM, afin d'obtenir deux nouvelles familles de composés $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$) et $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$) ($x = 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$).

Le ruthénium est en effet un bon catalyseur non seulement de l'oxydation directe de l'hydrogène mais aussi du méthane.

Dans ce chapitre, la synthèse, la caractérisation structurale et la réduction des ces nouvelles familles de matériaux seront présentées, ainsi que leurs propriétés électriques. Une comparaison avec leur composé parent LSCM sera également présentée.

II. Elaboration d'une nouvelle famille de composés : LSCMRu

II.1 Synthèse et caractérisation structurale des matériaux préparés par voie solide.

Les premières tentatives de synthèse des composés $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$, appelés $\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$, ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.1$) ont été réalisées par réaction à l'état solide. Les oxydes et carbonates La_2O_3 (Alfa Aesar, 99,9%), SrCO_3 (Sigma Aldrich, > 99,9%), Cr_2O_3 (Merck, 99%), Mn_2O_3 (Sigma Aldrich, 99%) et RuO_2 (Alfa Aesar, 99,9%) ont été utilisés comme précurseurs.

Les poudres ont été mélangées dans un mortier en agate, d'abord à sec, puis avec juste assez d'acétone pour obtenir une consistance pâteuse, puis à nouveau à sec. Le mélange de précurseurs a alors été pastillé, traité à 900°C pendant 12h sous air pour amorcer la réaction et limiter la volatilisation d'oxyde de Ruthénium, puis traité à 1450°C pendant 36 heures sous air avec un broyage intermédiaire après 12 heures.

Les DRX des composés synthétisés sont présentés sur la figure 3.1. Ils présentent tous une phase majoritaire de structure rhomboédrique $R\bar{3}c$ (167), comme LSCM. Une impureté de type perovskite est détectée avec une proportion décroissante selon le taux de substitution en ruthénium. La quantité d'impureté, sans être quantitative, a été évaluée par le rapport de l'aire d'un pic (par exemple la réflexion (0 2 4) situé vers $2\theta = 47^\circ$) du composé majoritaire sur l'aire d'un pic de l'impureté (par exemple celui présent dans vers $2\theta = 47^\circ$) (figure 3.1). Elle est de 18,4% pour LSCM et de 5.6% pour $\text{LSC}_{0.45}\text{MRu}_{0.05}$.

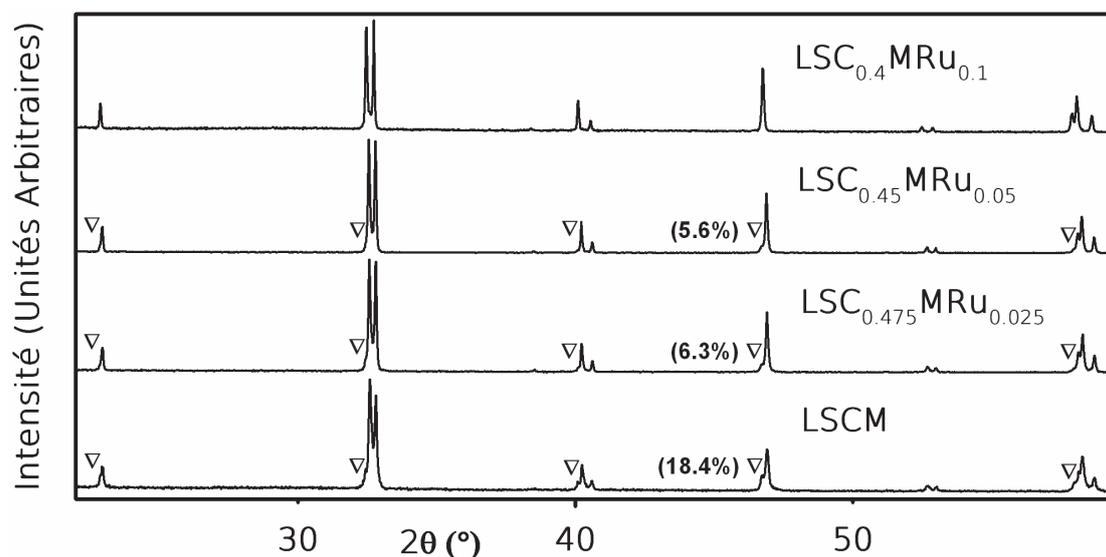


Figure 3.1 –DRX des composés $\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$ et LSCM synthétisés par voie solide. Les pics d'impuretés sont représentés par des triangles. Les pourcentages indiqués correspondent au rapport de l'aire de la réflexion (0 2 4) (situé à environ 47° et du pic d'impureté situé à proximité)

Aucune impureté n'est observable sur le diagramme de diffraction du composé $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$. Cependant, une étude par EDX menée sur des sections polies du matériau $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ (tableau 3.1) montre que ce composé est en fait multiphasé. Dans la plupart des grains étudiés, le rapport La/Sr est proche de celui attendu (0.75/0.25). Par contre, la concentration de Ru observée est égale à la moitié de la concentration nominale en Ruthénium. La volatilisation de l'oxyde de Ruthénium RuO_2 à une température comprise entre 1100 et 1200°C [4] est vraisemblablement une cause de cette observation. Une phase majoritaire (65% des grains analysés) a été identifiée avec une composition proche (sauf

pour le Ru) de la composition nominale. Deux autres types de phases secondaires ont été également observés.

Tableau 3.1 : Résultats de l'analyse EDX du composé $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$)

% de même composition	Composition (fraction atomique)				
	Site A		Site B		
	La	Sr	Cr	Mn	Ru
65	0,72	0,28	0,45	0,50	0,05
	$\pm 0,04$	$\pm 0,01$	$\pm 0,04$	$\pm 0,05$	$\pm 0,01$
10	0,80	0,20	0,60	0,31	0,09
	$\pm 0,04$	$\pm 0,01$	$\pm 0,05$	$\pm 0,04$	$\pm 0,01$
25	0,68	0,32	0,32	0,62	0,06
	$\pm 0,04$	$\pm 0,01$	$\pm 0,04$	$\pm 0,06$	$\pm 0,01$
Composition moyenne	0,72	0,28	0,43	0,51	0,056
	$\pm 0,04$	$\pm 0,01$	$\pm 0,04$	$\pm 0,05$	$\pm 0,01$

L'impureté présente dans le composé LSCM, est vraisemblablement due à l'absence de longs recuits à haute température, puisque l'obtention de composés monophasés a été décrite par cette méthode dans la littérature [1]. Cependant, l'utilisation de ces longs recuits favoriserait la volatilisation d'oxyde de ruthénium. Etant donné la flexibilité de la structure perovskite, la haute température nécessaire à la synthèse de composés de type LSC, combinée à la limitation la température de synthèse des phases LSCMRu par la température de volatilisation du RuO_2 , il est difficile d'obtenir un oxyde monophasé avec des poudres micrométriques comme précurseurs. On note que les auteurs utilisent le plus souvent des méthodes par voie liquide pour la synthèse de LSCM [5-7], voire même la méthode de l'autocombustion [8-12].

Un mélange des précurseurs à un niveau moléculaire peut en effet favoriser l'homogénéité, réduire la longueur des chemins de diffusion et permettre une réaction à plus faible température. Ceci a aussi l'avantage de limiter la perte de Ruthénium par volatilisation.

II.2 Synthèse et caractérisation structurale des matériaux préparés par autocombustion

Les phases $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$) et $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$) ($x = 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$) ont été synthétisées par autocombustion selon le protocole suivant (les détails correspondants aux précurseurs sont donnés dans les paragraphes suivants) :

Les nitrates de métaux sont dissous dans de l'eau distillée et mélangés avec de la glycine ou de l'acide citrique. Après évaporation de l'eau à 300°C, un gel se forme. Après le séchage et la combustion de celui-ci, des cendres sont obtenues, qui sont calcinées à 800 ° C pendant 2 h, puis traitées à 1000 ° C, 12 h, pour achever la réaction.

Les phases ont d'abord été synthétisées avec de la glycine comme complexant/combustible, puis avec de l'acide citrique, pour des raisons qui seront expliquées par la suite.

La morphologie des poudres, observée au MEB (Figure 3.2), est semblable quel que soit le combustible ou le taux de substitution en Ru. Le précurseur calciné est constitué de fines particules d'une dizaine de nanomètres formant de grands réseaux en forme de dentelle ou d'éponge. Après traitement thermique à 1000°C, le composé est constitué de particules de 0.3 à 1 µm de diamètre.

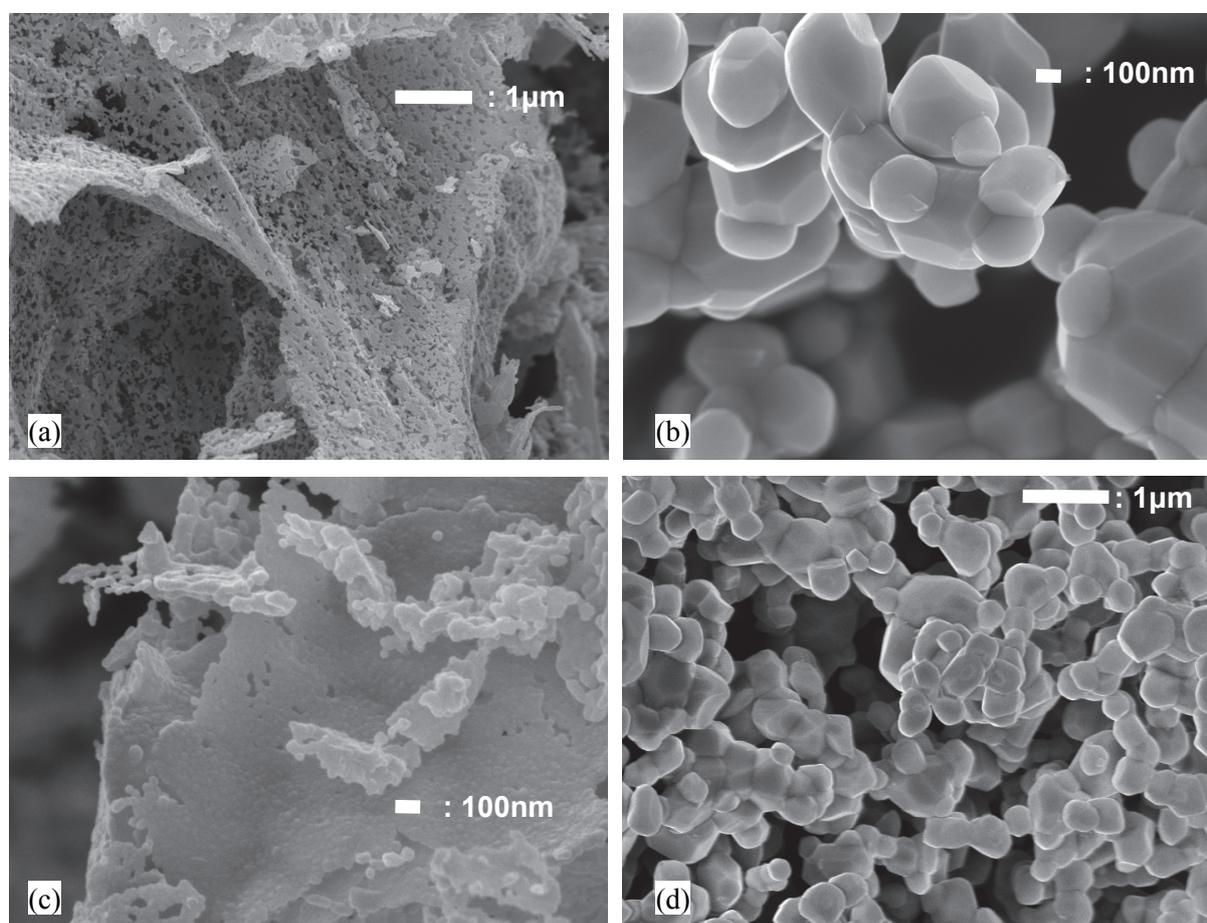


Figure 3.2 – Images MEB (a) du matériau obtenu après calcination du précurseur de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ obtenu avec de l'acide citrique comme combustible (b) du composé $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ obtenu après synthèse avec de l'acide citrique comme combustible (calcination + traitement à 1000°C) (c) du matériau obtenu après calcination du précurseur de $\text{LSC}_{0.475}\text{MRu}_{0.025}$ (d) du composé $\text{LSC}_{0.475}\text{MRu}_{0.025}$ obtenu après synthèse avec de l'acide citrique comme combustible (calcination + traitement à 1000°C)

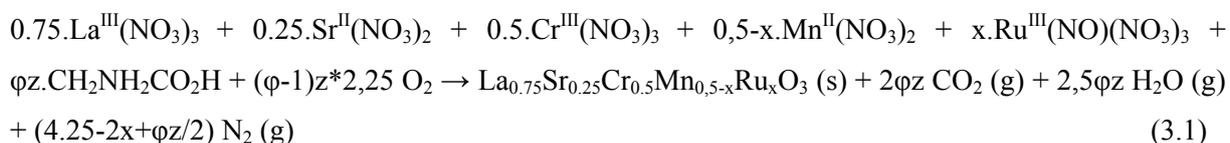
II.2.1 Glycine

Les précurseurs suivants ont été utilisés pour la synthèse de composés $LSCM_{5-x}Ru_x$ et $LSC_{0.5-x}MRu_x$ par glycine-nitrate (GNP) :

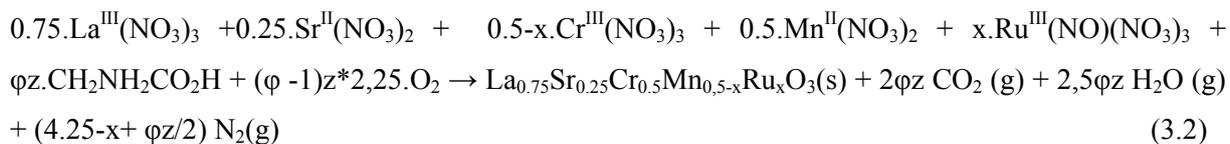
$La(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ru(NO)(NO_3)_3$, Ru 1,5%*m/v*, (Alfa Aesar, > 99%) et la Glycine ($C_2H_5NO_2$, Alfa Aesar, 99.5+%).

La réaction peut être écrite comme suit:

Pour $LSCM_{0.5-x}Ru_x$ avec $z = (25,5+8x)/9$



Pour $LSC_{0.5-x}MRu_x$ avec $z = (25,5 + 2x)/9$



Les DRX des poudres obtenues avec la stœchiométrie $\varphi=1$ et après traitement thermique à 1000°C sont présentés sur la figure 3.3. Contrairement aux synthèses par voie solide, les poudres obtenues sont toutes monophasées : Pour un taux (x) de substitution en Ru compris entre 0 et 0,1, les composés adoptent une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c(167)$ comme reporté pour LSCM - figure 3.3). L'affinement (Le Bail) des profils des diagrammes de diffraction (figure 3.4) a permis d'extraire les paramètres de maille (tableau 3.2).

Pour un taux de substitution de 20%, la structure des composés devient orthorhombique semblable à celle de la double perovskite $SrLaMnRuO_6$ [13]. Cette distorsion est décrite comme étant due à une déformation des octaèdres BO_6 , induisant l'apparition de deux positions non équivalentes pour les atomes d'oxygène.

L'affinement (Le Bail) des diagrammes de diffraction sur poudres de cette phase a été réalisé dans le groupe d'espace orthorhombique $Pbnm$ (62) (figure 3.4, tableau 3.2).

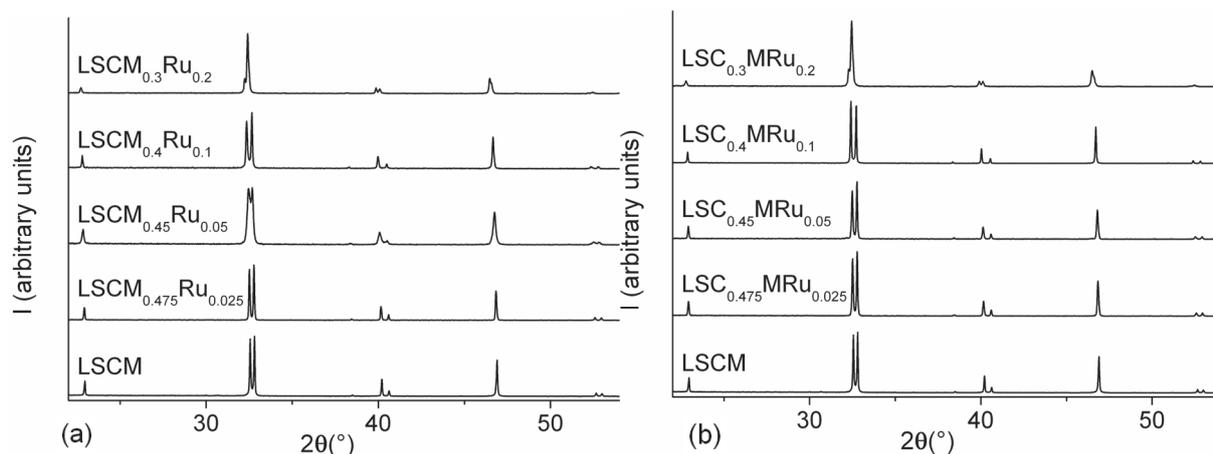


Figure 3.3 –DRX sur poudres des composés (a) $\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$ et (b) $\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$ synthétisés par GNP

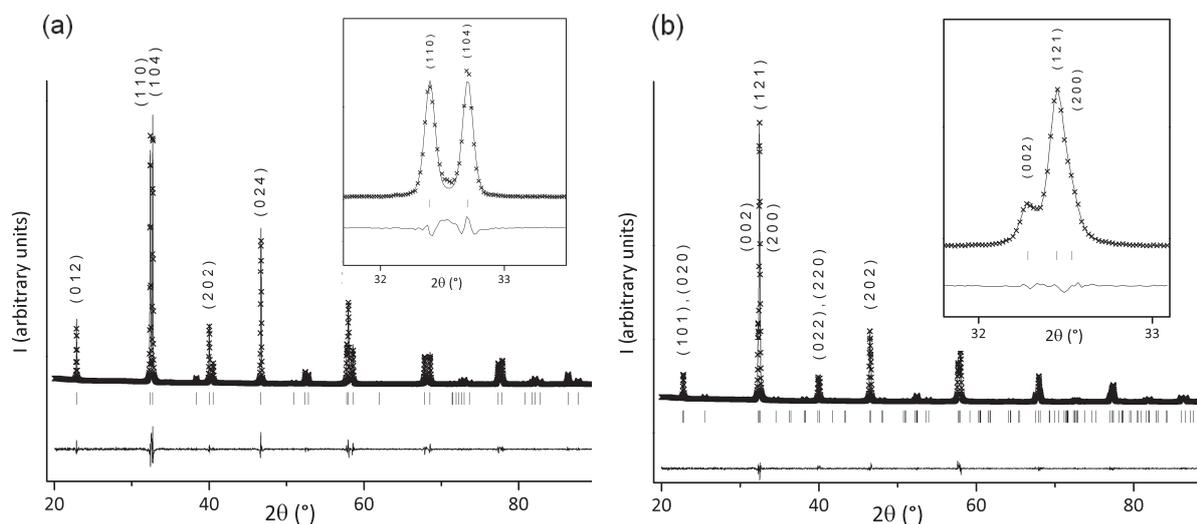


Figure 3.4 –DRX observé, calculé (Le Bail) et différence, ainsi que les indices hkl des pics majeurs de (a) $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ et (b) $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$. En insert, détail du pic majeur.

Tableau 3.2 - Caractéristiques cristallographiques des composés $\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$ et $\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$ synthétisés par autocombustion avec de la glycine comme combustible

Composition nominale	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Motifs par maille	R _{wp}	χ ²
LSCM	$R\bar{3}c$	5.4979(5)	5.4979(5)	13.319(1)	348.67(6)	6	12.8	2.58
$\text{LSC}_{0.475}\text{MRu}_{0.025}$	$R\bar{3}c$	5.5037(4)	5.5037(4)	13.322(1)	349.46(5)	6	17.8	1.58
$\text{LSC}_{0.45}\text{MRu}_{0.05}$	$R\bar{3}c$	5.5099(5)	5.5099(5)	13.330(1)	350.46(6)	6	17.3	1.60
$\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$	$R\bar{3}c$	5.5220(6)	5.5220(6)	13.343(2)	352.37(7)	6	18.3	1.65
$\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$	$Pbnm$	5.499(1)	7.788(1)	5.542(1)	237.34(8)	4	19.0	1.57

Composition nominale	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Motifs par maille	R _{wp}	χ ²
LSCM	$R\bar{3}c$	5.4979(5)	5.4979(5)	13.319(1)	348.67(6)	6	12.8	2.58
LSCM _{0.475} Ru _{0.025}	$R\bar{3}c$	5.5034(4)	5.5034(4)	13.323(1)	349.45(4)	6	17.0	1.58
LSCM _{0.45} Ru _{0.05}	$R\bar{3}c$	5.5069(5)	5.5069(5)	13.323(1)	349.91(6)	6	15.0	1.45
LSCM _{0.4} Ru _{0.1}	$R\bar{3}c$	5.5181(7)	5.5181(7)	13.337(2)	351.71(8)	6	16.7	1.55
LSCM _{0.3} Ru _{0.2}	$Pbnm$	5.4919(8)	7.779(1)	5.5346(8)	236.46(6)	4	18.1	1.38

Pour $x = 0$ (LSCM), les paramètres de maille sont proches de ceux observés dans la littérature [3]. Quel que soit l'élément substitué, le volume de l'unité formulaire (de type ABO₃) augmente avec le taux de substitution en Ru (x) (Figure 3.5.). Cette évolution est en accord avec les variations de rayons ioniques. Dans ces composés le chrome est présent principalement au degré III et le manganèse à un degré intermédiaire III-IV. Dans l'hypothèse où le Ruthénium introduit dans la phase est au degré d'oxydation IV, la substitution sur le site du chrome ou du manganèse par des ions Ru^{IV} légèrement plus volumineux (tableau 3.3) implique une augmentation du volume de maille (en considérant l'absence de changement dans la stoechiométrie en oxygène), ainsi que la réduction Mn⁴⁺ → Mn³⁺ provoquée afin de garantir la neutralité de la phase.

Tableau 3.3 - rayons ioniques des cations présents sur le site B

Ion (Coord. 6)	Rayon ionique (Å)
Mn ⁴⁺	0.53
Mn ³⁺	0.645
Cr ³⁺	0.615
Ru ⁴⁺	0.62

Les analyses EDX des phases montrent un taux de ruthénium sensiblement inférieur à celui attendu, lié à la volatilité de l'oxyde ruthénium pendant la synthèse, la température de combustion d'un mélange de nitrates avec de la glycine pouvant atteindre 1450°C [10]. Par exemple la poudre de composition nominale La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.4}Mn_{0.5}Ru_{0.1}O_{3-δ} (LSC_{0.4}MRu_{0.1}) a été analysée comme étant La_{0.77}Sr_{0.23}Cr_{0.41}Mn_{0.51}Ru_{0.073}O_{3-δ}. Celle de composition nominale La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.45}Mn_{0.5}Ru_{0.05}O_{3-δ} (LSC_{0.45}MRu_{0.05}) a été analysée comme étant La_{0.79}Sr_{0.21}Cr_{0.48}Mn_{0.50}Ru_{0.018}O_{3-δ}. Chaque point de la courbe de la figure 3.5 pourrait ainsi être corrigé en fonction de la composition observée par EDX. Pour résoudre ce problème, l'utilisation d'un combustible présentant une température de flamme inférieure, l'acide citrique [13], a été envisagée.

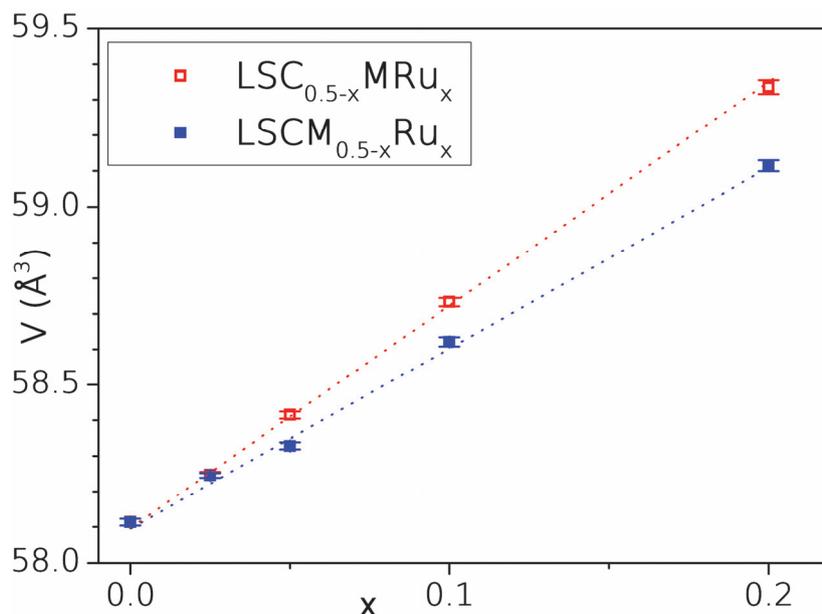


Figure 3.5 - Évolution du volume de maille correspondant à une unité formulaire en fonction du taux de substitution nominal pour les phases synthétisées par GNP

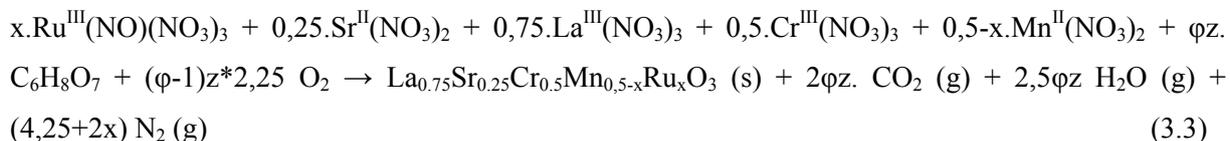
II.2.2 Acide citrique

Les précurseurs suivants ont été utilisés pour la synthèse de composés LSCM_{0.5-x}Ru_x et LSC_{0.5-x}MRu_x par voie citrate-nitrate :

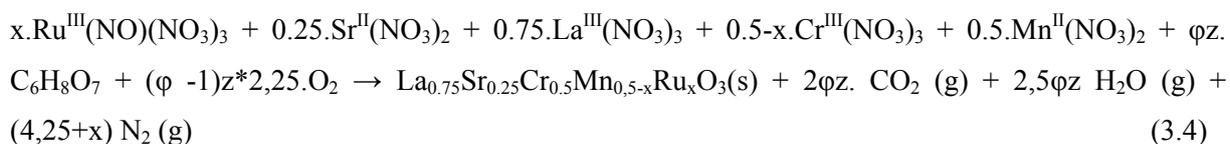
Ru(NO)(NO₃)₃, solution aqueuse Ru 1,5%*m/v*, Mn(NO₃)₂•4H₂O, Mn(NO₃)₂ 50%*m/v* (solutions aqueuses Alfa Aesar, > 99%) La (NO₃)₃•9H₂O, Sr(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃•9H₂O, (Alfa Aesar, > 99%) et l'acide citrique (C₆H₈O₇, Alfa Aesar, 99.5+%)

La réaction peut être écrite comme suit:

Pour LSCM_{0.5-x}Ru_x, avec $z = (25,5+8x)/18$



Pour LSC_{0.5-x}MRu_x, avec $z = (25,5 + 2x)/18$



Les phases ont été synthétisées avec une sur-stœchiométrie $\varphi=1.5$ pour obtenir une réaction moins exothermique.

Les diagrammes de diffraction sur poudres sont présentés sur la figure 3.6. Comme précédemment avec la glycine, tous les composés sont monophasés. L'analyse EDX des composés a montré que la perte de RuO_2 lors de la synthèse était réduite par rapport aux synthèses précédentes (tableau 3.4). Par exemple, la composition analysée pour $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) est $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{Cr}_{0.40}\text{Mn}_{0.51}\text{Ru}_{0.091}\text{O}_{3-\delta}$ (l'erreur sur la mesure est d'environ 1-5 %).

Tableau 3.4 - Comparaison des compositions observées en EDX pour la composition nominale $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$) en fonction de la méthode de synthèse : voie solide, voie glycine-nitrate et citrate-nitrate.

Méthode de synthèse	Composition observée pour la composition nominale $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
état solide haute température	$\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{Cr}_{0.43}\text{Mn}_{0.51}\text{Ru}_{0.056}\text{O}_{3-\delta}$ (composition moyenne)
glycine-nitrate	$\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Cr}_{0.41}\text{Mn}_{0.51}\text{Ru}_{0.073}\text{O}_{3-\delta}$
citrate-nitrate	$\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{Cr}_{0.40}\text{Mn}_{0.51}\text{Ru}_{0.091}\text{O}_{3-\delta}$

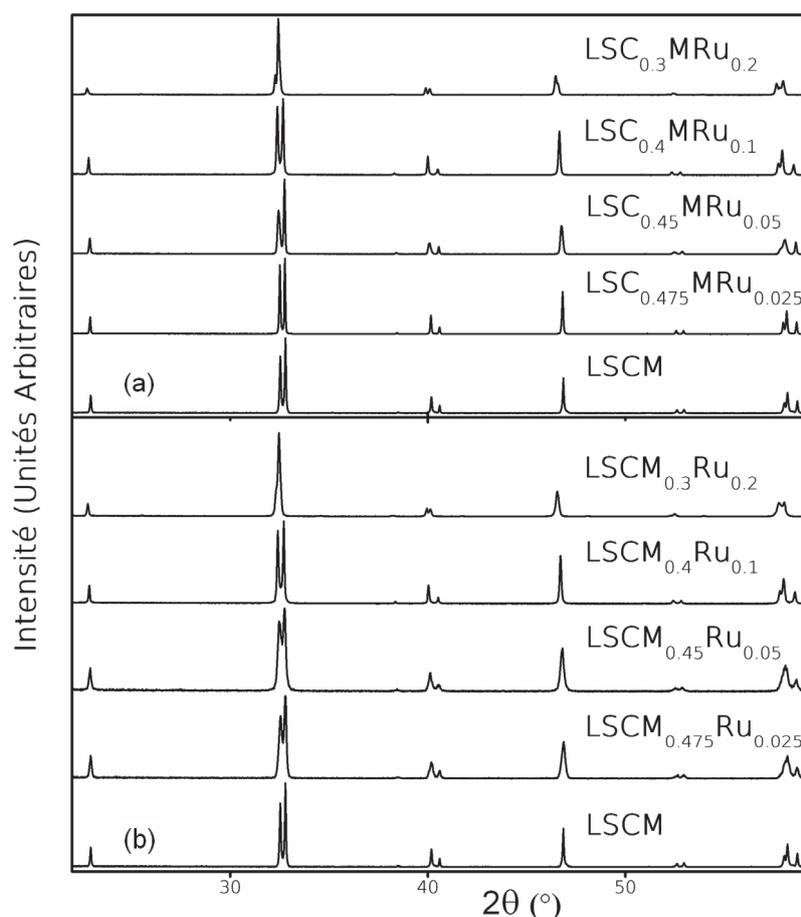


Figure 3.6 - DRX sur poudres des composés (a) $\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$ et (b) $\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$ synthétisés par voie citrate-nitrate

Les affinements (Le Bail) des profils des diagrammes de diffraction ont permis d'extraire les caractéristiques cristallographiques de la maille élémentaire (Tableau 3.5). L'évolution du volume de maille correspondant à une unité formulaire en fonction du taux de substitution en Ruthénium est comme attendu croissante. La transition structurale observée pour des taux en ruthénium élevés entraîne l'absence de linéarité sur tout le domaine de composition étudié (Figure 3.7).

Tableau 3.5 - Caractéristiques cristallographiques des composés (a) $\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$ et (b) $\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$ synthétisés par autocombustion avec de l'acide citrique comme combustible.

Composé	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Motifs par maille	R _{wp}	χ ²
LSCM	$R\bar{3}c$	5.4964(4)	5.4964(4)	13.315(1)	348.38(4)	6	12.1	2.36
$\text{LSC}_{0.475}\text{MRu}_{0.025}$	$R\bar{3}c$	5.5047(3)	5.5047(3)	13.3253(9)	349.69(4)	6	12.2	2.75
$\text{LSC}_{0.45}\text{MRu}_{0.05}$	$R\bar{3}c$	5.5126(9)	5.5126(9)	13.334(2)	350.9(1)	6	21.9	7.69
$\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$	$R\bar{3}c$	5.5263(8)	5.5263(8)	13.355(2)	353.2(1)	6	16.7	4.89
(a) $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$	$Pbnm$	5.5011(3)	7.7904(5)	5.5439(3)	237.59(2)	4	9.61	1.25

Composé	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Motifs par maille	R _{wp}	χ ²
LSCM	$R\bar{3}c$	5.4964(4)	5.4964(4)	13.315(1)	348.38(4)	6	12.1	2.36
$\text{LSCM}_{0.475}\text{Ru}_{0.025}$	$R\bar{3}c$	5.500(1)	5.500(1)	13.326(3)	349.1(1)	6	26.0	1.88
$\text{LSCM}_{0.45}\text{Ru}_{0.05}$	$R\bar{3}c$	5.507(1)	5.507(1)	13.338(4)	350.4(2)	6	24.4	1.72
$\text{LSCM}_{0.4}\text{Ru}_{0.1}$	$R\bar{3}c$	5.5197(7)	5.5197(7)	13.344(2)	352.10(8)	6	14.4	2.94
(b) $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ru}_{0.2}$	$Pbnm$	5.4955(7)	7.786(1)	5.5341(7)	236.81(6)	4	11.1	1.59

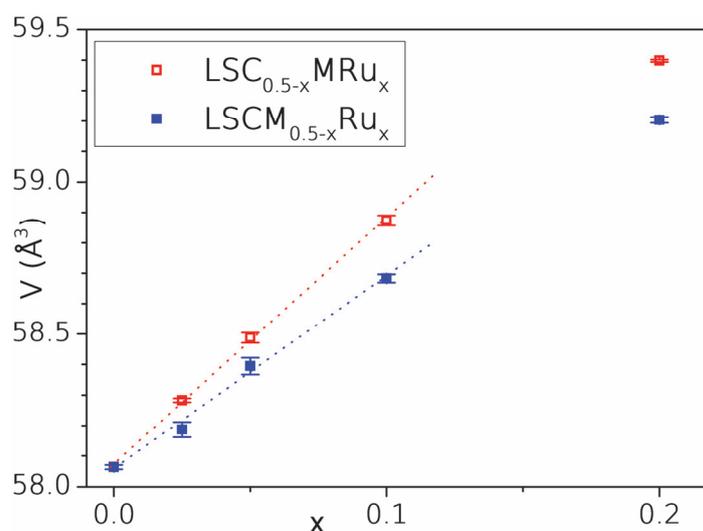


Figure 3.7 - Évolution du volume de l'unité formulaire selon le taux de substitution pour les phases synthétisées par voie citrate-nitrate

Par la suite, la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ a été sélectionnée compte tenu de ses propriétés électriques (caractérisées ci-après dans le chapitre), mais aussi en fonction de sa forte teneur en ruthénium qui doit permettre un taux de particules métalliques en surface important, tout en gardant une structure très proche du matériau LSCM au moins à température ambiante.

Les performances de cette phase ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) seront comparées à celles de la phase $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) développée précédemment à l'IMN [1]. Ce composé a été sélectionné parmi les autres composés de la famille $\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ parce qu'il présente aussi un taux de nickel élevé, convenable pour l'obtention d'une ségrégation partielle en surface, et une bonne stabilité sous atmosphère réductrice.

III. Caractérisation de la réduction des phases $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$

III.1 Introduction

Ce travail s'est plus particulièrement attaché à la caractérisation de matériaux d'anode de piles à combustible. Les conditions de pression partielle et de température du compartiment anodique provoquent cependant la réduction de ces matériaux. Il est donc nécessaire de les étudier sous leur forme réduite. De plus, c'est la réduction des phases $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ qui doit provoquer la ségrégation de particules métalliques à leur surface, un des objectifs de cette thèse.

La structure cristalline d'un matériau d'anode a une forte influence sur ses performances. En effet, son activité électrocatalytique, dépend beaucoup de ses propriétés de transport des espèces chargées, c'est-à-dire de la facilité avec laquelle les ions oxygène et les électrons circulent vers ou en provenance des sites réactionnels, sièges de l'oxydation du combustible. Cependant la mobilité des ions oxygène dans une structure perovskite suit un mécanisme lacunaire et dépend donc de l'occupation, l'environnement ou encore de la position des sites cristallins correspondants.

Ces informations sont difficilement accessibles par DRX, peu sensible aux atomes légers. En conséquence, nous nous sommes attachés à caractériser par diffraction des neutrons la structure des phases $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ et $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$, sous leur forme oxydée et réduite. L'objectif de cette étude est de déterminer la stœchiométrie et les facteurs de déplacement atomique des oxygènes, ainsi que d'étudier un éventuel ordre Cr/Mn/Ru(Ni) qui influencerait la mobilité des porteurs de charge.

L'évolution de la structure des composés $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ et $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ avec la température (jusqu'à 800-900°C) a ensuite été étudiée pour mettre en évidence d'éventuelles transitions structurales qui pourraient poser problème pour la tenue mécanique des dispositifs.

Une attention sera aussi portée à l'observation de la ségrégation de particules métalliques (Ru, Ni) en surface à l'aide des microscopies électroniques.

III.2 Caractérisation structurale des phases $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ oxydées et réduites à température ambiante

Cette partie rassemble les résultats obtenus en combinant la DRX et la diffraction de neutrons de la phase $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ sous sa forme oxydée et après réduction à 800°C pendant 12h sous Ar/H₂ 5%. La phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ a également été étudiée sous sa forme oxydée.

Pour ce faire, les composés cités ont été analysés par DRX en température sous air et sous N₂/H₂ (5%). Pour le traitement des données obtenues par diffraction des neutrons, une stratégie d'affinement a été développée. Un affinement Rietveld des diagrammes de rayons X a été effectué dans un premier temps dans le but d'affiner la composition en La et en Sr, éléments relativement lourds bien différenciables aux rayons X car possédant des Z distincts (tableau 3.6). Cette composition a ensuite été introduite dans l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons, duquel on extrait la composition sur le site B et en oxygène et les facteurs d'agitation thermique (B_{iso}). Les éléments chrome, nickel, ruthénium et manganèse sont en effet bien distingués lors de la mesure de diffraction des neutrons puisqu'ils possèdent des longueurs de diffusion cohérente bien distinctes (tableau 3.6). La position des atomes d'oxygène, éléments légers, peut aussi être caractérisée par cette technique.

Tableau 3.6 - Numéros atomiques et longueurs de diffusion cohérente (moyenne des isotopes pondérée de leur occurrence) des éléments utilisés [14].

Élément	Z	Longueur de Fermi (fm)
La	57	8.24(4)
Sr	38	7.02(2)
Cr	24	3.635(7)
Mn	25	-3.750(18)
Ni	28	10.3(1)
Ru	44	7.02(2)

III.2.1 La phase $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$

Les diagrammes de diffraction des rayons X et neutrons expérimentaux avant et après réduction sont présentés sur la figure 3.8. Les résultats des affinements Rietveld combinés effectués pour $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ avec la démarche décrite précédemment sont présentés sur la figure 3.9 et les caractéristiques cristallographiques rassemblées dans le tableau 3.7.

La phase $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ sous sa forme oxydée présente une structure rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$) caractérisée en diffraction X par le doublet de raies (110) et (104) à environ 33° sur une échelle en 2 θ (présence d'un seul pic (110) en symétrie cubique). L'absence de raies de sur-structure dans les données récoltées par diffraction des neutrons indique l'absence d'ordre cationique à

longue distance. L'affinement des facteurs d'occupation des cations et de l'oxygène donne la composition $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{Cr}_{0.48}\text{Mn}_{0.32}\text{Ni}_{0.21}\text{O}_3$, proche de la composition nominale.

Notons qu'une faible quantité d'oxyde de nickel (NiO) est décelable dans la poudre du fournisseur industriel Mariontech®. Cependant, cette impureté n'a pas été décelée dans les poudres synthétisées initialement à l'IMN[1].

Lors de sa réduction $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ subit une transformation structurale rhomboédrique \rightarrow cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) (figure 3.9). Cette modification de la structure cristalline correspond à une symétrisation de la première sphère de coordination des sites A (La|Sr), composée d'atomes d'oxygène. Notons la présence de Ni métallique pouvant provenir de la réduction de l'impureté NiO.

D'autre part, il est possible d'identifier, sur le diagramme de diffraction des neutrons du composé $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ réduit, un résidu à la base de certains pics correspondant à la phase oxydée, indiquant que la réduction n'est pas complète.

Comme dans le cas de la phase oxydée aucune réflexion liée à une sur-structure n'a pu être identifiée. Ceci suggère que les cations du site B ou du site A ne s'organisent pas selon un ordre particulier malgré la transformation structurale et la formation de lacunes d'oxygène, évaluées à 0.08 mol/mol $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$.

On peut remarquer que la réduction du composé, induit une augmentation du volume de maille. Celle-ci n'est pas liée à la création de lacunes puisque il semble établi que le rayon ionique d'une lacune d'oxygène est inférieur à celui de l'ion ($V_{O_o^x} > V_{V_o^{..}}$) [15] mais plutôt aux valeurs des rayons des cations à l'état d'oxydation inférieur à celui qu'ils avaient dans la phase oxydée. Il est cependant intéressant de noter que la réduction de la phase n'induit toutefois pas de changement notable sur la distance moyenne Cr|Mn|Ni \rightarrow O (tableau 3.8). L'augmentation de volume est due vraisemblablement au passage d'une structure rhomboédrique fortement distordue à une structure cubique régulière.

Les B_{iso} des éléments dans la phase réduite sont supérieurs à ceux observés pour la phase oxydée, surtout dans les cas des oxygènes (3.29 \AA^2 pour la phase réduite contre 0.73 \AA^2 pour la phase oxydée), comme attendu pour une phase lacunaire avec une distribution statistique (aucune sur-structure identifiée) de ces lacunes.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Tao et Irvine où dans l'étude par diffraction des neutrons de LSCM [16]. Ces derniers ont aussi observé une transition structurale rhomboédrique \rightarrow cubique, et des facteurs de déplacement pour les oxygènes de l'ordre de $B_{\text{iso}} = 0.82 \text{ \AA}^2$ pour la phase oxydée et $B_{\text{iso}} = 3.60 \text{ \AA}^2$ pour la phase réduite, avec une proportion de lacunes de l'ordre de 0.15 mol/mol.

