



HAL
open science

Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) : élaboration et performances de nouvelles architectures

Messaoud Benamira

► **To cite this version:**

Messaoud Benamira. Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) : élaboration et performances de nouvelles architectures. Chemical Sciences. Chimie Paris-Tech, 2008. English. NNT: . pastel-00004896

HAL Id: pastel-00004896

<https://pastel.hal.science/pastel-00004896>

Submitted on 30 Mar 2009

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

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

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

École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Spécialité **Ingénierie Chimique**

Présentée par **Messaoud BENAMIRA**

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles à Combustible
à Oxyde Solide (SOFC): Élaboration et Performances de
Nouvelles Architectures

Soutenue le 27 novembre 2008, devant le jury composé de :

Mr Michel CASSIR, Directeur de thèse

M^{lle} Armelle RINGUEDE, Co-encadrante

Mr Jacques FOULETIER, Rapporteur

Mr Fernando MARQUES, Rapporteur

M^{me} Farzaneh AREFI-KHONSARI, Examineur

Mr Lauri NIINISTÖ, Examineur

M^{lle} Rose-Noelle VANNIER, Examineur

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris



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

École Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Spécialité **Ingénierie Chimique**

Présentée par **Messaoud BENAMIRA**

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles à Combustible
à Oxyde Solide (SOFC): Élaboration et Performances de
Nouvelles Architectures

Soutenue le 27 novembre 2008, devant le jury composé de :

Mr Michel CASSIR, Directeur de thèse

M^{lle} Armelle RINGUEDE, Co-encadrante

Mr Jacques FOULETIER, Rapporteur

Mr Fernando MARQUES, Rapporteur

M^{me} Farzaneh AREFI-KHONSARI, Examineur

Mr Lauri NIINISTÖ, Examineur

M^{lle} Rose-Noelle VANNIER, Examineur

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris



A la mémoire de mon père

A ma famille

إلى روح أبي الطاهرة عليه رحمة الله الإنسان
الذي علمني أبجديات الصدق والعفة
والتقوى والخوف من الله تعالى في السر والعلانية
إلى العائلة الكريمة

Remerciements

Je tiens à remercier M. Daniel Lincot, directeur du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (LECA- UMR 7575) de l'Ecole Nationale de Chimie de Paris, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à M. Michel Cassir, professeur à l'ENSCP et responsable de l'équipe « Piles à combustible hautes températures et sels fondus » au LECA, pour avoir supervisé cette thèse, pour son soutien et pour ses encouragements pendant ces trois années de thèse.

Je remercie vivement M^{lle} Armelle Ringuedé, chargée de recherche au CNRS, pour avoir encadré ce travail, pour ses conseils et son aide durant ces trois années.

Je prie également M. Jacques Fouletier, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, et M. Fernando Marques, Professeur à l'Université Aveiro au Portugal, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également M^{me} Farzaneh Arefi-Khonsari, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et M^{lle} Rose-Noelle Vannier, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

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

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe Carina Lagergren du laboratoire Chemical Engineering and Technology du Royal Institute of Technology (KTH, Suède) qui

m'ont aidée à caractériser le matériau composite GDC-carbonates sous différentes conditions.

*Je tiens à remercier tous les membres ayant participé au projet « **Nouvelle génération d'électrolytes microstructurés et de cathodes pour les piles à combustible à oxyde solide** » ou **MICRO-SOFC** qui a regroupé différents laboratoires spécialisés dans la fabrication de matériaux d'électrolyte et de cathode en France.*

Une pensée particulière pour Joly Fabien et Toomichand Seeram avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de leurs microthèses.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée à caractériser les composés élaborés : M^{lle} Odile Majerus du Laboratoire de Chimie Appliquée à l'Etat Solide de l'ENSCP pour les analyses par diffraction des rayons X, M^{me} Rose-Noelle Vannier de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de l'ENSCL pour les analyses par diffraction des rayons X, ATG, ATD et spectrométrie de masse, M. Stéphane Borensztajn du Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques de l'Université Pierre et Marie Curie pour les observations en microscopie électronique à balayage.

Je voudrais aussi remercier tous les membres du laboratoire pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur, en particulier, Abdelrahim, Hanane, Cyrine, Mosbah, Valérie, Virginie, Elisabeth, Agnès... et tant d'autres.

Enfin, j'exprime ma plus profonde gratitude et mon affection à mes parents et à mes frères et sœurs pour m'avoir toujours soutenu dans tout ce que j'ai entrepris.