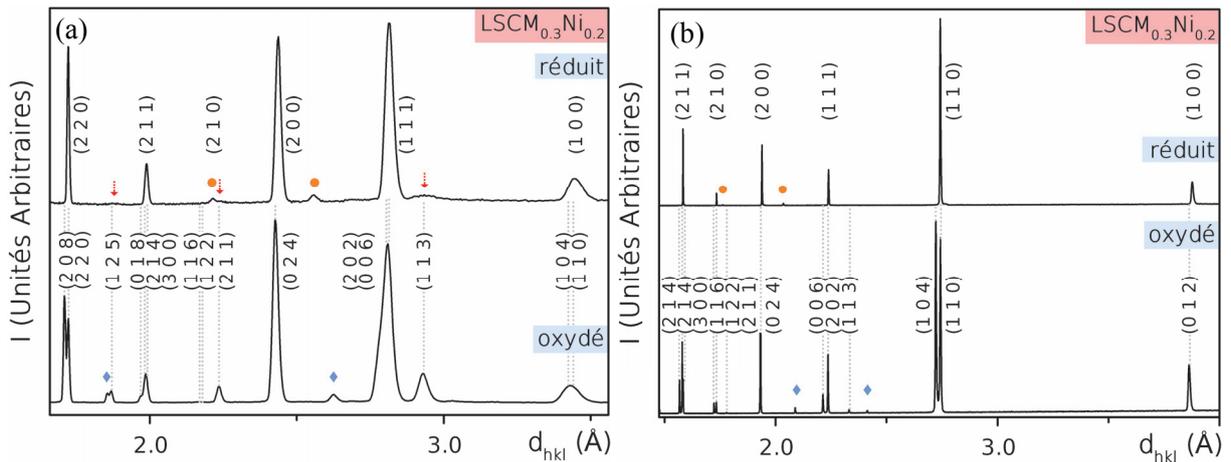


Figure 3.8 - Comparaison des DRX obtenus pour une poudre du composé $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ sous forme oxydée et sous forme réduite par (a) DRX (b) Diffraction des neutrons. (◆) représente NiO (●) représente Ni^0 . (↓) représente un résidu de la phase oxydée

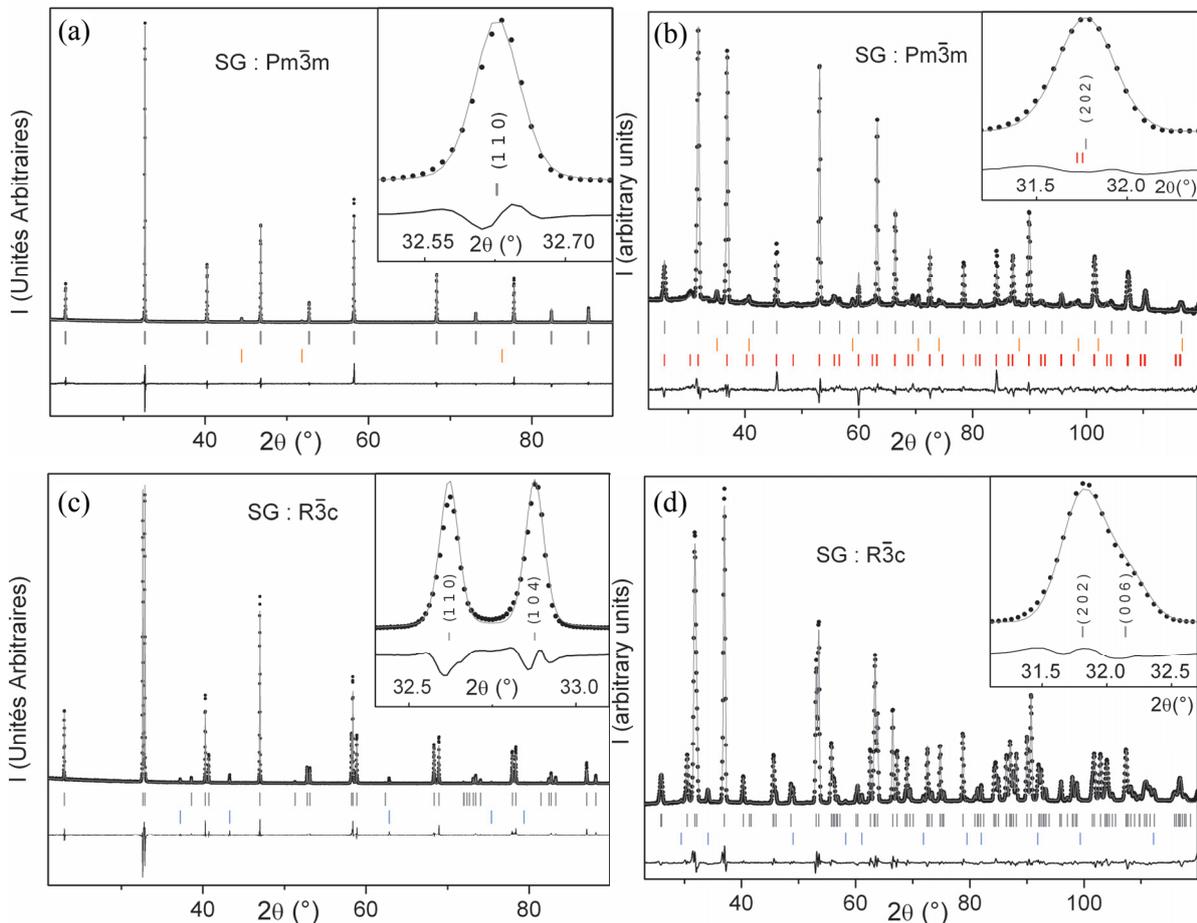


Figure 3.9 - Résultats des affinements Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et neutrons ($\lambda = 1.225 \text{ \AA}$) : diagrammes observés, calculés et différence pour $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ réduit (a : DRX, b : neutrons) et $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ oxydé (c : DRX, d : neutrons). (◆) représente NiO tandis que (●) représente Ni^0 . (↓) représente un résidu de la phase oxydée observé dans la phase réduite.

Tableau 3.7 - résultats obtenus par affinement Rietveld combiné des diagrammes de diffraction des rayons X et Neutrons pour la phase $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ oxydée, assortie d'une représentation schématique de la structure

Matériau	LSCM _{0.3} Ni _{0.2} oxydé			
R _{wp}	DRX	15.6		
	Neutrons	4.32		
R _F	DRX	5.61		
	Neutrons	3.02		
R _{EXP}	DRX	6.75		
	Neutrons	0.78		
χ^2	DRX	5.33		
	Neutrons	32.6		
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$			
Paramètres de maille	a (Å)	5.4831(3)		
	c (Å)	13.2790(8)		
	Volume (Å ³)	345.74(4)		
	Volume /Z (Å ³)	57.623(6)		
Positions atomiques		x	y	z
	La Sr	0	0	¼
	Cr Mn Ni	0	0	0
	O	0.4557(7)	0	¼
impuretés	NiO			
composition	La	0.79		
	Sr	0.21		
	Cr	0.48		
	Mn	0.32		
	Ni	0.21		
	O	3		
B _{iso} (Å ²)	Site A	0.41		
	Site B	0.29		
	O	0.73		
Principales Distances (Å)	La Sr	→O	2.4986 (x3)	
		→O	2.7318 (x6)	
		→O	2.9844 (x3)	
	Cr Mn Ni	→O	1.9465 (x6)	
		O	→O	2.7318 (x4)
			→O	2.7736 (x4)

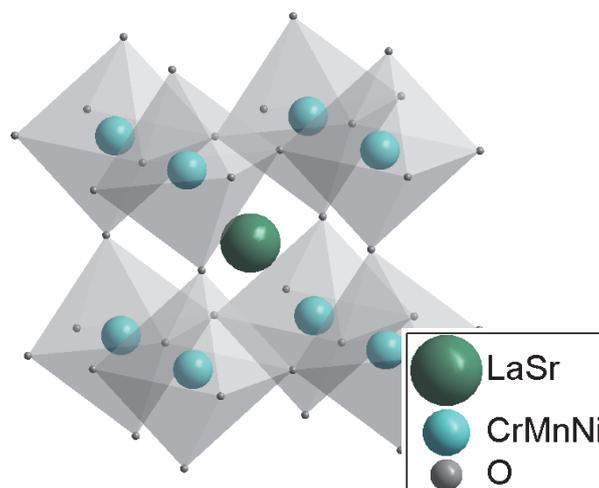
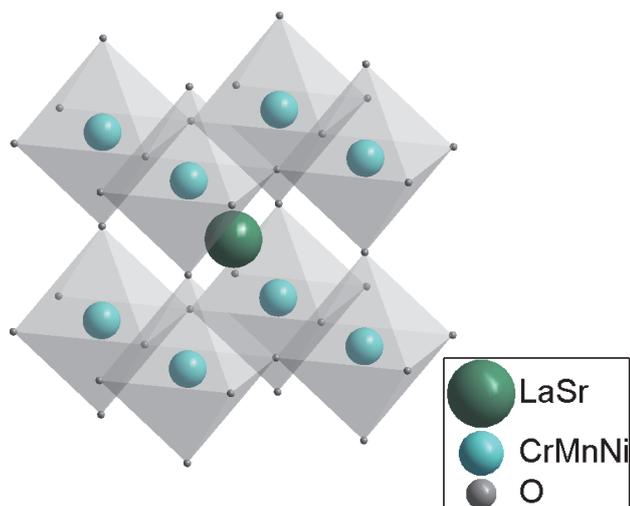


Tableau 3.8 - résultats obtenus par affinement Rietveld combiné des diagrammes de diffraction des rayons X et de Neutrons pour la phase $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ réduite, assortie d'une représentation schématique de la structure.

Matériau	LSCM _{0.3} Ni _{0.2} réduit			
R _{wp}	DRX	14.7		
	Neutrons	3.97		
R _F	DRX	3.99		
	Neutrons	5.41		
R _{EXP}	DRX	5.61		
	Neutrons	1.46		
χ^2	DRX	6.90		
	Neutrons	7.39		
Groupe d'espace	$Pm\bar{3}m$			
Paramètres de maille	a (Å)	3.8780(3)		
	c (Å)	58.318(9)		
	Volume (Å ³)	58.318(9)		
Positions atomiques		x	y	z
	La Sr	0	0	0
	Cr Mn Ni	½	½	½
	O	0	½	½
impuretés	Ni ⁰	1.14%		
	Phase non réduite	14.15%		
composition	La	0.8		
	Sr	0.2		
	Cr	0.51		
	Mn	0.32		
	Ni	0.17		
	O	2.92		
B _{iso} (Å ²)	Site A	0.92		
	Site B	0.53		
	O	3.29		
Principales Distances (Å)	La Sr → O	2.7421 (x12)		
	Cr Mn Ni → O	1.939 (x6)		
	O → O	2.7421 (x8)		



Un plus faible taux de nickel a été observé dans la phase réduite (0.17) par rapport à la phase oxydée (0.21). 0.04 mol/mole de Ni^{2+} soit 19% du nickel présent dans la phase se réduit en Ni^0 qui subit une ségrégation en surface.

Cette ségrégation partielle du nickel sous forme de Ni^0 a été confirmée par MET et par MEB (figure 3.10) [1]. Une analyse EDX a permis de confirmer la composition des particules observées à la surface des grains.

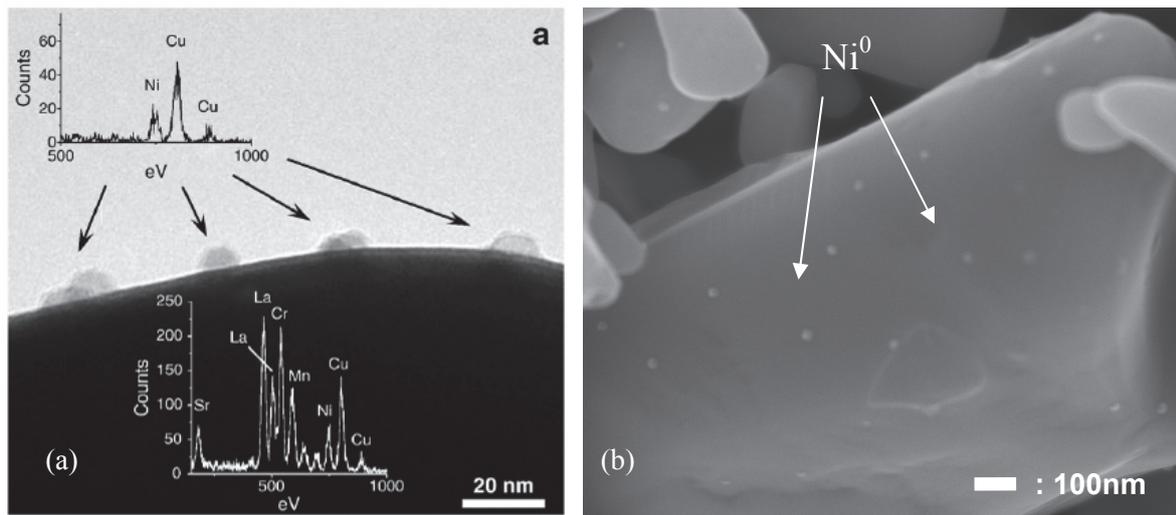


Figure 3.10 – Images MET (a) et MEB (b) d'une poudre de $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ réduite. En insert de l'image a, analyses EDX correspondant aux particules de surface et à l'intérieur des grains.

III.2.2 La phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$

Les résultats des affinements Rietveld combinés effectués sur les données de diffraction des rayons X et neutrons sur poudres pour la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ sous sa forme oxydée sont présentés sur la figure 3.11 et dans le tableau 3.9.

La structure est rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$). Aucun pic lié à une sur-structure ou à une impureté n'a été détecté.

La démarche d'affinement utilisée ici diffère légèrement de celle décrite précédemment : la proportion de Ru présent dans la phase a été affinée avec les données de DRX et fixée dans les affinements de données de diffraction des neutrons. De plus, alors que la longueur diffusion cohérente moyenne du site B pour $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ vaut ≈ 2.75 , celle du site B de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ vaut ≈ 0.28 , ce qui empêche de déterminer le B_{iso} des éléments sur le site B avec précision grâce à la technique de la diffraction des neutrons [17]. Ce B_{iso} sera donc affiné à partir des données obtenues par DRX.

La composition observée ($\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{Cr}_{0.38}\text{Mn}_{0.54}\text{Ru}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$) est proche de la composition obtenue en EDX ($\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{Cr}_{0.40}\text{Mn}_{0.51}\text{Ru}_{0.091}\text{O}_{3-\delta}$). De plus, les facteurs d'agitation thermique affinés pour le site

A et l'oxygène sont du même ordre de grandeur que ceux affinés pour les phases $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et LSCM oxydées [16], qui possèdent la même structure.

Bien que la différence avec $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ réside théoriquement uniquement dans la composition du site B, ce sont toutes les distances inter-atomiques de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ qui augmentent, de 0.6% pour La|Sr-O, et de 0.8% pour les distances Cr|Mn|Ru - O et O - O.

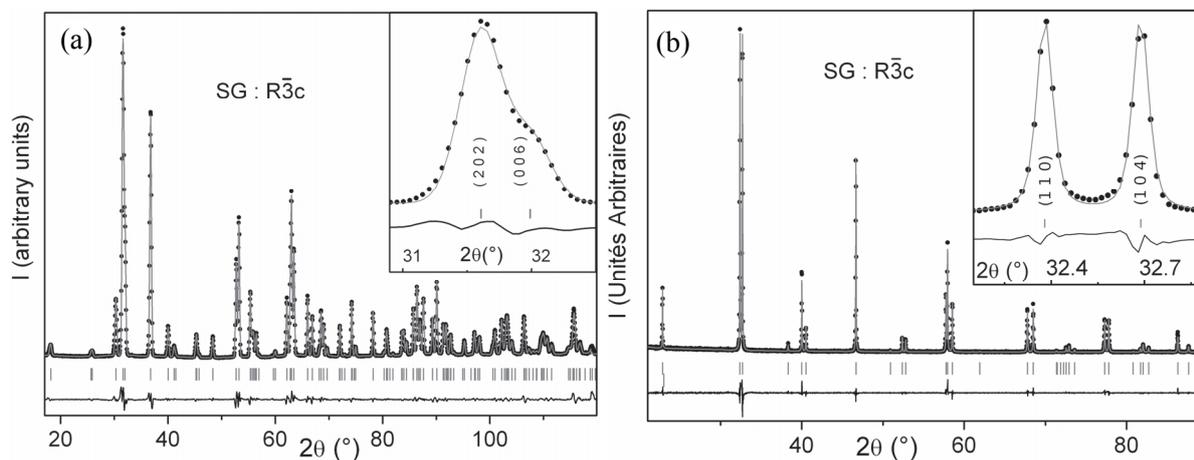
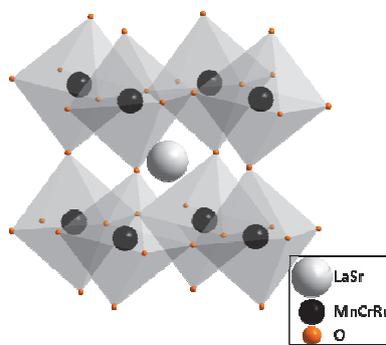


Figure 3.11 - Résultats des affinements Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et neutrons ($\lambda = 1.225 \text{ \AA}$): diagrammes observés, calculés et différence pour $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ (a : DRX, b : neutrons).

Tableau 3.9 - résultats obtenus par affinement Rietveld combiné des DRX et Neutrons pour la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ oxydée, assorti de la représentation schématique de la structure.

Matériau	$\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ as prepared			
R_{wp}	DRX	11.9		
	Neutrons	4.54		
R_F	DRX	2.67		
	Neutrons	1.59		
R_{EXP}	DRX	8.03		
	Neutrons	1.06		
χ^2	DRX	2.25		
	Neutrons	14.0		
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$			
Paramètres de maille	a (\AA)	5.5255(3)		
	c (\AA)	13.349(1)		
	Volume (\AA^3)	352.96(4)		
	Volume /Z (\AA^3)	58.827(7)		
Positions atomiques		x	y	z
	La Sr	0	0	$\frac{1}{4}$
	Cr Mn Ni	0	0	0
	O	0.4511(6)	0	$\frac{1}{4}$

composition	La	0.78
	Sr	0.22
	Cr	0.38
	Mn	0.54
	Ru	0.8
	O	3.00
B_{iso} (Å ²)	Site A	0.55
	Site B	0.1 (affiné DRX)
	O	0.96
Principales distances (Å)	La Sr → O	2.4899 (x3)
	→ O	2.7487 (x6)
	→ O	3.0292 (x3)
	Cr Mn Ru → O	1.9614 (x6)
	O → O	2.7487 (x4)
	→ O	2.7988 (x4)



L'obtention de la phase $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ exsolue a, quant à elle, posé certains problèmes dus à la température nécessaire à l'obtention d'une ségrégation de ruthénium métallique en surface.

Pour induire la ségrégation du ruthénium à la surface des grains du composé $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$, la poudre a été traitée thermiquement sous flux d'Ar/H₂ (5% – 22 mL.min⁻¹) à différentes températures : 800, 900 et 1000°C, pendant 12h.

Les composés traités ont été caractérisés par DRX (figure 3.13), MEB et MET (figure 3.12).

Lors d'une réduction à 900°C, on observe la transformation structurale rhomboédrique $R\bar{3}c \rightarrow$ cubique $Pm\bar{3}m$ (figure 3.13) décrite précédemment pour LSCM ou $LSCM_{0.3}Ni_{0.2}$ [1,16]. Après un traitement dans les mêmes conditions, mais à 800°C, la transformation rhomboédrique \rightarrow cubique n'est que partielle et les deux structures coexistent. La pression partielle P_{O_2} est trop élevée ou la température du traitement trop basse pour obtenir une réduction complète de la phase.

Dans le cas du traitement réducteur à 1000°C, une décomposition partielle de la phase est en outre observée par l'apparition d'une phase lamellaire de type K_2NiF_4 [i.e. $(La,Sr)_2(Mn,Cr,Ru)O_4$] et de MnO. Ceci a déjà été décrit dans la bibliographie pour LSCM [1,16,18]. De plus, la perturbation de la structure du composé support induit vraisemblablement de nombreux défauts structuraux qui se traduisent par une forte augmentation de la largeur des raies de diffraction.

Lors de l'observation des composés par MEB et par MET, aucune ségrégation de Ru en surface n'apparaît après réduction à une température inférieure à 1000°C.

Par contre, pour les composés traités à 1000°C, on observe la formation de nanoparticules de ruthénium métalliques sur la surface des cristaux (Figure 3.12).

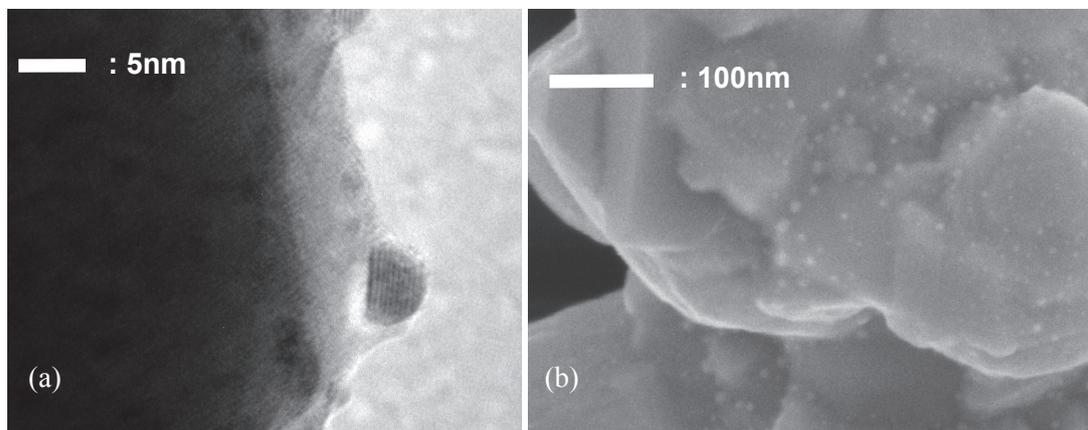


Figure 3.12 - Image (a) MET et (b) MEB de la surface de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ après réduction à 1000°C

La présence de ruthénium en surface des cristaux ainsi que la ségrégation de MnO peut expliquer l'apparition de la phase minoritaire de type $(\text{La,Sr})_2(\text{Mn,Cr,Ru})\text{O}_4$ observée sur les DRX des composés réduits à 1000°C. En effet, lors de l'exsolution partielle du Ru, celui-ci occupant des sites octaédriques de la structure perovskite ABO_3 , l'enchaînement $\text{AO/BO}_2/\text{AO/BO}_2$ est localement perturbé. Il en résulte des zones où l'empilement des couches devient $\text{AO/BO}_2/\text{AO/AO/BO}_2$ correspondant à la structure A_2BO_4 (K_2NiF_4).

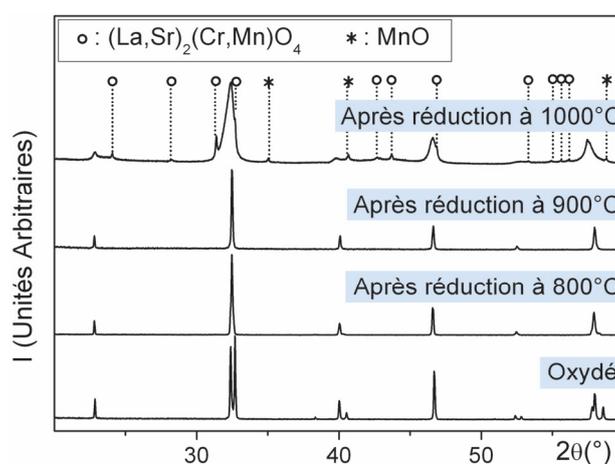


Figure 3.13 –DRX du composé $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, avant et après réduction à différentes températures

Afin de confirmer la présence de ruthénium métallique en surface, une poudre de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ réduite à 1000°C a été analysée par XPS (conditions expérimentales détaillées dans le

chapitre 2). L'énergie du processus XPS du niveau $3p_{3/2}$ du ruthénium dépend en effet de son état d'oxydation [19-20]. Les spectres obtenus pour la poudre de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ ont été comparés aux valeurs référencées dans la littérature [20], mais aussi à deux échantillons Ru^0 et RuO_2 , qui ont été analysés afin de pouvoir se situer parmi les valeurs parfois fluctuantes de la littérature (figure 3.14).

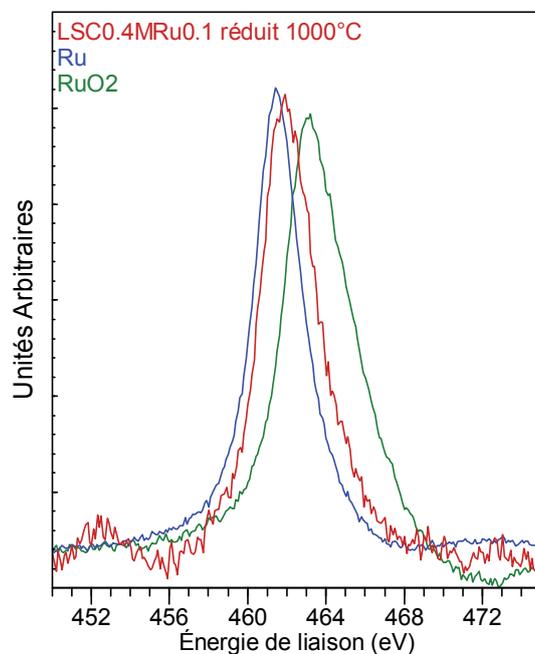


Figure 3.14 – Pic XPS correspondant à l'énergie de liaison des électrons du niveau $3p_{3/2}$ du ruthénium d'une poudre de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ après réduction à 1000°C (—) d'une poudre de ruthénium métallique (—) et d'une poudre de RuO_2 (—)

L'énergie de liaison des électrons du niveau $3p_{3/2}$ du ruthénium de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ exsolue vaut $461,86\text{ eV}$, ce qui est proche de celle de notre référence Ru^0 ($416,46\text{ eV}$) et des valeurs décrits dans la littérature pour du ruthénium métallique [20].

En conclusion, sous un flux d' Ar/H_2 ($5\% - 22\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ doit être traité à une température supérieure à 800°C pour induire la réduction de la phase, ce qui se traduit par l'observation d'une transformation structurale rhomboédrique \rightarrow cubique. Le traitement réducteur doit être réalisé à au moins 1000°C pour observer des particules de Ru^0 à la surface des cristaux. Cette température est 200°C au dessus de celle observée pour l'exsolution du Ni dans LSCMn_{20} [1]. De plus, l'exsolution du Ru est accompagnée d'une décomposition partielle de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, ce qui n'a pas été observé pour LSCMn_{20} . Pour cela, il est difficile d'extraire une information structurale cohérente de l'affinement Rietveld des DRX du composé exsolu, et donc l'étude par diffraction des neutrons n'a pas été réalisée.

Cependant, une phase réduite à seulement 900°C et donc non décomposée a tout de même été étudiée par DRX afin d'en retirer des informations structurales. Les résultats de l'affinement Rietveld effectué

sont présentés sur la figure 3.15, tandis que les paramètres cristallographiques obtenus sont regroupés dans le tableau 3.10.

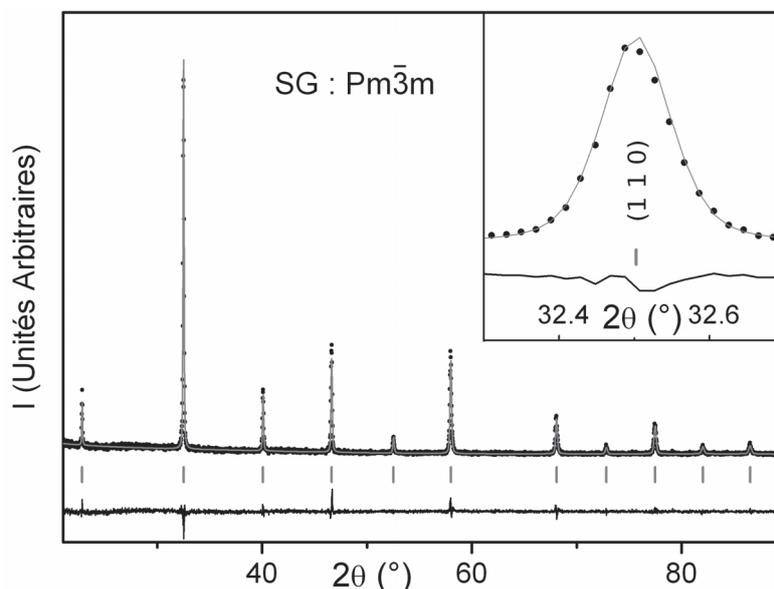


Figure 3.15 - Résultats de l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ réduite à 900°C : Diagramme observé, calculé et différence

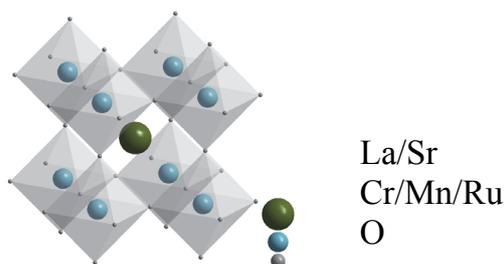
Beaucoup d'observations sont similaires à celles effectuées pour la réduction de $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$. La réduction de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ induit une symétrisation de la première sphère de coordination des sites A (La|Sr), ce qui provoque la transition rhomboédrique ($R\bar{3}c$) \rightarrow cubique ($Pm\bar{3}m$) observée, accompagnée d'une augmentation du volume de maille de l'unité formulaire de maille dû au passage d'une structure rhomboédrique distordue à une structure cubique, et non pas à une augmentation de la taille des sites cationiques.

Aucune réflexion liée à une phase secondaire ou une sur-structure n'a pu être identifiée, ce qui est ici aussi le signe que cations du site B ou du site A ne s'organisent pas selon un ordre particulier malgré la transformation structurale.

Le B_{iso} du site de l'oxygène, information à relativiser au vu de la précision de la DRX pour un élément aussi léger, est plus élevé pour la phase réduite (3.24 \AA^2) que pour la phase oxydée (0.96 \AA^2), comme attendu pour une phase lacunaire avec une distribution statistique de ces lacunes, ce qui est là encore cohérent avec les travaux effectués sur LSCM.

Tableau 3.10 - Résultats obtenus par affinement Rietveld d'un DRX pour la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ réduite à 900°C, assorti de la représentation schématique de la structure.

Matériau		$\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ réduit		
R_{WP}		16.6		
R_{F}		5.11		
R_{EXP}		14.89		
χ^2		1.25		
Groupe d'espace		$Pm\bar{3}m$		
Paramètres de maille	a (Å)	3.8927(5)		
	Volume (Å ³)	58.99(1)		
	Volume / Z (Å ³)	58.99(1)		
Positions atomiques		x	y	z
	La Sr	0	0	0
	Cr Mn Ni	½	½	½
	O	0	½	½
composition	La	0.78		
	Sr	0.22		
	Cr	0.51		
	Mn	0.41		
	Ru	0.08		
	O	3 (non affiné)		
B_{iso} (Å ²)	Site A	0.38		
	Site B	0.55		
	O	3.24		
Principales distances (Å)	La Sr	→O	2.7525 (x12)	
	Cr Mn Ru	→O	1.9463 (x6)	
	O	→O	2.7525 (x5)	



III.3 Etude par diffraction des rayons X en température

Les structures des composés $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, et $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ ont été étudiées par diffraction des rayons X in-situ entre 25°C et 800°C voire 900°C selon le composé. Une étude similaire, réalisée sur la phase $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ (dont la symétrie de la structure diffère à température ambiante) est présentée en annexe. L'étude a été effectuée sous air et sous N_2/H_2 (5%) humidifié, dans le but d'avoir des informations sur le comportement de ces phases en température, ce qui est important pour la compréhension des

phénomènes lors de leur utilisation en tant que matériau d'électrode. Cette étude permettra aussi de connaître le coefficient d'expansion thermique (TEC) de ces phases sous différentes atmosphères, qui joue un rôle non négligeable lors de la mise en forme des matériaux dans des cellules symétriques ou complètes.

Dans la littérature, il a été observé une transformation structurale rhomboédrique \rightarrow cubique pour LSCM, irréversible sous H_2 , et réversible et progressive sous air [16].

Une manière intéressante d'étudier ce type de réduction est de considérer l'angle α de la maille rhomboédrique, la valeur $\alpha = 60^\circ$ correspondant à l'absence de distorsion rhomboédrique par rapport à la symétrie cubique. Nous avons donc choisi de représenter l'écart à la cubicité par le calcul de la différence entre le paramètre alpha et 60° .

III.3.1 La phase $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$

III.3.1.1 Sous air

Sous air sec, la symétrie de la structure de $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ est rhomboédrique sur toute la gamme de températures étudiée 25-800°C (figure 3.16). Une évolution vers la symétrie cubique est aussi observée, puisque $\alpha - 60^\circ$ se rapproche de 0, mais ne l'atteint pas.

La symétrie de la maille augmente avec la température, ce qui est en accord avec la littérature pour LSCM [16], bien que la phase $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ reste rhomboédrique sur le domaine de température étudié.

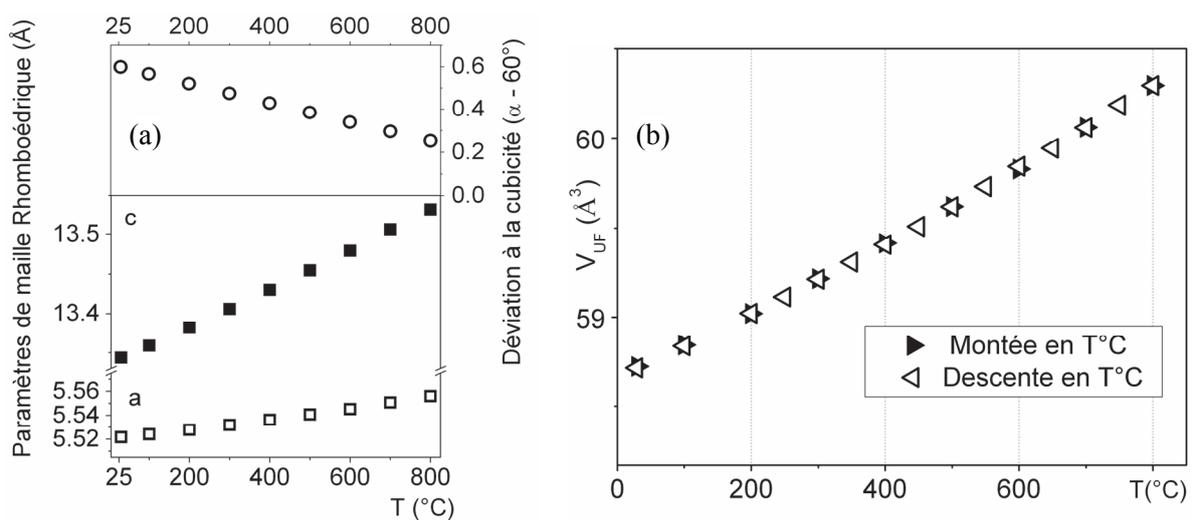


Figure 3.16 - (a) Évolution des paramètres de maille de la phase $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ en fonction de la $T^\circ C$ sous air, avec l'écart à la cubicité, obtenus par affinement Le Bail (b) Évolution du volume de l'unité formulaire durant l'expérience

La substitution du chrome par du ruthénium dans la phase LSCM induit une augmentation de la température de transition. L'absence de transition structurale dans la gamme de température de fonctionnement des systèmes électrochimiques (pile à combustible ou électrolyseur) est un atout certain pour la stabilité thermomécanique de l'assemblage électrolyte-électrode.

III.3.1.2 Sous atmosphère réductrice

La symétrie de la structure cristalline de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ est rhomboédrique sous N_2/H_2 (5%) jusqu'à une température de 800°C (figure 3.17-a), au-delà de laquelle l'angle α de la maille rhomboédrique est égal à 60° et la symétrie devient cubique. Ceci est visible sur les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres par la disparition à 900°C de l'éclatement en deux composantes de la réflexion en $2\theta \approx 32.5^\circ$ (figure 3.17-b). L'affinement de type Le Bail des profils (voir par exemple celui à 900°C , figure 3.18) a permis d'obtenir l'évolution des paramètres de maille et de l'écart à la cubicité avec la température. Il est ainsi possible d'observer que la transition rhomboédrique \rightarrow cubique est progressive et ne suscite pas d'augmentation soudaine du volume de maille. Cependant, cette augmentation n'est pas linéaire, et passe par un maximum vers 400°C . Cela peut être attribué à la réduction des éléments possédant des valences mixtes dans la phase, Mn et Ru. Notons que ces écarts peuvent être attribués non seulement à ce changement de l'état d'oxydation de Mn ou Ru, mais aussi à l'incorporation d'eau dans la structure.

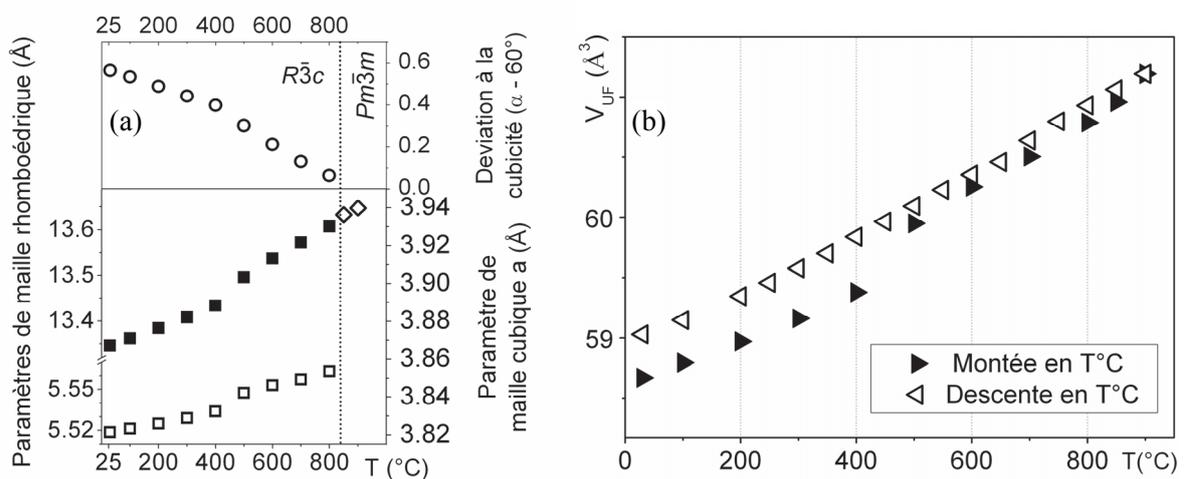


Figure 3.17 - (a) Évolution des paramètres de maille de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ en fonction de la T ($^\circ\text{C}$) sous atmosphère réductrice, avec l'écart à la cubicité (b) Évolution du volume de l'unité formulaire durant l'expérience

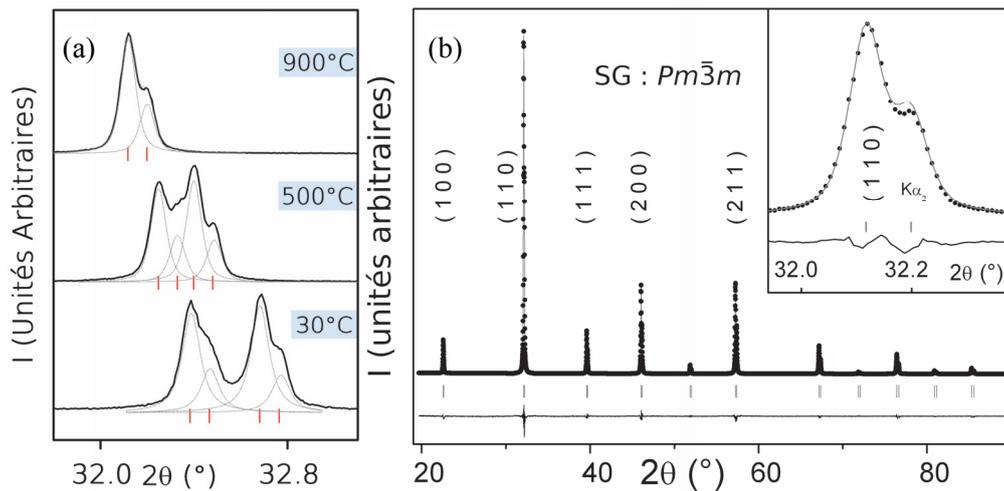


Figure 3.18 – (a) détail des DRX obtenus sur la poudre $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ à 30, 500 et 900°C autour de la (ou des) réflexions en $\theta=32^\circ$ en (b) Affinement Le Bail du profil du diagramme de diffraction des rayons X sur poudres de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ à 900°C sous N_2/H_2 (5%) : diagramme observé calculé et différence, ainsi que les indices hkl des pics majeurs.

III.4 La phase $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$

L'évolution des paramètres de maille de la structure cristalline de $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ sous air et sous atmosphère réductrice est représentée sur la figure 3.19 et la figure 3.20, respectivement. Sous air, l'évolution est semblable à celle des composés substitués au ruthénium : la symétrie est rhomboédrique sur la gamme de températures étudiée mais à une tendance à évoluer vers une symétrie cubique comme le montre la diminution de l'écart à la cubicité. Sous hydrogène, une transition rhomboédrique \rightarrow cubique est observée à 300°C est liée à la réduction de $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$. Cependant cette réduction n'implique pas que l'exsolution d'une partie du Ni^{II} présent sur le site B ait lieu, puisqu'une variation dans la cinétique de réduction ainsi qu'une transition structurale observée pour la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ n'implique pas l'exsolution de ruthénium.

L'évolution du paramètre de maille cubique du composé réduit, lors du refroidissement est régulière avec cependant un changement de pente vers 300°C attribuable à un changement éventuel de l'état d'oxydation du Mn, ou à l'incorporation d'eau dans la structure de la phase.

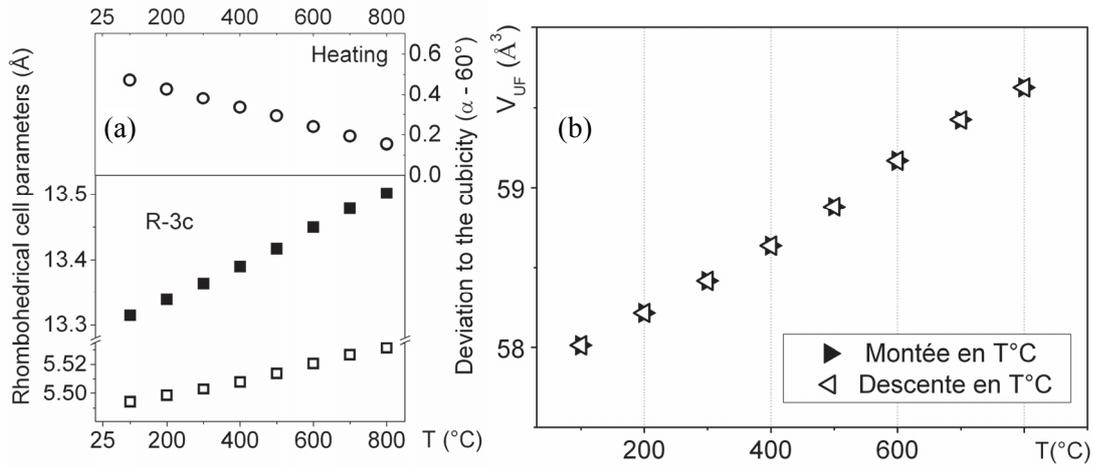


Fig. 3.19 – Évolution des paramètres de mailles (rhomboédriques et cubiques y compris l'écart à la cubicité) avec la température pour le composé LSCM_{0.3}Ni_{0.2}, sous air sec

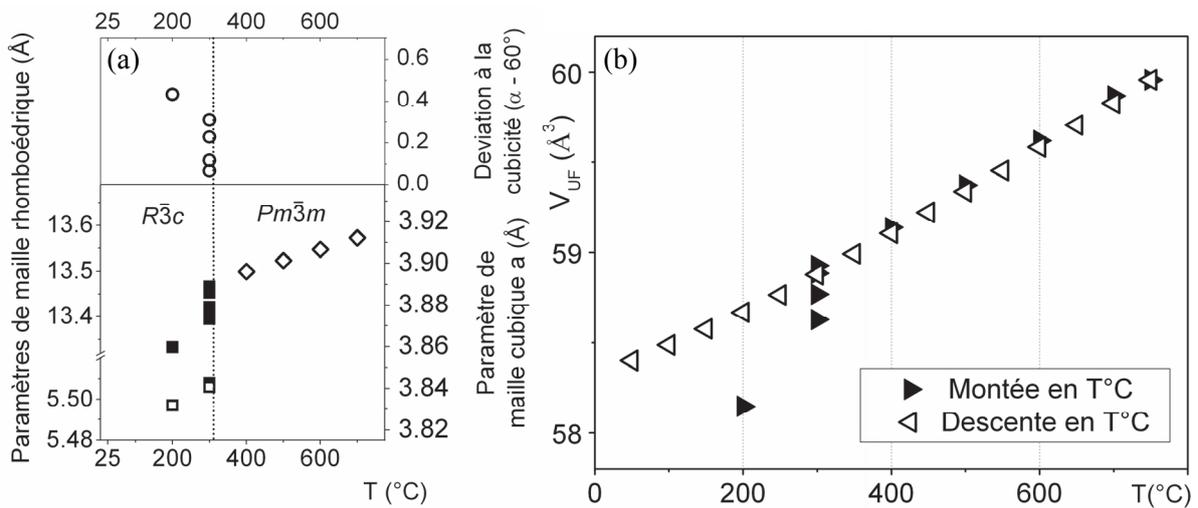


Fig. 3.20 – Évolution des paramètres de mailles (rhomboédriques et cubiques y compris l'écart à la cubicité) avec la température pour le composé LSCM_{0.3}Ni_{0.2}, sous N₂/H₂ (5%) humidifié

III.5 Étude des Coefficients d'Expansion Thermique (TEC)

A partir des mesures de diffraction en température, il est possible de calculer les TECs (tableau 3.10) en traçant les courbes $\Delta a/a_0=f(T)$ où a et a_0 sont les paramètres de la maille cubique équivalente respectivement à la température T et à l'ambiante (figure 3.21). Les valeurs ont été extraites des affinements de type Le Bail réalisés sur les diagrammes obtenus lors de la descente en température. Sur une gamme de température entre l'ambiante et 800°C, les courbes de dilatation de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ et $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ montrent deux parties linéaires avec des pentes, correspondant aux TECs, plus élevées à haute température. Ces changements de pente, vraisemblablement liés à des variations de la composition sous hydrogène et/ou à des transitions structurales, ne sont cependant pas très élevés, entre 1.6 et $3.7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. De plus les valeurs de TEC comprises entre 10.6 et $14.6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ correspondent à celles de CGO $11.9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [21], La dilatation thermique est donc acceptable pour la mise en forme d'un matériau d'électrode de SOFC et pour une bonne tenue mécanique sous hydrogène.