Sommaire

Préambule	1
Chapitre I: Nouveaux enjeux des piles à combustible à oxyde solide	3
Notations	4
Abréviations	4
I.1. Introduction.....	6
I.2. Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	7
I.2.1. Principe de fonctionnement	8
I.2.2. Electrolyte	9
I.2.3. Les électrodes.....	10
I.2.3.1. Anode.....	10
I.2.3.2. Cathode.....	11
I.3. Problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC.....	12
I.3.1. Nouveaux électrolytes susceptibles de remplacer YSZ.....	14
I.3.1.1. Les oxydes de zirconium dopés.....	14
I.3.1.2. Les gallates de lanthane	15
I.3.1.3. Les BIMEVOX.....	16
I.3.1.4. Les matériaux à base de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOXY)	17
I.3.1.5. Les composés pyrochlores et fluorite type $(\text{Y}, \text{Nb}, \text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$	17
I.3.1.6. Les apatites.....	18
I.3.1.7. La cérine dopée	19
I.3.1.8. Conclusion	20
I.3.2. Nouvelles architectures de IT-SOFC à base des couches minces.....	21
I.3.2.1. Couches minces de YSZ	23
I.3.2.2. Couches minces de l'oxyde de cérium dopé.....	24
I.3.2.3. Les gallates de lanthane (LSGM).....	26
I.3.2.4. Les électrolytes à base d'oxyde de bismuth.....	26
I.3.3. La cathode.....	26
I.4. Conclusion et objectifs	29
Références.....	31

Chapitre II: Synthèse et caractérisations de couches interfaciales37

Notations	38
Abréviations	38
II. Introduction	39
II.2. Techniques d'élaboration	40
II.2.1. Couches minces interfaciales.....	40
II.2.2. Couches épaisses collectrices	41
II.3. Dépôt par couches atomiques (ALD).....	42
II.3.1. Introduction.....	42
II.3.2. Principe de fonctionnement	43
II.3.3. Synthèse de YSZ par ALD	46
II.3.3.1. Etude bibliographique	46
II.3.3.2. Paramètres expérimentaux.....	46
II.3.4. Caractérisation de dépôt par MEB	50
II.4 Caractérisations électrochimiques	51
II.4.1. Introduction.....	51
II.4.2. La spectroscopie d'impédance	52
II.4.3. Conditions expérimentales	52
II.4.4. Performances électrochimiques : Résultats significatifs	53
II.4.4.1. Demi-cellules à configuration électrolyte support : configuration avec une couche interfaciale de YSZ.....	53
II.4.4.2. Demi-cellules à configuration électrolyte support : configuration avec une couche interfaciale de LSM recouverte d'une couche épaisse de LSM.....	54
II.4.4.3. Demi-cellules à configuration électrolyte support : configuration avec un nouveau matériau de cathode La_2NiO_4	55
II.5. Conclusion.....	58
Références.....	61

Comparison between ultrathin films of YSZ deposited at the solid oxide fuel cell cathode/electrolyte interface by atomic layer deposition, dip-coating or sputtering63

Electrochemical characterization of LSM SOFC cathodes with thin films of LSM deposited at the cathode/electrolyte interface by Dip-coating or Sputtering **Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre III: Elaboration d'un gradient d'oxyde de zirconium substitué à l'oxyde d'indium par ALD..... 65

Notations	66
Abréviations	66
III. Introduction	67
III.2. Elaboration de couches minces par ALD.....	67
III.2.1. Synthèse d'oxydes par ALD.....	67
III.2.2. Les précurseurs utilisés pour la synthèse d'oxydes	68
III.2.2.1. Les halogénures	68
III.2.2.2. Les précurseurs de type β -dicétonates	69
III.3. Synthèse de couches minces de IDZ à gradient de composition.....	70
III.3.1. Intérêt de la solution solide ZrO_2 - In_2O_3	70
III.3.2. Les couches minces de ZrO_2 et In_2O_3	72
III.3.3. Elaboration de couches minces de IDZ à gradient de composition.....	72
III.3.3.1. Conditions expérimentales	74
III.3.3.1.1. Les précurseurs utilisés pour la synthèse de IDZ.....	74
III.3.3.1.2. Réglage du réacteur.....	74
III.3.3.1.3. Paramètres de dépôt	75
III.3.3.2. Propriétés structurales et microstructurales des couches minces de IDZ	76
III.3.3.2.1. Caractérisation des dépôts par diffraction des rayons X.....	76
III.3.3.2.2. Caractérisation des dépôts par MEB	79
III.3.3.2.3. Composition des dépôts IDZ- Analyse EDS	83
III.3.4. Conclusion.....	84
III.4. Caractérisations électrochimiques des couches minces de IDZ par spectroscopie d'impédance	84
III.4.1. Mesures de conductivité pour les couches minces	84
III.4.2. Conditions expérimentales	86
III.4.2.1. Introduction	86
III.4.2.2. Présentation du montage expérimental : montage à deux électrodes	87
III.4.3. Etude des couches minces de IDZ déposées par ALD	91
III.4.3.1. Les couches minces de IDZ à 31,4 mol% de $InO_{1,5}$	91
III.4.3.2. Les couches minces de IDZ à 54,7 mol% de $InO_{1,5}$	94
III.4.3.3. La couche mince de IDZ à gradient de composition	97

III.5. Conclusion.....	101
Références.....	103

Chapitre IV: Matériaux Composites GDC-Carbonates106

Notations.....	107
Abréviations.....	107
IV.1. Généralités sur les oxydes de cérium dopés.....	108
IV.2. Etude bibliographique sur les composites à base de Céline dopée.....	108
IV.2.1. Composites céline dopée-hydroxydes.....	109
IV.2.2. Composites céline dopée-pérovskite protoniques.....	109
IV.2.3. Composites céline dopée-carbonates.....	110
IV.3. Caractéristiques des mélanges de carbonates alcalins.....	113
IV.4. Synthèse du composite GDC-carbonates.....	115
IV.4.1. Méthode de synthèse pour la préparation du composite GDC-carbonates.....	115
IV.4.2. Analyses ATG-ATD et spectrométrie de masse.....	117
IV.4.2.1. Le composite : GDC-carbonates (Li/K).....	117
IV.4.2.2. Le composite : GDC-carbonates (Li/Na).....	123
IV.4.3. Analyse par diffraction des Rayons X en température.....	124
IV.4.3.1. Le composite : 80 masse% GDC-20 masse% carbonates (Li/K).....	124
IV.4.3.2. Le composite 70 masse% GDC-30 masse% carbonates (Li/K).....	125
IV.4.4. Elaboration des pastilles.....	127
IV.4.5. Caractérisation du composite GDC-carbonate (Li/K et Li/Na) par MEB.....	128
IV.5. Caractérisation électrochimique du composite GDC-carbonate par spectroscopie d'impédance.....	130
IV.5.1. Conditions expérimentales.....	130
IV.5.2. Etude du composite GDC-carbonates (Li/K).....	132
IV.5.2.1. Composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min.....	132
IV.5.2.2. Influence de la température du traitement.....	139
IV.5.2.3. Influence de la composition.....	141
IV.5.2.4. Les performances électrochimiques du composite GDC-carbonates (Li/K) sous atmosphère cathodique et anodique.....	142

IV.5.2.4.1. Montage expérimental et appareillage utilisés	142
IV.5.2.4.2 Influence de l'air humidifié.....	144
IV.5.2.4.3. Tests réalisés sous gaz anodique et cathodique	145
IV.5.2.4.4. Composite 70 masse% GDC-30 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3)	148
IV.5.2.5. Les performances électrochimiques du composite GDC-carbonates (Li/Na) sous différents conditions expérimentales.....	150
IV.5.2.5.1. Composite 80 masse% GDC-20 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3)	150
IV.5.2.5.2. Composite 70 masse% GDC-30 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3)	151
IV.6. Etude du cyclage et vieillissement du composite GDC-carbonates (Li/K)	151
IV.7. Conclusion	156
Références.....	159
 Conclusion	 161
 Annexes.....	 165
Annexe I : Les techniques de dépôts	165
Annexe II : La spectroscopie d'impédance.....	170

Préambule

Préambule

La consommation mondiale d'énergie ne cesse de s'accroître, entraînant avec elle l'augmentation des prix du pétrole, lequel constitue la première source d'énergie. Une des principales solutions à ce problème est orientée vers le développement de nouvelles technologies capables d'utiliser d'autres sources d'énergie dites renouvelables et capables de générer des puissances élevées, tout en respectant les normes internationales en matière de protection de l'environnement et d'émissions de gaz à effet de serre.

Parmi ces nouvelles technologies « propres » et « efficaces », les piles à combustible sont les plus prometteuses grâce à leurs avantages environnementaux (faible émission des gaz nocifs) et leur rendement électrique et énergétique élevé.