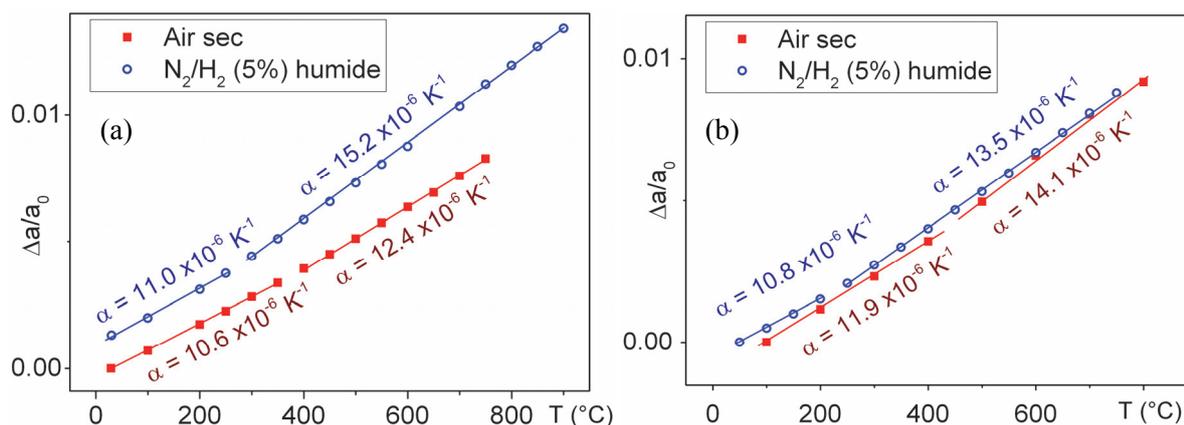


Figure 3.21 - Évolution de l'expansion volumique de la phase (a) $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ et (b) $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ lors du refroidissement, sous air sec et sous N_2/H_2 (5%) humide

Tableau 3.10 - Coefficients d'expansion thermiques des phases $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ et $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ sous différentes atmosphères

Phase	Atmosphère	Température	α ($\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$)
$\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$	$\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	25°C → 300°C	11.0
		300°C → 800°C	15.2
	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	25°C → 400°C	10.6
		400°C → 800°C	12.4
$\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	25°C → 400°C	11.9
		450°C → 800°C	14.1
	$\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	25°C → 300°C	10.8
		300°C → 750°C	13.5

IV. Propriétés électriques des phases synthétisées

IV.1 Introduction

Les performances d'un matériau d'électrode sont extrêmement dépendantes de leurs propriétés électriques. Dans le cas de l'utilisation de composés conducteurs mixtes, leur conductivité électronique doit être suffisante pour assurer le déplacement rapide des charges vers le collecteur, surtout en cas de cellules en configuration électrode-support. De plus, la vitesse de déplacement des charges vers et depuis les sites réactifs joue un rôle dans les propriétés catalytiques de la phase. Pour ces raisons, les conductivités électroniques et ioniques par ion O^{2-} des phases synthétisées seront évaluées, notamment pour comparer les propriétés électriques intrinsèques de composés substitués au ruthénium afin d'identifier les meilleurs candidats pour une utilisation comme anode de SOFC.

La conductivité totale (σ_{tot}) de la famille de composés LSCMRu ainsi que celle des composés $LSCM_{0.3}Ni_{0.2}$ et LSCM a été mesurée par la méthode des quatre points sous courant continu (4DC), en température, sur des barreaux denses, sous air et sous Ar/H_2 (5%) humidifié.

IV.2 Mesure de la conductivité totale par la méthode des quatre points

Afin d'étudier des échantillons exsolus, un traitement thermique a dû être effectuée au préalable afin d'induire la ségrégation des particules métalliques. Concernant les phases substituées au ruthénium, cette pré-réduction doit être réalisée à $1000^\circ C$ pendant 12 heures (sous Ar/H_2 (5%)). Ce traitement provoque cependant une diminution de compacité des barreaux. La température de frittage des phases synthétisées étant au minimum de $1450^\circ C$, la densification d'une poudre de $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ pré-exsolue entraînerait une volatilisation partielle du ruthénium. Nous avons donc choisi d'effectuer la réduction de tous les composés à la même température de $800^\circ C$. Dans cette gamme de température, les phases LSCMRu sont réduites mais aucune particule de Ru^0 n'est observable après les mesures de conductivité DC 4 points

IV.2.1 Conductivité des composés LSCMRu

Les résultats des mesures de conductivité totale (σ_{tot}) des composés de la famille LSCMRu sont présentés sur la figure 3.22. Leurs niveaux de conductivité mesurés à $600^\circ C$ sont reportés dans le tableau 3.11. Sous air, la conductivité des phases $LSC_{0.5-x}MRu_x$ augmente progressivement avec la teneur en Ruthénium. A $600^\circ C$, le niveau de conductivité est multiplié par 3 entre LSCM et $LSC_{0.3}MRu_{0.2}$. Une telle évolution n'est pas observable pour les phases $LSCM_{0.5-x}Ru_x$. Sous atmosphère réductrice, la σ_{tot} de tous les composés de la famille LSCMRu augmente avec la teneur en

Ru. Cette progression est plus importante pour les composés $\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$ (conductivité multipliée par 25 entre LSCM et $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$) que pour les composés $\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$ (conductivité multipliée par 12 entre LSCM et $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ru}_{0.2}$). Quelle que soit la phase, la conductivité totale est plus faible sous Ar/H_2 (5%) sec que sous Ar/H_2 (5%) humidifié (figure 3.23), et significativement plus faible que sous air, ce qui peut être l'expression d'une conductivité électronique de type p, comme pour le composé LSCM [8].

Le meilleur niveau de conductivité mesuré est observé pour $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ et atteint respectivement 24 S/cm sous air et 5.69 S/cm sous hydrogène,

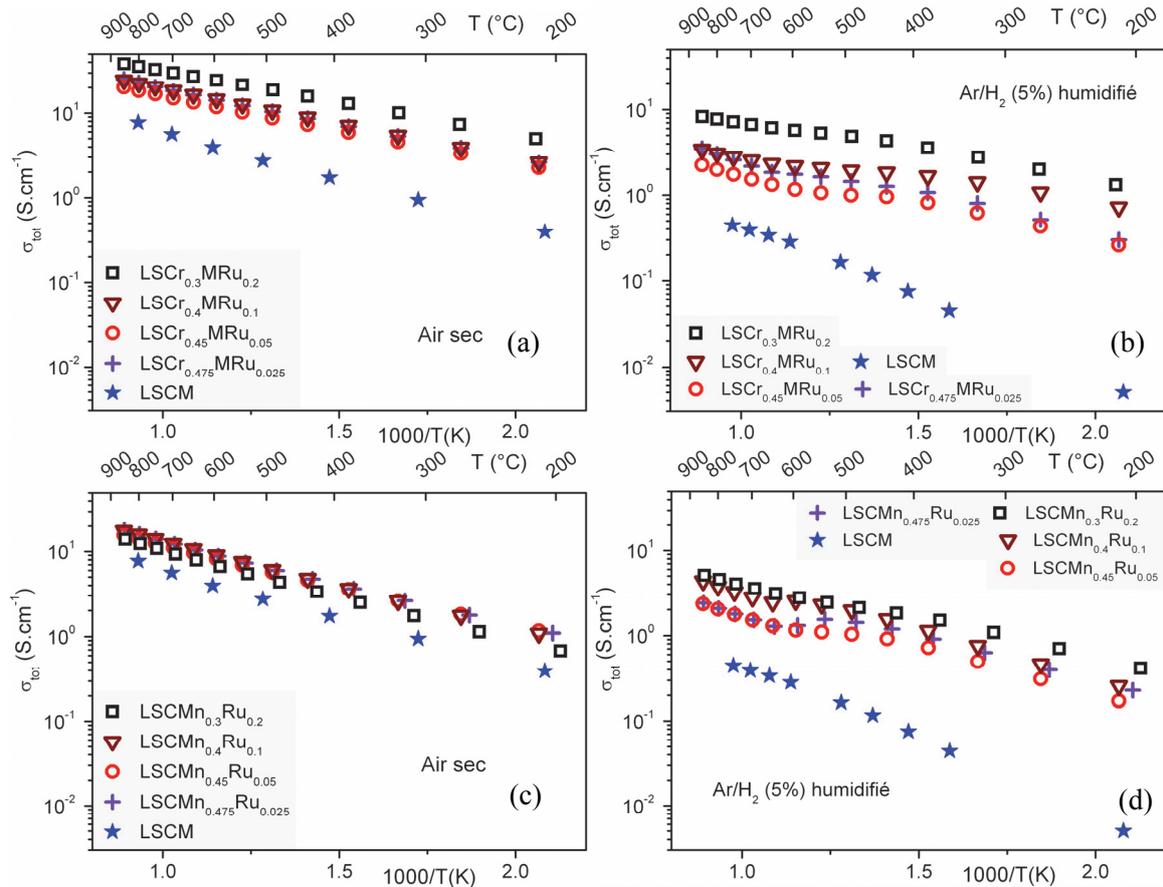


Figure 3.22 - σ_{tot} des phases (a,b) $\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$ et (c,d) $\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$ sous (a,c) Air sec et (b,d) Ar/H_2 (5%) humidifié

Tableau 3.11 – Conductivité totale des composés LSCMRu à 600°C sous air et sous Hydrogène.

Composé	σ_{tot} (S.cm^{-1}) sous Air	σ_{tot} (S.cm^{-1}) sous 5% H_2/Ar humidifié
LSCM	8.15	0.22
$\text{LSC}_{0.475}\text{MRu}_{0.025}$	14.15	1.74
$\text{LSC}_{0.45}\text{MRu}_{0.05}$	11.79	1.16
$\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$	14.49	2.17
$\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$	24.36	5.69
$\text{LSCM}_{0.475}\text{Ru}_{0.025}$	8.85	1.31
$\text{LSCM}_{0.45}\text{Ru}_{0.05}$	8.20	1.15
$\text{LSCM}_{0.4}\text{Ru}_{0.1}$	9.02	2.53
$\text{LSCM}_{0.3}\text{Ru}_{0.2}$	6.65	2.76

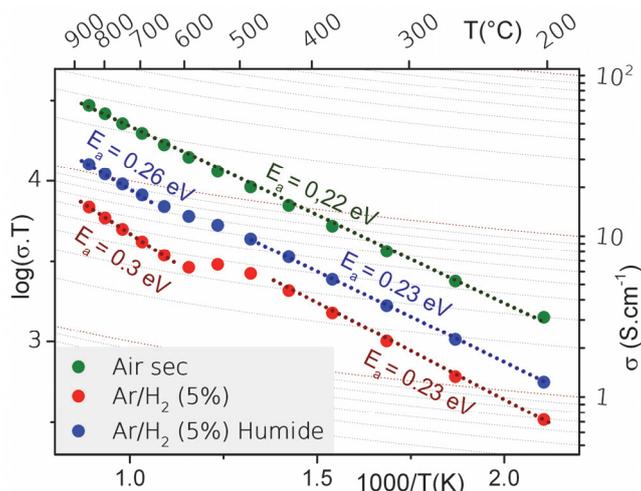


Figure 3.23 – Représentation d'Arrhenius pour la σ_{tot} de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ sous différentes atmosphères : Air sec, Ar/H_2 (5%) sec et Ar/H_2 (5%) humidifié. La conductivité totale est renseignée sur l'échelle de droite, suivant les lignes tracées en pointillé.

Tableau 3.12 – Energies d'activation de la σ_{tot} des composés LSCMRu , Sous 5% H_2/Ar , l' E_a à une température inférieure (inf.) et supérieure (sup.) à la température de transition est renseignée

Composé	E_a sous Air (eV)	E_a sous 5% H_2/Ar humidifié (eV)	
		Inf.	Sup.
$\text{LSC}_{0.475}\text{MRu}_{0.025}$	0.23	0.26	0.37
$\text{LSC}_{0.45}\text{MRu}_{0.05}$	0.22	0.23	0.32
$\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$	0.23	0.19	0.25
$\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$	0.21	0.21	0.22
$\text{LSCM}_{0.475}\text{Ru}_{0.025}$	0.26	0.26	0.36
$\text{LSCM}_{0.45}\text{Ru}_{0.05}$	0.25	0.27	0.35
$\text{LSCM}_{0.4}\text{Ru}_{0.1}$	0.27	0.29	0.34
$\text{LSCM}_{0.3}\text{Ru}_{0.2}$	0.27	0.24	0.30

Dans la représentation d'Arrhénius, les courbes de conductivité forment des droites dont les pentes sont proportionnelles à l'énergie d'activation (figure 3.23, tableau 3.12). Que ce soit sous atmosphère oxydante ou réductrice, les valeurs d'énergie d'activation sont faibles (0.21 - 0.37 eV) et suggèrent une conductivité totale essentiellement électronique. Kharton et al.[8] ont d'ailleurs observé un nombre de transport ionique pour LSCM de l'ordre de 10^{-6} – 10^{-4} , ce qui corrobore ces observations. Le mécanisme de transport électronique dans LSCM a essentiellement été décrit en termes de sauts de petits polarons [22] principalement grâce à la valence mixte Mn(III)/Mn(IV). L'augmentation de la conductivité totale lors de la substitution de chrome par du ruthénium peut dans ce sens être liée à la contribution du ruthénium, qui est capable d'être présent dans différents états d'oxydation dans une perovskite, Ru(III)/Ru(IV)/Ru(V).

Afin d'être fixé sur l'état d'oxydation du ruthénium dans les composés synthétisés sous leur forme oxydée, une poudre de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ a été analysée par XPS (conditions expérimentales

détaillées dans le chapitre 2). Comme décrit précédemment, la valeur de l'énergie de liaison des électrons du niveau de cœur $3p_{3/2}$ du ruthénium dans la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ a été comparée à celle des références Ru^0 et RuO_2 (figure 3.24) ainsi qu'aux valeurs de la littérature.

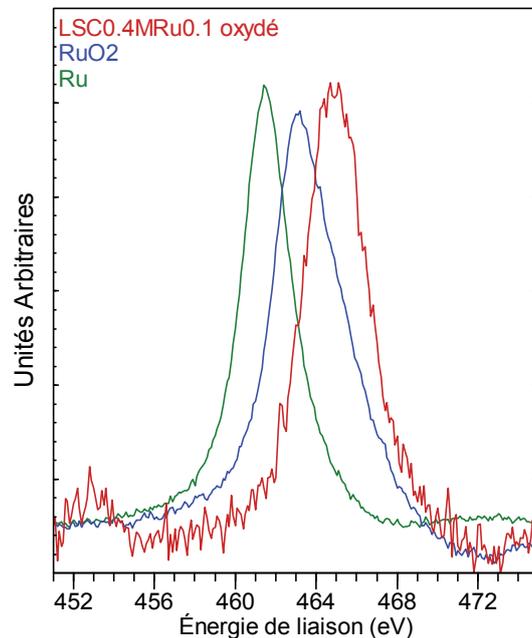


Figure 3.24 – Spectre XPS du niveau de cœur $3p_{3/2}$ du ruthénium pour une poudre du composé $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ oxydé (—), de Ru^0 (—) et de RuO_2 (—). Les valeurs des énergies de liaison calculées à partir du fit des spectres sont présentées dans le tableau 3.13.

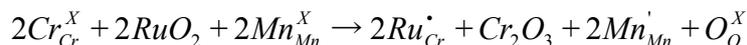
Tableau 3.13 – Energies de liaison du niveau $3p_{3/2}$ du Ru pour différents composés

composé	Ru $3p_{3/2}$ (eV)
$\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$	464.8
RuO_2 (ce travail)	463.7
RuO_2 (littérature) [20]	462.3- 463.2
Ru^0 (ce travail)	461.46
$\text{RuO}_2\text{-x}$ (sputter) [20]	462.3

L'énergie de liaison des électrons du niveau $3p_{3/2}$ du ruthénium de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ vaut 464.8 eV (voir tableau 3.13). Cette valeur est plus élevée que celle décrite dans la littérature pour l'énergie de liaison des électrons du niveau $3p_{3/2}$ du ruthénium pour le RuO_2 est proposé entre 462.3 et 463.2 eV. Le déplacement du niveau $3p_{3/2}$ vers de valeurs d'énergies de liaison plus élevés par rapport à celle attribué au Ru(IV) semble indiquer que dans $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ le ruthénium est dans un état d'oxydation supérieur à Ru(IV) , probablement Ru(IV)/Ru(V) .

Lors de la substitution du Cr^{III} par de $\text{Ru}^{\text{IV/V}}$ dans la phase LSCM un mécanisme de compensation doit être mis en place afin de préserver la neutralité électrique de la phase. Le mécanisme le plus plausible

impliquerait une réduction du manganèse selon l'équation suivante (hypothèse de la substitution par du Ru(IV)) :



Dans ce cas de figure, la valence du manganèse dans le composé $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ devrait être inférieure à celle du manganèse dans LSCM. Pour confirmer ce mécanisme, le niveau de cœur 3s du manganèse dans ces deux composés a été étudié par XPS.

En effet, comme décrit dans la littérature [23], il existe une relation linéaire entre la valence du manganèse et la différence d'énergie entre les deux pics constituant le doublet du niveau 3s :

$$v_{Mn} = 9.67 - 1.27\Delta E_{3s}$$

Sur la Figure 3.25 sont présentés les spectres correspondant au niveau de cœur 3s du manganèse dans les composés LSCM, $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ et du composé de référence Mn_2O_3 .

Les valeurs correspondant au splitting du niveau 3s ainsi que la valence du Mn dans ces composés sont présentées dans le tableau 3.14. Il est à noter que l'erreur sur les valeurs du splitting ΔE_{3s} est estimée à ± 0.2 eV

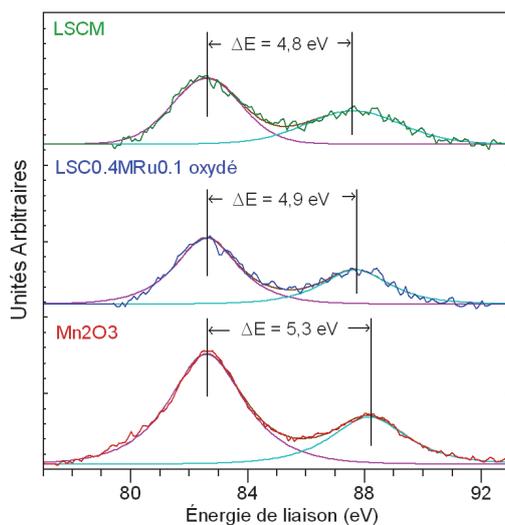


Figure 3.25 – Spectre du processus XPS correspondant au niveau 3s du manganèse pour l'échantillon

(—) LSCM et (—) $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ oxydé (—) Mn_2O_3

Tableau 3.14 - Valeur du splitting de l'énergie du processus XPS du niveau 3s du Mn pour les différents composés étudiés, et valence calculée correspondante.

Composé	ΔE_{3s}	v_{Mn}
LSCM	4.8	3.6
$LSC_{0.4}MRu_{0.1}$	4.9	3.4
Mn_2O_3	5.3	2.9
$LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ réduit	5.4	2.8

Compte tenu des valeurs de ΔE_{3s} observés nous pouvons conclure que dans les deux composés le Mn est présent dans deux états d'oxydation, Mn(III) et Mn(IV). Une valence de 3.6 est calculée pour LSCM, tandis qu'une valence de 3.4 est calculée pour $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$. Ceci confirme que la substitution du Cr par du Ru induit une réduction du manganèse comme proposé précédemment.

Sous atmosphère réductrice, il est probable qu'à la fois le manganèse et le ruthénium se réduisent. Sur la figure 3.26, le processus XPS Ru 3p3/2 correspondant a un composé $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ est comparé à celui du même composé réduit à 800°C sous Ar/H₂ (5%) humidifié, et les spectres correspondant au Mn 3s sont également présentés. Le déplacement de l'énergie de liaison vers de valeurs inférieures ($E = 462,1$ eV) dans le cas du composé réduit confirme la réduction du Ru et semble indiquer un état d'oxydation inférieur à Ru(IV), probablement Ru(III) [20]. Les valeurs des énergies de liaison sont comparées dans le tableau 3.13. Concernant le manganèse l'augmentation de ΔE_{3s} (tableau 3.14) confirme sa réduction avec un état d'oxydation pour le manganèse proche de Mn(III).

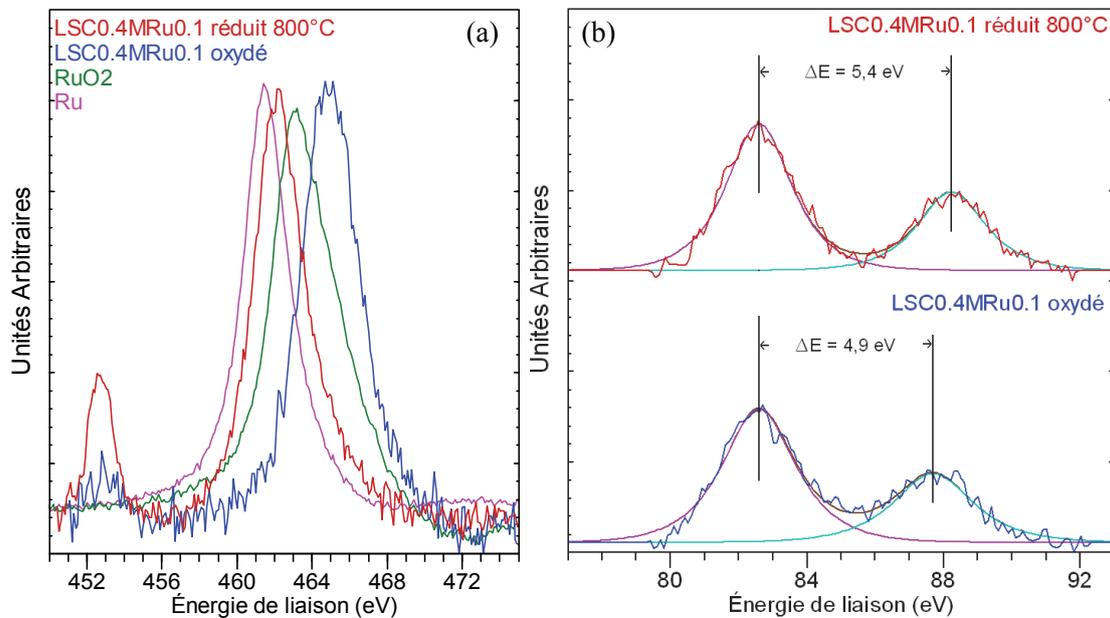


Figure 3.26 – Spectres XPS correspondant au niveau (a) 3s du manganèse et (b) 3p3/2 du ruthénium pour l'échantillon (—) $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ oxydé (—) $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ réduit à 800°C (—) RuO_2 et (—) Ru^0

Tandis que sous air sec toutes les courbes $\log \sigma_{\text{tot}} = f(1000/T(\text{K}))$ sont linéaires avec une énergie d'activation comprise entre 0.21 et 0.27 eV (tableau 3.12), sous atmosphère réductrice deux domaines linéaires distincts sont observés. Cependant, aucune transition structurale n'a été observée lors de l'étude des phases $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ et $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ par diffraction des rayons X en température sous atmosphère réductrice. Cette déviation à la linéarité apparaît entre 500 et 600 °C pour tous les composés.

Ce comportement a déjà été observé pour LSCMNi [1], et pourrait être lié à une contribution protonique à la conductivité totale à basse température. L'hydratation de la phase se fait par réaction de la vapeur d'eau avec des lacunes d'oxygène et des atomes d'oxygène du réseau, ou par réaction de l'hydrogène avec des atomes d'oxygène du réseau comme indiqué par les équations suivantes :



La première de ces réactions est la plus souvent observée dans les conducteurs protoniques. L'une ou l'autre de ces réactions serait associée à une prise de masse. Par conséquent, une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur le composé $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ sous N_2/H_2 (5%) humidifié (figure 3.27) dans les conditions communes aux mesures de conductivité et de DRX en température. Un gain de masse est clairement observé entre 400 et 200°C, température à laquelle est observé un changement de pente sur la courbe de l'évolution du volume de maille en fonction de la température. La différence de température de transition est vraisemblablement due à un phénomène cinétique. Dans l'hypothèse d'une hydratation de la phase selon la réaction 3.5, la prise de masse correspondrait à un gain de 0,16 mol(H_2O)/mol($LSC_{0.4}MRu_{0.1}$).

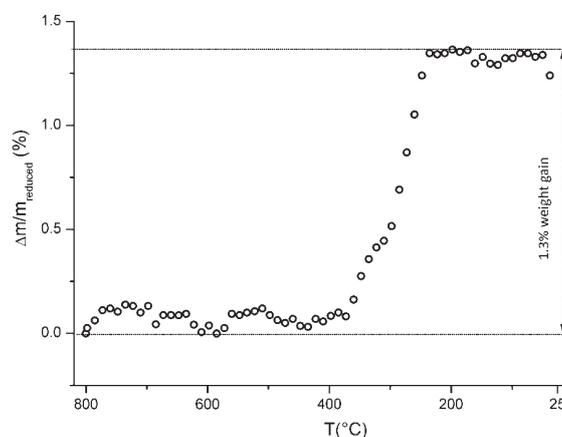


Figure 3.27 – Analyse thermogravimétrique de $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ après réduction, en refroidissement entre 800°C et la température ambiante, sous Ar/H_2 (5%)

IV.2.2 Comparaison de la conductivité totale des phases $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$, LSCMNi20 et LSCM

La comparaison des niveaux de conductivité des trois composés $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$, LSCMNi20 et LSCM est présentée sur la figure 3.28. Sous air et sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 (5%)), la phase $LSC_{0.4}MRu_{0.1}$ présente la conductivité totale la plus élevée. La température à laquelle apparaît le

changement d'énergie d'activation discuté auparavant pour les phases de la famille LSCMRu dépend de la nature du substituant. Elle est située dans la gamme 200-450 °C pour le composé substitué au Ni alors que le changement de pente n'apparaît qu'entre 500 et 600 °C dans le cas de LSCM ou pour $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$. L'incorporation d'eau a été mise en évidence par RMN pour les composés LSCMNi20 et LSCM au cours d'un précédent travail [24]

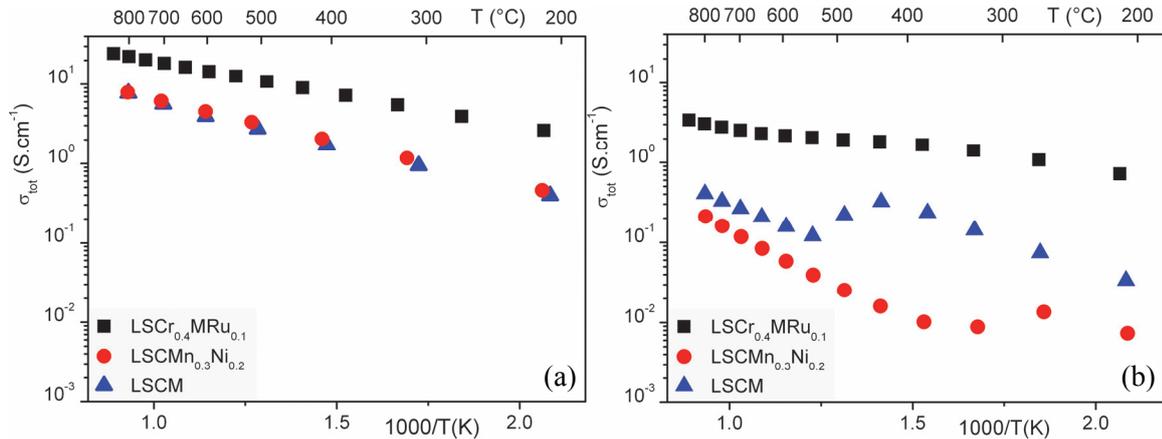


Figure 3.28 – Conductivité totale des composés $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, LSCMNi20 et LSCM sous (a) air sec et (b) Ar/H₂ (5%) humidifié

Ces différences de niveau de conductivité et de nature des porteurs de charges peuvent avoir une influence lors de l'évaluation des performances de ces matériaux en tant qu'électrode de pile à combustible.

IV.3 Conductivité ionique mesurée par électrode bloquante

Les faibles énergies d'activation mesurées pour les composés LSCMRu indiquent que le nombre de transport ionique doit être faible. Des mesures de conductivité ionique par électrode électriquement bloquante ont été mises en œuvre, en collaboration avec Odile Bohnke et Veyis Günes au laboratoire IMMM du Mans, afin de mesurer ce paramètre pour la phase $\text{LSC}_{0.475}\text{MRu}_{0.025}$,

La technique décrite en détail par Zipprich et Wiemhöfer [25] (cf. chapitre 2) consiste à imposer aux bornes d'un échantillon dense sur la surface duquel est scellé une microélectrode en zircone stabilisée, bloquant le passage des électrons, une différence de potentiel U variable, qui permet après établissement d'un régime stationnaire de calculer la conductivité ionique du MIEC à différentes pressions partielles en oxygène (figure 2.8-a).

IV.3.1 Etablissement d'un régime stationnaire

Lors d'un changement de tension imposée aux bornes du montage de U à $U \pm \Delta U$, l'établissement d'un nouvel état stationnaire passe par la circulation pendant quelques secondes d'un courant (figure 3.29) électronique dû à la répulsion électrostatique provoquée par l'apport d'ion O^{2-} de la microélectrode, ou encore à un changement de valence des éléments dans le matériau.

Un état stationnaire est ensuite atteint par l'établissement d'un nouveau gradient d'oxygène local au niveau de la microélectrode. Le courant mesuré correspond au flux stabilisé d'ions O^{2-} traversant la pointe de YSZ et le matériau d'électrode.

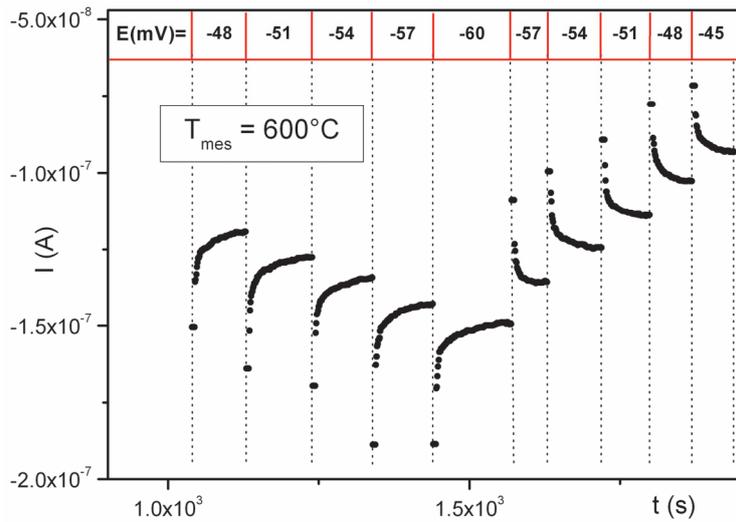


Figure 3.29: Stabilisation du courant $i_{O^{2-}}$ en fonction du temps à 600°C

Les conductivités ioniques par ion O^{2-} ($\sigma_{O^{2-}}$) ont été calculées (figure 3.30) à chaque différente tension U imposée aux bornes du montage, dans l'hypothèse d'un contact hémisphérique entre la pointe de YSZ et le matériau d'électrode, par la formule suivante :

$$\sigma_{O^{2-}}(P_{O_2}^{mc}) = \frac{1}{2\pi a} \cdot \frac{dI}{dU} \quad (3.7)$$

Où $P_{O_2}^{mc}$ est la pression partielle en oxygène générée au niveau du microcontact et a le rayon de la pointe en YSZ, $50 \mu\text{m}$. L'activité d'oxygène a été calculée à partir de la formule de Nernst :

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}^{mc}} \quad (3.8)$$

Où P_{O_2}'' est la pression partielle en oxygène générée au niveau du microcontact et P_{O_2}'' la pression partielle au niveau de l'électrode de platine déposée sur YSZ.

La mesure est limitée à une plage d'activités en oxygène allant jusqu'à $a(\text{O}_2) = 10^{-14}$ bar pour des considérations techniques.

La conductivité par ions O^{2-} ($\sigma_{\text{O}^{2-}}$) pour différentes températures est présentée en fonction de l'activité en oxygène (figure 3.30).

$\sigma_{\text{O}^{2-}}$ atteint une valeur maximale de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C ou à 700°C et augmente lorsque la pression partielle diminue. Ceci correspond à l'apparition de lacunes d'oxygène dans la structure par réduction, augmentant le nombre de porteurs de charges (O^{2-}) disponibles dans l'hypothèse d'un mécanisme de conduction lacunaire. Le nombre de transport observé pour cette phase est de $t_{\text{O}^{2-}} \approx 10^{-6}$ sous atmosphère réductrice à 600°C . Il décroît sous air vers une valeur de $t_{\text{O}^{2-}} \approx 10^{-8}$. Ces valeurs, très faibles, sont cohérentes avec celles obtenues par Kharton et al.[8], par d'autres méthodes pour LSCM. Sous air, la phase $\text{LSC}_{0.475}\text{MRu}_{0.025}$ est donc principalement conductrice électronique. Une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ est faible par rapport au cahier des charges d'un matériau d'électrode MIEC ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$)

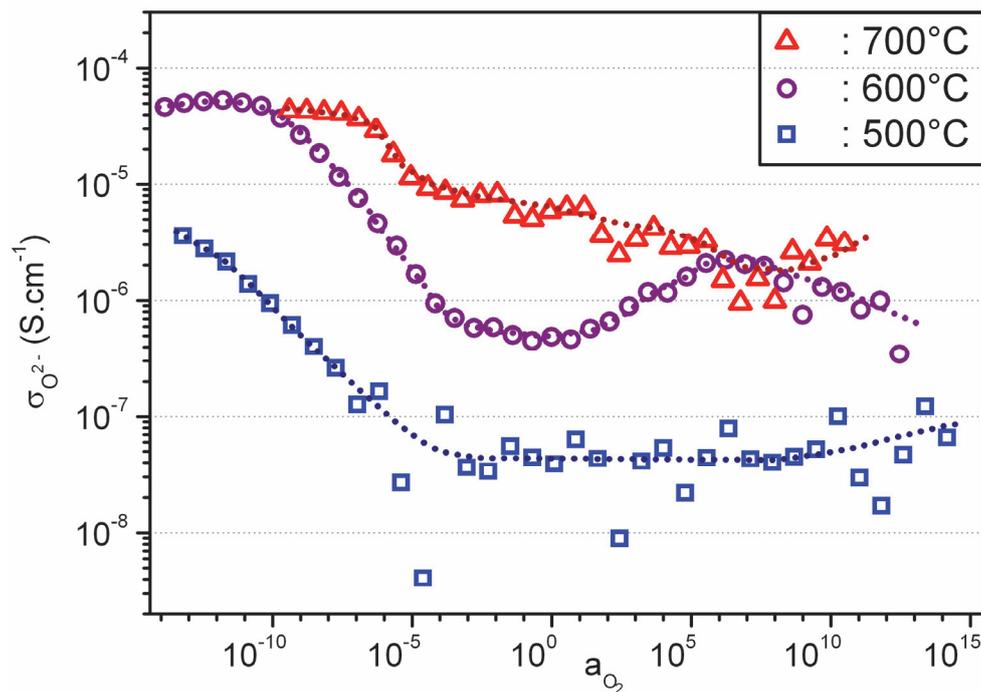


Figure 3.30: Conductivité ionique de $\text{LSC}_{0.475}\text{MRu}_{0.025}$ en fonction de l'activité en oxygène à la surface du microcontact $a(\text{O}_2)$ à différentes températures

V. Conclusion

Une nouvelle famille de phases dérivées de LSCM par la substitution de Ruthénium sur le site B de cette perovskite a été synthétisée par voie solide et par autocombustion (citrate-nitrate et glycine-nitrate). La voie citrate-nitrate a permis d'obtenir des composés monophasés de composition proche de la composition nominale : $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$) et $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$) ($x = 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$). La symétrie cristalline est identique à celle de LSCM (rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}c$) jusqu'à un taux de substitution en Ruthénium $x = 0.1$. Les phases avec $x = 0.2$ possèdent une structure orthorhombique (groupe d'espace $Pbnm$).

La structure cristalline de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ ainsi que celle du composé de référence $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ ont été déterminées par diffraction des rayons X et/ou de neutrons sur poudres à température ambiante et en température. Aucun ordre cationique sur le site A ou B n'a été observé. Cette étude a permis de mieux comprendre et de mettre en évidence une transformation structurale de la phase $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ de la symétrie rhomboédrique vers cubique à 300°C sous Ar/H₂ (5%), ainsi qu'une perte d'oxygène et de nickel (exsolution) après réduction de cette phase à 800°C. La ségrégation de Ni a été confirmée en surface de ce composé par microscopie électronique en transmission.

La température de la transformation structurale rhomboédrique → cubique de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ est décalée par rapport à $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ vers les plus hautes températures, environ 850°C sous Ar/H₂ (5%). Cependant, une réduction à cette température n'a pas permis d'observer l'exsolution du ruthénium. Pour cela, un traitement à 1000°C sous Ar/H₂ (5%) est nécessaire, entraînant une légère décomposition de la phase. La ségrégation de Ru a été confirmée en surface de ce composé par microscopie électronique à balayage, et une étude par XPS est venue étayer ces observations.

Les propriétés électriques des phases LSCM, $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et de la famille LSCMRu ont été évaluées. La substitution du Chrome par du Ruthénium provoque une augmentation de la conductivité totale (σ_{tot}) quelle que soit l'atmosphère. Cette tendance est à relier à l'état d'oxydation mixte du Ruthénium, Ru(V)/Ru(IV) évalué par XPS. La substitution du chrome par du ruthénium, provoque par compensation la réduction d'une partie du Mn^{IV} en Mn^{III}. L'effet bénéfique de la substitution du manganèse par le Ruthénium sur le niveau de conductivité totale n'est visible que sous atmosphère réductrice. Une mesure de conductivité ionique par électrode bloquante confirme que la conductivité des phases LSCMRu est très majoritairement électronique.

Des changements d'énergie d'activation, non liés à des transitions structurales, ont été observés sous atmosphère réductrice. L'apparition d'une contribution protonique à la conductivité totale due à l'hydratation de la phase, est une des hypothèses permettant d'expliquer ces transformations. Une prise de masse a en effet été mise en évidence par ATG.

La prochaine étape de ce travail est la mesure des performances de ces matériaux en tant qu'anode de pile à combustible dans une cellule symétrique, dans le but d'évaluer l'intérêt de l'exsolution.

Références

- [1] T. Jardiel, M.T. Caldes, F. Moser, J. Hamon, G. Gauthier & O. Joubert, « New SOFC electrode materials: The Ni-substituted LSCM-based compounds $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-\delta}$ and $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ » *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 894–901.
- [2] T. Delahaye, « Réalisation et optimisation d'électrolytes et d'anodes pour piles à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire », Université de Nantes, 2006, 226p.
- [3] S. Tao & J. T. S. Irvine, « A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells » *Nature Materials*, 2003, **2**, 320–323.
- [4] A.T. Matveev, A.N. Maljuk, A. Kulakov, C.T. Lin & H.-U. Habermeier, « Thermal stability of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8-y}$, RuO_2 », *Physica C*, 2004, **407**, 139-146.
- [5] M. van den Bossche & S. McIntosh, « Pulse reactor studies to assess the potential of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{X}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (X = Co, Fe, Mn, Ni, V) as direct hydrocarbon solid oxide fuel cell anodes » *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 5856-5865
- [6] N.K. Monteiro, F.B. Noronha, L.O.O. da Costa, M. Linardi & F.C. Fonseca, « A direct ethanol anode for solid oxide fuel cell based on a chromite-manganite with catalytic ruthenium nanoparticles », *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 9816-9829
- [7] S.P. Jiang, L. Zhang, Y. Zhang, « Lanthanum strontium manganese chromite cathode and anode synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cells », *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 2627-2635
- [8] V.V. Kharthou, E.V. Tsipis, I.P. Marozau, A.P. Viskup, J.R. Frade & J.T.S. Irvine, « Mixed conductivity and electrochemical behavior of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ », *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 101-113.
- [9] M.K. Rath et al., « Properties and electrochemical performance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ composite anodes for solid oxide fuel cells » *Journal of Power Sources*, 2012, **213**, 55-62
- [10] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas & G. J. Exarhos, « Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders », *Materials Letters*, 1990, **10**, 6-12.
- [11] C.M. Chanquia, J.E. Vega-Castillo, A.L. Soldati, H. Troiani & A. Caneiro, « Synthesis and characterization of pure-phase $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ nanocrystallites for solid oxide fuel cell applications », *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, **14**, 1104/1-1104/14
- [12] T. Wenyi, Z. Qin, Y. Han, X. Zhu & H. Li, « Deactivation of anode catalyst $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ in SOFC with fuel containing hydrogen sulfur: The role of lattice oxygen » *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 7398-7404

- [13] C.-C. Hwang, T.-Y. Wu, J. Wan & J.-S. Tsai, « Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders » *Materials Science and Engineering B*, 2004, **111** 49–56
- [14] V.F. Sears, « Neutron scattering lengths and cross sections », *Neutron News*, 1992, **3**, 29-37
- [15] A.K.E. Andersson, S.M. Selbach, C.S. Knee & T. Grande, « Chemical Expansion Due to Hydration of Proton-Conducting Perovskite Oxide Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**, 2654-2661
- [16] S. Tao & J.T.S. Irvine, « Phase Transition in Perovskite Oxide $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Observed by in Situ High-Temperature Neutron Powder Diffraction », *Chemistry Materials*, 2006, **18**, 5453-5460.
- [17] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lopez, M. T. Casais, J. L. Martínez & V. Pomjakushin, « Synthesis, structural, and magnetic characterization of YCrMnO_5 », *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, **13**, 2600–2606
- [18] M. Oishi, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki & T. Kawada, « Oxygen nonstoichiometry and defect structure analysis of B-site mixed perovskite-type oxide $(\text{La,Sr})(\text{Cr},\text{M})\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ti, Mn and Fe}$) », *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**, 3177–3184.
- [19] M. A. Ernst & W. G. Sloof, « Unraveling the oxidation of Ru using XPS », *Surface and Interface Analysis*, 2008, **40**, 334–337
- [20] J.Y. Shen, A. Adnot & S. Kaliaguine, « An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium », *Applied Surface Science*, 1991, **51**, 47-60
- [21] G. Corbel, S. Mestiri & P. Lacorre, « Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ fast oxide-ion conductor » *Solid State Sciences*, 2005, **7**, 1216-1224
- [22] R. Raffaele, H.U. Anderson, D.M. Sparlin & P.E. Parris, « Transport anomalies in the high-temperature hopping conductivity and thermopower of strontium-doped lanthanum chromium manganese oxide $(\text{La}(\text{Cr},\text{Mn})\text{O}_3)$ » *Physical Review B*, 1991, **43**, 7991-7999
- [23] E. Beyreuther, S. Grafström, Lukas M. Eng, C. Thiele & K. Dörr, « XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content » *Physical Review B*, 2006, **73**, 155425.
- [24] N. Besnard, « Nouveaux matériaux pour piles à combustible à céramique conductrice protonique (PCFC) : Étude de l'influence sur la conductivité protonique de l'incorporation de Nickel dans les matériaux d'électrode LSCM et d'électrolyte BCY », Université de Nantes, 2011, 55p.
- [25] W. Zipprich & H.D. Wiemhöfer, « Measurement of ionic conductivity in mixed conducting compounds using solid electrolyte microcontacts », *Solid State Ionics*, 2000, **135**, 699-707

Chapitre 4 : Étude par spectroscopie d'impédance
électrochimique de l'effet de la ségrégation de particules
métalliques sur les performances de cellules symétriques

Sommaire

I.	Introduction	113
II.	Elaboration et caractérisation de $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ (CGO)	113
II.1	Synthèse par autocombustion : voie citrate nitrate	113
II.2	Réactivité entre le CGO et les matériaux d'électrode	115
III.	Mise en forme des cellules symétriques	116
III.1	Mise en forme des supports électrolytes	116
III.2	Broyage de la poudre	116
III.3	Frittage de pastilles épaisses et découpe à la scie à fil diamant	117
III.4	Réalisation des cellules symétriques par sérigraphie sur des supports en CGO	118
III.5	Imprégnation du composé LSCM	119
III.6	Sérigraphie du matériau d'électrode	120
III.7	Accrochage du matériau d'électrode	120
III.7.1	Cas général	120
III.7.2	Cas du $LSC_{0,4}MRu_{0,1}$ pré-réduit	121
III.7.3	Imprégnation d'une cellule LSCM//CGO//LSCM avec une solution de $RuCl_3$	125
III.8	Dépôt et accrochage du collecteur de courant	125
IV.	Évaluation et comparaison des différents matériaux en tant qu'anode	127
IV.1	Explication du modèle choisi et exemple de déconvolution	127
IV.2	Influence de l'exsolution sur les performances de l'anodes	132
IV.3	Comparaison entre l'apport de l'exsolution et de l'imprégnation de Ni	136
IV.4	Comparaison des performances sous méthane	141
IV.5	Comparaison du vieillissement des cellules C-LSCM _{0,3} Ni _{0,2} et C-LSCMimpNi	144
V.	Conclusion	151
VI.	Références	153

I. Introduction

Le chapitre précédent présentait la synthèse et la caractérisation des propriétés intrinsèques de phases dérivées du matériau d'électrode LSCM par substitution du manganèse ou du chrome par du ruthénium, dans le but d'obtenir des composés qui, après réduction, présentent une dispersion de particules métalliques en surface. Dans ce chapitre, l'intérêt de cette approche sera évalué, à travers la caractérisation des propriétés de $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$ et $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$ en tant qu'anode de pile à combustible. Cette étude sera effectuée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sur des cellules symétriques à électrolyte support, en principe plus simples à mettre en œuvre. Le composé $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO) sera utilisé comme électrolyte. En effet, la démarche proposée s'inscrit dans le contexte de la réduction de la température de fonctionnement des SOFC, et le composé CGO est un matériau qui présente un très bon niveau de conductivité ionique (de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) à 600°C . Son inconvénient est l'apparition d'une conductivité électronique non négligeable par réduction du Ce^{4+} en Ce^{+3} sous atmosphère réductrice au delà de 600°C .

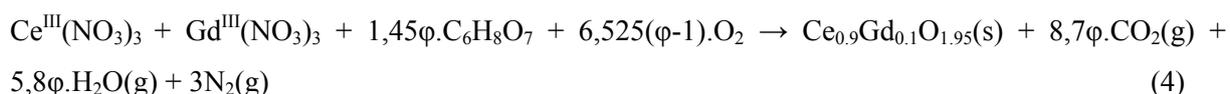
Dans un premier temps, la synthèse de CGO et l'élaboration de cellules symétriques en configuration électrolyte support seront présentées. Ensuite, les performances des anodes à base de $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$ ou $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$ seront évaluées, et comparées aux performances du matériau LSCM. Elles seront ensuite comparées aux performances du matériau LSCM imprégné avec des particules métalliques, afin d'évaluer l'intérêt de l'exsolution.

II. Elaboration et caractérisation de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (CGO)

II.1 Synthèse par autocombustion : voie citrate nitrate

Une poudre nanométrique de CGO a été préparée par autocombustion avec de l'acide citrique comme combustible. $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, > 99.0% (Alfa Aesar), $\text{Gd}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, > 99.0%, (Alfa Aesar), et de l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99.5+%), ont été pesés puis dissous dans un bécher avec de l'eau distillée. Après évaporation de l'eau, le gel formé se dessèche et s'enflamme. La cendre obtenue est calcinée à 800°C ou 1000°C pendant 2 h, ce qui suffit à obtenir la phase CGO.

La réaction peut s'écrire :



Le composé a été synthétisé avec la stœchiométrie $\varphi=1$. Les DRX des poudres après pyrolyse à 800°C et 1000°C sont présentés sur la figure 4.1. Les affinements Rietveld des diagrammes ont été réalisés

dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (225) (figure 4.1) correspondant à la structure fluorine du CGO. Aucune phase secondaire cristallisée n'a pu être identifiée. Une pyrolyse du précurseur à 800°C est donc suffisante pour obtenir la phase désirée. Les largeurs de raies des DRX ainsi que les images MEB (figure 4.2) confirment la différence de taille des cristallites selon la température de pyrolyse. Sur les images MEB, on observe des particules d'une taille de 50nm pour le précurseur pyrolysé à 800°C contre 100nm pour celui pyrolysé à 1000°C. On peut extraire des affinements Rietveld du DRX des précurseurs une taille de cristallite de 58(2) nm contre 159(6) nm respectivement. C'est la température de pyrolyse la plus faible qui a été retenue, car une taille de particule inférieure peut aider à la densification du matériau.

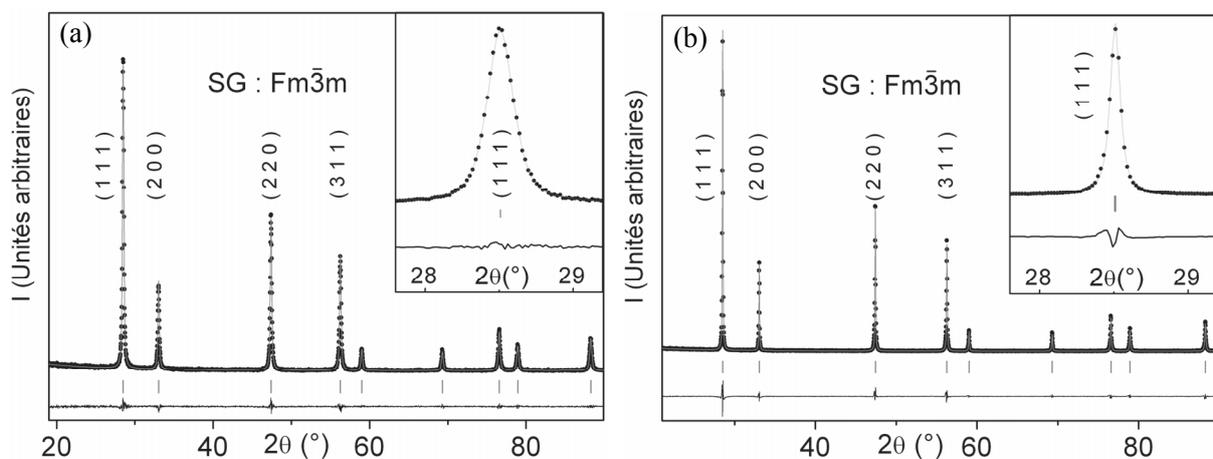


Figure 4.1 - DRX observé, calculé (affinement Rietveld) et différence, (a) après calcination à 800°C (b) après calcination à 1000°C. Détail de la réflexion la plus intense

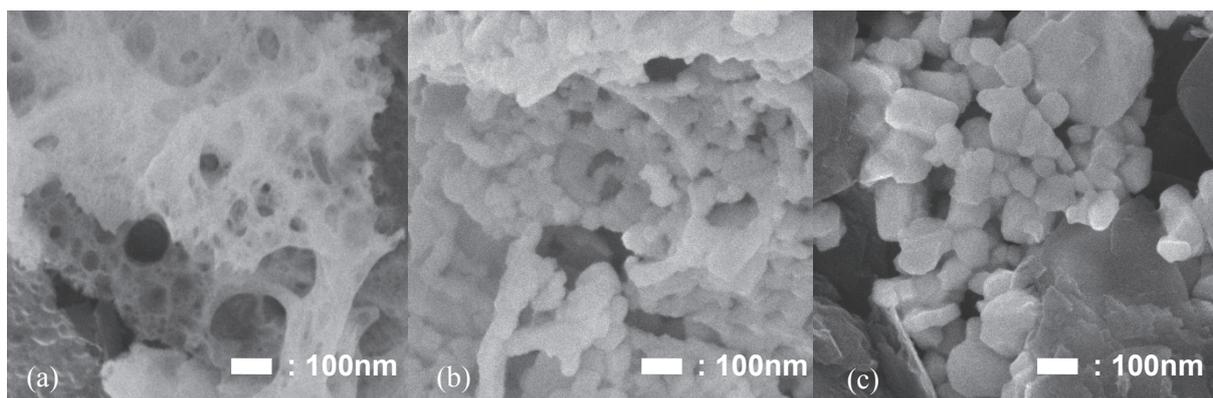


Figure 4.2 - Image MEB (a) du précurseur obtenu après combustion (b) du composé CGO après calcination à 800°C (c) du composé CGO après calcination à 1000°C

Les images MEB permettent aussi d'observer la formation d'agglomérats, que ce soit avant ou après pyrolyse. Pour obtenir une couche de CGO dense après mise en forme, il sera donc nécessaire de casser ces agglomérats par un broyage mécanique.

II.2 Réactivité entre le CGO et les matériaux d'électrode

Avant le dépôt du matériau d'électrode à la surface de l'électrolyte, il est nécessaire de tester sa réactivité avec le composé constituant l'électrolyte. En effet, l'accrochage consistant en un recuit du support CGO et d'une couche sérigraphiée à sa surface à la température de 1150°C pendant 3h, il est possible qu'une réaction ait lieu à l'interface entre les deux matériaux, générant une nouvelle phase aux propriétés différentes des matériaux dont elle est issue. La compatibilité chimique de CGO avec LSCM, LSC_{0,4}MRu_{0,1} et LSCM_{0,3}Ni_{0,2} a donc été testée.

Des mélanges de poudres du matériau d'électrode et de CGO ont été pastillés (1t) et traités à 1150°C pendant 3h. La diffraction des rayons X a été utilisée pour analyser les composés avant et après le traitement thermique d'accrochage (figure 4.3) : Aucune réflexion d'impureté n'est observée sur les DRX des mélanges CGO/LSCM ou CGO/LSC_{0,4}MRu_{0,1} recuits. De plus, la variation du volume de maille des différentes phases est très faible (tableau 4.1). CGO ne réagit donc pas avec LSCM ou LSC_{0,4}MRu_{0,1}. Dans le cas de LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, une impureté en très faible quantité apparaît dans le pied des réflexions attribuées à CGO. Cependant, après affinement de type Le Bail, une variation du volume de ces phases de 0.05% et 0.04% pour LSCM_{0,3}Ni_{0,2} et CGO respectivement a été calculée. La réaction a donc été négligée, au vu du faible changement induit dans le volume des phases en présence ce qui suppose une faible réaction.

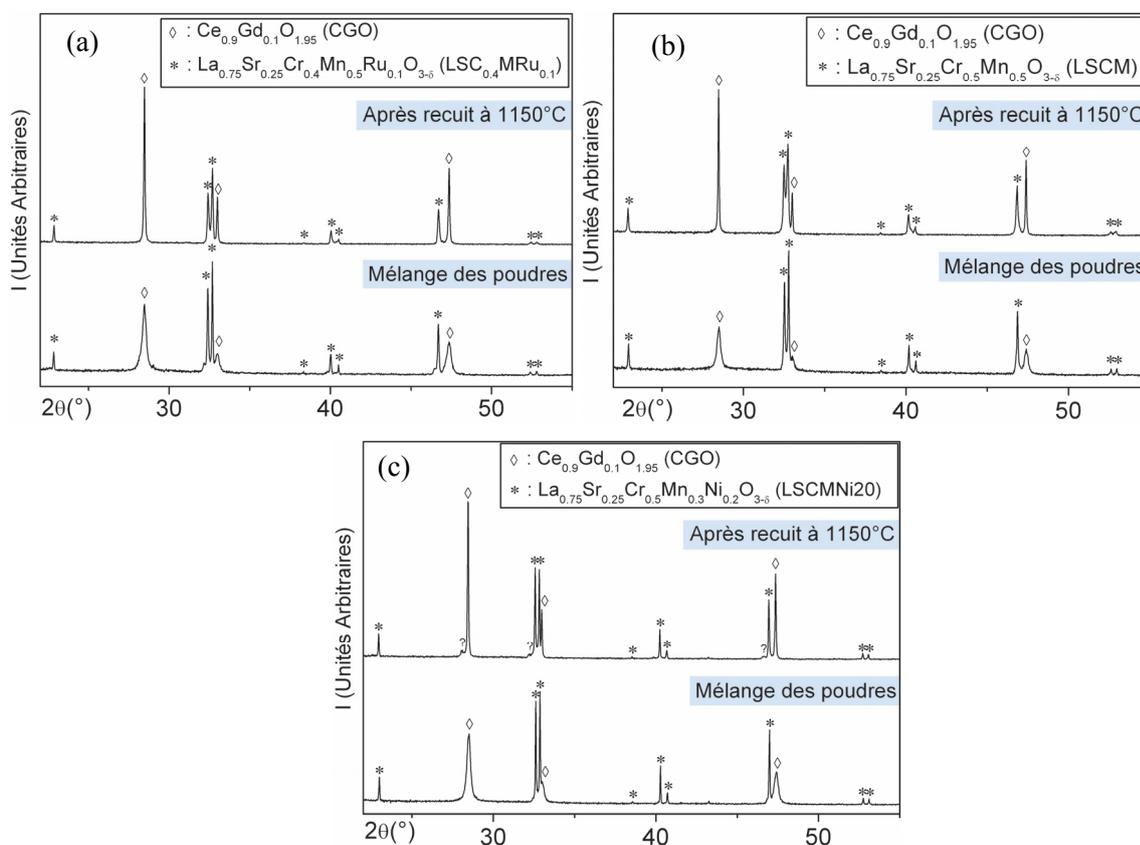


Figure 4.3 - DRX obtenus avant et après le recuit à 1150°C pendant 3h d'une poudre d'un mélange de
 (a) CGO/LSC_{0,4}MRu_{0,1} (b) CGO/LSCM (c) CGO/LSCM_{0,3}Ni_{0,2}

Tableau 4.1 - Données obtenues par affinement Le Bail des DRX obtenus avant et après le recuit à 1150°C pendant 3h d'une poudre d'un mélange CGO/LSC_{0,4}MRu_{0,1}, CGO/LSCM ou CGO/LSCM_{0,3}Ni_{0,2}

Mélange	Matériau	Paramètre avant recuit	Paramètre après recuit	Variation (%)
CGO/LSC0.4MRu0.1	LSC _{0,4} MRu _{0,1}	a = 5.519(1) Å	a = 5.5158(9) Å	-0.054
		c = 13.345(3) Å	c = 13.352(3) Å	0.052
		V = 352.0(1) Å ³	V = 351.8(1) Å ³	-0.056
	CGO	a = 5.422(1) Å	a = 5.4226(5) Å	0.012
		V = 159.39(5) Å ³	V = 159.45(3) Å ³	0.037
CGO/LSCM	LSCM	a = 5.501(1) Å	a = 5.5231(7) Å	0.400
		c = 13.322(4) Å	c = 13.350(2) Å	0.207
		V = 349.1(2) Å ³	V = 352.67(8) Å ³	1.011
	CGO	a = 5.421(2) Å	a = 5.4216(6) Å	0.016
		V = 159.29(9) Å ³	V = 159.36(3) Å ³	0.048
CGO/LSCM _{0,3} Ni _{0,2}	LSCM _{0,3} Ni _{0,2}	a = 5.4861(4) Å	a = 5.4850(7) Å	-0.020
		c = 13.286(1) Å	c = 13.285(2) Å	-0.008
		V = 346.29(5) Å ³	V = 346.13(8) Å ³	-0.048
	CGO	a = 5.4203(7) Å	a = 5.4196(5) Å	-0.013
		V = 159.25(3) Å ³	V = 159.18(3) Å ³	-0.040

III. Mise en forme des cellules symétriques

III.1 Mise en forme des supports électrolytes

La poudre de CGO a été mise en forme afin d'obtenir des disques denses et de faible épaisseur (200-300 µm) qui serviront de support sur lesquels seront sérigraphiées les électrodes.

Le coulage en bandes est une technique pertinente pour obtenir des supports minces mais elle nécessite d'ajuster de nombreux paramètres (composition des barbotines, séchage, profil de température de recuit) afin d'obtenir des objets de bonne planéité indispensable pour éviter la rupture mécanique lors de l'étape de sérigraphie des électrodes.

Une autre approche, simple et reproductible a été utilisée : des disques de CGO de 200 à 300 µm d'épaisseur ont été obtenus par tronçonnage, à la scie à fil diamant, d'une pastille épaisse préalablement densifiée.

III.2 Broyage de la poudre

La poudre brute, pyrolysée à 800°C (ou 1000°C) est constituée d'un réseau d'agglomérats (figure 4.2) de grains qu'il faut casser avant l'étape de mise en forme afin d'obtenir des échantillons denses. La poudre est broyée au broyeur planétaire pendant 24h à 500tr/min. L'affinement de Rietveld du diagramme de diffraction d'une poudre CGO broyée (figure 4.4) ne montre aucune impureté ni modification de la taille des cristallites calculée par rapport à la poudre non broyée (62(3) nm après broyage contre 58(2) avant).

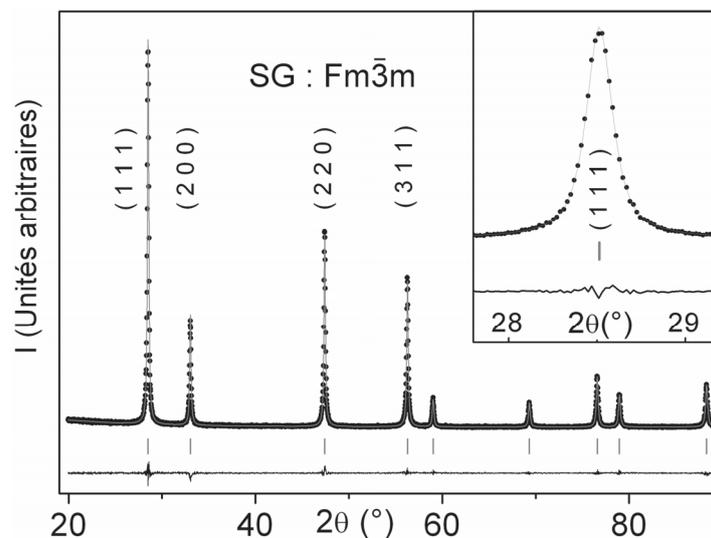


Figure 4.4 - DRX observé, calculé et différence d'une poudre CGO après calcination à 800°C. Détail de la réflexion la plus intense

III.3 Frittage de pastilles épaisses et découpe à la scie à fil diamant

La poudre issue du broyage est conservée dans une étuve à 140°C afin d'évaporer les solvants utilisés lors du broyage et éviter l'adsorption d'eau. Des pastilles de diamètre $\Phi = 13$ mm ont été obtenues par pressage uniaxial sous une faible pression (~ 6 MPa). Une pression de pastillage trop forte ne permet pas d'obtenir des objets denses après frittage, car la pastille de poudre broyée (qui s'agglomère très facilement) peut subir des délaminations importantes perpendiculairement à l'axe de la pression.

Les pastilles de CGO sont ensuite frittées à 1550°C pendant 5h, selon le traitement thermique détaillé sur la figure 4.5. Les pastilles obtenues ont une compacité $> 95\%$ et sont constituées de grains micrométriques (1-5 μm) (figure 4.6).

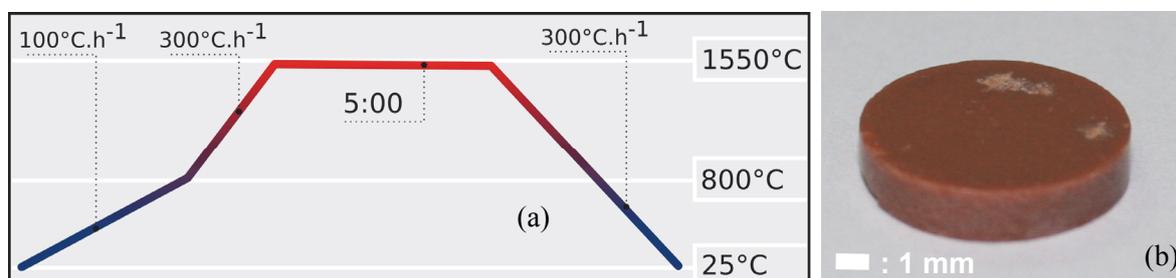


Figure 4.5 : (a) traitement thermique utilisé pour obtenir des pastilles denses de CGO et (b) pastille dense de CGO

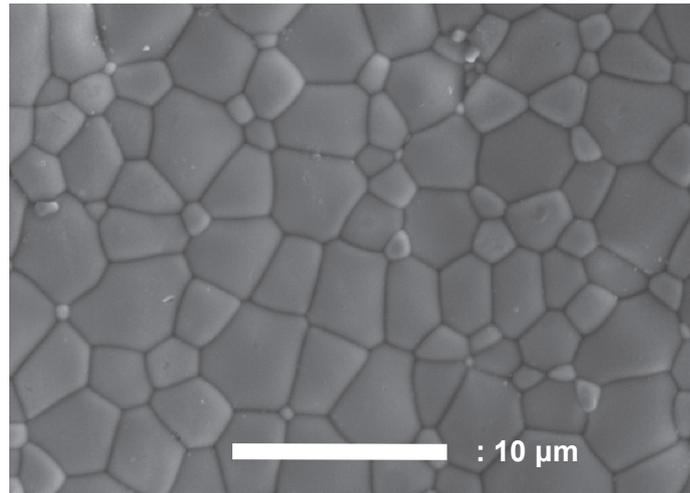


Figure 4.6 - Image MEB de la surface d'une fracture effectuée sur une pastille de CGO densifiée à 1550°C

Une scie à fil diamant a été utilisée pour découper les électrolytes de CGO denses de 200 à 300 µm d'épaisseur dans la pastille frittée de 3-10 mm d'épaisseur. Les paramètres expérimentaux sont expliqués plus amplement dans le chapitre 2.

Les disques d'électrolyte CGO seront utilisés tels qu'obtenus après le découpage à la scie à fil diamant afin de garder une certaine rugosité de surface, dans le but de faciliter l'accrochage des matériaux d'électrode.

III.4 Réalisation des cellules symétriques par sérigraphie sur des supports en CGO

L'objectif de l'étude des cellules symétriques par impédance est de comparer les performances des anodes à base de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ ou $\text{LSCM}_{\text{Ni}20}$ à celles du matériau LSCM et à celles du matériau LSCM imprégné de particules métalliques (Ni ou Ru).

Pour réaliser cette étude, il a été nécessaire de réaliser cinq types de cellules symétriques matériau d'électrode//CGO//matériau d'électrode, se différenciant seulement par leur matériau actif d'électrode, dont les abréviations utilisées sont listées ci-dessous :

Tableau 4.2 : abréviations utilisées pour les différents matériaux d'électrode utilisés dans ce paragraphe

Matériau « actif » d'électrode	abréviation
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	LSCM
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ imprégné avec du Ruthénium	LSCMimpRu
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ imprégné avec du Nickel	LSCMimpNi

III.5 Imprégnation du composé LSCM

L'imprégnation du composé LSCM a dans un premier temps été réalisée selon le procédé nommé Incipient Wetness Impregnation (IWI), décrit dans le chapitre 2. Cela a consisté en l'ajout d'une solution aqueuse de $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ ou de $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ à une poudre de LSCM préalablement pastillée. Une fois séchée à l'étuve, cette poudre est portée à 600-700°C afin de décomposer le $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ ou de $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ en leurs oxydes respectifs. Le matériau est ensuite mis en suspension dans une encre, puis sérigraphié et fritté.

Il est cependant nécessaire de savoir si le traitement thermique d'accrochage de l'électrode sur l'électrolyte ne va pas provoquer une réaction entre LSCM avec l'oxyde de Nickel ou l'oxyde de Ruthénium ajouté par imprégnation. La substitution du Chrome ou du Manganèse par le Ruthénium ou le Nickel est en effet possible, et conduirait à la formation de matériaux substitués de type LSCMRu ou LSCMNi. Il serait alors difficile d'effectuer une comparaison entre les matériaux exsolus et le composé LSCM imprégné.

Ainsi, un mélange de poudres contenant 50% de LSCM et 50% de NiO ou de RuO_2 a été pastillé et traité à 1150°C pendant 3h (traitement correspondant aux conditions d'accrochage des matériaux d'électrode sérigraphiés). Une analyse par diffraction des rayons X a été menée sur ce mélange avant et après le traitement thermique (figure 4.7).

Aucune réflexion supplémentaire n'apparaît après recuit du mélange de poudres LSCM/Ni et les variations du volume de maille des deux phases sont négligeables (tableau 4.3), ce qui indique l'absence de réaction entre LSCM et NiO dans les conditions d'accrochage. Ce n'est pas le cas du mélange LSCM/ RuO_2 pour lequel on observe l'apparition de pics et d'épaulements ainsi qu'un déplacement des réflexions de LSCM vers les 2θ inférieurs. L'oxyde de Ruthénium réagit donc avec LSCM dès 1150°C.

En conséquence, l'imprégnation d'une poudre de LSCM avec du Nickel sera réalisable avant la sérigraphie. Dans le cas du Ruthénium, une voie alternative a été mise en œuvre et consiste en l'imprégnation d'une cellule LSCM//CGO//LSCM en la plongeant dans une solution contenant du nitrate de Ruthénium sans traitement postérieur à haute température.

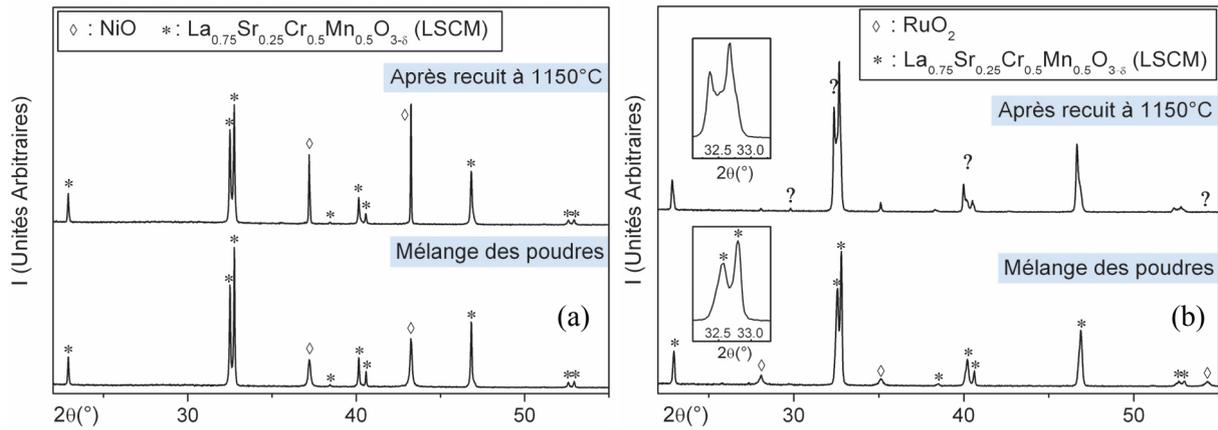


Figure 4.7 - Comparaison des DRX obtenus avant et après le recuit à 1150°C pendant 3h d'une poudre d'un mélange de (a) LSCM/NiO (b) LSCM/RuO₂

Tableau 4.3 - Données obtenues par affinement Le Bail des diagrammes DRX obtenus avant et après le recuit à 1150°C pendant 3h d'une poudre d'un mélange de Ni et de LSCM

Mélange	Matériau	Paramètre avant recuit	Paramètre après recuit	Variation (%)
Ni/LSCM	LSCM	$a = 5.497(1) \text{ \AA}$	$a = 5.491(1) \text{ \AA}$	0.113
		$c = 13.326(3) \text{ \AA}$	$c = 13.315(3) \text{ \AA}$	0.073
		$V = 348.7(1) \text{ \AA}^3$	$V = 347.7(1) \text{ \AA}^3$	0.298
	Ni	$a = 4.1766(8) \text{ \AA}$	$a = 4.1767(7) \text{ \AA}$	0.003
		$V = 72.855(3) \text{ \AA}^3$	$V = 72.86(2) \text{ \AA}^3$	0.010

III.6 Sérigraphie du matériau d'électrode

Compte tenu de l'utilisation du CGO comme matériau d'électrolyte, la température maximale des mesures d'impédances sous Ar/H₂5% est de 600°C afin d'éviter sa réduction. Or, ces conditions ne suffisent pas à induire la ségrégation de particules métalliques à la surface des phases LSCM_{0.3}Ni_{0.2} ou LSC_{0.4}MRu_{0.1}, mais permettent par contre la réduction de l'oxyde de nickel ou de ruthénium imprégné. Avant la fabrication des encres des matériaux LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et LSC_{0.4}MRu_{0.1}, les poudres correspondantes seront donc pré-réduites dans les conditions décrites au chapitre précédent à savoir 12 heures sous Ar/H₂ 5% à 800°C pour la phase LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et à 1000°C pour la phase LSC_{0.4}MRu_{0.1}. Les encres sont composées de la poudre du matériau d'électrode (60%*m*) mise en suspension dans un solvant additionné d'un liant (95%*m* terpinéol, 5%*m* d'éthyl-cellulose). Un lissage au tricylindre permet de terminer l'homogénéisation de l'encre, et de casser les agglomérats, susceptibles de gêner l'impression par sérigraphie. Le dépôt est réalisé sur une surface plus petite que celle de l'électrolyte (figure 4.8). Les détails des paramètres concernant cette technique sont présentés dans le chapitre 2.

III.7 Accrochage du matériau d'électrode

III.7.1 Cas général

Après l'étape de sérigraphie, un traitement thermique à 1150°C sous air (figure 4.8) est appliqué pour permettre l'accrochage de l'électrode sur l'électrolyte. De ce traitement dépendent la qualité de l'adhésion entre l'électrolyte dense et l'anode poreuse, la porosité finale de l'anode et la formation de joints de grains

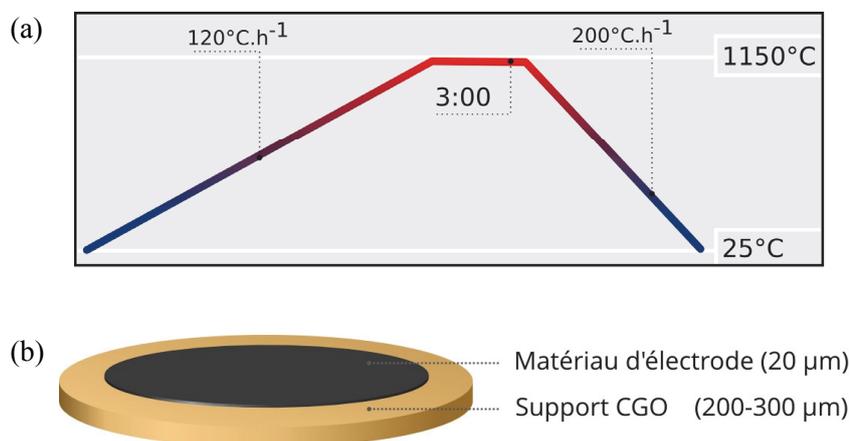


Figure 4.8 : traitement thermique utilisé pour accrocher les matériaux d'électrode sérigraphiés

III.7.2 Cas du $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ pré-réduit

Ce traitement thermique n'a malheureusement pas permis d'accrocher le matériau $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$. En effet, le recuit sous atmosphère oxydante à 1150°C entraîne une décohésion de la couche de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ pré-réduit. Différents tests d'accrochage à plus basse température ont été réalisés sans succès. Il est possible que la légère décomposition de la phase décrite lors du chapitre précédent, qui accompagne l'exsolution de ruthénium, gêne l'adhésion sur le support lors de sa réoxydation. Une méthode alternative a dû être développée.

Tout d'abord, une couche de 5µm de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ non pré-réduit est sérigraphiée, puis une couche de 15µm de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ pré-réduit. Le matériau sous sa forme oxydée accroche en effet sans difficulté majeure sur le CGO.

La réalisation en deux étapes de cette électrode est présentée sur la figure 4.9. La couche de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ non pré-réduit est accrochée à 1150°C pendant 3h. L'ensemble comprenant la couche de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ pré-réduit est ensuite traité à 1050°C pendant 10h. Cette température d'accrochage, inférieure à la température utilisée pour les autres cellules, permet de limiter le plus possible la volatilisation du ruthénium pré-exsolu en surface.

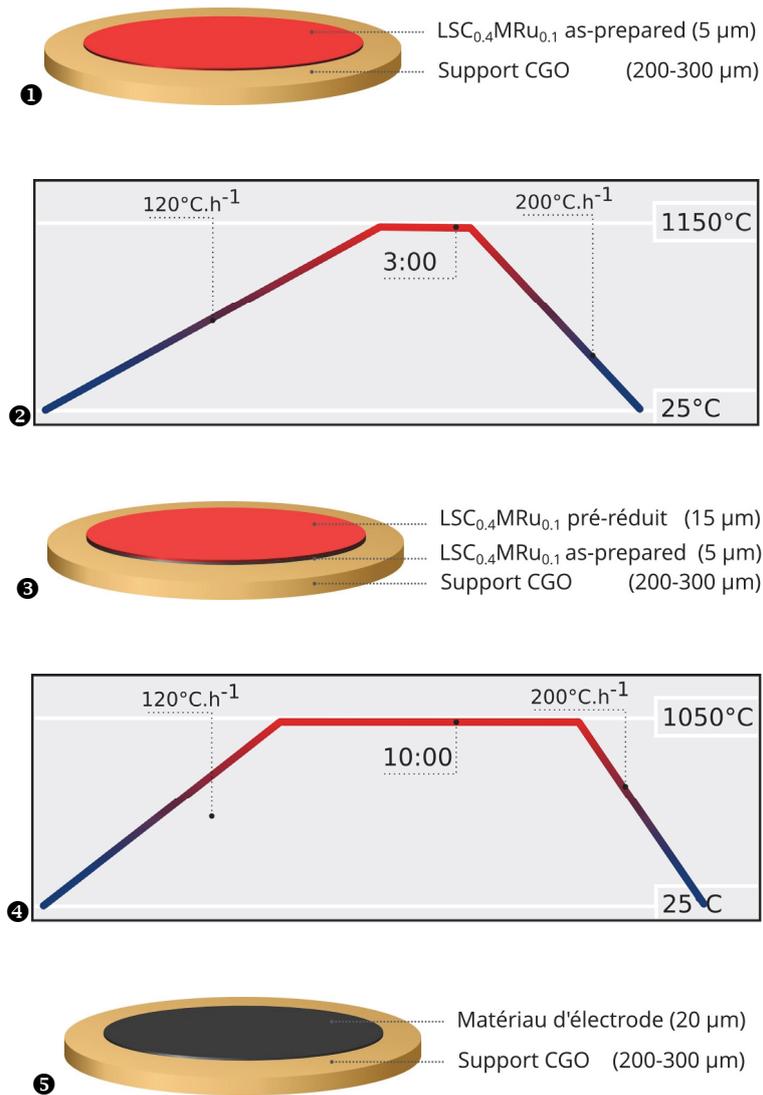


Figure 4.9 : l'élaboration des cellules avec LSC_{0.4}MRu_{0.1} pré-réduit comme matériau d'électrode

Afin d'observer les changements structuraux induits par la réoxydation du matériau LSC_{0.4}MRu_{0.1} pré-réduit puis réduit à nouveau à 600°C lors des mesures EIS, une poudre du composé ayant subi ce traitement thermique a été étudiée par DRX. Le composé LSC_{0.4}MRu_{0.1} pré-réduit a été traité à 1050°C sous air puis réduit pendant 2h à 600°C dans un four tubulaire sous Ar/H₂ 5%. Un affinement des données de diffraction des rayons X a été réalisé par la méthode de Rietveld (figure 4.10-a, tableau 4.4).

Cette étude indique que la phase LSC_{0.4}MRu_{0.1}, partiellement décomposée lorsque elle est réduite à 1000°C, se re-forme au cours du traitement thermique d'accrochage. La phase obtenue présente une symétrie cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, identique à celle de la forme réduite des phases de type LSCM. Une faible quantité de phase LSC_{0.4}MRu_{0.1} oxydée, ($R\bar{3}c$) est cependant détectable (pic $2\theta = 38.3^\circ$) (figure 4.10-b).

La réoxydation puis re-réduction du composé $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ a donc permis de reformer la phase, puis de la réduire sans la décomposer. Des particules nanométriques de ruthénium sont observées au MEB (figure 4.11-a), la quantité de particules est cependant plus faible que celle observée après une réduction à 1000°C (figure 4.11-b).

Le facteur d'agitation thermique élevé de l'oxygène, $B_{\text{iso}} = 3.78 \text{ \AA}^2$, peut indiquer la formation de lacunes dans la phase ce qui pourrait être avantageux pour la conduction d'ion O^{2-} . Le taux de ruthénium, plus faible que celui attendu, indiquerait une ségrégation partielle du ruthénium.

La présence d'une faible quantité de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ oxydée ne gêne pas son utilisation en tant qu'anode de pile à combustible, sa conductivité étant plus élevée que celle de la phase réduite (cf. chapitre 3).

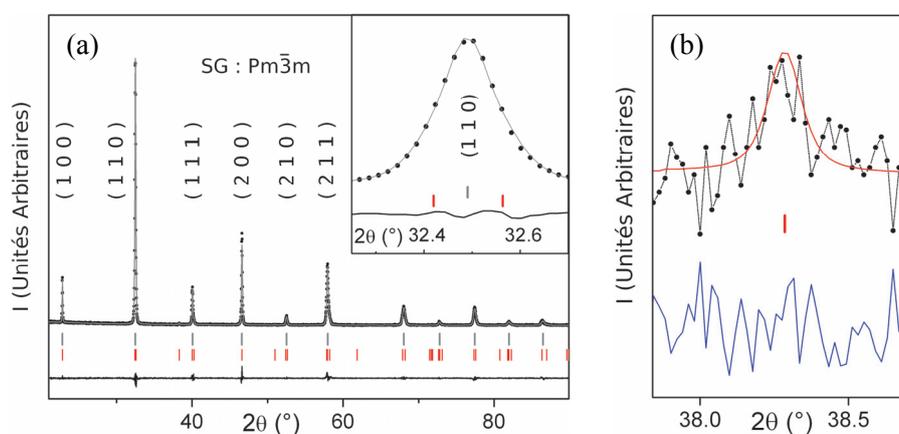


Figure 4.10 – (a) DRX observé, calculé et différence d'une poudre de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ exsolue, réoxydée puis réduite. (b) détail du pic pic $2\theta = 38.3^\circ$, caractéristique de la réflexion $(1\ 1\ 3)$ diffractée par une maille de symétrie rhomboédrique

Tableau 4.4 - Résultats obtenus par affinement de Rietveld du diagramme DRX obtenu pour la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ exsoluée, réoxydée puis réduite à 600°C

Groupe d'espace	$Pm\bar{3}m$			
R_{wp}	12.2			
R_F	2.15			
R_{EXP}	10.26			
χ^2	1.41			
Paramètres de maille	$a = 3.8941(4) \text{ \AA}$			
	$V = 59.048 (9) \text{ \AA}^3$			
	$V/Z = 59.048 (9) \text{ \AA}^3$			
Positions atomiques	x	y	z	
	La Sr	0	0	0
	Cr Mn Ru	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	O	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
composition	La	0.77		
	Sr	0.23		
	Cr	0.43		
	Mn	0.51		
	Ru	0.06		
	O	3 (n.a.)		
		Site A	0.72	
Biso (Å^2)	Site B	0.14		
	O	3.79		
Distances (Å)	La Sr \rightarrow O	2.754 (x12)		
	Cr Mn Ru \rightarrow O	1.947 (x6)		
	O \rightarrow O	2.754 (x8)		
	\rightarrow O	2.754 (x8)		

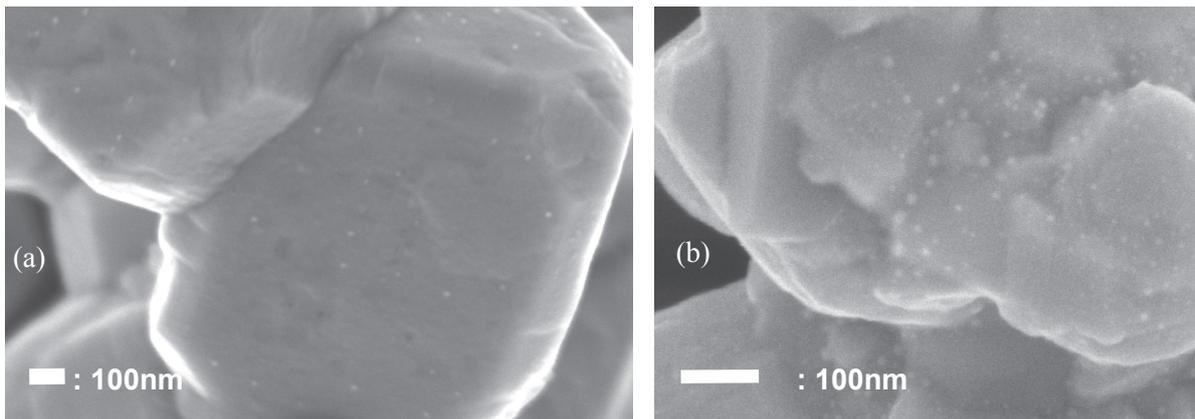


Figure 4.11 - Image MEB de la surface de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ (a) après réduction à 1000°C puis réoxydation à 1050°C et réduction à 600°C (b) après réduction à 1000°C

III.7.3 Imprégnation d'une cellule LSCM//CGO//LSCM avec une solution de RuCl_3

Comme expliqué dans le paragraphe II.1, compte tenu de la réaction entre le LSCM et le RuO_2 à la température d'accrochage du matériau LSCM sur un support en CGO, il a été choisi d'effectuer l'imprégnation d'une cellule LSCM//CGO//LSCM après avoir accroché ce matériau, en la plongeant dans une solution aqueuse contenant un complexe du ruthénium. Cependant, ces complexes du ruthénium sont généralement chers et peu solubles dans l'eau. Le précurseur utilisé pour la synthèse des composés LSCMRu est une solution aqueuse commerciale de $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3)$, Ru 1,5%*m*. Cependant, la teneur en Ru de cette solution étant très faible, il a été choisi d'effectuer l'imprégnation en utilisant une solution aqueuse de RuCl_3 chargée à 4,6%*m* en Ru.

Cependant, tandis que le trempage d'une cellule LSCM//CGO//LSCM dans cette solution pendant plus d'une heure provoque une attaque chimique de la surface des cristallites (figure 4.12), pour un trempage d'un temps inférieur il est impossible de détecter un éventuel dépôt de ruthénium par EDX.

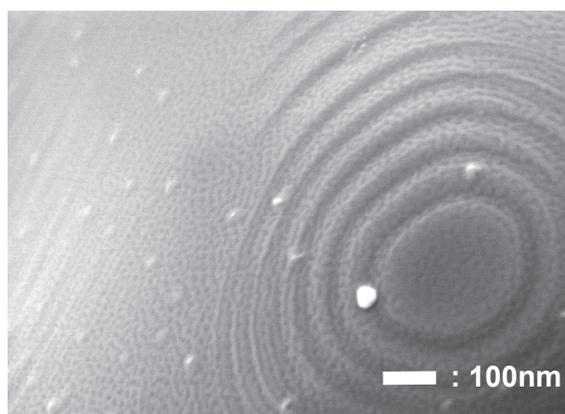


Figure 4.12 - image de la surface d'un grain de LSCM après le trempage d'une cellule LSCM//CGO//LSCM 3h dans une solution de RuCl_3 à saturation.

Suite à ces essais infructueux, nous avons choisi de limiter l'étude comparative entre les performances des cermet obtenus par ségrégation de particules et ceux obtenus par imprégnation sur les phases substituées et imprégnées avec du Nickel.

III.8 Dépôt et accrochage du collecteur de courant

Une couche d'oxyde de Nickel est déposée à la surface des électrodes des cellules symétriques, afin d'améliorer la collecte du courant et ainsi s'affranchir du problème que peut causer la conductivité limitée à 600°C sous atmosphère réductrice des phases utilisées comme matériau d'électrode (0.2 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour LSCM, 0.08 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$).

Cependant, la très bonne cohésion de la couche de NiO avec les matériaux d'électrodes déposés, provoque une délamination entre le matériau d'électrode et l'électrolyte lors des mesures par EIS sous atmosphère réductrice. Celle-ci est provoquée par les contraintes provoquées par la réduction $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O} \rightarrow \text{Ni}^0$, accompagnée d'une perte de 40% du volume de la phase.

Pour pallier ce problème, une couche collectrice de Nickel métallique a été déposée à la place de la couche de NiO (figure 4.13). L'accrochage est ensuite réalisé à 700°C (figure 4.14) sous flux d'azote pour éviter la réoxydation du nickel. Des images de la cellule Ni/LSCM//CGO//LSCM/Ni, à différentes échelles sont proposées figure 4.15. L'électrode est formée de grains de taille 200-500nm et la porosité est tout à fait correcte pour une bonne diffusion des gaz. L'électrolyte, quant à lui, est dense.