Les piles à combustible produisent de l'énergie électrique par un processus électrochimique dans lequel l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau. Cette réaction peut se produire dans un domaine très large de température (60-1000°C). Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) semblent pouvoir prendre une place importante au sein de la grande famille des piles à combustible vu leurs rendements élevés (le rendement électrique pouvant dépasser 50%) et leur capacité à co-générer de l'électricité et de la chaleur qui est dû à leur haute température de fonctionnement.

Cette température élevée, associée à des atmosphères oxydantes et réductrices, requiert l'utilisation de matériaux céramiques et d'interconnexion à coût élevé, pouvant subir un vieillissement prématuré. Les recherches se sont donc orientées vers la réduction de la température de fonctionnement à des valeurs comprises entre 600 et 800°C. Ceci permet d'augmenter la durée de vie de ces piles en diminuant les réactions de dégradation aux interfaces et les coûts de fabrication ; ainsi, il devient possible d'utiliser des aciers inoxydables comme matériaux d'interconnexion en remplacement du chromite de lanthane, matériau particulièrement cher. Néanmoins, l'abaissement de la température de fonctionnement affecte les performances électriques de la pile en entraînant une chute de la conductivité ionique au sein de l'électrolyte et en augmentant les surtensions aux électrodes.

Concernant les électrodes, les problèmes essentiels concernent la cathode ; il semble incontournable d'adapter le matériau de cathode classiquement utilisé : le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) aux nouvelles configurations d'électrolytes avec des couches minces interfaciales. Un autre axe de recherche consiste à remplacer ce matériau conducteur essentiellement électronique par un matériau conducteur mixte (conducteur électronique et ionique) permettant d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène en délocalisant cette réaction sur toute la surface de l'électrode.

Concernant l'électrolyte, deux axes de recherche sont actuellement explorés : la recherche de nouveaux matériaux, meilleurs conducteurs ioniques que l'oxyde de zirconium stabilisé à 8 mol% d'oxyde d'yttrium (YSZ) à 600-800°C, électrolyte classiquement utilisé dans les SOFC opérant à haute température. Le deuxième axe de recherche est la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ($\leq 10 \mu\text{m}$) en utilisant des techniques de dépôt de couches minces.

Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux et de nouvelles architectures pour les piles SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires, l'équipe « Piles à combustible à hautes température » (LECA UMR7575- ENSCP) a adopté une stratégie consistant à optimiser l'interface cathode/électrolyte, ainsi que la nature et à la mise en forme de l'électrolyte, notamment en couches minces. Plusieurs axes spécifiques de recherche en découlent. Le premier est dédié à l'étude de l'interface électrolyte/cathode avec le développement d'une demi-cellule cathode/électrolyte comprenant des couches minces interfaciales de YSZ, LSM ou nickelates obtenues par des techniques innovantes (méthodes sol-gel, pulvérisation cathodique, dépôt par couches atomiques). Le second s'intéresse à la mise en forme et à l'architecture d'un électrolyte d'oxyde de zirconium substitué à l'oxyde d'indium sous forme de couches minces à gradient de composition déposées par une technique innovante, le dépôt par couches atomiques (ALD) ; on peut ainsi, en fonction du taux d'oxyde d'indium, passer progressivement d'une conductivité ionique côté électrolyte à une conductivité électronique côté cathodique. Le troisième axe se focalise sur l'élaboration et la caractérisation d'un matériau d'électrolyte, potentiellement intéressant : un composite formé d'un mélange de carbonates et d'une phase oxyde (cérine dopée au gadolinium, GDC) fonctionnant à température intermédiaire. Ce composé met en œuvre le savoir-faire du laboratoire dans le domaine des carbonates fondus. L'enjeu principal, à travers ces recherches sur de nouveaux matériaux et leur mise en forme, est d'approfondir le champ de connaissance qui tente de corréliser les propriétés électriques et électrochimiques aux caractéristiques micro, voire nanostructurales, des matériaux. C'est un aspect clé du développement des SOFC.

Chapitre I :

Nouveaux enjeux des piles à combustible à
oxyde solide

Chapitre I

Nouveaux enjeux des piles à combustible à oxyde solide

Dans ce chapitre d'introduction, nous décrivons les différents types de piles à combustible existants ainsi que leurs caractéristiques. La technologie des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) et leurs différents composants seront plus particulièrement abordés. Nous nous intéresserons ensuite à la problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC et les axes de recherches envisageables d'une manière générale, en particulier, ceux qui seront développés dans cette thèse. Nous terminerons cette étude bibliographique par une brève présentation de l'ensemble des travaux qui seront exposés dans les chapitres suivants.