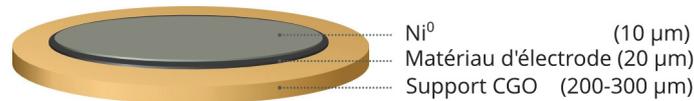


Figure 4.13 : (a) représentation schématique d'une cellule symétrique

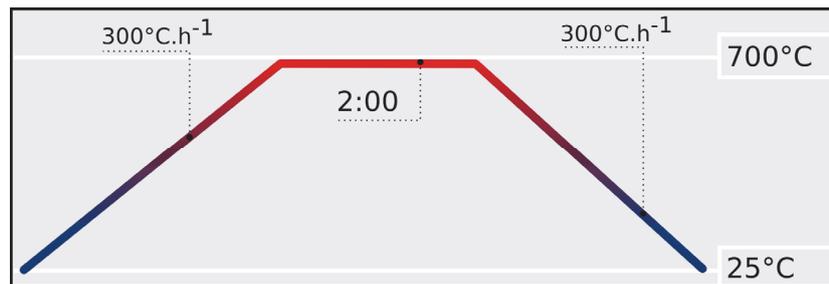


Figure 4.14 : traitement thermique appliqué aux cellules symétriques afin d'accrocher la couche de Ni⁰

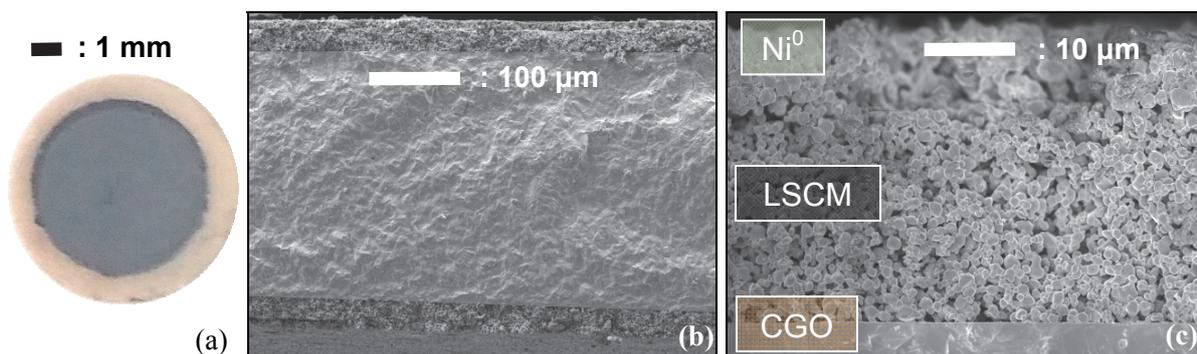


Figure 4.15 - (a) Photographie d'une cellule symétrique NiO/LSCM//CGO//LSCM/NiO après accrochage. Image MEB de (b) la tranche d'une cellule symétrique NiO/LSCM//CGO//LSCM/NiO et (c) détail de l'électrode NiO/LSCM

IV. Évaluation et comparaison des différents matériaux en tant qu'anode

Les performances des cellules dont la mise en forme vient d'être présentée ont ensuite été évaluées par spectroscopie d'impédance complexe (EIS), afin de déterminer et de comparer les caractéristiques des différents matériaux d'électrode en tant qu'anode de pile à combustible. Les mesures ont donc été effectuées sous atmosphère réductrice, précisément sous Ar/H₂ (5%) humidifié.

La caractérisation électrochimique EIS a été réalisée en configuration deux électrodes symétriques à l'aide d'un Solartron 1260. Les mesures ont été effectuées tous les 50°C entre 350°C et 600°C, avec un palier préalable de 2h, sur la gamme de fréquence $10^{-2} \leq f \text{ (Hz)} \leq 10^6$ avec une amplitude de la perturbation de 0,1 V. Le temps total moyen de l'expérience, incluant les délais liés à l'inertie du four, est de 48h.

De plus, l'étude par impédance de circuits électroniques constitués de composants (R, C) dont les caractéristiques sont connues a été effectuée à température ambiante. Ces circuits, leurs diagrammes de Nyquist et leurs déconvolutions sont présentés en annexe 2.

La comparaison des performances des anodes à base de LSC_{0,4}MRu_{0,1} ou LSCM_{0,3}Ni_{0,2} à celles du matériau LSCM a été menée sur les cellules suivantes (un code est proposé) :

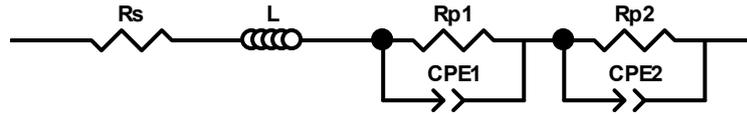
Cellule	Pictogramme
Ni/LSCM//CGO//LSCM/Ni	C-LSCM
Ni/LSC _{0,4} MRu _{0,1} //CGO//LSC _{0,4} MRu _{0,1} /Ni	C- LSC _{0,4} MRu _{0,1}
Ni/LSCM _{0,3} Ni _{0,2} //CGO//LSCM _{0,3} Ni _{0,2} /Ni	C- LSCM _{0,3} Ni _{0,2}

La comparaison des performances des anodes à base de matériaux avec des particules de Ni^o en surface des grains, obtenues par réduction du composé LSCM_{0,3}Ni_{0,2} ou par imprégnation du composé LSCM avec du NiO, a été menée sur les cellules suivantes :

Cellule	Pictogramme
Ni/LSCM _{0,3} Ni _{0,2} //CGO//LSCM _{0,3} Ni _{0,2} /Ni	C- LSCM _{0,3} Ni _{0,2}
Ni/LSCMimpNi//CGO//LSCMimpNi/Ni	C- LSCMimpNi

IV.1 Explication du modèle choisi et exemple de déconvolution

Un exemple typique de diagramme de Nyquist obtenu lors des mesures par impédance électrochimique des cellules étudiées est présenté figure 4.17. La déconvolution des différentes contributions à la résistance de polarisation a été effectuée grâce à une modélisation, réalisée à l'aide du logiciel Zview®. Les différentes contributions sont une résistance série R_s, une inductance L et deux circuits parallèles Rp//CPE en série :



Ceci correspond à l'expression de l'impédance totale du circuit en fonction de la fréquence par la formule suivante :

$$Z(\omega) = R_s + i\omega L + \frac{R_{p_1}}{1 + R_{p_1} Q_1(i\omega)^{n_1}} + \frac{R_{p_2}}{1 + R_{p_2} Q_2(i\omega)^{n_2}}$$

Les affinements réalisés pour les différentes expériences présentées dans ce manuscrit sont représentés sur les figures. La correspondance entre l'expérience et le modèle est dans tous les cas très satisfaisante avec des facteurs d'accord χ^2 compris dans la gamme $1-3 \cdot 10^{-6}$

Quelques éléments permettent de justifier le choix de ce modèle :

R_s : La résistance série est majoritairement attribuée à la résistance de l'électrolyte. Elle contient cependant aussi la résistance liée au collectage du courant et de tous les éléments du circuit de la mesure. Grâce à l'analyse des diagrammes d'impédance de circuits constitués de composants électroniques connus, présentés en annexe 2, cette résistance « parasite » a été évaluée à 0.2Ω . La prise en compte de cette résistance dans les R_s observées permet de retrouver la conductivité de l'électrolyte CGO à l'aide de la formule $\sigma = L / RS$. A 600°C , les valeurs calculées sont comprises entre $2,4 \cdot 10^{-2}$ et $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, et l'énergie d'activation de la R_s calculée pour la cellule C-LSCM vaut 0.62 eV (figure 4.16) ce qui correspond aux mesures reportées par ailleurs [1].

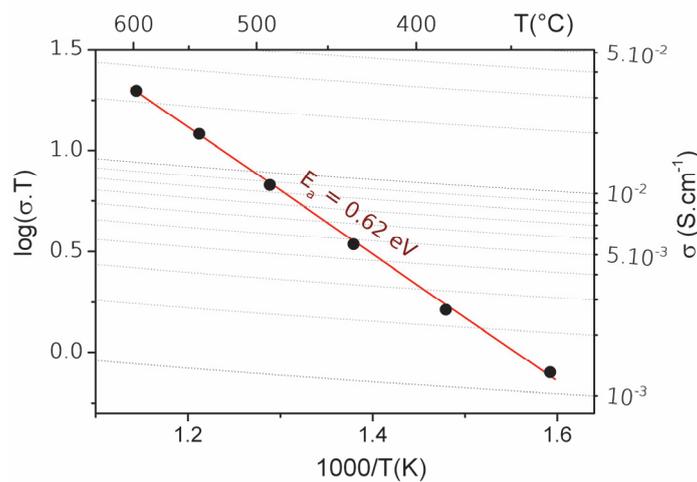


Figure 4.16 : Courbe d'Arrhénius représentant la conductivité attribuée à l'électrolyte CGO pour la cellule C-LSCM. La conductivité totale est renseignée sur l'échelle de droite, suivant les lignes tracées en pointillé.

- L : L'inductance des fils a pu être évaluée grâce aux circuits électroniques aux alentours de $9.5 \cdot 10^{-7}$ H. La encore, cette valeur a été considérée constante et a été utilisée pour calculer les composantes des circuits équivalents dans toutes les expériences.

- $R_{p_1} // CPE_1$ et $R_{p_2} // CPE_2$: Ces deux éléments de Voigt correspondent à des phénomènes dont les fréquences caractéristiques sont de l'ordre de quelques milliers et quelques centaines de Hz, respectivement. Dans la littérature, de tels phénomènes ont pu être attribués au transfert de charges et à l'adsorption des gaz [2-4]. Cette hypothèse sera celle utilisée dans ce travail pour comparer les résistances de polarisations (R_p) des différents matériaux entre elles.

La contribution de la R_p liée à la diffusion des gaz dans l'électrode qui intervient aux faibles fréquences (10^{-1} - 10^{-2} Hz, $E_a = 0$ eV) n'est pas toujours observable (voir par exemple la figure 4.17 pour la cellule C-LSCM) ce qui témoigne de légères différences dans la microstructure des électrodes mises en forme. Lors de la déconvolution, cette contribution a été ignorée et n'a pas été modélisée, malgré le fait qu'elle participe de la résistance totale pour cette cellule, ceci pour des besoins de comparaison.

Les valeurs des différents éléments du circuit simulé, obtenues à partir de la déconvolution du diagramme de Nyquist d'une cellule C-LSCM grâce au circuit équivalent proposé, sont présentées dans le tableau 4.5.

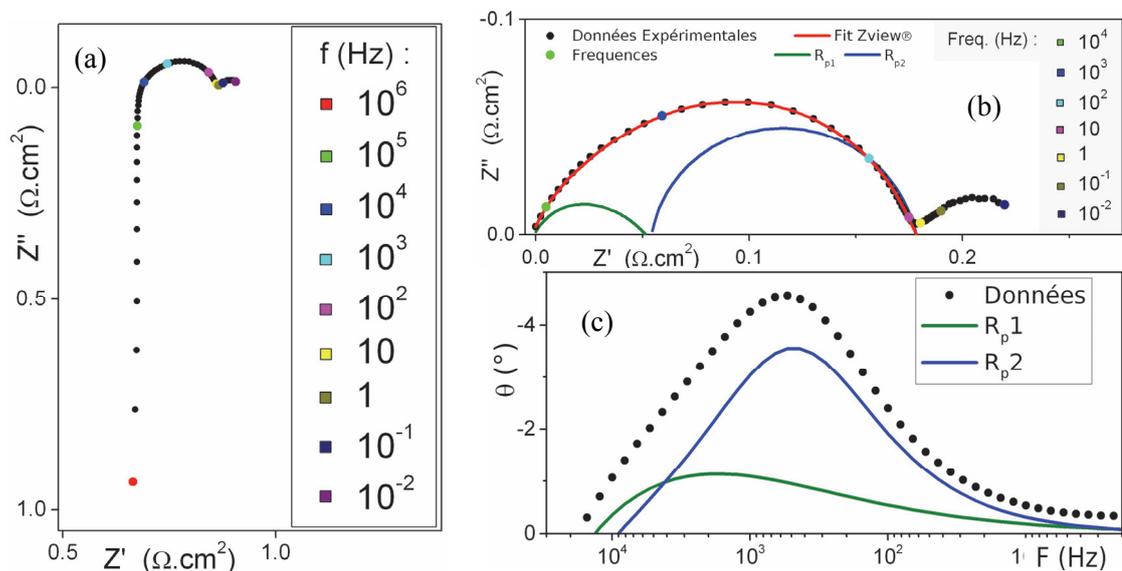


Figure 4.17 - (a) Diagramme de Nyquist à 600°C de la cellule C-LSCM (b) Plot de Nyquist observé et calculé, retranché de la R_s avec différentes contributions à la R_p : R_{p_1} et R_{p_2} (c) Diagramme de Bode correspondant.

Tableau 4.5 - Valeurs de R_p et des différentes contributions identifiées obtenues par simulation des diagrammes expérimentaux par l'intermédiaire du logiciel Zview

Matériau	σ_{elec} (S. cm ⁻¹)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Process 1	f (Hz)	C_2 (F)	R_{p_1} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Process 2	f_2 (Hz)	C_2 (F)	R_{p_2} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	χ^2
C- LSCM	2,6. 10 ⁻²	0.20(1)	Charge transfer	3000	1,2. 10 ⁻⁴	0.072(7)	Gas adsorption	447	4.6. 10 ⁻⁴	0.127(7)	3,0. 10 ⁻⁶

La résistance de polarisation totale obtenue pour C-LSCM, de l'ordre de $0.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600°C est plus faible que celle répertoriée dans la littérature pour des cellules avec LSCM comme matériau d'électrode, à de plus faibles températures (tableau 4.6). L'aspect des diagrammes de Nyquist est cependant comparable. Par exemple, Tao et al.[5] obtiennent des valeurs de R_p de l'ordre de $0.62 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 925°C pour LSCM sur YSZ avec une couche de CGO. Ni le matériau d'électrolyte, ni la configuration utilisée pour la mesure ne semblent être à l'origine de ces différences, le seul élément différent de la littérature susceptible de justifier la faible résistance observée dans notre cas serait la nature du collecteur de courant.

Tableau 4.6 - Valeurs de R_p obtenues dans différents travaux sur le matériau d'électrode LSCM

Matériau d'électrolyte	Matériau d'anode	Collecteur de courant	Configuration de la mesure	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	T ($^\circ\text{C}$)	Auteurs
CGO	LSCM	Ni	Cellule symétrique	0.20	600	Ce travail
YSZ	LSCM (CGO interlayer)	Or	Demi-cellule, 3 électrodes	0.62 (Ar/H ₂ 5%) 0.25 (H ₂ pur)	925	Tao et al. [5]
CGO	LSCM	Grille Pt	Cellule complète	0.25 (H ₂ pur)	800	Rath et al. [6]
LSGM	LSCM (CGO interlayer)	Pt	Cellule symétrique	5.0	800	Kharton et al. [7]

Ainsi, afin de connaître l'influence sur R_p de l'utilisation d'une couche de Ni⁰ comme collecteur, une cellule symétrique avec des électrodes composées uniquement de nickel (30 μm) et une deuxième cellule avec uniquement LSCM (30 μm) comme électrode mais sans collecteur ont été testées. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 4.18 et dans le tableau 4.7. La R_p obtenue pour la cellule sans couche de Ni⁰ vaut $7.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, soit ≈ 40 fois plus élevée que celle observée pour la cellule C-LSCM (figure 4.19). Cependant, la conductivité calculée à partir de la résistance série du circuit équivalent est aussi ≈ 40 fois plus élevée que son équivalent pour la cellule C-LSCM. La valeur élevée de la R_p dans le cas d'une cellule sans collecteur de courant est donc attribuable à la mauvaise collecte des charges. L'affinement effectué est aussi singulièrement moins bon, du fait d'une mesure beaucoup plus bruitée. Ceci est probablement le résultat d'une répartition inhomogène des lignes de courant liée à la mauvaise conductivité électronique de l'électrode.

La performance de la cellule Ni//CGO//Ni fabriquée est très satisfaisante ($R_p = 0.22 \Omega.cm^2$ à $600^\circ C$), et comparable à celles des cellules présentées dans ce paragraphe. Cependant, ses performances se dégradent très rapidement avec le temps, ce qui n'est pas constaté avec les autres cellules.

Le dépôt d'un collecteur de courant en Ni par sérigraphie a donc potentiellement un rôle sur les performances des cellules, mais ne change pas radicalement l'aspect des diagrammes de Nyquist présentés. Ce rôle sera négligé, car le but de ce travail est la comparaison des différentes cellules entre elles et non pas l'évaluation de leurs performances par rapport à la littérature.

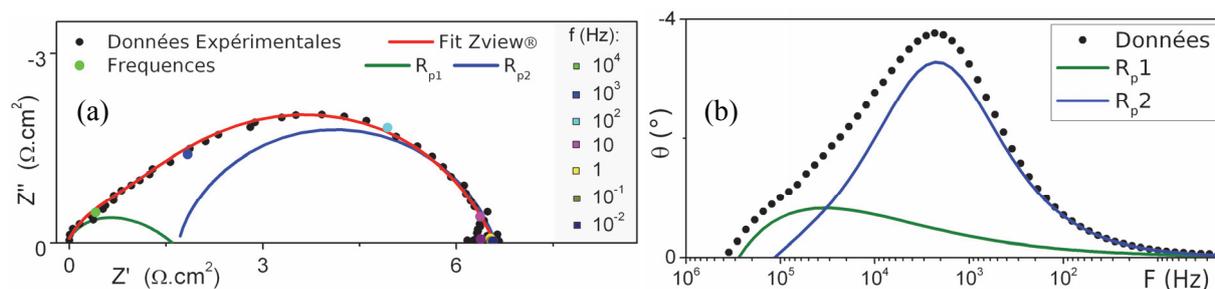


Figure 4.18 – Diagramme (a) de Nyquist et (b) de Bode observés et calculés avec le circuit équivalent présenté, avec les contributions R_{p1} et R_{p2} pour la cellule dont les électrodes sont composées de $30 \mu m$ LSCM et sans collecteur de courant..

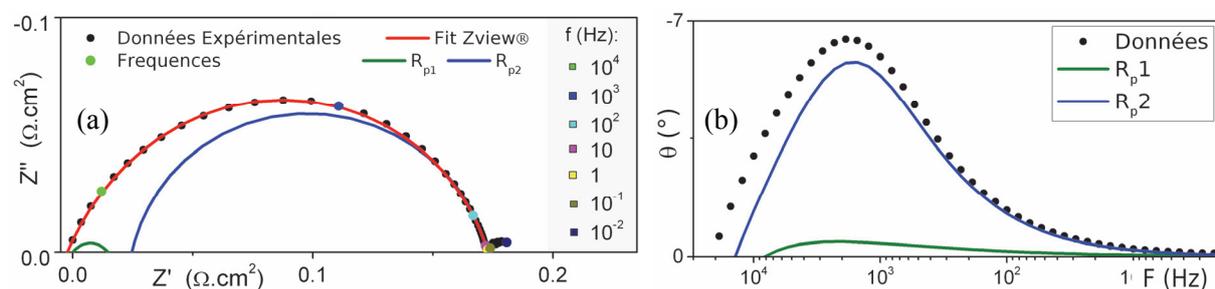


Figure 4.19 - Diagramme (a) de Nyquist et (b) de Bode observés et calculés avec le circuit équivalent présenté, avec les contributions R_{p1} et R_{p2} pour la cellule dont les électrodes sont composées de $30 \mu m$ de Nickel

Tableau 4.7 - Valeurs de R_p et des différentes contributions identifiées obtenues par simulation des diagrammes expérimentaux par l'intermédiaire du logiciel Zview

Matériau	σ_{elec} ($S.cm^{-1}$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	Process 1	f_1 (Hz)	C_1 (F)	R_{p1} ($\Omega.cm^2$)	Process 2	f_2 (Hz)	C_2 (F)	R_{p2} ($\Omega.cm^2$)	χ^2
30 μm LSCM	$\ll 6,7.10^{-4} \gg$	7.5(13)	-	81533	$1.9.10^{-7}$	2.5(8)	-	1995	$4.0.10^{-6}$	5.0(5)	$8,7.10^{-5}$
30 μm Ni	$3,6.10^{-2}$	0.22(1)	-	28923	$1.9.10^{-5}$	0.073(7)	-	1426	$1.9.10^{-4}$	0.148(5)	$4,2.10^{-6}$

IV.2 Influence de l'exsolution sur les performances de l'anode

L'étude qui va être présentée dans ce paragraphe tente de répondre à la question suivante : est-ce que l'obtention d'une dispersion de nanoparticules de Ru^0 ou Ni^0 par exsolution à la surface de matériaux dérivés de LSCM présente un intérêt pour les performances du matériau en tant qu'anode ?

Les diagrammes de Nyquist obtenus à partir de l'étude par impédance complexe des cellules C-LSCM $_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$, C-LSC $_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ et C-LSCM sous Ar/H $_2$ (5%, humidifié) à 600°C sont regroupés sur la figure 4.20. Les différentes contributions simulées avec le circuit équivalent proposé sont représentées sur la figure 4.21, avec les diagrammes de Bode correspondant, et les données obtenues par la modélisation mathématique sont regroupées dans le tableau 4.8.

La R_p de la cellule C-LSC $_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ est très bonne et vaut $0.087 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Elle est inférieure à celle des cellules C-LSCM et C-LSCM $_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$, équivalentes, valant $0.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Cependant, la proportion des contributions à la R_p pour ces deux dernières cellules n'est pas équivalente. La résistance induite par la contribution à haute fréquence R_{p1} est supérieure pour la cellule C-LSCM $_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ ($R_{p1} = 0.10 \Omega \cdot \text{cm}^2$) par rapport à C-LSCM ($R_{p1} = 0.072 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Cette résistance a été attribuée aux transferts de charges, et peut s'expliquer par la différence de conductivité totale observée au chapitre précédent. Cependant, la résistance induite par la contribution à basse fréquence R_{p2} a une valeur supérieure pour la cellule C-LSCM comparée à C-LSCM $_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$. L'exsolution de nickel métallique à la surface du matériau LSCM $_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ semble donc bien avoir une influence positive sur les phénomènes liés à l'adsorption de gaz, mais la conductivité moindre de LSCM $_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ entraîne une résistance supérieure au transfert de charges.

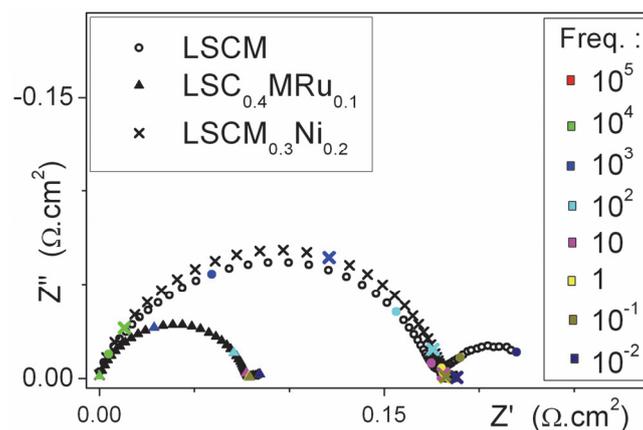


Figure 4.20 - Diagramme de Nyquist retranchés de la résistance série et de l'inductance des fils à 600°C des cellules C-LSCM $_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$, C-LSC $_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ et C-LSCM

Pour la cellule C-LSC $_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, les deux contributions à la R_p (R_{p1} et R_{p2}) sont améliorées par rapport à la cellule C-LSCM. Cela peut s'expliquer par un niveau de conductivité total plus élevé pour la phase LSC $_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, conjointement à l'apport de la présence de ruthénium métallique en surface de la

phase. Les composés de type perovskite à base de ruthénium étant reconnus pour leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de la dissociation du combustible [8], la seule présence de ruthénium en substitution sur le site du manganèse pourrait aussi expliquer la bonne valeur de R_{p2} .

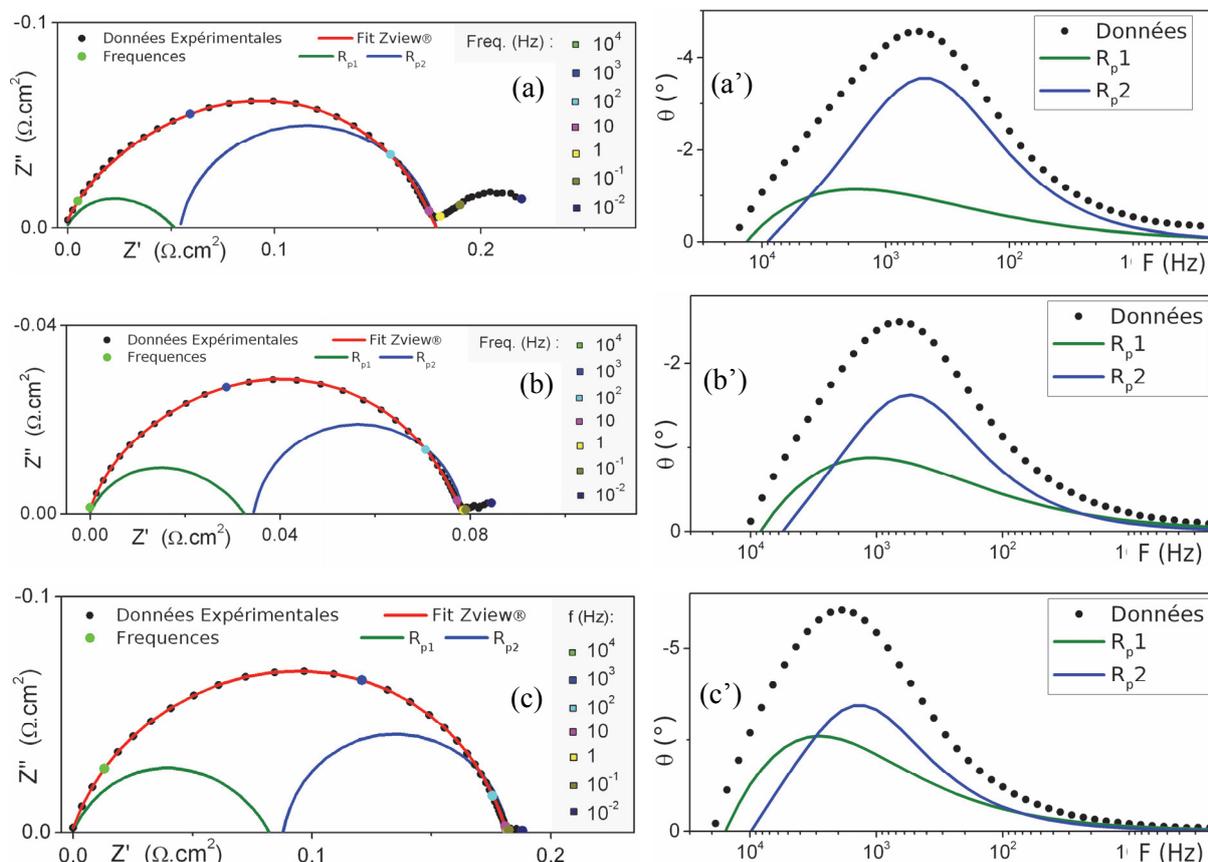


Figure 4.21 - Diagramme de Nyquist et de Bode observés et calculés avec le circuit équivalent présenté, avec les contributions R_{p1} et R_{p2} pour la cellule (a,a') C-LSCM, (b,b') C- LSC_{0.4}MRu_{0.1} et (c,c') C- LSCM_{0.3}Ni_{0.2}.

Tableau 4.8 - Valeurs de R_p et des différentes contributions identifiées obtenues par simulation des diagrammes expérimentaux par l'intermédiaire du logiciel Zview

Matériau	σ_{elec} (S.cm ⁻¹)	R_p (Ω .cm ²)	Process 1	f_1 (Hz)	C_1 (F)	R_{p1} (Ω .cm ²)	Process 2	f_2 (Hz)	C_2 (F)	R_{p2} (Ω .cm ²)	χ^2
C-LSCM	$2,6 \cdot 10^{-2}$	0.20(1)	Charge transfer	3000	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0.072(7)	Gas adsorption	447	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0.127(7)	$3,0 \cdot 10^{-6}$
C-LSC _{0.4} MRu _{0.1}	$2,4 \cdot 10^{-2}$	0.087 (4)	Charge transfer	2287	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0.038(2)	Gas adsorption	666	$9,3 \cdot 10^{-4}$	0.049(2)	$2,5 \cdot 10^{-6}$
C- LSCM _{0.3} Ni _{0.2}	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0.20(1)	Charge transfer	3862	$9,9 \cdot 10^{-5}$	0.105(5)	Gas adsorption	1348	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0.098(5)	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Les résistances de polarisation de C-LSCM, C-LSC_{0,4}MRu_{0,1} et C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} suivent une loi d'Arrhénius quelle que soit la cellule, avec une énergie d'activation semblable (1.36-1.39eV) (figure 4.22-a). L'évolution de R_{p1} et R_{p2} en fonction de la température (figure 4.22-b,c,d) est aussi semblable pour les deux contributions, quelle que soit la cellule étudiée.

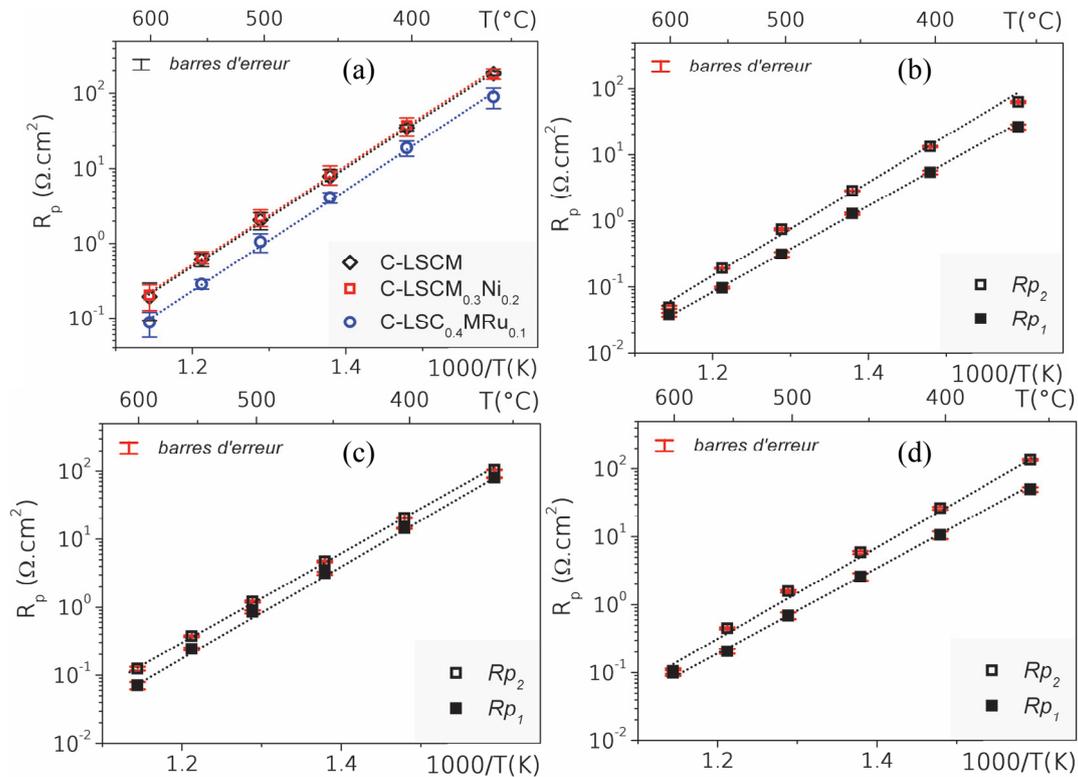


Figure 4.22 - Évolution en fonction de la température (a) de la résistance de polarisation des cellules C-LSCM, C-LSC_{0,4}MRu_{0,1} et C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, et des contributions R_{p1} et R_{p2} pour (b) C-LSC_{0,4}MRu_{0,1} (c) C-LSCM et (d) C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}

La R_{p2} associée à l'adsorption des espèces gazeuses reste le phénomène limitant sur toute la gamme de température étudiée, bien que la R_{p2} semble être légèrement plus activée ($\Delta E_a = 0.15$ eV) par la température pour C-LSC_{0,4}MRu_{0,1} et C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, avec des matériaux exsolus comme matériau d'électrode. Cette observation souligne que les deux phénomènes déconvolués sont intimement liés.

Après les mesures effectuées par impédance électrochimique, les cellules ont été observées par MEB. Les images sont présentées sur la figure 4.23.

L'adhésion entre l'électrolyte CGO et le matériau d'électrode est correcte quelle que soit la cellule. Cependant, il est parfois possible d'observer des décollements entre le matériau d'électrode et la couche de Nickel, dus à la faible température d'accrochage de la couche collectrice dans le but d'éviter la diffusion de Nickel dans l'électrode et une trop forte interaction d'ordre mécanique en température.

La microstructure des électrodes semble être assez poreuse pour permettre une bonne diffusion des gaz jusqu'à l'électrolyte. Il n'y a pas de différence visible entre la microstructure des cellules C-

LSC_{0.4}MRu_{0.1} ou C- LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et C-LSCM qui pourrait justifier l'apparition d'un phénomène lié à la diffusion des gaz dans ce dernier. Enfin, il est possible d'observer des nano-particules de nickel et de ruthénium, respectivement à la surface des matériaux LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et LSC_{0.4}MRu_{0.1}, malgré une légère inhomogénéité dans le cas de LSC_{0.4}MRu_{0.1}.

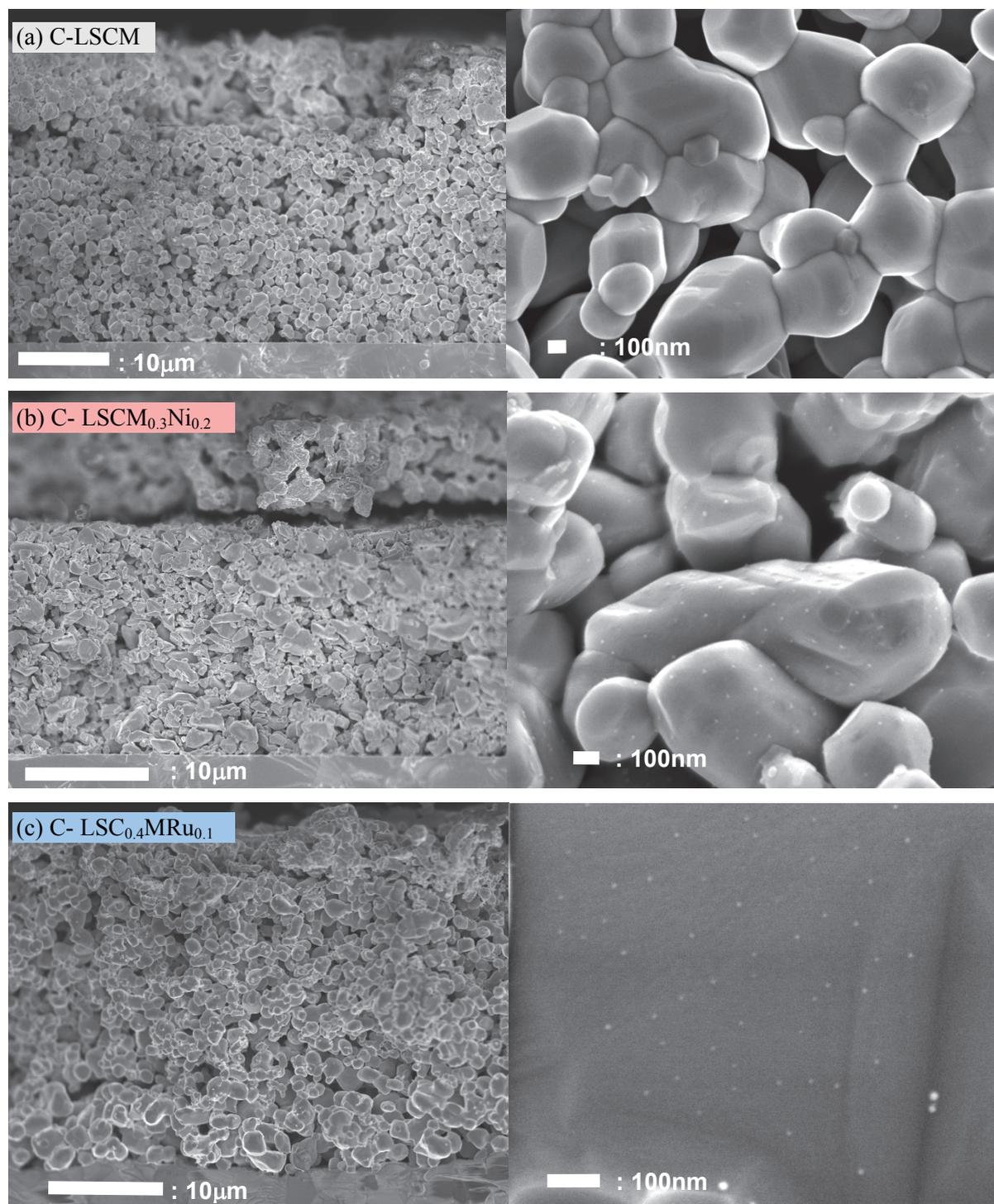


Figure 4.23 - Image MEB en coupe d'une cellule symétrique (a) LSCM, (b) LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et (c) C-LSC_{0.4}MRu_{0.1}, avec détail à plus fort grossissement de la surface des grains

IV.3 Comparaison entre l'apport de l'exsolution et de l'imprégnation de Ni

L'étude présentée dans ce paragraphe cherche à établir une comparaison entre les performances d'un matériau d'anode possédant une dispersion de nanoparticules à sa surface obtenue par ségrégation ou par imprégnation. Cette comparaison sera effectuée dans le cas d'une dispersion de particules de Nickel à la surface du matériau LSCM.

Les diagrammes de Nyquist obtenus à partir de l'étude par impédance électrochimique des cellules C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} et C-LSCMimpNi sous Ar/H₂ (5%, humidifié) à 600°C sont présentés figure 4.24. Les différentes contributions simulées avec le circuit équivalent proposé sont représentées sur la figure 4.25, avec les diagrammes de Bode correspondants. Les données obtenues par la modélisation mathématique sont regroupées dans le tableau 4.9.

La R_p calculée pour la cellule C-LSCMimpNi vaut $0.14 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui est inférieur à celle calculée pour C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, $0.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Quand on compare les valeurs des contributions R_{p1} et R_{p2} pour ces deux cellules, on peut observer que l'amélioration des performances pour la cellule C-LSCMimpNi est attribuable à la fois à la diminution de la résistance liée au transfert de charges ($R_{p1} = 0.072 \Omega \cdot \text{cm}^2$ contre $0.10 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et celle liée à l'adsorption des gaz ($R_{p2} = 0.066 \Omega \cdot \text{cm}^2$ contre $0.099 \Omega \cdot \text{cm}^2$). De la même manière que l'on a pu attribuer une R_{p2} moindre pour C-LSCM par rapport à C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} (tableau 4.8) en invoquant sa conductivité totale plus faible, la résistance au transfert de charges se doit d'être plus faible pour C-LSCMimpNi pour les mêmes raisons. Il est d'ailleurs à noter que la valeur de R_{p1} des cellules LSCM (tableau 4.10) et LSCMimpNi sont identiques. Concernant l'influence de la technique d'obtention d'une dispersion de particules de Ni en surface de LSCM sur la valeur de R_{p2} calculée, celle-ci va dépendre de la microstructure et de la quantité de Ni présente à la surface des deux matériaux d'électrode. Pour cela, une étude au MEB et une autre par XPS ont été entreprises.

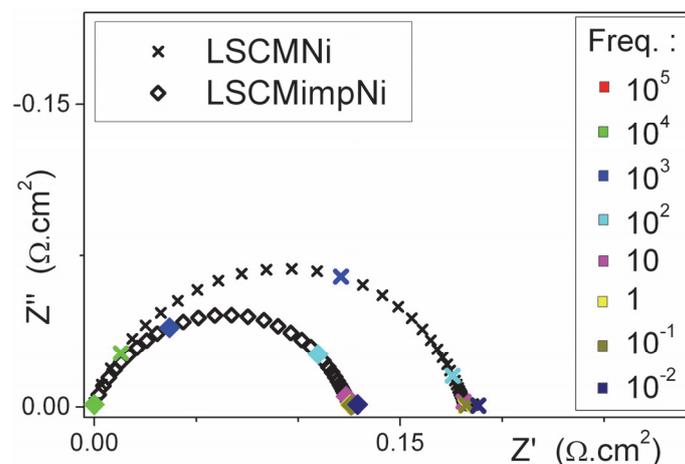


Figure 4.24 - Diagramme de Nyquist à 600°C des cellules C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, C-LSCMimpNi, retranchés de la résistance série et de l'inductance des fils

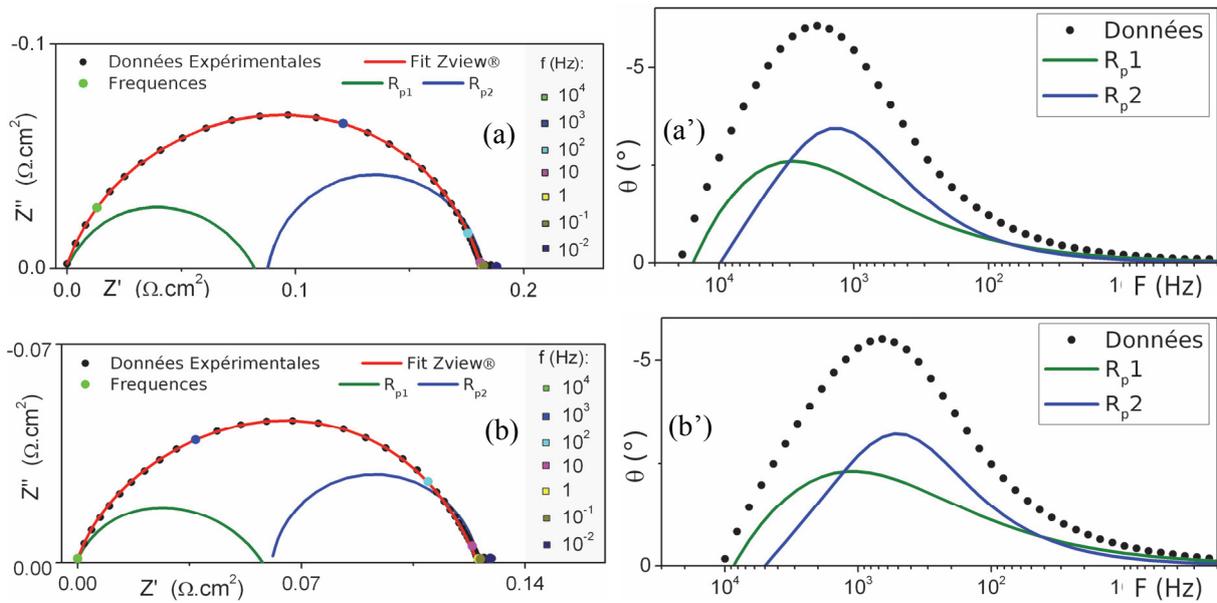


Figure 4.25 - Diagramme de Nyquist et de Bode observés et calculés avec le circuit équivalent présenté, avec les contributions R_{p1} et R_{p2} pour la cellule (a,a') C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ (b,b') C- LSCMimpNi .

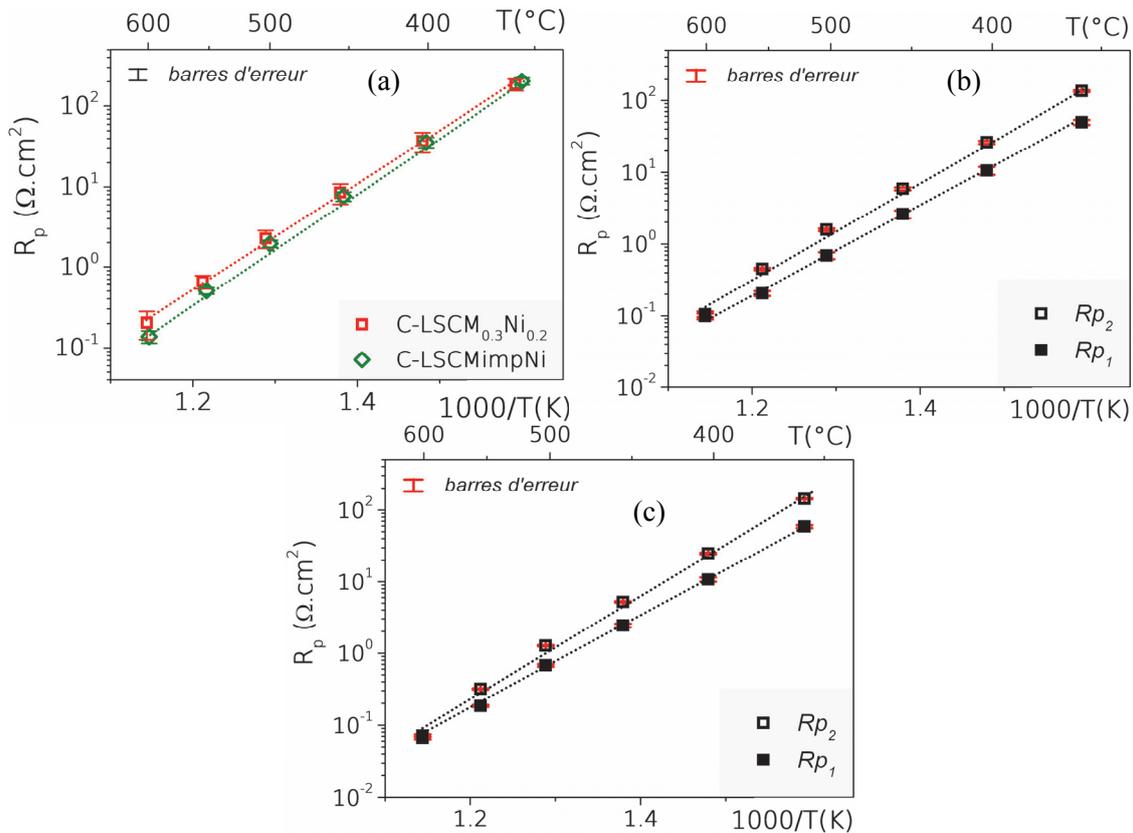


Figure 4.26- Évolution avec la température (a) de la R_p des cellules C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$, C- LSCMimpNi , et des contributions R_{p1} et R_{p2} pour (b) C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ (c) C- LSCMimpNi

Tableau 4.9 - Valeurs de R_p et des différentes contributions obtenues par simulation des diagrammes expérimentaux

Matériau	σ_{elec} ($S.cm^{-1}$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	Process 1	f_1 (Hz)	C_1 (F)	R_{p1} ($\Omega.cm^2$)	Process 2	f_2 (Hz)	C_2 (F)	R_{p2} ($\Omega.cm^2$)	χ^2
C-LSCMimpNi	$3.6.10^{-2}$	0.139(6)	Charge transfer	1334	$4.1.10^{-4}$	0.072(3)	Gas adsorption	492	$1.2.10^{-3}$	0.067(3)	$2.5.10^{-6}$
C-LSCM _{0.3} Ni _{0.2}	$2.8.10^{-2}$	0.20(1)	Charge transfer	3862	$9.9.10^{-5}$	0.105(5)	Gas adsorption	1348	$3.0.10^{-4}$	0.098(5)	$1.6.10^{-6}$

Comme pour les cellules C-LSCM, C-LSC_{0.4}MRu_{0.1} et C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2}, la R_p de C-LSCMimpNi suit une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation semblable aux autres cellules (1.44 eV) (figure 4.6). Sur la même figure, l'évolution de R_{p1} et R_{p2} en fonction de la température a été représentée pour les deux cellules présentées dans ce paragraphe. L'évolution de la R_{p2} et de la R_{p1} est légèrement différente pour C-LSCMimpNi ($\Delta E_a = 0.1$ eV), comme pour C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2}.