Notations	4
Abréviations	4
I.1. Introduction	6
I.2. Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)	7
I.3. Problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC ...	12
I.4. Conclusion et objectifs	29
Références	31

Notations

E_a	Energie d'activation / eV
η_a	Surtension anodique / V
η_c	Surtension cathodique / V
σ	Conductivité / S.cm ⁻¹
R_{el}	Résistance de l'électrolyte / Ohm
T	Température / K, °C
U	La tension d'une cellule-unité / V

Abréviations

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i> (pile alcaline)
ALD	<i>Atomic layer deposition</i> (dépôt de couches atomiques)
ASR	<i>Area specific resistivity</i> (résistance normalisée de la cellule)
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (dépôt chimique en phase vapeur)
EPD	<i>Electrophoretic deposition</i> (dépôt électrophorétique)
ESD	<i>Electrostatic Spray Deposition</i> (procédé pyrosol utilisant un atomiseur électrostatique)
EVD	<i>Electrochemical vapor Deposition</i> (dépôt électrochimique en phase vapeur)
f.e.m	Force électromotrice de la pile
GDC	Oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium
IDZ	<i>India Doped Zirconia</i> (oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium)
IT-SOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i> (pile à combustible à oxyde Solide fonctionnant à température intermédiaire)
LSCF	$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$
LSC	$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$
LSGM	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y}O_3$
LSGMC	$La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i> (pile à combustible à carbonate fondu)

Me	Ion métallique
MIEC	<i>Mixed Ionic Electronic Conductor</i> (conducteur mixte : électronique et ionique)
$\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$	Nickelates
PAC	Pile à combustible
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i> (pile à combustible à acide phosphorique)
PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i> (pile à combustible à membrane échangeuse de protons)
PLD	<i>Pulsed lase deposition</i> (ablation laser)
PSD	<i>Pressurized gas Spray Deposition</i>
PVD	<i>Physical vapor deposition</i> (dépôt physique en phase vapeur)
SDC	<i>Samarium-doped ceria</i> (oxyde de cérium dopé à l'oxyde de samarium)
ScSZ	<i>Scandia-stabilized zirconia</i> (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde de scandium)
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> (pile à combustible à oxyde solide)
TEC	<i>Thermal expansion coefficient</i> (coefficient de dilatation thermique)
TPB	<i>Triple phase boundary</i> (point triple)
YDC	<i>Ytria-doped ceria</i> (oxyde de cérium dopé à l'oxyde d'yttrium)
YSB	<i>Ytria-stabilized bismuth</i> (oxyde de bismuth dopé à l'oxyde d'yttrium)
YSZ	<i>Ytria-stabilized zirconia</i> (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium)

I. 1. Introduction

Les piles à combustible sont parmi les alternatives énergétiques actuelles les plus prometteuses grâce à leurs efficacités et à leurs incidences favorables sur le plan de l'environnement. Elles ont un grand potentiel pour devenir la technologie propre la plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Dans le cas où le combustible est l'hydrogène, la réaction chimique globale est la suivante (la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau) :



La réaction chimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte conducteur ionique. Une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode-électrolyte-cathode reliés par l'intermédiaire d'un matériau d'interconnexion conducteur électronique formant ainsi un empilement ou "*stack*". Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par le type d'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement. On distingue ainsi les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines (*AFC*), les piles à membrane échangeuse de protons (*PEMFC*) et les piles à acide phosphorique (*PAFC*). Les piles à haute température fonctionnent entre 600 et 1000°C. Deux types ont été développés, les piles à carbonates fondus ou *MCFC* (*Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC*) et les piles à oxyde solide (*Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*). Le Tableau I.1 résume les caractéristiques des différentes piles à combustible.

Tableau I.1. Caractéristiques principales des piles à combustible [1-2].