Après les mesures effectuées en impédance électrochimique, les cellules ont été observées par MEB. Les images sont présentées sur la figure 4.27.

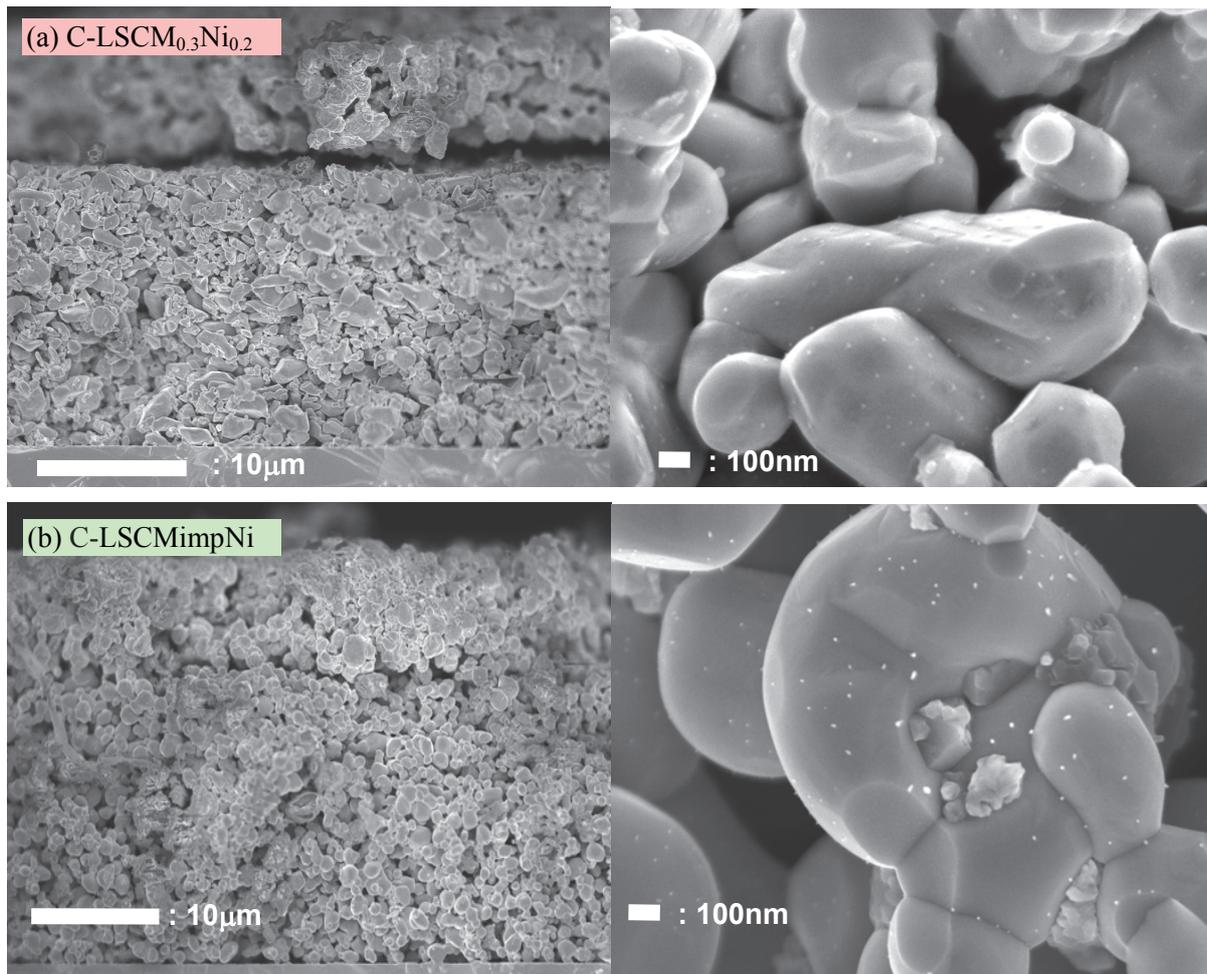


Figure 4.27 - Image MEB en coupe des cellule symétrique (a) C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et (b) C-LSCMimpNi, après mesures électrochimiques, avec détail à plus fort grossissement de la surface des grains.

Concernant la microstructure des électrodes, la porosité est correcte (d'ailleurs aucune contribution à la R_p liée à la diffusion des gaz n'est observée) et paraît semblable pour C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} et C-LSCMimpNi. Elle est aussi comparable à celle observée pour C-LSCM. Des nano-particules de nickel sont observées à la surface des grains des électrodes C-LSCMimpNi, d'une taille peu différente à celles observées pour C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}. D'autres particules de nickel issues de l'imprégnation, de taille sub-micrométrique et formant des petits agglomérats, sont aussi visibles. L'identification de ces agglomérats a été effectuée par cartographie EDX (à faible tension afin d'avoir une poire d'interaction d'une taille minimale). Les résultats sont présentés sur la figure 4.28. Concernant les particules de l'oxyde, la taille des particules est plus homogène dans le cas du LSCMimpNi. Il est difficile de conclure sur le rôle de la microstructure dans l'amélioration de la R_{p2} .

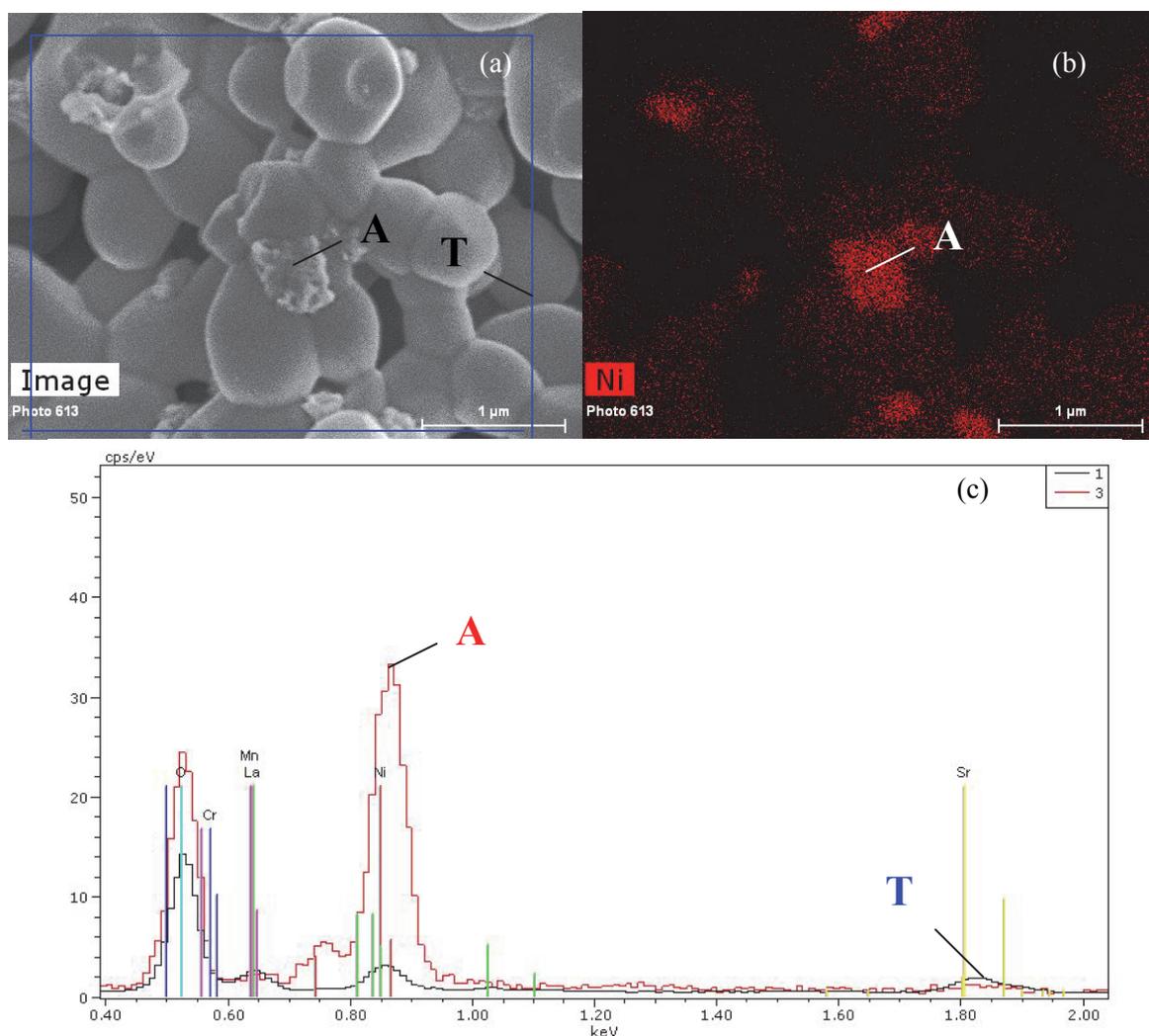


Figure 4.28 – Cartographie de la surface de l'électrode de C-LSCMimpNi après EIS : (a) Image MEB (b) représentation en couleur rouge des points où la quantité de coups dans le pic à 0.85 keV dépasse une valeur critique (c) Spectres EDX de la totalité de la surface de correspondant à l'image MEB (T), et du point A (A)

Afin de mieux comparer les performances électrochimiques des cellules C-LSCMimpNi et C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2}, une analyse du taux de Ni en surface dans ces matériaux est nécessaire. Pour ce faire, l'énergie de liaison du niveau de cœur 2p du Nickel a été caractérisée par XPS pour ces deux cellules. Cependant, l'énergie de liaison des niveaux 3d du La est très proche de celle du Ni 2p. La déconvolution de ces deux pics XPS a été effectuée comme décrit dans la littérature pour LaNiO₃ [9]. Un exemple de déconvolution est présenté sur la figure 4.29. Un tableau récapitulant l'assignation des pics est également présenté sur cette figure, réalisée comme décrit dans la littérature.

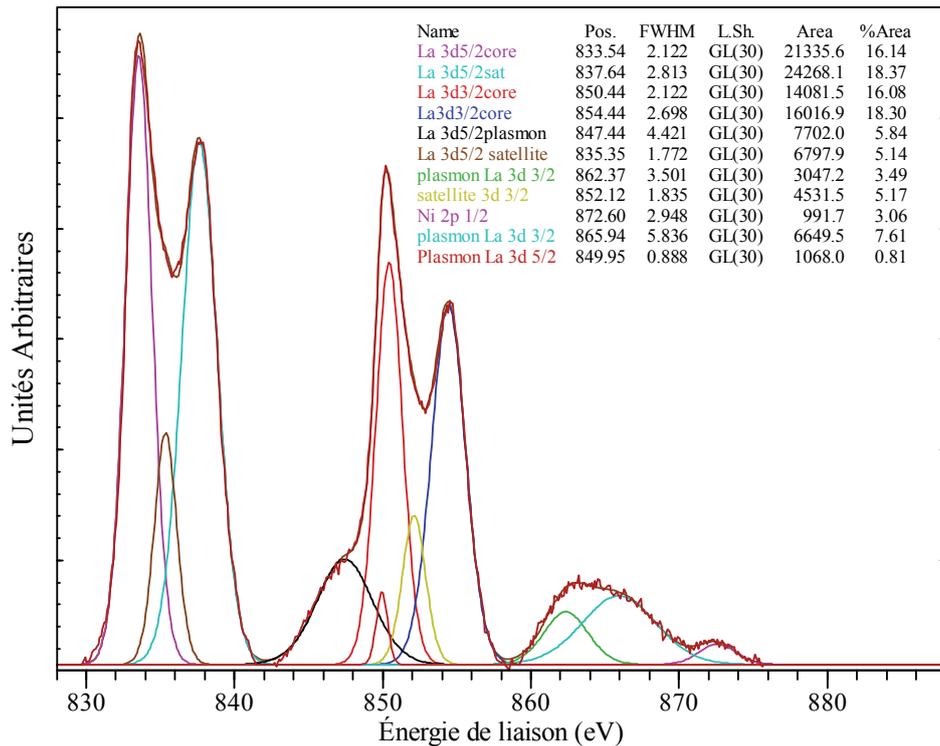


Figure 4.29 - Spectres XPS d'un intervalle d'énergie comprenant le niveau de cœur 2p du Ni et 3d du La d'une électrode de la cellule C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2}. Détail des différentes contributions simulées.

Cependant, le niveau de cœur Ni 2p 3/2 coïncide en énergie avec le niveau 3d 3/2 du lanthane. La présence du triplet La3d3/2 ainsi que d'un plasmon du triplet La 3d5/2 sur une plage d'énergie de liaison 842-858 eV, combinée à la faible quantité de nickel présente dans les phases analysées (entre 12 et 20 % atomique) empêche d'effectuer une déconvolution quantitative raisonnable sur cet intervalle d'énergie de liaison.

Le niveau Ni2p 1/2, moins superposé aux pics XPS du lanthane, sera donc utilisé pour l'analyse et la discussion de ces résultats. Toutefois, une évaluation quantitative de la concentration de Ni en surface semble difficile.

Une étude comparative entre les deux cellules peut cependant être proposée. Ainsi, le ratio Ni 2p1/2 / La 3d 5/2 sera comparé pour les différentes cellules, puisque ces deux pics sont tous les deux assez peu parasités par d'autres raies présents sur le même intervalle d'énergie de liaison.

Dans le tableau 4.10, les énergies des niveaux de cœur Ni 2p_{1/2} et le rapport des aires des raies Ni 2p_{1/2} et La 3d 5/2 sont présentés pour les cellules C-LSCMimpNi et C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}. Les valeurs correspondant au niveau Ni 2p_{1/2} décrits dans la bibliographie pour le Ni⁰ et le NiO sont aussi renseignés. Ces résultats indiquent que le nickel en surface se trouve dans un état partiellement oxydé, ce qui est imputable au délai survenu entre la fin de la caractérisation électrochimique et l'analyse XPS, durant lequel les échantillons ont été exposés à l'air ambiant.

Tableau 4.10 - Énergie de liaison du niveau 2p_{1/2} du Ni pour les différents échantillons analysés, comparée aux valeurs relevées pour Ni⁰ et NiO dans la littérature.

	Ni 2P _{1/2} (eV)	Ratio Ni2p _{1/2} / La 3d 5/2
C-LSCMimpNi	871.5	0.3
C-LSCM _{0,3} Ni _{0,2}	872.6	0.2
Ni ⁰ [9]	870	
NiO [9]	872-873.8	

Toutefois, l'énergie de liaison observée pour le niveau Ni 2p_{1/2} de la cellule C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} est supérieure à celle obtenue pour C-LSCMimpNi. En effet, seule une partie du nickel présent dans la phase C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} a précipité à la surface des cristallites lors de sa réduction, ce qui peut expliquer la présence d'une plus grande proportion de Ni sous une forme oxydée (Ni²⁺), correspondant à celle occupant le site B de la pérovskite pour LSCM_{0,3}Ni_{0,2}.

La ratio Ni2p_{1/2} / La 3d 5/2 calculé à la surface des matériaux d'électrode est légèrement supérieur pour C-LSCMimpNi (0,3) par rapport à C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} (0,2). Cela semble indiquer qu'une plus grande quantité de Ni est présente dans un volume proche de la surface des cristallites du matériau d'électrode de C-LSCMimpNi (la technique de l'XPS permet d'analyser une centaine d'Å de profondeur). Toutefois, cette différence est faible en valeur absolue, et doit être relativisée au vu de la complexité de la déconvolution.

IV.4 Comparaison des performances sous méthane

Afin de comparer les performances des matériaux d'électrode imprégnés ou exsolus avec différents substituants sous un combustible carboné, les cellules C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, C-LSCMimpNi et C-LSC_{0,4}MRu_{0,1} ont été caractérisées par impédance électrochimique à 600°C sous CH₄ humidifié. Une mesure a été effectuée toutes les 2 heures pendant 60h sous Ar/H₂ (5%).

Une grille d'or a été apposée sur les cellules afin d'assurer la collecte des charges, fixée à la surface de leurs électrodes par quelques points de laques d'or, séchés à l'étuve. La grille d'or a été préférée à l'utilisation d'une couche de nickel sérigraphiée comme précédemment, car ce dernier est connu pour catalyser le crackage du méthane et ainsi provoquer un dépôt de carbone au niveau des électrodes. Il

faut cependant faire attention à la diffusion de l'or dans les électrodes qui peut artificiellement diminuer la résistance de polarisation totale.

Lors des premières 10h de mesures à 600°C dans le banc d'impédance, la résistance de polarisation diminue d'un facteur 10, ce qui a été associé au frittage des grilles d'or à la surface des électrodes. La R_p des trois cellules étudiées est ensuite stable, bien que les mesures effectuées soient entachées d'un certain « bruit ». Les diagrammes d'impédance présentés pour les différentes cellules ont été obtenus en effectuant un traitement consistant à sommer entre 20 et 30 spectres mesurés lorsque la résistance de polarisation des cellules était stable.

Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus pour les cellules C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, C-LSCMimpNi et C-LSC_{0,4}MRu_{0,1}, ainsi que leurs différentes contributions déconvoluées grâce au circuit présenté dans le chapitre précédent sont présentés sur la figure 4.30, tandis que les valeurs calculées pour ces contributions sont résumées dans le tableau 4.11.

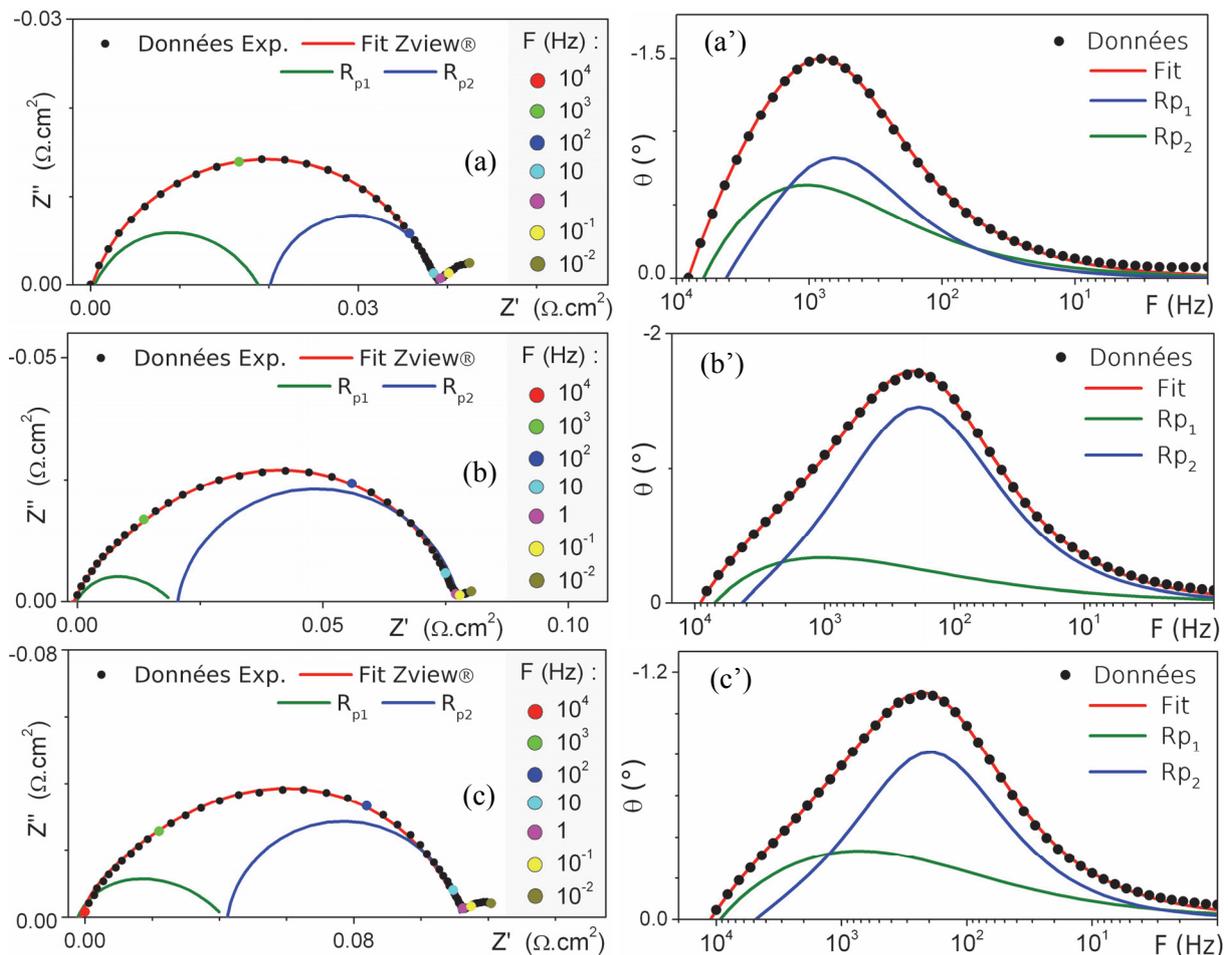


Figure 4.30 - Diagramme de Nyquist et de Bode observés et calculés avec le circuit équivalent présenté, avec les contributions R_{p1} et R_{p2} pour la cellule (a,a') C- LSCM_{0,3}Ni_{0,2} (b,b') C- LSCMimpNi. et (c,c') C-LSC_{0,4}MRu_{0,1}

Tableau 4.11 - Valeurs de R_p et des différentes contributions obtenues par simulation des diagrammes expérimentaux

Cellule	σ_{elec} (S.cm^{-1})	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	Process 1	f_1 (Hz)	C_1 (F)	R_{p1} ($\Omega.\text{cm}^2$)	Process 2	f_2 (Hz)	C_2 (F)	R_{p2} ($\Omega.\text{cm}^2$)	χ^2
C-LSCM _{0,3} Ni _{0,2}	$5,24.10^{-3}$	0,124(6)	Charge transfer	31850	$9,10.10^{-5}$	0,055(3)	Gas adsorption	1804	$1,28.10^{-3}$	0,069(3)	$1,61.10^{-6}$
C-LSCMimpNi	$1,96.10^{-3}$	0,089(5)	Charge transfer	131710	$4,04.10^{-5}$	0,030(3)	Gas adsorption	1803	$1,50.10^{-3}$	0,059(2)	$2,11.10^{-6}$
C-LSC _{0,4} MRu _{0,1}	$2,46.10^{-2}$	0,044(2)	Charge transfer	30863	$2,09.10^{-4}$	0,023(1)	Gas adsorption	6166	$1,23.10^{-3}$	0,021(1)	$1,85.10^{-6}$

A 600°C sous méthane, la R_p de la cellule C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} ($0,124 \Omega.\text{cm}^2$) est supérieure à celle de C-LSCMimpNi, tandis que C-LSC_{0,4}MRu_{0,1} présente la plus faible résistance ($0,044 \Omega.\text{cm}^2$). Les valeurs sont remarquables, et peuvent être comparées aux $0,87 \Omega.\text{cm}^2$ obtenus par Tao et Irvine à 900°C sous la même atmosphère [10].

Du fait de la différence entre le collecteur de courant utilisé pour les mesures sous méthane humidifié et celles sous Ar/H₂ (5%), il est difficile d'effectuer une comparaison directe entre les valeurs de la R_p ou des contributions R_{p1} et R_{p2} . Cependant les processus associés aux deux contributions à la résistance de polarisation semblent proches, car les capacités calculées pour les deux processus sous méthane correspondent à celles mesurées sous hydrogène. Quelques observations concernant la comparaison des processus peuvent donc être proposées.

La différence de R_p entre C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} et C-LSCMimpNi semble être majoritairement reliée à la R_{p1} qui a été associée au transfert de charges. Une explication de l'origine de cette différence pourrait encore une fois se situer dans la différence de conductivité entre les phases LSCM et LSCM_{0,3}Ni_{0,2} sous atmosphère réductrice. Tandis que la R_{p1} et la R_{p2} se voient diminuer d'un facteur 3 pour C-LSC_{0,4}MRu_{0,1} par rapport à C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, la différence entre les contributions à la R_p de cette cellule et de C-LSCMimpNi provient majoritairement de la R_{p2} , ce qui n'était pas le cas sous hydrogène.

Il est aussi possible d'observer que le rapport R_{p2}/R_{p1} évolue fortement entre les mesures sous Ar/H₂ (5%) et sous CH₄ dans le cas de C-LSCMimpNi, passant de 0,93 à 1,97. Cette tendance est moins visible pour C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} ($0,93 \rightarrow 1,29$) et est même inversée pour C-LSC_{0,4}MRu_{0,1} ($1,25 \rightarrow 0,91$). Il est tentant d'associer cette observation d'une part à la bonne activité catalytique du ruthénium par rapport au méthane [11], et d'autre part à la nature des particules exsolues, profitant de la proximité et de la cohésion entre la phase oxyde et la phase métallique pour mieux catalyser le reformage ou l'oxydation des combustibles carbonés.

IV.5 Comparaison du vieillissement des cellules C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et C-LSCMimpNi

Afin d'observer les effets induits par le vieillissement sur les matériaux d'électrode imprégnés ou exsolus, les cellules C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et C-LSCMimpNi ont été maintenues à 600°C pendant 802 heures sous Ar/H₂ (5%).

Nous souhaitons évaluer d'une part l'influence du mode d'ajout des particules métalliques sur l'évolution de la résistance de polarisation des électrodes. D'autre part, nous souhaitons évaluer si l'« effet support » [12] attendu dans le cas d'une dispersion de nanoparticules obtenue par exsolution avait une influence sur le phénomène d'agglomération des particules métalliques lors du vieillissement, néfaste pour les propriétés électrocatalytiques des électrodes et favorisant le phénomène de craquage dans le cas de l'utilisation d'un combustible carboné.

Le déroulement de l'étude de vieillissement est présenté sur la figure 4.31 : deux cellules identiques sont caractérisées par impédance électrochimique, puis au bout de 52h (ce qui correspond à quelques heures près à la durée totale des caractérisations présentées dans le paragraphe précédent), une cellule est caractérisée par XPS, DRX et au MEB. Après 750h supplémentaires de vieillissement, la deuxième cellule est sortie du banc d'impédance et subit les mêmes caractérisations.

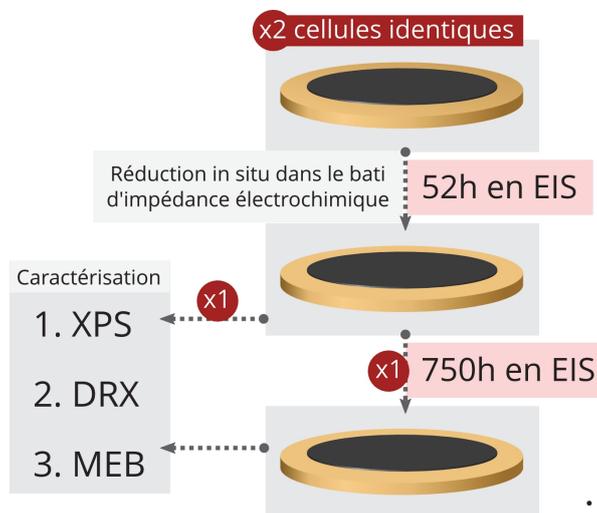


Figure 4.31 : Déroulement de l'étude du vieillissement dans le banc d'impédance complexe

Cependant, afin d'effectuer des mesures d'XPS sur les cellules avant et après vieillissement et ainsi évaluer la quantité de Nickel métallique en surface, il n'a pas été possible d'ajouter un collecteur de courant en surface de la cellule. En conséquence, les résistances mesurées par EIS sont élevées. En effet, comme expliqué en introduction du chapitre précédent, la résistance série correspond bien à la

résistance du matériau CGO lorsqu'un collecteur de courant est déposé sur les cellules symétriques, et est supérieure d'un facteur ≈ 50 en l'absence de ce dernier pour C-LSCM. La surface sondée de la cellule est en effet bien inférieure à la surface de l'électrode. Pour ces raisons, les résistances présentées dans les graphiques suivants ne seront pas rapportées à la surface.

La figure 4.32 présente les diagrammes de Nyquist correspondant aux mesures d'impédances effectuées pour C-LSCMimpNi et C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} après 52, 331, 572 et 802h de vieillissement.

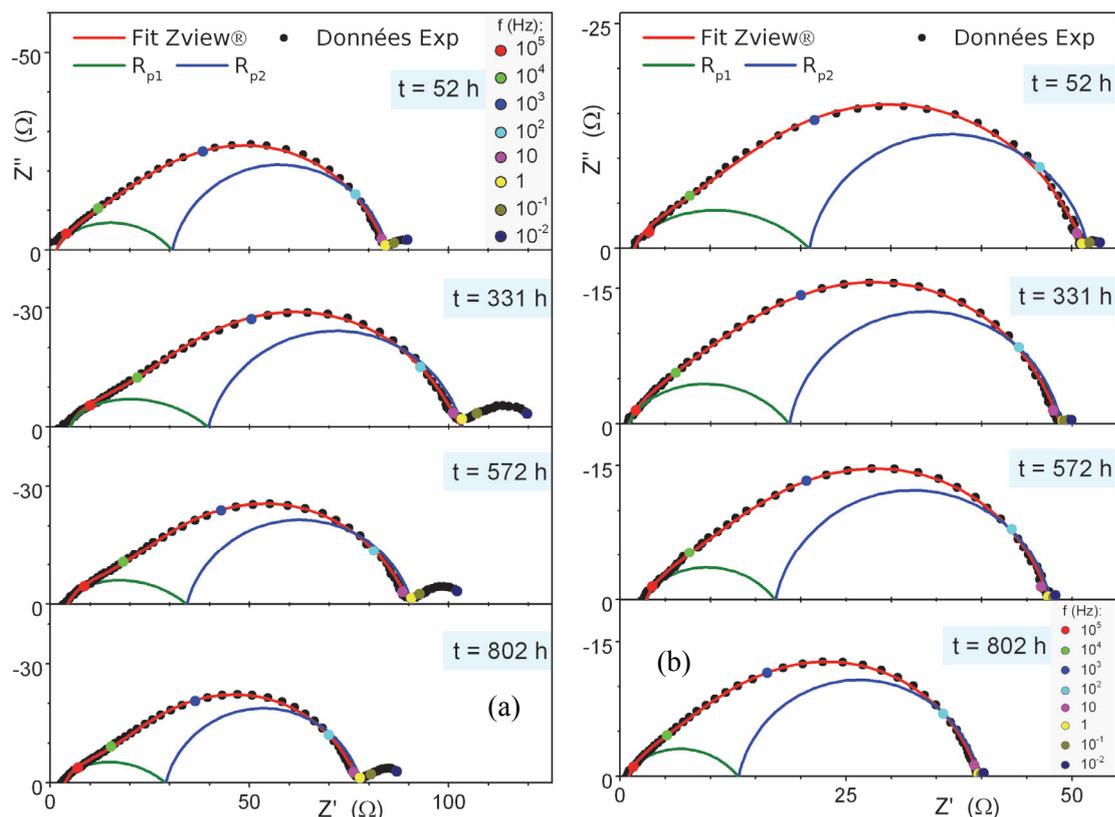


Figure 4.32 - Représentation de Nyquist (retranchées de la R_s) des déconvolutions des données EIS après 52, 331, 572 et 802h de vieillissement grâce au circuit présenté au paragraphe précédent pour (a) C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} et (b) C-LSCMimpNi.

Les résistances de série et de polarisation des cellules C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} et C-LSCMimpNi après 52, 331, 572 et 802 heures de vieillissement, ainsi que les résultats de la déconvolution de la résistance de polarisation grâce au circuit présenté dans le paragraphe précédent sont présentées dans le tableau 4.12. L'évolution des différentes résistances est présentée sur la figure 4.33.

Tableau 4.12 - Valeurs de R_p et des différentes contributions obtenues par simulation des diagrammes expérimentaux

Cellule C-LSCM _{0.3} Ni _{0.2}												
t (h)	R _p (Ω)	R _p /R _{p(300h)}	R _s (Ω)	R _{p1} (Ω)	C ₁ (F)	F ₁ (Hz)	R _{p1} /R _{p1(300)}	R _{p2} (Ω)	C ₂ (F)	F ₂ (Hz)	R _{p2} /R _{p2(300)}	R _{p2} /R _{p1}
50	85(11)	-	258.7(4)	31(6)	1.17.10 ⁻⁶	4381	-	54(5)	5.78.10 ⁻⁶	510	-	1.75
331	103(8)	1	216.2(4)	40(4)	4.53.10 ⁻⁷	8863	1	64(4)	4.54.10 ⁻⁶	555	1	1.61
572	91(5)	0.88	186.0(3)	34(2)	6.31.10 ⁻⁷	7317	0.85	57(2)	5.61.10 ⁻⁶	520	0.89	1.67
802	78(6)	0.75	171.5(3)	29(4)	6.77.10 ⁻⁷	8022	0.75	49(3)	6.40.10 ⁻⁶	512	0.76	1.69

Cellule C-LSCMimpNi												
t (h)	R _p (Ω)	R _p /R _{p(300h)}	R _s (Ω)	R _{p1} (Ω)	C ₁ (F)	F ₁ (Hz)	R _{p1} /R _{p1(300)}	R _{p2} (Ω)	C ₂ (F)	F ₂ (Hz)	R _{p2} /R _{p2(300)}	R _{p2} /R _{p1}
50	52(5)	-	152.8(4)	21(2)	3.16.10 ⁻⁶	2553	-	31(3)	1.29.10 ⁻⁵	414	-	1.49
331	49(3)	1	165.6(7)	19(1)	2.85.10 ⁻⁶	3058	1	30(1)	1.18.10 ⁻⁵	449	1	1.62
572	45(3)	0.92	156.5(9)	16(1)	2.63.10 ⁻⁶	3682	0.84	28(1)	1.21.10 ⁻⁵	459	0.9	1.72
802	40(3)	0.82	139.9(8)	13(1)	2.81.10 ⁻⁶	4405	0.68	27(1)	1.28.10 ⁻⁵	462	0.9	2

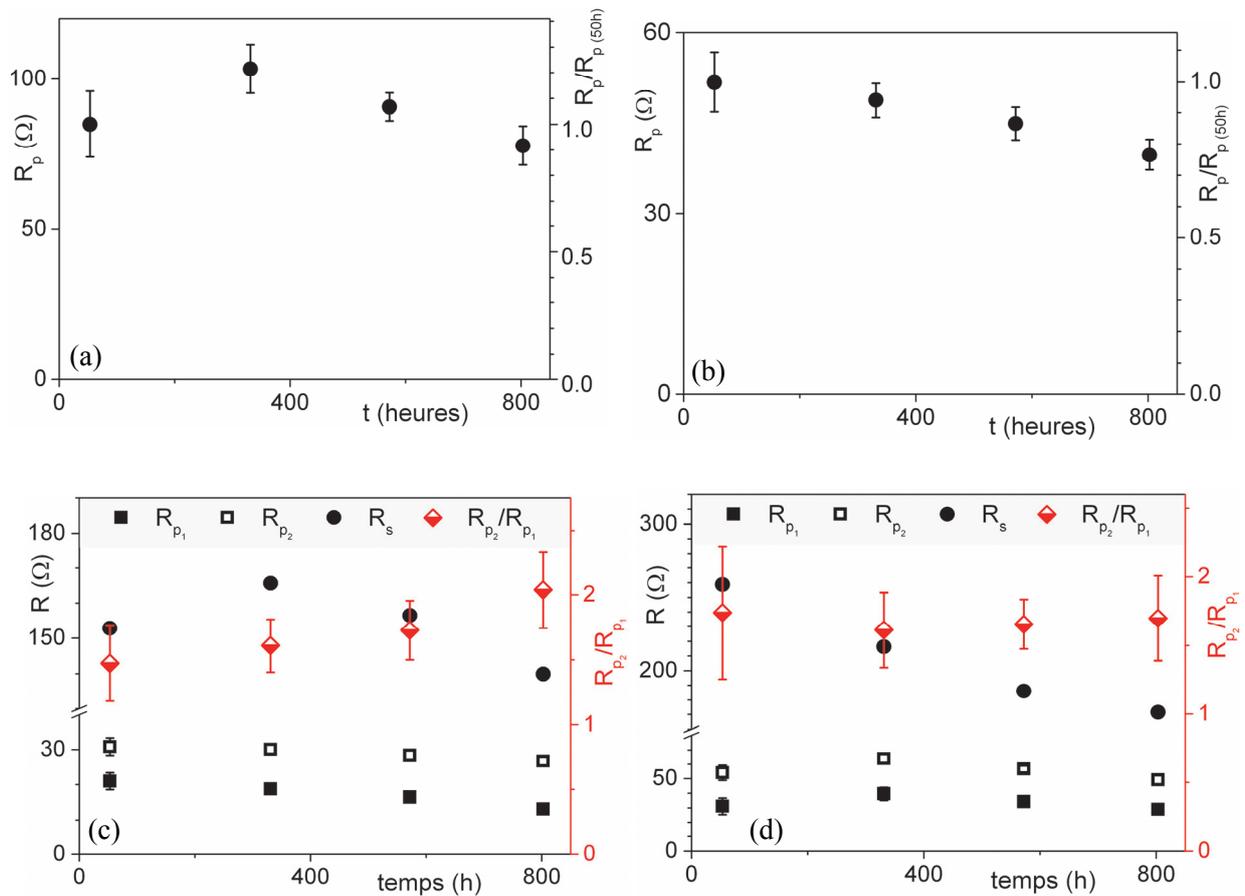


Figure 4.33 - Évolution de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps de vieillissement pour (a) C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et (b) C-LSCMimpNi, Évolution de la R_s et des différentes contributions à la R_p pour (c) C-LSCMimpNi et (d) C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2}.

Entre 52 et 331h, la R_p de C-LSCMimpNi (figure 4.33-b) diminue avec le temps de vieillissement tandis que celle de C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2} augmente (figure 4.33-a). Pour cette raison, l'analyse proposée sépare les deux périodes du vieillissement proposé : avant et après 331h.

Entre 52 et 331h, la fréquence caractéristique du phénomène lié à la R_{p1} est multipliée par deux pour C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2} et la capacité divisée par deux, tandis que celle de C-LSCMimpNi subit peu de

changement. Ce comportement peut être expliqué par la poursuite de l'exsolution et de la réduction du matériau $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$, qui peut avoir une influence sur les propriétés électriques de cette phase, mais aussi sur sa microstructure. La diminution de la conductivité de la phase $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ pourrait alors expliquer l'augmentation de la R_p .

Entre 331h et 802h de vieillissement, la R_p des deux cellules diminue avec le temps. Il faut signaler que la collecte des charges est limitée par l'absence d'un collecteur de courant. La diminution de la R_p lors du vieillissement, pour C-LSCMimpNi et entre 331h et 802h C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ peut être attribuée à la déformation des pastilles d'or du dispositif (schéma figure 2.16). En température, ces objets peuvent se déformer au fur et à mesure, mieux épouser la surface des cellules et permettant ainsi de « sonder » une plus grande surface. Cette hypothèse peut être corroborée par la diminution du bruit sur les mesures au fur et à mesure de l'expérience, illustrée par la diminution de l'erreur lors des simulations. Cependant, ce phénomène peut se produire dans les cas de deux électrodes, la comparaison de l'évolution des performances des deux cellules reste pertinente.

Entre 331h et 802h de vieillissement, la résistance R_{p1} (associé au transport de charges) diminue avec le temps dans le cas de 2 cellules, le pourcentage d'amélioration étant comparable (25% pour C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ contre 32% pour C-LSCMimpNi). Cependant, la résistance associée à l'adsorption des espèces, qui constitue l'étape limitante pour les deux électrodes, ne diminue que dans le cas de C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ (24%), et ne change que peu dans le cas de C-LSCMimpNi. Cela se traduit par une augmentation de 33% du rapport R_{p2}/R_{p1} pour cette cellule, alors que celui de C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ reste constant.

Une telle différence de comportement peut être expliquée par une modification de la microstructure des électrodes, ou encore une évolution de la dispersion de nickel en surface des matériaux, que ce soit par une modification de la concentration ou de la taille des particules métalliques. Pour répondre à ces interrogations une caractérisation post-mortem de cellules vieilles a été réalisée par MEB, DRX et XPS.

Une comparaison des images MEB effectuées sur les cellules avant et après vieillissement est présentée sur la figure 4.34. Alors que la dispersion de nanoparticules de nickel observée à la surface des électrodes de C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ semble stable lors du vieillissement, les nanoparticules observable à la surface des électrodes de C-LSCMimpNi avant vieillissement (d'une taille inférieure à 10nm) semblent s'agglomérer en des particules sphériques d'une taille de quelques dizaines de nanomètres. Ceci souligne l'intérêt de la démarche de l'exsolution, pouvant permettre de stabiliser une fine dispersion à la surface d'un MIEC, ce qui est intéressant dans le cas de l'utilisation de l'hydrogène comme combustible, mais plus encore dans le cas du méthane, afin d'éviter la formation de dépôts carbonés. Les particules de nickel exsolues à partir du volume de la phase possèdent en effet une forte interaction avec celui-ci [12,13], probablement par la subsistance de liaisons élément métallique-oxygène voire par la formation d'une légère couche d'oxyde à la surface de la phase ségréguée. Cela

permet de produire une dispersion de particules mieux « ancrée » au support, qui diffuseront plus difficilement à la surface du matériau et s'aggloméreront moins.