Type de pile	Température de travail (°C)	Electrolyte	Combustible	Rendement	Ion utilisé	Applications
Alcaline Fuel Cell (AFC)	60-90	potasse (liquide)	H ₂	35%	OH ⁻	Spatial Transport
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)	80-110	polymère (solide)	H ₂ réformé	35%	H ⁺	Portable Transport Stationnaire
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	160-200	acide phosphorique (liquide)	H ₂ réformé	40%	H ⁺	Stationnaire
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	600-800	sels fondus (liquide)	H ₂ /CO réformé	>50%	CO ₃ ²⁻	Stationnaire
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	600-1000	céramique (solide)	H ₂ /CO/CH ₄ réformé	>50%	O ²⁻	Stationnaire, Transport

La technologie PEMFC est aujourd'hui la plus développée, mais on peut constater, par ailleurs, que les SOFC sont les plus prometteuses avec un rendement total pouvant atteindre 82% en cogénération (production d'électricité et de chaleur). La suite de ce travail est consacrée à ce dernier type de générateur "tout solide".

I.2. Eléments de base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

La technologie SOFC retient l'attention pour les raisons suivantes :

- ✓ Leur haute température de fonctionnement (600 à 1000°C) nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Cette température permet d'abord l'utilisation directe d'hydrocarbures. Elle produit d'autre part une chaleur à température élevée facilement exploitable en cogénération avec ou sans turbine à gaz.

- ✓ Le fait qu'elle constitue la technologie "tout solide " et donc peut à la fois prétendre à des durées de vie supérieures aux piles à électrolyte liquide ainsi qu'à une industrialisation plus aisée.
- ✓ La large variété de géométries et d'architectures parmi lesquelles la technologie tubulaire développée par le groupe Siemens-Westinghouse, la technologie à géométrie plane (utilisée par exemple par l'entreprise Sulzer Hexis) et la technologie monolithique développée par le groupe américain Honeywell.
- ✓ Leur faible émission de CO₂ (le CO₂ émis par les piles SOFC provient du gaz naturel utilisé comme combustible pour être reformé en hydrogène) et l'absence de NO_x.
- ✓ Pas de pollution sonore qui est due à l'absence de parties mécaniques responsables des nuisances sonores.

I.2.1. Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à électrolyte solide est un système de production d'électricité à partir d'un carburant (hydrogène) et d'un oxydant (oxygène). Le schéma de principe de fonctionnement de la cellule élémentaire d'une pile SOFC est reporté sur la Figure I.1.

La cellule élémentaire SOFC est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte solide. Le combustible, hydrogène en général, est introduit dans le compartiment anodique où il subit une réaction d'oxydation. Les électrons produits passent dans le circuit électrique externe. L'oxygène est introduit dans le compartiment cathodique où il est réduit en ions oxyde O²⁻ grâce aux électrons provenant de l'oxydation. Ces ions oxyde O²⁻ diffusent à travers l'électrolyte conducteur ionique.

Les matériaux utilisés pour fabriquer les différents composants d'une cellule SOFC doivent posséder des coefficients de dilatation thermique proches afin de préserver une bonne tenue mécanique des interfaces lors des cyclages en température de la pile. Une stabilité et compatibilité chimique à la température de fonctionnement sont requises afin d'éviter la formation de phases isolantes. Ils doivent par ailleurs être stables vis-à-vis des gaz utilisés (air et combustible).

Les caractéristiques et propriétés des différents matériaux et composants d'une pile SOFC sont décrites ci-dessous.