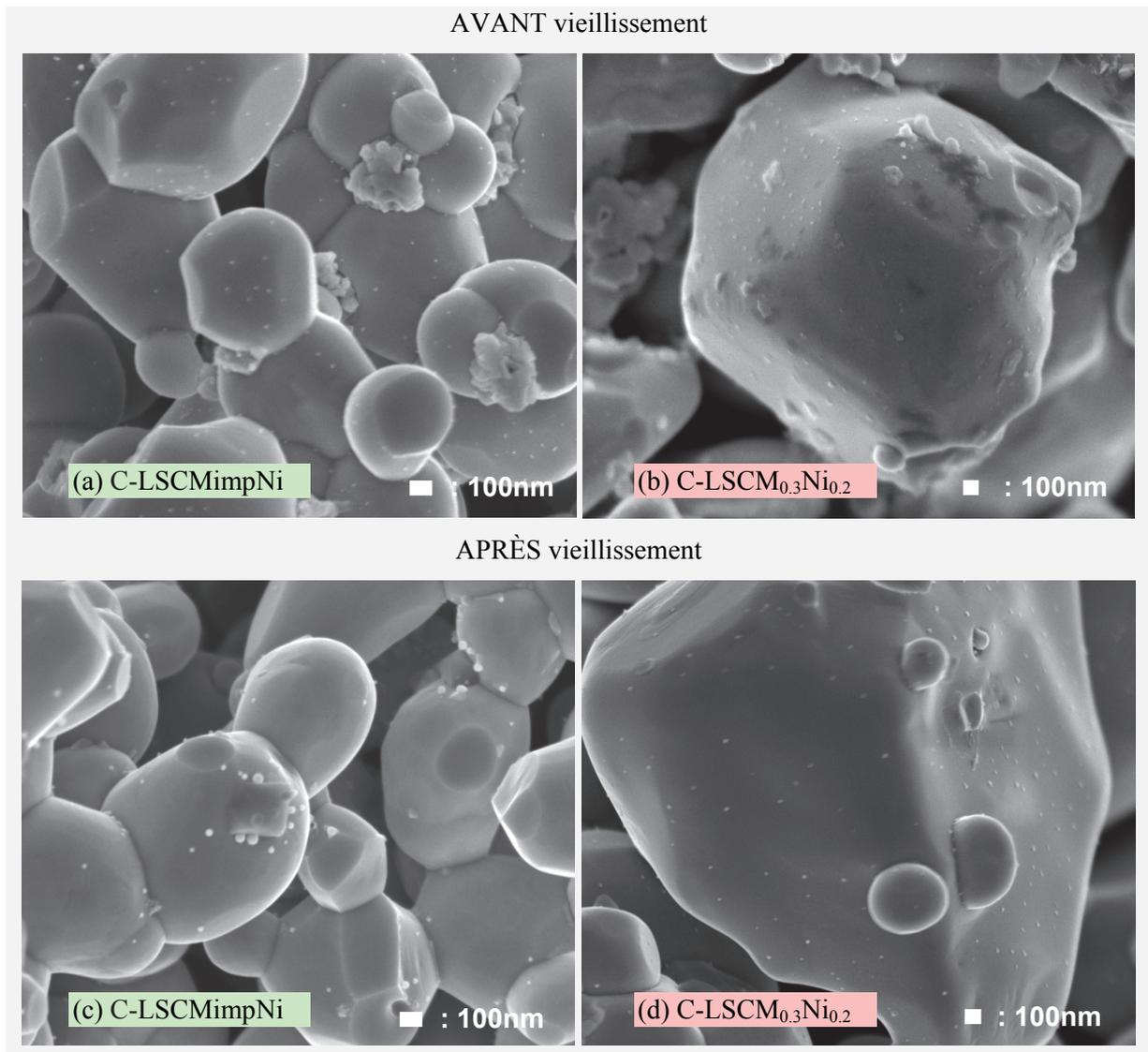


Figure 4.34 : Image MEB de la surface des grains composant les électrodes de (a,c) C-LSCMimpNi et (b,d) C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}

Afin d'identifier une éventuelle évolution de la quantité de nickel présente à la surface des électrodes de ces cellules étudiées, une analyse XPS a de nouveau été effectuée. Les limites de cette analyse, dues à la présence du triplet du niveau La 3d_{3/2} ainsi qu'à un plasmon du triplet La 3d_{5/2} sur la même plage d'énergie de liaison que le niveau Ni 2p_{3/2}, ont préalablement été exposées.

Cependant, il est possible de se faire une idée d'après la superposition du spectre XPS des niveaux de cœur Ni 2p_{1/2} des électrodes des deux cellules avant et après vieillissement présentée sur la figure 4.35. Les spectres XPS présentés sont clairement superposables dans le cas des deux cellules, ce qui

suggère que le taux de nickel présent à la surface des différents matériaux d'électrode n'a pas évolué de manière significative.

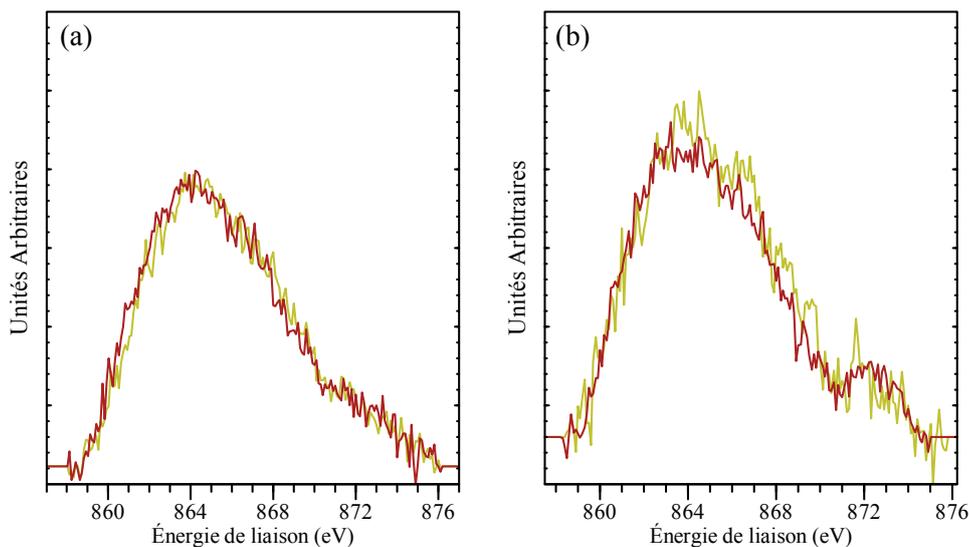


Figure 4.35 - Spectres XPS d'une intervalle d'énergie de liaison comprenant la niveau de cœur 2p_{1/2} du Ni et le plasmon du niveau 3d_{3/2} du La, pour la cellule (a) C-LSCMimpNi et (b) C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2}

(—) avant et (—) après vieillissement

Les cellules C-LSCMimpNi et C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2} ont aussi été étudiées par diffraction des rayons X après 52h et 800h. L'affinement du profil des diagrammes suivant la méthode Le Bail obtenus est présenté figure 4.36.

Au début du vieillissement, les électrodes de la cellule C-LSCMimpNi sont composées de LSCM partiellement réduit sous sa forme cubique (figure 4.36-a), tandis que celles de la cellule C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2} sont composées de la phase LSCM_{0.3}Ni_{0.2} sous sa forme réduite uniquement.

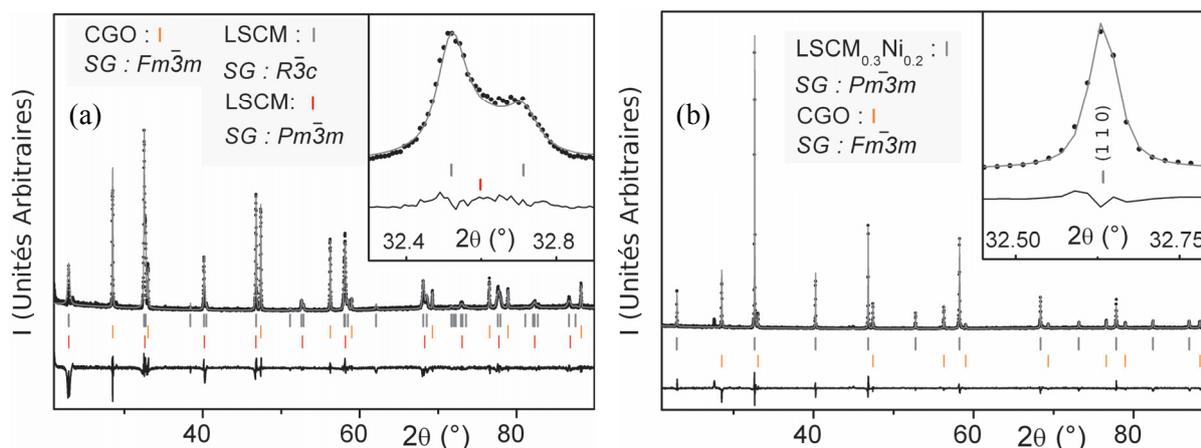


Figure 4.36 : Diagramme DRX observé, calculé (Le Bail) pour (a) la cellule C-LSCMimpNi et (b) C-LSCM_{0.3}Ni_{0.2}

La faible quantité et la finesse des particules de Ni présentes à la surface des deux CERMETS compliquent sa quantification par cette méthode. Le pic associé à réflexion la plus intense (111) du Ni possède en effet un rapport signal/bruit ≤ 2 .

Après 750h de vieillissement supplémentaires, des impuretés apparaissent dans le diagramme DRX effectué sur les cellules C-LSCMimpNi et C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} (figure 4.37). Un affinement correct n'a pas pu être effectué de manière raisonnable. Néanmoins, certaines observations sont possibles.

Les phases des matériaux d'électrode et d'électrolyte sont toujours identifiables et leur position relative en 2θ n'a pas changé de manière significative. Les mêmes impuretés sont présentes sur le DRX des deux cellules après vieillissement. Alors que les réflexions des phases parasites observées dans la phase C-LSCMimpNi se détachent faiblement du fond continu, leur intensité est plus élevée dans le diagramme de C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}.

La cellule C-LSCMimpNi montre donc une stabilité légèrement supérieure à C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} vis-à-vis de sa dégradation à 600°C sous Ar/H₂ (5%) en circuit ouvert.

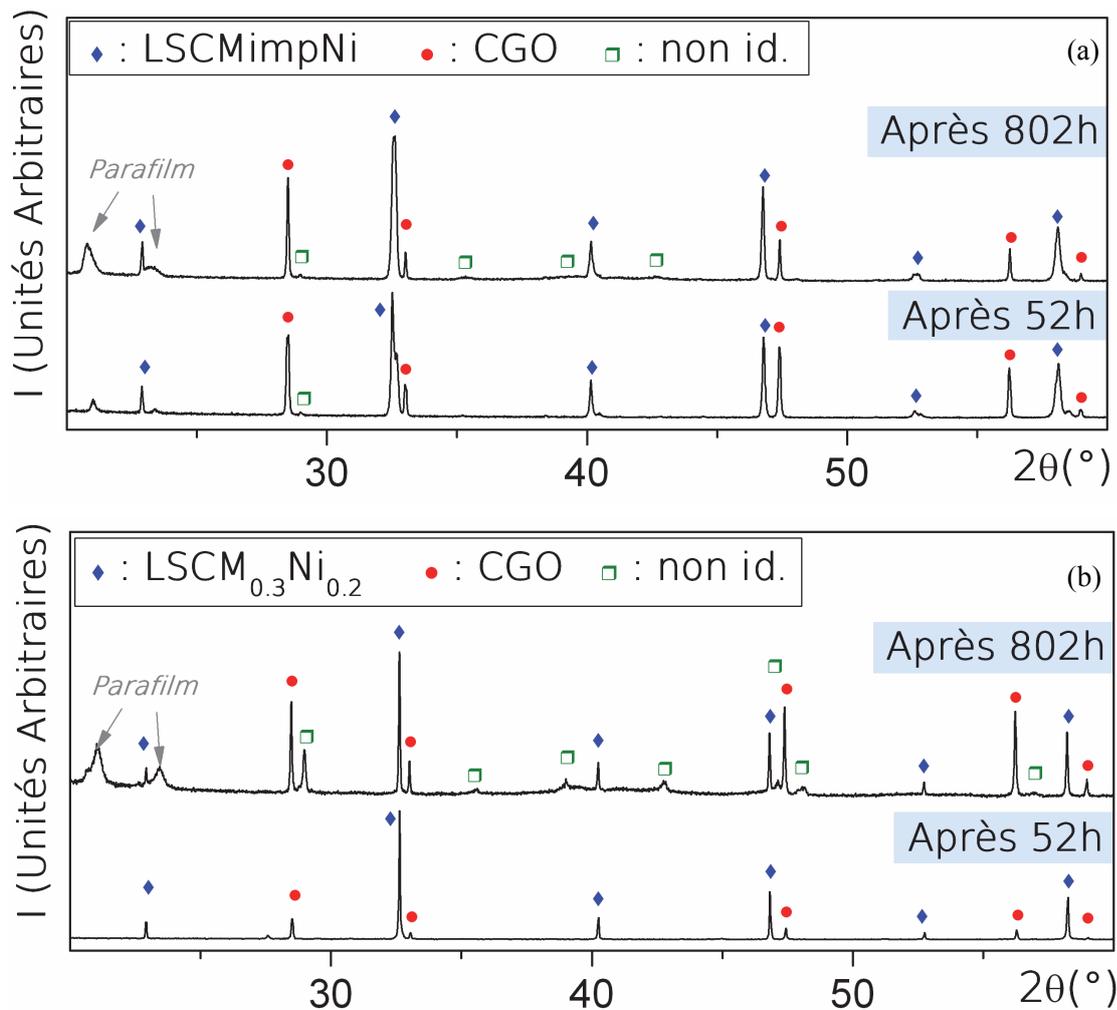


Figure 4.37 : Comparaison des DRX effectuées sur les cellules (a) C-LSCMimpNi et (b) C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} après 52 et 802h de vieillissement

V. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer et de comparer les performances en tant qu'anode des matériaux $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, LSCM, $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$, ainsi que des matériaux issus de l'imprégnation de Ni et Ru dans LSCM. Pour ce faire, des cellules symétriques en configuration électrolyte support ont été élaborées et caractérisées par impédance électrochimique. Des électrolytes denses de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) ont été réalisés et caractérisés à partir d'une poudre synthétisée par voie citrate-nitrate.

Les différents matériaux d'électrode réagissent très peu avec CGO à la température d'accrochage a été testée. L'oxyde de nickel ne réagit pas avec LSCM, mais ce n'est pas le cas de l'oxyde de Ruthénium. Ce problème a empêché la réalisation de cellules à base de LSCM imprégné avec du ruthénium.

Des électrodes constituées de 20 μm de matériau actif d'électrode et 5-10 μm de nickel métallique chargé d'assurer la collecte des charges ont été sérigraphiées sur un disque de CGO dense. Les matériaux d'électrode testés sont LSCM, LSCMimpNi, $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$. Les cellules équivalentes sont nommées C-LSCM, C-LSCMimpNi, C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et C- $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$.

Les cellules élaborées ont ensuite été caractérisées par EIS sous Ar/H_2 5% à 600°C, et les mesures effectuées ont été analysées par simulation du spectre à l'aide d'un circuit équivalent $R_s\text{-L-Rp}_1//\text{CPE}_1\text{-Rp}_2//\text{CPE}_2$. Les deux contributions à la R_p observées ont pu être attribuées aux phénomènes de transfert de charges et d'adsorption dissociative d' H_2 .

A 600°C, les résistances de polarisation totales sont 0.14 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ dans le cas de C-LSCMimpNi et 0.20 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et C-LSCM. La meilleure valeur a été obtenue pour C- $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$: 0.087 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ grâce à la meilleure conductivité électronique de la phase et à l'amélioration de l'adsorption/dissociation du H_2 probablement grâce au ruthénium présent en surface de la phase.

Les mesures effectuées sur C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et C-LSCMimpNi ont été comparées. Une diminution de la résistance de polarisation a été constatée pour ce dernier matériau, provenant à la fois de l'amélioration de la résistance liée à l'adsorption/dissociation et de celle liée au transfert de charges. Une fine dispersion de particules a pu être observée au MEB à la surface des deux électrodes, et l'analyse par XPS de leur composition n'a pas permis de distinguer une quantité plus élevée de nickel en surface de l'un ou de l'autre des matériaux. La dispersion de nickel obtenue par imprégnation semble donc plus active vis-à-vis de la catalyse des réactions d'électrode que celle obtenue par exsolution.

L'étude par impédance complexe sous méthane des cellules C-LSCMimpNi, C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et C- $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ a permis d'obtenir des valeurs très faibles de résistance de polarisation à 600°C, jusqu'à 0.043 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour C- $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ qui présente encore les meilleures performances, ce qui est attribuable à la bonne activité catalytique du ruthénium par rapport à l'oxydation ou au reformage du méthane. De plus, alors que l'étude sous méthane a semblé fortement augmenter la proportion de la

résistance liée à l'adsorption des espèces à la résistance de polarisation totale pour C-LSCMimpNi, cette contribution à la résistance totale n'a que modérément augmenté pour C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, ce qui suggère une meilleure activité catalytique des particules obtenues par exsolution vis-à-vis du méthane. Afin d'observer les effets induits par le vieillissement sur les matériaux d'électrode imprégnés ou exsolus, les cellules C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} et C-LSCMimpNi ont été portées à 600°C pendant 802 heures sous Ar/H₂ (5%). La résistance de polarisation diminue au cours du temps. Une étude au MEB après le vieillissement a permis de mettre en évidence l'agglomération du nickel dans le cas de C-LSCMimpNi. Cette étude souligne deux intérêts de l'obtention de particules par exsolution : une bonne activité catalytique en fonctionnement sous méthane et la non-agglomération de la dispersion de particules obtenue. Cependant, les meilleures performances ont dans tous les cas été obtenues pour le cermet Ni/LSCM et non pas pour le matériau exsolu.

VI. Références

- [1] B.C.H. Steele, « Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C », *Solid State Ionics*, 2000, **129**, 95–110
- [2] E. Stefan, P.A. Connor & J.T.S. Irvine, « Development and performance of MgFeCrO_4 -based electrodes for solid oxide fuel cells », *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 2013, **1**, 8262-8269
- [3] M.J. Jorgensen and M. Mogensen, « Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes » *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**, A433-A442.
- [4] T. Ramos, J. Hjelm & M. Mogensen, « Towards Quantification of Relations Between Electrode Polarisation and Microstructure », *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, **158**, B814-B824
- [5] S. Tao & J.T.S. Irvine., « Synthesis and Characterization of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs », *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**, A252-A259.
- [6] M.K. Rath et al., « Properties and electrochemical performance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ composite anodes for solid oxide fuel cells » *Journal of Power Sources*, 2012, **213**, 55-62
- [7] V.V. Kharchon, E.V. Tsipis, I.P. Marozau, A.P. Viskup, J.R. Frade & J.T.S. Irvine, « Mixed conductivity and electrochemical behavior of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ », *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 101-113.
- [8] A. Lan & A.S. Mukasyan, « Perovskite-Based Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells » *Journal of Physica Chemistry C*, 2007, **111**, 9573-9582
- [9] V. Bondarenka, S. Grebinskij, V. Lisauskas, S. Mickevicius, K. Sliuziene, H. Tvardauskas & B. Vengalis, « XPS study of epitaxial LaNiO_{3-x} films », *Lithuanian Journal of Physics*, 2006, **46**, 95-99
- [10] S. Tao & J. T. S. Irvine, « A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells » *Nature Materials*, 2003, **2**, 320–323.
- [11] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J.A. Anderson & A. Guerrero-Ruiz, « Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts », *Applied Catalysis A: General*, 2000, **202**, 83–196.
- [12] S.J. Tauster, « Strong Metal-Support Interactions », *Accounts of Chemical Research*, 1987, **20**, 389-394
- [13] M.B. Katz, S. Zhang, Y. Duan, H. Wang, M. Fang, K. Zhang, B. Li, G.W. Graham & X. Pan « Reversible precipitation/dissolution of precious-metal clusters in perovskite-based catalyst materials: bulk versus surface re-dispersion », *Journal of Catalysis.*, 2012, **293**, 145-148

Chapitre 5 : Développement des matériaux d'électrode issus
de $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$: BLTM et BLITiMn

Sommaire

I.	Introduction	157
II.	Synthèse et caractérisation de BLITiMn et BLTM	157
III.	Évaluation de la conductivité totale par mesure 4 points	158
IV.	Évaluation des coefficients d'expansion thermique des composés BLTM et BLITiMn.....	160
V.	Réalisation de cellules symétriques par co-coulage en bandes	163
VI.	Etude des cellules C-BLTM et C-BLITiMn par spectroscopie d'impédance électrochimique	164
VII.	Conclusion.....	169
VIII.	Références.....	170

I. Introduction

Les substitutions cationiques $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$ et $\text{Mn} \rightarrow \text{Ti, In}$ dans le matériau BIT07 réalisées au cours d'un précédent travail au laboratoire [1] ont permis l'identification des composés MIEC $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{In}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (BLTiMn) et $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (BLTM). Ces phases ont un potentiel intéressant pour une utilisation en tant que matériau d'électrode associé à l'électrolyte BIT07 dans une pile SOFC, mais ce point n'avait pas encore fait l'objet d'une étude.

C'est chose faite avec ce chapitre, qui propose de poursuivre la caractérisation de ces composés, partant de l'étude de leurs propriétés électriques et aboutissant à leur mise en forme par co-coulage de cellules symétriques et leur caractérisation par impédance électrochimique.

II. Synthèse et caractérisation de BLTiMn et BLTM

$\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{In}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (BLTiMn) et $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (BLTM) ont été synthétisés par voie solide à partir des précurseurs BaCO_3 (99.8%, Alfa Aesar), La_2O_3 (Alfa Aesar, 99,9%), In_2O_3 (99.9%, Alfa Aesar) TiO_2 (>99%, Merck) et MnO_2 (>99%, Strem Chemicals).

Les poudres ont été mélangées dans un mortier en agate, d'abord à sec, puis avec juste assez d'acétone pour obtenir une consistance pâteuse, puis à nouveau à sec. Le mélange de précurseurs a alors été pastillé et traité à 1350°C pendant 48h sous air, avec un broyage intermédiaire.

Les DRX des phases BLTM et BLTiMn sont présentés sur la figure 5.1, affinées par la méthode de Le Bail. Ce sont des composés monophasés possédant une structure perovskite. Alors que la structure de BLTM adopte une symétrie cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$), une légère distorsion tétragonale est observable dans le cas de BLTiMn (groupe d'espace $P4/mmm$). Les paramètres de maille obtenus sont reportés dans le tableau 5.1.

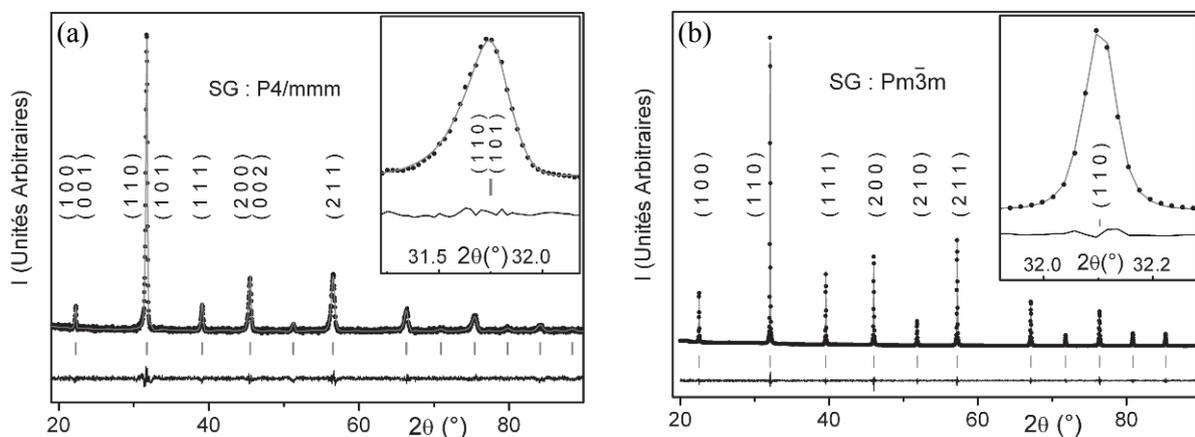


Figure 5.1 - DRX observé, calculé et différence, ainsi que les indices hkl des pics majeurs de (a) BLTiMn et (b) BLTM. En insert, détail de la réflexion la plus intense

Tableau 5.1 - BLTM et BLITiMn : paramètres issus de l'affinement Le Bail des données de diffraction des rayons X à température ambiante

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de maille	χ^2	R_{wp}
BLTM	$Pm\bar{3}m$	$a = 3.940(3) \text{ \AA}$	1.30	7.5
BLITiMn	$P4/mmm$	$a = 3.983(3) \text{ \AA}$ $a = 3.981(3) \text{ \AA}$	1.34	8.5

Ces données sont cohérentes avec les mesures effectuées précédemment au laboratoire, avec cependant l'identification d'une distorsion tétragonale pour le composé BLITiMn.

III. Évaluation de la conductivité totale par mesure 4 points

La conductivité totale des composés BLTM et BLITiMn a été évaluée par mesure 4 points en courant continu sur des barreaux denses, sous air humidifié et sous Ar/H_2 (5%) humidifié, entre 350 et 800°C tous les 50°C, après un temps de stabilisation de 2 heures. L'humidification correspond à une pression partielle en H_2O égale à 0.025 bar.

La figure 5.2 représente les niveaux de conductivité relevés pour ces composés en fonction de la température, comparés à celui de BIT07.

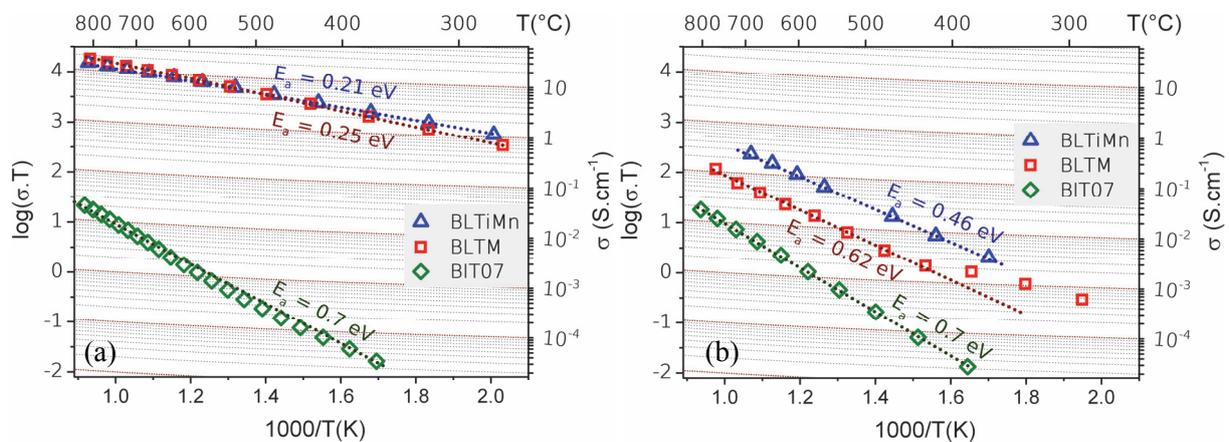
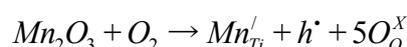


Figure 5.2 – Représentations d'Arrhénius de la conductivité totale des phases BIT07, BLITiMn et BLTM sous (a) Air humidifié et (b) Ar/H_2 (5%) humidifié. La conductivité totale est renseignée sur l'échelle de droite, suivant les lignes tracées en pointillés.

Sous atmosphère oxydante, la σ_{tot} des composés substitués est, comme attendu, supérieure à celle de BIT07. A 700°C, la σ_{tot} des composés BLTM et BLITiMn vaut respectivement 13.4 et 11.7 S.cm^{-1} , comparé à $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour BIT07. Les énergies d'activation mesurées sont similaires, valant respectivement 0.21 et 0.25 eV pour BLITiMn et BLTM. Ces valeurs sont cohérentes avec une conductivité mixte ionique/électronique, majoritairement électronique.

Sous atmosphère réductrice, la σ_{tot} des composés BLTM et BLITiMn est de plus d'un ordre de grandeur inférieure à celle observée sous air. A 700°C , leur conductivité vaut respectivement 0.06 et 0.2 S.cm^{-1} , encore supérieure à celle de BIT07. Bien que la conductivité des phases n'ait pas été testée sur tout le domaine de P_{O_2} , cette diminution semble indiquer que ces composés sont conducteurs de type p. Leur conductivité serait donc inférieure sous atmosphère réductrice à cause de la diminution de la concentration de porteurs de charges, corrélée à l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène dans le matériau. Sous air, Ti(IV) est attendu ainsi qu'une valence mixte Mn(III)/Mn(IV) pour le manganèse. Le mécanisme de compensation de charge associé aux substitutions cationiques dans BaTiO_3 est principalement assurée par la substitution aliovalente $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Ti(IV)}$ ce qui amène à la formation de trous selon le mécanisme :



Sous atmosphère oxydante, la compensation de charge Ti_{Ti}' n'a pas pu être obtenue. Mais sous atmosphère réductrice, la présence des cations Mn et Ti au degré d'oxydation III est possible. Cependant, la σ_{tot} des composés BLTM et BLITiMn diminue, ce qui peut être dû à la réduction du manganèse en Mn(III) ou même Mn(II). Une augmentation de la conductivité sous atmosphère réductrice aurait pu être le signe d'une réduction partielle du titane en Ti(III), provoquant l'apparition d'une conductivité de type n, majoritairement contrôlée par la concentration de défauts électroniques Ti_{Ti}' [2]. Cependant la conductivité totale diminue sous atmosphère réductrice. En conséquence, le ratio Ti(III)/Ti(IV) a été considéré négligeable dans ces composés. Les énergies d'activation de la σ_{tot} des phases dérivées de BIT07 sous Ar/H_2 (5%) humidifié ($E_a(\text{BLTM}) = 0.62 \text{ eV}$ et $E_a(\text{BLITIM}) = 0.46 \text{ eV}$) sont supérieures à celles calculées sous air, et sont plus proches de la valeur de l'énergie d'activation de la conductivité ionique de BIT07, 0.7 eV . Cette propriété peut indiquer une augmentation du nombre de transport ionique dans ces phases. Cette augmentation peut être simplement liée à une diminution de la conductivité électronique, mais aussi à une augmentation de la conductivité par ion O^{2-} provoquée par l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène.

Sous atmosphère réductrice, la conductivité de BLTM n'est plus linéaire pour des températures inférieures à 400°C . Ce phénomène peut suggérer, comme décrit au chapitre 3, l'apparition d'une contribution protonique à la conductivité totale.

Pour évaluer cette hypothèse, une ATG a été effectuée sur une poudre de BLTM oxydé. Après une montée en température à la vitesse de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à 800°C , suivie d'un palier de 12h afin de s'assurer de la réduction du manganèse, l'échantillon a été refroidi à $0.5^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à 25°C . Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 5.3.

Une perte de masse est observée pendant la montée en température et le palier (de l'ordre de 1.8% par rapport à la masse initiale), tandis qu'une prise de masse est observée pendant la descente en température (0.7%). La perte de masse a été attribuée à une perte d'oxygène lors de la réduction du composé, et il est possible d'attribuer la prise de masse à l'hydratation de la phase. La différence entre

la perte et la prise de masse a permis d'estimer la valence du Mn dans le composé oxydé, égale à 3.8. La prise de masse de 0.7% suggère de plus un remplissage total des lacunes d'oxygène générées par la réduction lors de la montée en température, selon la formule suivante :

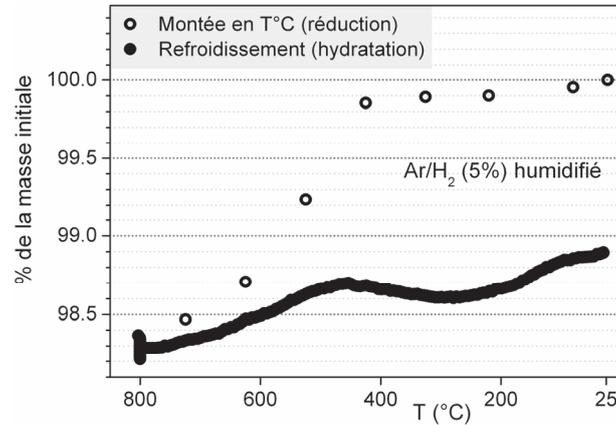


Figure 5.3 - ATG d'une poudre de BLTM oxydé sous atmosphère réductrice

Il ressort de l'étude des propriétés électriques des composés BLTM et BLITiMn que le niveau de leur conductivité totale sous atmosphère réductrice n'est pas suffisant pour que ces phases assurent le rôle de matériau MIEC d'anode SOFC. Pour cette raison, une approche CERMET a été envisagée pour la suite de ce travail.

IV. Évaluation des coefficients d'expansion thermique de BLTM et BLITiMn

L'accord des coefficients d'expansion thermique (TECs, pour Thermal Expansion Coefficients en anglais) entre le matériau d'électrode et le matériau d'électrolyte est un facteur influençant fortement la résistance mécanique d'un cœur de pile SOFC, de même que l'apparition de transitions structurales en température, pouvant notamment induire de brusques changements de volume.

Pour cette raison, l'évolution des paramètres de maille des composés BLTM et BLITiMn a été étudiée dans la gamme de température $25^\circ\text{C} \leq T \leq 800^\circ\text{C}$ par DRX sous air N_2/H_2 (5%) sec ou humide. La représentation des DRX de ces matériaux à 800, 400 et 25°C sous atmosphère réductrice (figure 5.4) illustre l'absence de transition structurale pour ces phases dans les conditions imposées. Les coefficients d'expansion thermique, correspondant à la pente de la fonction $\Delta a/a_0 = f(T)$, a étant le paramètre cubique équivalent, dans ses domaines linéaires, ont pu être calculés. Les résultats sont présentés sur la figure 5.4 et dans le tableau 5.2.

Sous atmosphère réductrice, une variation de la pente de la fonction $V = f(T)$ est observée entre 300°C et 400°C pour les deux composés. Celle-ci n'est pas liée à une transition structurale mais peut correspondre à une réoxydation du manganèse ou encore à l'hydratation des composés, amplifiée sous cette atmosphère par la génération de lacunes d'oxygène lors de leur réduction.

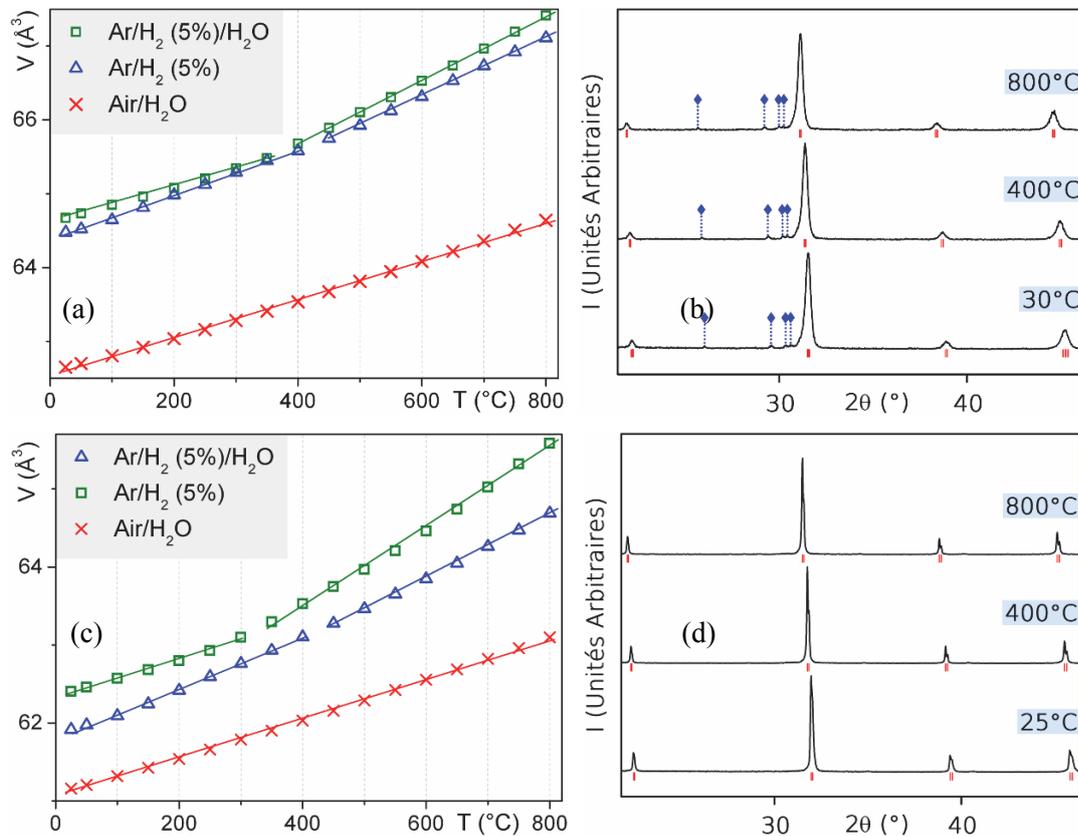


Figure 5.4 - Représentation de la variation du volume de maille des phases (a) BLITiMn et (c) BLTM en fonction de la température. Évolution d'une portion du diagramme DRX de (b) BLITiMn et (d) BLTM à différentes températures au cours du refroidissement sous N_2/H_2 (5%). \blacklozenge représente une impureté non identifiée.

Tableau 5.2 - TECs des phases BLTM et BLITiM et BIT07 sous différentes atmosphères

Phase	Atmosphère	Temperature	α ($\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$)
BLITiMn	$\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (5%)	25°C → 400°C	15.9
		400°C → 800°C	19.9
	N_2/H_2 (5%)	25°C → 350°C	13.3
		350°C → 800°C	21.7
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	25°C → 800°C	13.6	
BLTM	$\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (5%)	25°C → 400°C	17.2
		400°C → 800°C	21.2
	N_2/H_2 (5%)	25°C → 300°C	13.9
		300°C → 800°C	26.2
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	25°C → 800°C	13.6	
BIT07	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	25°C → 800°C	12.2

Sous air, les TECs calculés pour les matériaux BLITiMn et BLTM ($\alpha = 13,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) sont proches de celui de BIT07 ($\alpha = 12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Ils sont relativement plus élevés sous N_2/H_2 (5%) sec ou humide.

Pour des CERMETS Ni/BLTM et Ni/BLITiMn, des TECs peuvent être déduits grâce à la formule [3] :

$$a_{\text{cermet}} = \frac{\alpha_m V_m E_m + \alpha_c V_c E_c}{V_m E_m + V_c E_c}$$

Où α_i , V_i et E_i correspondent respectivement au TEC, à la fraction volumique et au module élastique du métal ($i=m$) ou de la céramique ($i=c$).

Puisque les modules élastiques de BLTM et BLITiMn n'ont pas été caractérisés, leurs valeurs ont été évaluées en utilisant une méthode basée sur une simple somme pondérée des différents éléments les composant [4] :

$$E_c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i E_i$$

Avec n la concentration totale des cations métalliques présents dans la formule chimique du composé C . C_i et E_i correspondent à la concentration et au module élastique du cation i (de [5]).

Les valeurs calculées pour les modules élastiques sont $E_{\text{BLTM}} = 99.2 \text{ GPa}$ et $E_{\text{BLITiMn}} = 79.35 \text{ GPa}$. Les coefficients d'expansion thermique des CERMETS ont donc été calculés d'après ces valeurs, et les résultats sont résumés dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 – TECs des CERMETS à base de Ni et de BLITiMn ou de BLTM en fonction du pourcentage massique de NiO. Le pourcentage volumique de Ni correspondant est indiqué.

Ni (%vol)	NiO(%m)	BLITIM			BLTM		
		α calculé ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)			α calculé ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)		
		$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	H_2
5	10	13.6	16.9	16.6	13.6	18.2	18.8
8	15	13.6	16.5	16.3	13.6	17.7	18.3
11	20	13.6	16.2	15.9	13.6	17.3	17.9
14	25	13.6	15.9	15.7	13.6	17.0	17.4
17	30	13.5	15.6	15.4	13.6	16.6	17.0
24	40	13.5	15.1	15.0	13.5	16.0	16.3
32	50	13.5	14.7	14.6	13.5	15.4	15.7

Tandis que la valeur des TECs des CERMETS reste très proche de celui de BIT07 sous air, ils lui sont supérieurs de 20-30% sous atmosphère réductrice. Cette différence reste raisonnable, d'autant plus que l'effet de la porosité des différents matériaux peut jouer un rôle sur leur expansion thermique relative [6].

V. Réalisation de cellules symétriques par co-coulage en bandes

Des cellules symétriques BLTM/NiO//BIT07//BLTM/NiO et BLITiMn/Ni//BIT07//BLITiMn/Ni ont été préparées par coulage en bandes, à partir d'une méthode développée au laboratoire [7] à partir de barbotines dont la préparation est présentée dans le chapitre 2 et la composition de la partie solide dans le tableau 5.4. Pour simplifier la lecture, ces cellules seront nommées respectivement C-BLTM et C-BLITiMn.

Tableau 5.4 - composition de la partie solide des barbotines utilisées pour le coulage en bandes

Barbotine	BIT07		BLTM-Ni		BLITiMn-Ni	
Surface spécifique de la poudre ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	18,23(7)		13,66(7)		13,0(1)	
Composition de la partie solide de la barbotine (%massique)	BIT07	100	BLTM	57	BLITiMn	57
			NiO	38	NiO	38
			Carbon Black	5	Carbon Black	5

Les assemblages ont été réalisés selon le protocole suivant : tout d'abord, la barbotine d'électrolyte est coulée sur un film Mylar® siliconé avec un sabot réglé à une hauteur de $100\mu\text{m}$, puis séchée une nuit à température ambiante sous une cloche en plastique. Ensuite, la barbotine d'anode est coulée sur la bande d'électrolyte, avec un sabot réglé à une hauteur de $800\mu\text{m}$, et séchée à son tour pendant une nuit sous cloche. La bande bi-couche obtenue est ensuite coupée en deux parties et pressée pour obtenir un assemblage symétrique. Des échantillons de 9mm de diamètre ont été découpés à l'emporte pièce, puis traités en température afin d'obtenir les cellules symétriques

Le cycle de traitement thermique utilisé est présenté sur la figure 5.5 :

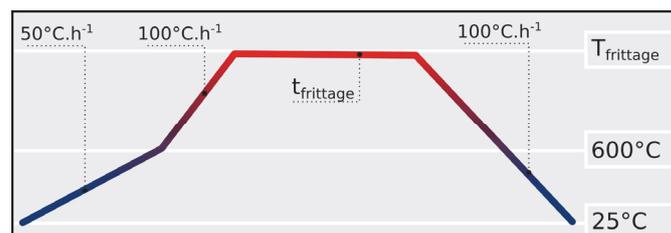


Figure 5.5 - Traitement thermique effectué sur les assemblages réalisés par co-coulage en bande afin d'obtenir les cellules symétriques correspondantes.

La température et le temps de frittage retenus après optimisation pour les assemblages C-BLTM et C-BLITiMn sont 1300-9h et 1350-8h, respectivement.

La figure 5.6 montre des images MEB effectuées sur la tranche des cellules symétriques obtenues.

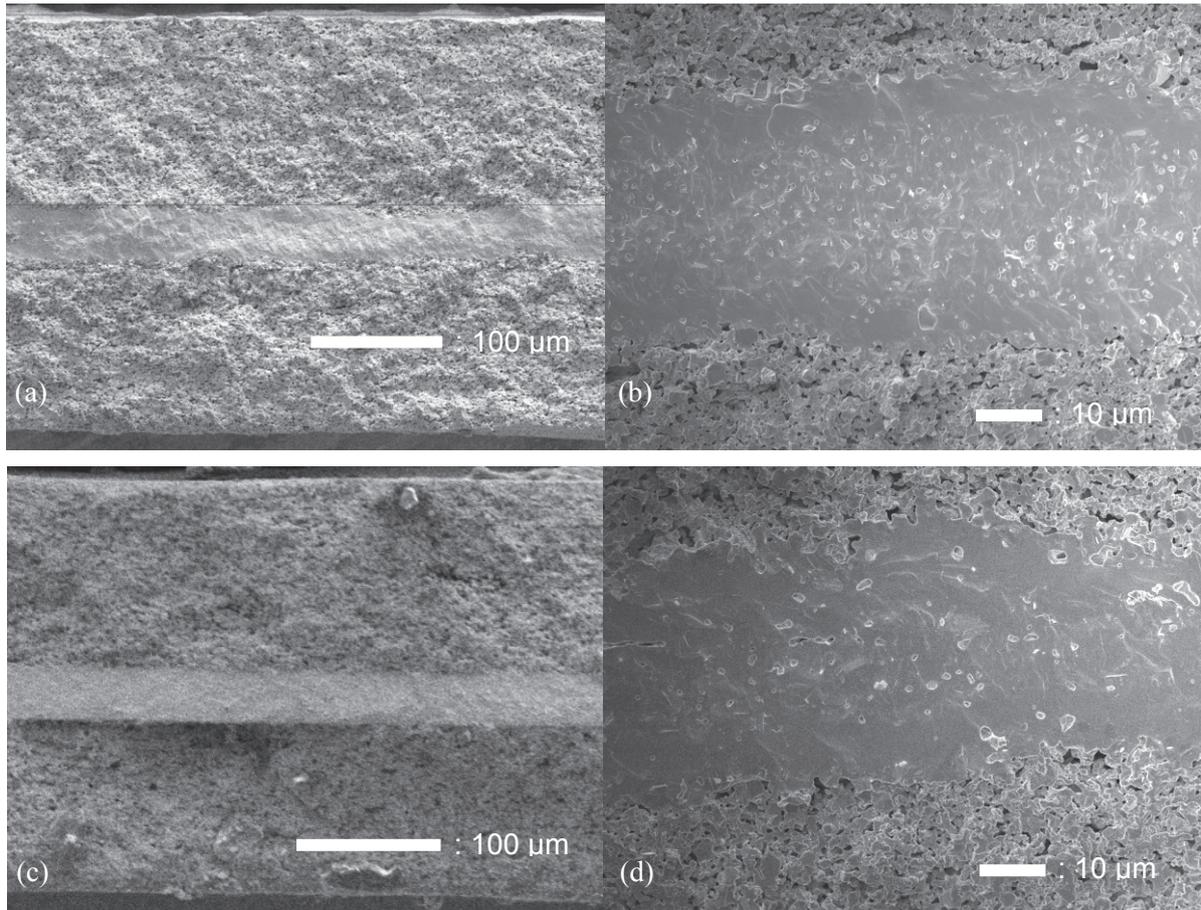


Figure 5.6 - Images MEB de la tranche de (a,b) C-BLTM et (c,d) C-BLITiMn, après traitement thermique

Alors que la microstructure du matériau d'anode présente une certaine porosité, le matériau d'électrolyte des deux cellules semble raisonnablement dense. L'interface entre le matériau d'anode et le matériau d'électrolyte semble de bonne qualité, il n'y a pas de délamination.

Après frittage, les cellules symétriques obtenues possèdent un électrolyte d'une épaisseur comprise entre 30 et 40 μm , ainsi que des anodes d'une épaisseur comprise entre 100 et 150 μm .

Leur surface est comprise entre 0.28 et 0.35 cm^2 .

VI. Étude des cellules C-BLTM et C-BLITiMn par spectroscopie d'impédance

Les cellules précédentes ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique en utilisant le dispositif présenté au chapitre 2. Les mesures d'impédances ont été effectuées, sous Ar/H_2 (5%) humidifié, tous les 50°C entre 500 et 700°C sur une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 10mHz, après 2h de stabilisation.

Les diagrammes de Nyquist tracés d'après les résultats obtenus à 600°C et 700°C sont présentés sur la figure 5.7. La déconvolution des différentes contributions a été effectuée avec un circuit électrique équivalent constitué de 5 composants en série : une résistance "série", une inductance et trois R//CPE. (figure 5.7-e). Les valeurs des composants modélisés ont été rassemblées dans le tableau 5.5.

La résistance série ($3,7 - 15 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C) est bien supérieure à la résistance attendue pour un électrolyte d'épaisseur $30 \text{ } \mu\text{m}$ ($0,5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C). La résistance supplémentaire provient vraisemblablement d'un problème de collecte du courant, ou à une délamination. Cependant, les valeurs de capacité calculées pour les trois contributions à la résistance de polarisation, de l'ordre de $C = 10^{-4} - 10^{-1} \text{ F}$, ne correspondent pas à celles attendues pour un électrolyte. En conséquence, la présence d'une contribution de l'électrolyte dans les diagrammes a été donc écartée.

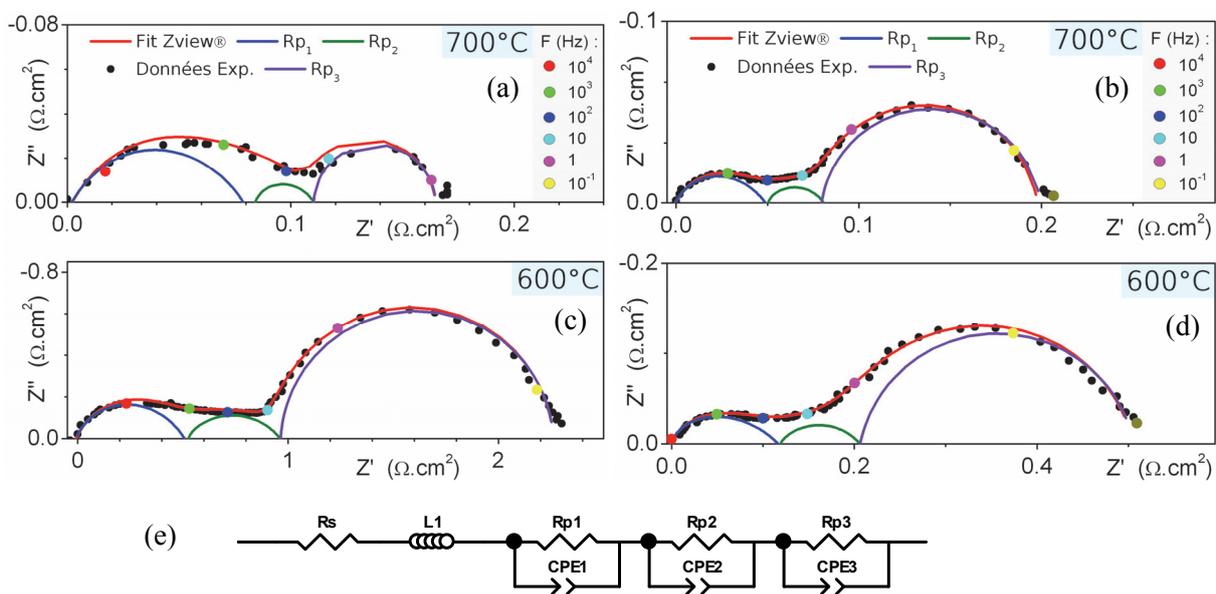


Figure 5.7 - Diagrammes de Nyquist obtenus à partir des résultats obtenus par la mesure d'impédance complexe à 600 et 700°C pour (a,c) C-BLTM et (b,d) C-BLITiMn, déconvolués en trois contributions selon le circuit équivalent présenté en (e). La résistance série a été retirée pour plus de clarté.

Tableau 5.5 - Résultats obtenus après déconvolution des contributions à la résistance de polarisation pour la cellule (a) C-BLTM et (b) C-BLITiMn selon le modèle de la figure 5.7

(a)	T (°C)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{p1} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_1 (F)	F_1 (Hz)	R_{p2} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 (F)	F_2 (Hz)	R_{p3} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_3 (F)	F_3 (Hz)
	700	0.20(7)	15.23(2)	0.11(4)	$2,3 \cdot 10^{-4}$	6052	0.03(2)	$1,2 \cdot 10^{-2}$	415	0.05(1)	$6,7 \cdot 10^{-1}$	4.4
	600	2.4(3)	27.42(1)	0.7(1)	$4,7 \cdot 10^{-5}$	15357	0.5(1)	$2,3 \cdot 10^{-3}$	388	1.30(3)	$4,6 \cdot 10^{-1}$	1.4

(b)	T (°C)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{p1} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_1 (F)	F_1 (Hz)	R_{p2} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_2 (F)	F_2 (Hz)	R_{p3} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_3 (F)	F_3 (Hz)
	700	0.22(2)	3.669(4)	0.07(1)	$7,8 \cdot 10^{-4}$	2844	0.03(1)	$2,6 \cdot 10^{-1}$	19	0.12(1)	3.7	0.37
	600	0.5(3)	6.00(1)	0.16(5)	$6,2 \cdot 10^{-4}$	1656	0.09(2)	$3,4 \cdot 10^{-1}$	5.2	0.3(1)	3.8	0.14

Les résistances de polarisation obtenues à 700°C pour les deux cellules symétriques présentent des valeurs de $0,20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour C-BLTM et $0,22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour C-BLITiMn, proches des valeurs attendues dans le cahier de charges d'un matériau d'anode, $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. L'évolution de la résistance de polarisation de ces deux cellules en température a été reportée sur la figure 5.8 ou elle est comparée à celle d'une cellule réalisée antérieurement au laboratoire dont l'anode est un CERMET 50%BIT07/50%NiO, (C-BIT07).

La meilleure R_p obtenue pour C-BIT07 est $0,68 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700°C et n'est que peu influencée par l'augmentation de la température ($E_a = 0,3 \text{ eV}$) comparativement à C-BLTM et C-BLITiMn dont les énergies d'activation sont nettement supérieures, respectivement $1,67 \text{ eV}$ et $0,82 \text{ eV}$. Cette différence d'énergie d'activation entre C-BLTM et C-BLITiMn suit la tendance observée sur la conductivité totale par mesure 4 points.

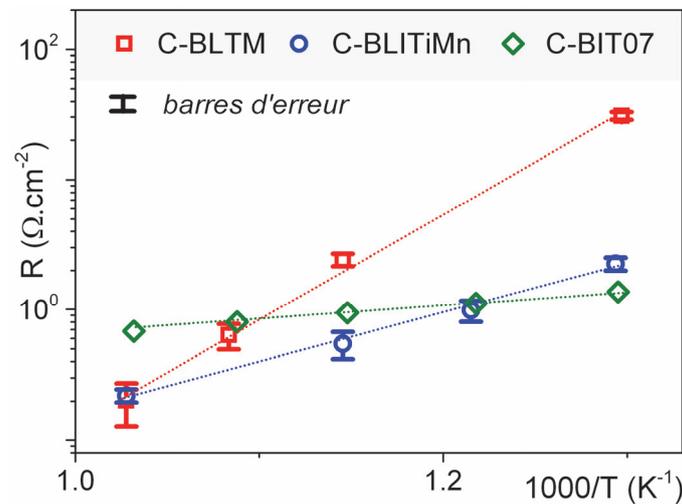


Figure 5.8 - Évolution avec la température de la R_p totale des cellules C-BLTM, C-BLITiM et C-BIT07

Les meilleures performances observées à haute température pour C-BLTM et C-BLITiMn par rapport à C-BIT07 proviennent probablement de l'apparition d'une conduction mixte dans ces composés, qui augmente la surface totale des points triples de l'électrode. Nous avons pu ainsi également diminuer le pourcentage en masse de nickel utilisé dans les cermets, de 50% à 40%, ce qui est un avantage pour une utilisation avec des combustibles carbonés.

Pour attribuer les trois contributions à la R_p totale à des phénomènes physiques, il est utile de comparer leur évolution en température. Les résultats sont présentés sur la figure 5.9.

Bien que la fréquence caractéristique du phénomène n°3 soit très faible (4,4 Hz pour la cellule C-BLTM et 0,37 Hz pour la cellule C-BLITiMn), ce qui pourrait amener à l'attribuer à la diffusion des gaz dans l'électrode, cette résistance est activée par la température. Or, ce comportement est écarté

pour la résistance liée à la diffusion des gaz [8]. Si le phénomène de la R_{p3} n'est pas attribué à la diffusion des gaz, il peut alors être associé à l'adsorption/dissociation du combustible à l'anode. En effet, Primdahl et Mogensen [9] ont reporté avoir observé ce phénomène à des fréquences similaires (entre 0,5 et 5 Hz) pour différents matériaux dont un CERMET Ni-CGO.

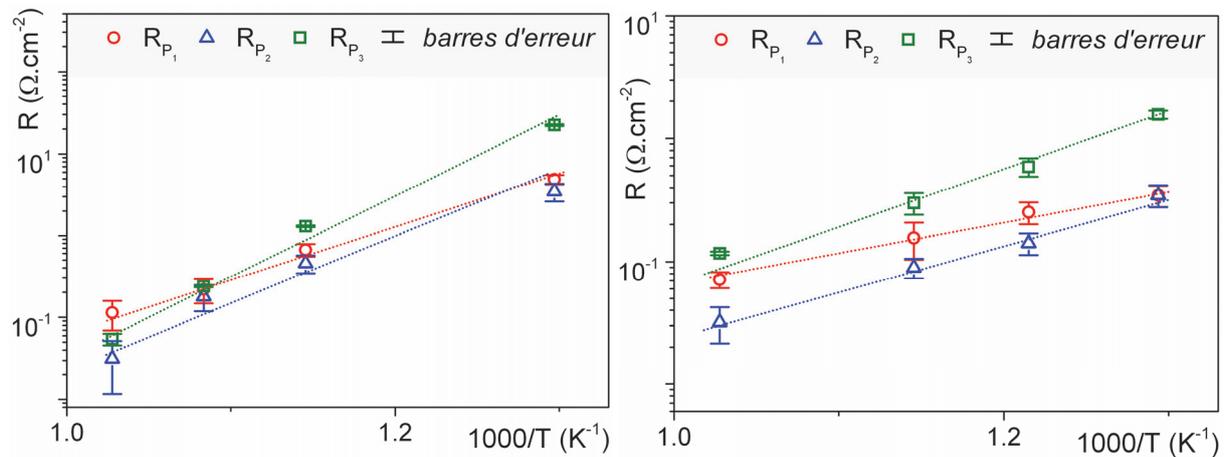


Figure 5.9 - Évolution avec la température des différentes contributions à R_p (a) C-BLTM et (b) C-BLITiMn.

Dans le chapitre précédent, l'adsorption/dissociation du combustible à l'anode a été identifiée pour des fréquences supérieures. Il faut cependant prendre en compte que les électrodes des cellules symétriques de ce chapitre ne sont pas des MIECs mais des CERMETS avec de plus une épaisseur 5 à 10 fois supérieure à celle des électrodes des cellules étudiées au chapitre 4.

Le processus de la contribution R_{p3} à la R_p totale semble l'étape limitante, sauf pour la cellule C-BLTM à 700°C, où la contribution R_{p3} reste néanmoins bien identifiable. La R_{p2} possède une fréquence caractéristique supérieure de deux ordres de grandeur à la R_{p3} , mais une capacité et une évolution en température similaires. Une hypothèse pourrait être d'attribuer également cette contribution à l'adsorption, mais sur une surface différente. Par déduction, la R_{p1} serait alors liée au transfert de charge dans l'électrode, ce qui est cohérent avec sa fréquence caractéristique (10^4 - 10^5 Hz, [8])

Une cartographie EDX des différents éléments présents dans les cellules symétriques, présentée sur la figure 5.10, a été réalisée après les mesures de spectroscopie d'impédance complexe. Les images de l'interface des deux différentes cellules montrent que celle-ci est toujours de bonne qualité. L'analyse EDX confirme l'absence de diffusion du Nickel dans l'électrolyte. En revanche, le manganèse et le lanthane semblent diffuser dans le matériau d'électrolyte, ce qui pourrait induire l'apparition d'une contribution électronique à la conductivité de l'électrolyte. Notons que ces cartographies sont à prendre avec précaution car les raies du lanthane et du baryum se superposent. De plus, la valeur de la résistance série calculée est élevée, ce qui ne suggère pas l'apparition d'un tel phénomène.

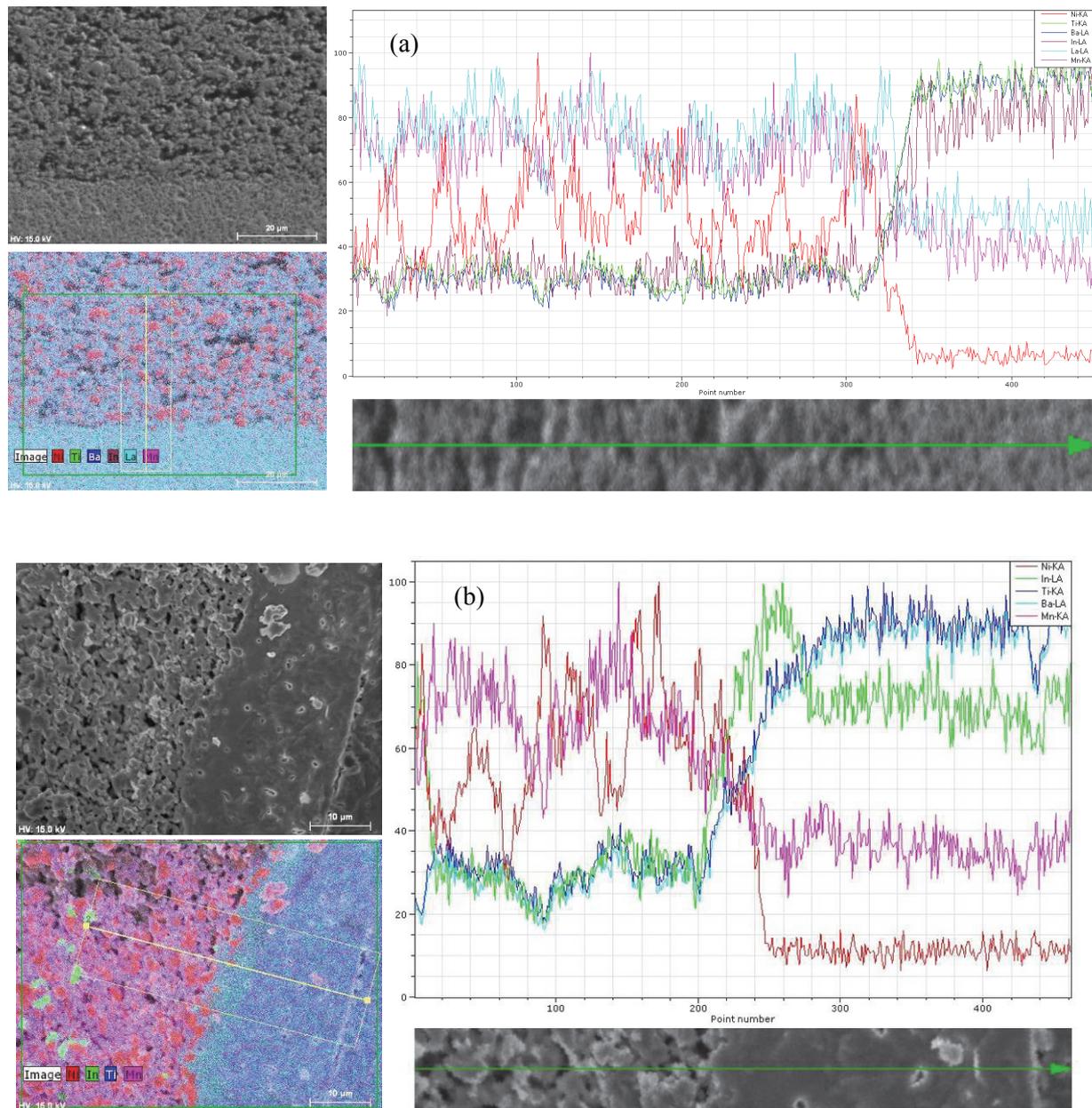


Figure 5.10 - Observations effectuées au MEB de la tranche des cellules symétriques pour (a) BLTM/Ni//BIT07 (b) BLTiMn/Ni//BIT07, au niveau de l'interface, après les mesures par EIS

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, la caractérisation des composés MIECs, $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{In}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (BLITiMn) et $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (BLTM) dérivés de BIT07 et développés dans une précédente thèse au laboratoire a pu être poursuivie. Ces substitutions ont permis d'augmenter de plus de trois ordres de grandeur le niveau de conductivité totale de ces composés par rapport BIT07. Sous air, la conductivité totale de BLTM et BLITiMn atteint respectivement 13.4 et 11.7 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 700°C. Sous atmosphère réductrice, leur conductivité totale diminue fortement pour atteindre 0.06 et 0.2 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ce niveau de conductivité étant insuffisant pour répondre au cahier des charges d'une anode MIEC, une approche CERMET a été envisagée. L'évaluation des coefficients d'expansion thermique des CERMETS Ni/BLTM et Ni/BLITiMn, a été réalisée par DRX en température et a montré qu'ils étaient supérieurs de 20 à 30% à celui de BIT07 sous atmosphère réductrice.

La mise en forme des cellules symétriques avec BIT07 comme matériau d'électrolyte a été effectuée par co-coulage puis co-pressage d'une bande électrolyte anode. Un électrolyte d'une épaisseur de 30-40 μm ainsi que des anodes d'une épaisseur de l'ordre de 100-150 μm ont été ainsi obtenues.

Lors de leur caractérisation par impédance électrochimique, une valeur de résistance de polarisation de 0,20 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ a été mesurée pour la cellule BLTM/NiO//BIT07//BLTM/NiO à 700°C et de 0,22 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour BLITiMn/Ni//BIT07//BLITiMn/Ni. Ces deux CERMETS comportent 40% en masse de NiO. Ces valeurs de résistance de polarisation sont très proches de celles requises dans le cahier des charges du matériau d'anode, et représentent une amélioration significative par rapport aux anodes composées du CERMET Ni/BIT07 pour lequel une valeur de résistance de polarisation de 0.68 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ a été mesurée, malgré un pourcentage en masse de NiO supérieur (50% masse). L'utilisation de MIECs dérivés de BIT07 dans les CERMETS nous a donc également permis de diminuer le pourcentage en masse de nickel utilisé, ce qui reste un avantage pour une utilisation avec des combustibles carbonés.

VIII. Références

- [1] F. Moser, « Développement de nouveaux matériaux d'anode pour pile à combustible à oxyde solide SOFC fonctionnant sous gaz naturel », Université de Nantes, 2009, 310p.
- [2] Q.X. Fu, F. Tietz & D. Stover, « $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells », *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **153**, D74-D83
- [3] P.S. Turner, « Thermal-expansion stresses in reinforced plastics », *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1946, **37**, 239-50
- [4] J.J.U. Buch, G. Lalitha, T.K. Pathak, N.H. Vasoya1, V.K. Lakhani, P.V. Reddy, R. Kumar & K.B. Modi « Structural and elastic properties of Ca-substituted LaMnO_3 at 300K », *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2008, **41**, 025406
- [5] Mark Winter, WebElements [en ligne], disponible sur <https://www.webelements.com/> (consulté le 10/12/2012)
- [6] Z. Shui, R. Zhang, W. Chen & D. Xuan, « Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste », *Construction and Building Materials*, 2010, **24**, 1761–1767
- [7] M. Letilly, « Mise en forme et évaluation des performances de cellules de piles à combustible SOFC à base de $\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{2,85}$ (BIT07) », Université de Nantes, 2010, 316p.
- [8] T. Ramos, J. Hjelm & M. Mogensen, « Towards Quantification of Relations Between Electrode Polarisation and Microstructure », *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, **158**, B814-B824
- [9] S. Primdahl & M. Mogensen, « Mixed conductor anodes: Ni as electrocatalyst for hydrogen conversion », *Solid State Ionics*, 2002, **152–153**, 597–608

Conclusion et Perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans la continuité des travaux menés antérieurement à l'IMN, dédiés au **développement de nouveaux matériaux d'électrode pour pile à combustible SOFC**, présentant une **bonne activité électrocatalytique** à des températures intermédiaires.

Il s'agit dans une partie de ce manuscrit de la poursuite des travaux menés pour partie dans la thèse de François MOSER et dans le projet ANR INNOSOFC, consistant dans le développement de matériaux d'anode dérivés du matériau d'électrolyte $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ (BIT07). La conductivité des composés MIEC, $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (BLTM) et $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{In}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (BLITiMn) a été étudiée. La double substitution $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$ et $\text{In, Ti} \rightarrow \text{Mn}$ a permis **d'augmenter la conductivité totale de ces phases de plus de trois ordres de grandeur à 700 °C sous air** par rapport à BIT07, de $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 13.4 et $11.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les composés BLTM et BLITiMn, respectivement. Toutefois, sous atmosphère réductrice, la conductivité totale de ces phases décroît jusqu'à des valeurs de 0.3 et $0.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivement. Étant donné que ces niveaux de conductivité ne sont pas suffisants pour une utilisation comme matériau d'anode MIEC, une **approche CERMET** a été envisagée. Des cellules symétriques Ni-BLTM//BIT07 et Ni-BLITIM//BIT07 ont été fabriquées par co-coulage en bandes. **Une résistance de polarisation de $0.11 \Omega \text{ cm}^2$ a été obtenue at 700 °C sous Ar/H₂ (5%) humide** avec une proportion de NiO **réduite à 40% massique** et des **performances améliorées** par rapport aux CERMETS Ni/BIT07 avec 50% m NiO, utilisés au préalable à l'IMN.

D'autres approches que la synthèse de nouvelles phases sont envisageables pour répondre à la problématique proposée. La deuxième et majeure partie de ce travail a été dans la continuité des travaux initiés dans le projet ANR EVERESTE. Nous avons étudié l'amélioration des propriétés électrocatalytiques du matériau d'électrode LSCM par l'ajout de nanoparticules de catalyseur (Ni) obtenues **in-situ** par réduction de composés dérivées de LSCM, contenant du nickel sous sa forme oxydé (Ni^{2+}). L'approche par **ajout de particules métalliques** a été étendue au **ruthénium**, qui possède l'avantage de minimiser les problèmes de dépôt de carbone en cas d'utilisation d'un combustible autre que l'hydrogène. Ainsi, une **nouvelle famille de phases** dérivées de LSCM a été synthétisée par substitution du Ruthénium sur le site B de la perovskite, soit à la place du chrome $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSC}_{0.5-x}\text{MRu}_x$), soit à la place du manganèse $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSCM}_{0.5-x}\text{Ru}_x$) ($x = 0,025, 0,05, 0,1, 0,2$).

La structure cristalline de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ ainsi que celle du composé de référence LSCMNi_{20} ont été déterminées par diffraction des rayons et/ou de neutrons sur poudres à température ambiante et en température.

Les matériaux $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ et $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ subissent une **transformation structurale de rhomboédrique à cubique** en température sous Ar/H_2 (5%), à 300°C et 900°C respectivement. Cette transformation de la phase $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ est décelée à 900°C sous Ar/H_2 (5%) soit à plus haute température que celle observée pour $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$. Cette transition est accompagnée pour $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ **d'une perte d'oxygène et de nickel** qui précipite en surface sous la forme de particules métalliques. Cependant, pour $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ une réduction à 900°C n'a pas permis d'observer l'exsolution du ruthénium. Pour cela, un traitement à 1000°C sous Ar/H_2 (5%) est nécessaire, entraînant une légère décomposition de la phase.

Les propriétés électriques des phases LSCM , LSCMNi_{20} et de la famille LSCMRu ont été évaluées. La substitution du chrome par du ruthénium conduit à une **augmentation de la conductivité totale** sous air et sous hydrogène. L'effet bénéfique de la substitution du manganèse par le ruthénium sur le niveau de conductivité totale n'est visible que sous atmosphère réductrice. Ces observations sont à relier à la valence mixte du Ruthénium introduit dans la phase observée par XPS, IV/V sous air et III/IV sous atmosphère réductrice. Une mesure de conductivité ionique par électrode bloquante confirme que la conductivité des phases LSCMRu est **très majoritairement électronique**.

Les performances en tant qu'anode des matériaux $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, LSCM , $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$, ainsi que du matériau issu de l'imprégnation de Ni dans LSCM , ont été comparées. Pour ce faire, des cellules symétriques en configuration électrolyte support ont été élaborées et caractérisées par EIS. Des électrolytes denses de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) ont été utilisés comme support, et fabriqués au laboratoire à partir d'une poudre synthétisée par voie citrate-nitrate.

La réactivité des différents matériaux d'électrode avec CGO a été étudiée. L'accrochage d'électrodes composées de 20 μm de matériau actif et 5-10 μm de nickel métallique a été effectué en deux étapes pour les matériaux LSCM , LSCMimpNi et $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ préréduit. Un traitement spécial a du être adopté pour l'élaboration de cellules avec comme matériau d'électrode $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ préréduit, avec le dépôt d'une couche de 5 μm de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ oxydé afin de faciliter l'accrochage. Les cellules élaborées ont ensuite été caractérisées par EIS sous Ar/H_2 5% à 600°C. La comparaison des mesures effectuées sur les cellules C- $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$, C- LSCM et C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ a permis de mettre en évidence **l'effet bénéfique de l'ajout de particules métalliques** par exsolution sur la résistance de polarisation, **notamment sur la contribution liée à l'adsorption d' H_2** . Cependant, la comparaison des mesures effectuées sur les cellules C- $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ ou C- LSCM imprégné avec du Ni a montré que la présence d'une fine dispersion de nickel obtenue par exsolution **ne semblait pas présenter une meilleure activité catalytique** qu'une dispersion obtenue par **imprégnation de Ni** dans le matériau LSCM .

La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des cellules C-LSC_{0,4}MRu_{0,1}, C-LSCM imprégné avec du nickel et C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} a ensuite été effectuée sous méthane à 600°C. La cellule C-LSC_{0,4}MRu_{0,1} présente les **meilleures performances**, ce qui est attribuable à la **bonne activité catalytique du ruthénium par rapport à l'oxydation ou au reformage du méthane**. De plus, alors que la proportion de la contribution à la Rp liée à l'adsorption des espèces augmente fortement pour C-LSCMimpNi par rapport aux tests sous Ar/H₂ (5%), cette contribution à la résistance totale n'a que modérément augmenté pour C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2}, ce qui suggère une **meilleure activité catalytique des particules obtenues par exsolution vis-à-vis du méthane**.

Afin d'observer les effets induits par le vieillissement sur les matériaux d'électrode imprégnés ou exsolus, les cellules C-LSCM_{0,3}Ni_{0,2} ou C-LSCMimpNi ont été portées à 600°C pendant 802 heures sous Ar/H₂ (5%). Une diminution de la résistance de polarisation est observée. Une étude au MEB après le vieillissement a permis de mettre en évidence **l'agglomération du nickel dans le cas du LSCM imprégné**, absente dans le cas des particules obtenues par exsolution.

Cette étude a donc permis quelques éclaircissements concernant l'intérêt de l'ajout d'une dispersion de particules métalliques en surface d'un matériau MIEC par la technique de l'exsolution, et trouve sa valeur dans sa tentative de comparer les résultats recueillis avec l'ajout d'une dispersion de particules métalliques en surface d'un matériau MIEC par imprégnation. Cependant, lors de la comparaison des propriétés extrinsèques des phases exsolues et imprégnées, il ne faut pas oublier que les propriétés intrinsèques des phases substituées sont différentes des matériaux dont elles sont issues.

En perspectives, cette étude pourra être étendue à la caractérisation des performances des matériaux exsolus en fonctionnement dans une cellule de pile à combustible afin de savoir si les tendances évaluées dans ce travail s'appliquent aussi en cellule complète notamment sous méthane, voire sous syngaz. Concernant la première partie de ce travail, la même perspective est envisageable, et les tests en tant qu'anode de pile à combustible s'accompagneront aussi de la poursuite de la réduction de la quantité de nickel présente dans les CERMETS.

Annexe 1 : Étude du composé $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.2}$ par diffraction des rayons X en température

La structure du composé $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$, dont la structure présente une symétrie orthorhombique à température ambiante, a été étudiée par diffraction des rayons X in-situ entre 25°C et 800°C selon le composé. L'étude a été effectuée, sous air et sous N_2/H_2 (5%) humidifié.

1.1.1.1 Sous air

Sous air, le composé $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ subit une transition de phase d'orthorhombique à rhomboédrique entre l'ambiante et $\approx 200^\circ\text{C}$ (figure A2.1). Au-dessus de cette température, la symétrie est rhomboédrique jusqu'à au moins 800°C avec un comportement similaire à $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ sous air. et

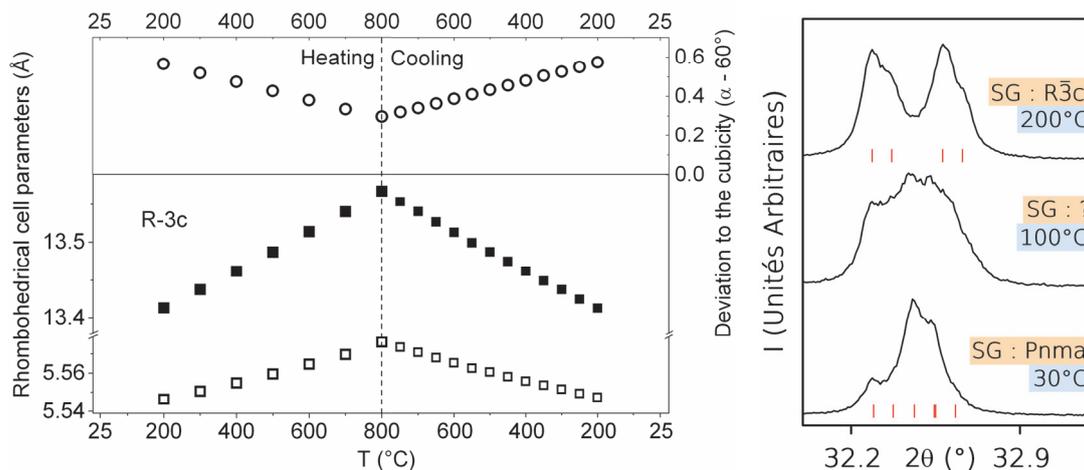


Figure A2.1 – (a) Évolution des paramètres de maille de la phase $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ en fonction de la température, sous air,, avec l'écart à la cubité et (b) évolution des portions des diagrammes de diffraction de $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ à 30, 100 et 200°C

1.1.1.2 Sous atmosphère réductrice

De la même manière que sous air, le composé $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ subit une transition de phase d'orthorhombique à rhomboédrique entre l'ambiante et $\approx 200^\circ\text{C}$ sous N_2/H_2 5%. Au-dessus de cette température, la symétrie est rhomboédrique jusqu'à au moins 800°C (figureA2.2). L'écart à la linéarité de la courbe $V_{\text{maille}} = f(T)$ observé pour ce composé est très faible. Celui-ci semble se situer à plus haute température que dans le cas de $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$. Les coefficients d'expansion thermique ont été

déterminés par l'étude de la variation du paramètre de maille cubique équivalent (tableau A2.1), et sont similaires à ceux relevés pour les autres matériaux dérivés de LSCM.

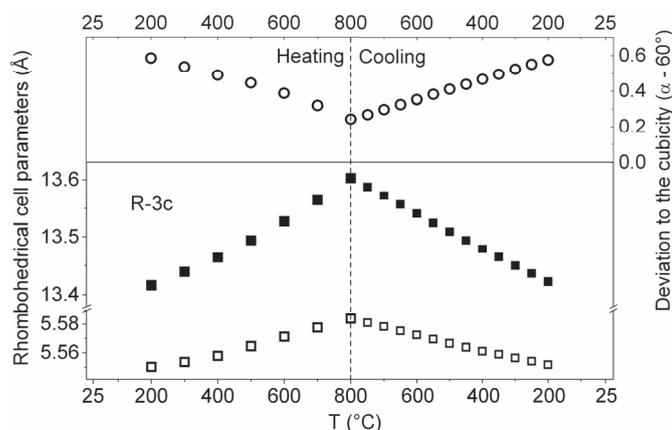


Figure A2.2 - (a) Évolution des paramètres de maille de la phase $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ au cours de l'expérience sous N_2/H_2 , humidifié, avec l'écart à la rhomboédricité

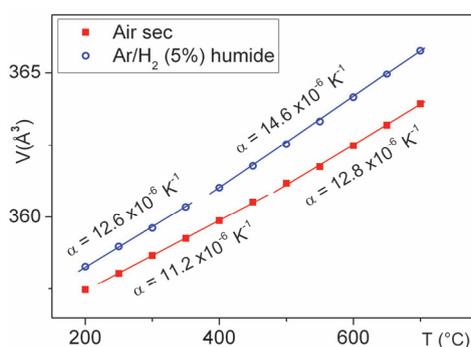


Figure A2.3 - Évolution de l'expansion volumique de la phase (a) $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$ et (b) $\text{LSCM}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}$ lors du refroidissement, sous air sec et sous N_2/H_2 (5%) humide

Tableau A2.1 - Coefficients d'expansion thermique de $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ sous différentes atmosphères

Phase	Atmosphère	Température	α ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
$\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$	$\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	$25^\circ\text{C} \rightarrow 400^\circ\text{C}$	12.6
		$400^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$	14.6
	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$25^\circ\text{C} \rightarrow 450^\circ\text{C}$	11.2
		$450^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$	12.8

Aucune transition structurale vers une symétrie cubique n'a été observée pour la phase $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ à haute température, comme c'est le cas pour $\text{LSC}_{0.4}\text{MRu}_{0.1}$. L'évolution de l'écart à la cubicité évolue significativement moins pour cette phase avec la température, puisqu'il vaut encore 0.25 à 800°C . La substitution de 20% de ruthénium sur le site B de la perovskite LSCM permet donc de repousser la transition rhomboédrique \rightarrow cubique, si elle a lieu pour la phase $\text{LSC}_{0.3}\text{MRu}_{0.2}$ vers des températures plus élevées.

Annexe 2 : Analyse de circuits électriques simples par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'estimer à la fois la résistance intrinsèque au dispositif d'impédance électrochimique, l'inductance provoquée par les fils, ainsi que la fiabilité des simulations effectuées, des circuits simples composés de résistances et de capacités (figure A1.1) ont été fabriqués et analysés par EIS, à température ambiante dans une gamme de fréquence 10^{-2} - 10^6 Hz sous air.

- Le circuit 1 est composé d'une résistance de 100Ω , en parallèle avec une capacité de $1 \mu\text{F}$.
- Le circuit 2 est composé d'une résistance série de 3Ω , ainsi que d'une résistance de 1Ω en parallèle avec une capacité de $330 \mu\text{F}$. Ce circuit a été fabriqué avec des composants dont les valeurs sont très proches de celles obtenues lors des études par impédance complexe.

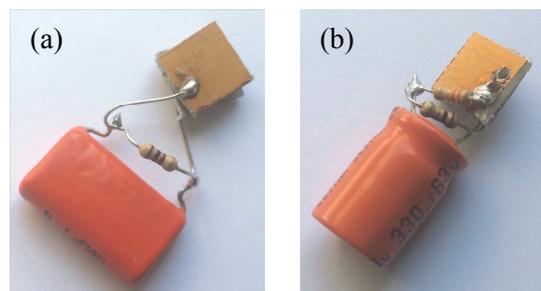
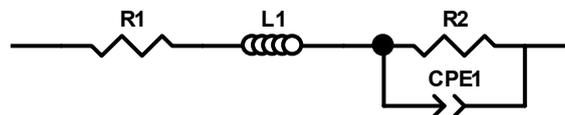


Figure A1.1 – Circuits électriques testés par impédance à température ambiante : (a) circuit 1, (b) circuit 2

Les résultats de la mesure ont été simulés grâce au logiciel Zview® avec le circuit équivalent suivant :



- R_1 comporte la résistance des fils et ainsi que la résistance série de 3Ω dans le cas du circuit 2
- L_1 sert à simuler l'inductance des fils
- R_2 et CPE_1 servent à simuler la résistance et le condensateur du circuit parallèle fabriqué. Il est attendu que le déphasage $CPE-n_1$ soit égal à 1 et que la capacité $CPE-Q_1$ corresponde donc effectivement à la capacité du condensateur.

Les diagrammes de Nyquist correspondant aux mesures ainsi qu'aux simulations effectuées sont présentés sur la figure A1.2, tandis que les valeurs simulées des différents éléments du circuit sont présentées dans le tableau A2.2.

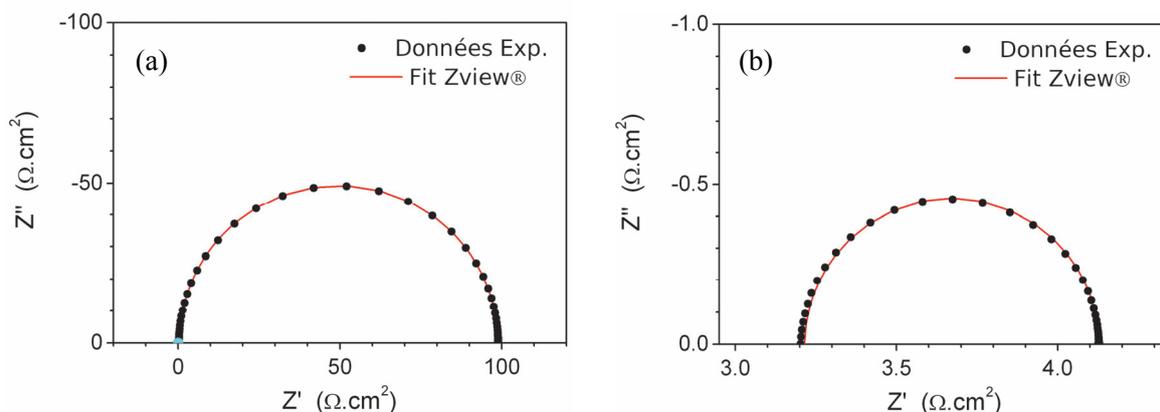


Figure A1.2 – Diagrammes de Nyquist et simulations effectuées pour la mesure du circuit (a) 1 (b) 2

Tableau A1.1 – Valeurs des les éléments des circuits 1 et 2, théoriques (Th) et calculées (Calc.)

	R_1 (Ω)		L_1 (H)		R_2 (Ω)		CPE- Q_1		CPE- n_1
	Th.	Calc.	Th.	Calc.	Th.	Calc.	Th.	Calc.	Calc.
(2)	3	3.212(2)	-	$9.38(2) \cdot 10^{-7}$	1	0.914(4)	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9(2) \cdot 10^{-4}$	1.003(6)
(1)	0	0.229190(2)	-	$9.56000(2) \cdot 10^{-7}$	100	98.5700(1)	1.10^{-6}	$1,00000(1) \cdot 10^{-6}$	1,000000(1)

Quelques observations peuvent être effectuées d'après les valeurs compilées dans le tableau A1.1 :

1. Une résistance « parasite », correspondant à la résistance du système de mesure, est présente, et possède une valeur d'environ $0,2 \Omega$
2. la résistivité de l'or vaut $\sigma_{Or} = 2.44 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ à $25^\circ C$ et augmente avec la température avec un coefficient de $\Delta\sigma/\sigma = +0.0034 K^{-1}$ [1], donc $\sigma_{Or} (600^\circ C) = 4.48 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$. avec des fils de $0.5mm$ de diamètre, une résistance de correspondrait à $3.5m$ de fil, or il n'y en a que $80cm$). La résistance « parasite » de tous les éléments du circuit de la mesure correspond donc majoritairement aux résistances aux différents branchements, contacts et soudures, qui se trouvent à l'extérieur du four et constamment refroidis. L'évolution de cette résistance en température a donc été négligée
3. L'inductance des fils a été estimée à $9.5 \cdot 10^{-7} H$
4. L'erreur indiquée par la simulation est faible devant l'erreur de mesure, avec notamment 18% d'erreur par rapport à la mesure de la capacité du circuit 2

[1] R.A. Serway, *Principles of Physics (2nd ed.)*, 1998, Fort Worth, Texas; London: Saunders College Pub. p. 602. [ISBN 0-03-020457-7](https://doi.org/10.1002/9781118130428.ch30)

Résumé

L'objectif de la thèse est le développement de nouveaux matériaux d'électrode négative pour piles à combustible et électrolyseurs à oxydes solide (SOFC et SOEC), présentant une bonne activité catalytique à température intermédiaire. Dans une première partie de ce travail, des composés dérivés de l'électrolyte $\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ (BLTM) et $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{In}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ (BLITIM) ont été développés. Des cellules symétriques Ni-BLTM/BIT07 et Ni-BLITIM/BIT07 ont été préparées par coulage en bande et co-frittées. Une résistance de polarisation (R_p) de $0,20 \Omega \text{ cm}^2$ à 700°C a été observée sous hydrogène, pour une teneur initiale de 40% en NiO. Dans une deuxième partie, une nouvelle famille de composés MIEC dérivées du matériau $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) par substitution de Ru dans la phase a été préparée. L'introduction de ruthénium a provoqué une amélioration de la conductivité totale des composés obtenus sous air et sous Ar/H_2 5%. Les performances de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$) ont été évaluées en tant qu'anode de cellule symétrique avec $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ comme matériau d'électrolyte, et comparées à celles de $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$), LSCM et LSCM imprégné avec du Ni. Des particules métalliques de Ru et Ni ont été obtenues par exsolution à la surface des matériaux $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$ et $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$ et ont provoqué une amélioration de la part de la R_p liée à l'adsorption de H_2 . Les meilleures performances sont obtenues avec le matériau $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$. La comparaison des résultats obtenus sous Ar/H_2 5% et sous méthane ainsi qu'une comparaison du vieillissement des cellules a permis d'évaluer l'intérêt de l'exsolution.

Mots-clés : SOFC, exsolution, LSCM, autocombustion, EIS, BIT07, CGO, MIEC, catalyse

Abstract

The aim of this work is the development of new materials for the negative electrode of solid oxide fuel cells and electrolyzers (SOFC and SOEC), showing a good electrocatalytic activity at intermediate temperatures. New $\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ -derived compounds $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_3$ (BLTM) and $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{In}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$ (BLITIM) were developed in a first part of this work. Ni-BLTM/BIT07 et Ni-BLITIM/BIT07 symmetrical cells were fabricated by tape casting and co-sintering, and were optimised. A polarisation resistance (R_p) value of $0,20 \Omega \text{ cm}^2$ has been measured at 700°C under Ar/H_2 (5%), for a nominal NiO-content of 40%. In a second part of this work, new MIEC compound family derived from $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5-x}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) by substitution of ruthenium have been prepared. The introduction of ruthenium increased the total conductivity of the compound under both air and reducing atmosphere. The performances of $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$) as an anode material have been investigated in symmetrical cells with $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ as electrolyte material, and compared to that of $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$), LSCM, and LSCM impregnated with nickel. A metallic particle dispersion has been obtained at the surface of $\text{LSCM}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}$ et $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$ and it has been shown to improve a part of the R_p linked to gas adsorption. The best performances have been obtained for $\text{LSC}_{0,4}\text{MRu}_{0,1}$. The comparison of the results obtained under Ar/H_2 5% and under methane along with a comparison of the cell ageing allowed us to evaluate and discuss the interest of exsolution.

Keywords : SOFC, exsolution, LSCM, autocombustion, EIS, BIT07, CGO, MIEC, catalysis