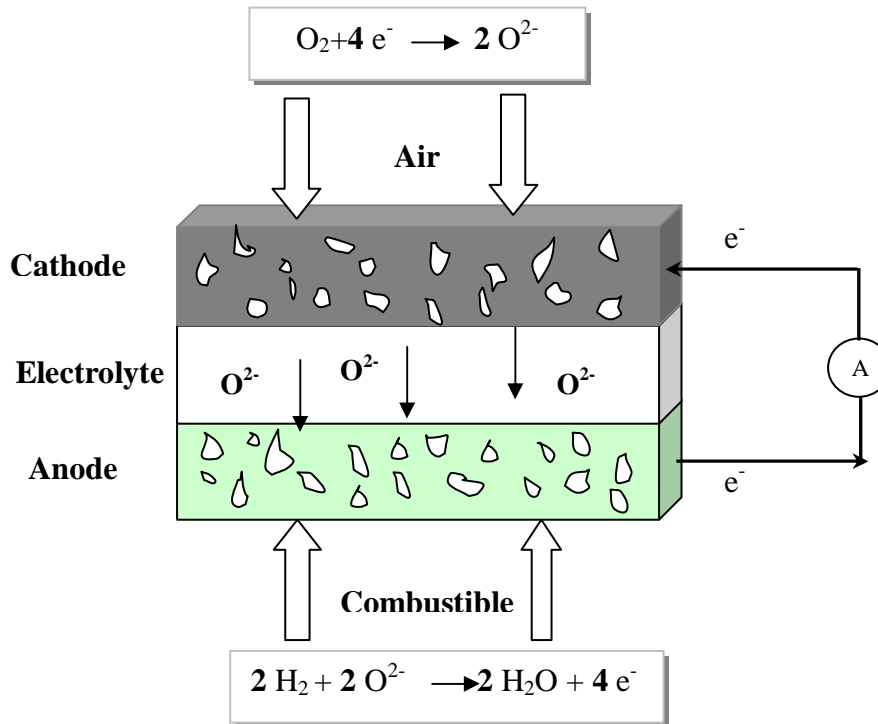


Fig. I.1. Schéma de principe d'une cellule élémentaire SOFC.

I.2.2. Electrolyte

La fonction principale de l'électrolyte est de conduire les ions oxyde de la cathode vers l'anode et de bloquer le passage des électrons afin d'éviter les courts-circuits. L'électrolyte doit être stable dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ($10^{-21} < P_{O_2} < 0,21$ atm), doit être compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec les autres composants de la pile à la température de fonctionnement, mais aussi aux températures atteintes durant la fabrication de la cellule. Il doit être complètement dense afin de séparer les gaz des compartiments anodique et cathodique. La conductivité ionique doit être élevée ($\sigma > 0,01$ S.cm⁻¹) à 700°C. La conductivité électronique devra être réduite au maximum.

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium notée (YSZ) est le matériau d'électrolyte classiquement utilisé. La conductivité la plus élevée est obtenue pour un pourcentage molaire

de Y_2O_3 entre 8-11 mol%. Sa conductivité à $1000^\circ C$ est de $10^{-1} S.cm^{-1}$ mais diminue fortement à des températures inférieures [3].

I.2.3. Les électrodes

En plus de la stabilité chimique et thermique vis-à-vis de l'électrolyte et des gaz, les matériaux d'électrode doivent présenter une bonne conductivité électrique, ainsi qu'une grande inertie chimique vis-à-vis des autres composants afin d'éviter la formation de phases secondaires.

I.2.3.1. Anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du carburant par les ions O^{2-} . Les matériaux constituant l'anode doivent être stables en milieu réducteur. L'anode doit avoir une bonne conductivité électronique ($> 100 S.cm^{-1}$) ainsi qu'une bonne activité catalytique pour l'oxydation du combustible. Elle doit avoir une microstructure poreuse pour permettre l'acheminement du gaz jusqu'aux sites de réaction et un coefficient de dilatation thermique proche de celui des autres composants de la pile.

Le nickel est l'un des matériaux non nobles utilisé comme anode. Il est très stable en milieu réducteur et possède une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation des gaz combustibles. L'absence de conductivité ionique et le fait que son coefficient de dilatation thermique soit supérieur à celui de YSZ sont les inconvénients majeurs de ce matériau ; c'est pourquoi on lui associe de la zircone stabilisée à l'yttrium pour former un cermet Ni-YSZ. La présence de YSZ permet de supporter les particules métalliques de nickel, de favoriser la compatibilité du coefficient de dilatation thermique avec ceux des autres constituants de la pile, et ainsi d'éviter la désolidarisation des différents composants de la pile à oxyde solide. Elle permet aussi d'augmenter la surface de la réaction électrochimique qui se produit aux points triples de contact électrolyte, catalyseur et gaz (Ni, YSZ, gaz). Le coefficient de dilatation thermique augmente linéairement avec le pourcentage en volume de Ni. Pour un pourcentage volumique supérieur à 30, le coefficient de dilatation thermique est de l'ordre de $11,64 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, alors que celui de l'électrolyte est de l'ordre de $10,70 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [4]. Afin d'obtenir les meilleures performances électrochimiques, le cermet doit présenter une

proportion supérieure à 30% volumique de nickel, l'épaisseur de l'anode doit être de l'ordre de 20 μm avec une porosité de 20 à 40% [5] et la taille des particules doit être contrôlée.

La perte des performances électrochimiques du cermet Ni-YSZ est due à l'oxydation du nickel en NiO au cours de cyclages thermiques provoquant une dilatation de la maille cristalline. Elle peut être aussi due à la formation de dépôt de carbone ou à l'empoisonnement par le soufre lors de l'utilisation de combustibles autres que l'hydrogène [6-7].

D'autres matériaux sont à l'étude : les cermets à base de cobalt ont été envisagés [8-9]. Par rapport au nickel, le cobalt résiste à l'atmosphère réductrice et reste non oxydé ; il présente une grande tolérance à des atmosphères chargées en sulfures, mais il est très peu utilisé en raison de son coût très élevé. Les cermets Ru-YSZ ont montré une très faible résistance interfaciale comparée aux métaux tels que le Pt, Pd ou Ni et une très grande activité catalytique pour le reformage interne avec un dépôt de carbone négligeable lors du reformage, mais leur coût très élevé est largement pénalisant comme dans le cas du cobalt [10-11].

Les recherches de nouveaux matériaux d'anode sont orientées vers une nouvelle classe de cermets métal/oxyde à conduction mixte tel que Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/Ca-CeO₂, Ni/YDC, Ni/PrO_x. La réaction électrochimique, dans ce cas, n'est plus limitée aux zones de point triple, mais intervient sur toute la surface de l'électrode. Les pertes par polarisation avec ces électrodes doivent donc être fortement réduites par rapport à des électrodes purement conductrices électroniques [10]. Les solutions solides ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ ont été largement étudiées et présentent les performances les plus prometteuses [10,12].

I.2.3.2. Cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène. A ce jour la plus forte chute ohmique au sein du cœur de la pile est due au matériau de cathode. Il doit avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle dans l'environnement oxydant. Il doit avoir une activité électro-catalytique élevée pour réduire l'oxygène et une conductivité électrique élevée ($>100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il faut également que la cathode possède une porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux vers les sites réactifs.

La cathode doit être chimiquement compatible avec les autres composants de la pile, les interactions chimiques ou les inter-diffusions élémentaires entre la cathode et les composants adjacents doivent être limités afin de minimiser l'apparition de phases secondaires non

conductrices, des changements de coefficient de dilatation et l'introduction d'une conduction électronique dans l'électrolyte.

Les oxydes à base de LaMO_3 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) présentent les meilleures caractéristiques. Mais afin d'améliorer leurs propriétés, un dopage généralement au strontium est effectué sur les sites de lanthane. Le matériau le plus utilisé et étudié dans la littérature est la manganite de lanthane dopée au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (x est généralement compris entre 0,2 et 0,4) de structure perovskite. Sa conductivité électronique est de l'ordre de 130 S.cm^{-1} à 1000°C [13]. Ses propriétés thermodynamiques sont proches de celles de YSZ avec des coefficients de dilatation thermique de l'ordre de $10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la gamme de $25\text{-}1100^\circ\text{C}$ [13-14]. Cependant la réactivité chimique des manganites avec la zircone yttrée est non négligeable à haute température [15-16].

Les performances des cathodes LSM ont été augmentées grâce à l'amélioration de leur microstructure et en réalisant un mélange d'une certaine quantité de matériau d'électrolyte avec le matériau de la cathode (LSM) afin de multiplier les zones de point triple [17-18]. Des matériaux à conductivité mixte comme LSC ou LSCF ont été développés pour des applications à plus basse température d'utilisation. La dernière famille de matériaux, les nickelates de formule générale $\text{Ln}_2\text{MO}_{4+\delta}$ présentent des performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène bien meilleures que celles des perovskites classiquement utilisées [19-20].

I.3. Problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC

Les enjeux actuels pour les SOFC sont la diminution des coûts, dont l'objectif est situé entre 1000 et 1500 €/kW, l'augmentation de la durée de vie, avec pour valeur cible cinq ans minimum, de réussir le passage de l'échelle laboratoire au prototype de forte puissance. Les recherches tendent depuis quelques années à la mise au point d'architectures innovantes ainsi que le développement de matériaux permettant de fonctionner à des températures réduites de $600\text{-}800^\circ\text{C}$.

La diminution de la température de fonctionnement des SOFC, actuellement comprise entre 800 et 1000°C , doit permettre, d'une part, d'augmenter leur durée de vie, en diminuant

les réactions de dégradation aux interfaces et, d'autre part, de ralentir la réactivité chimique et la cinétique de dégradation des composants de la pile et d'utiliser des matériaux d'interconnexions moins coûteux tels que les aciers inoxydables. Ceci les rendrait économiquement viable. Une température de fonctionnement de 600 à 800°C permettrait de conserver les principaux attraits des SOFC, comme la possibilité de réaliser du reformage direct en l'absence de catalyseurs coûteux à base de métaux nobles. Cette température de fonctionnement étant fixée par la chute ohmique dans l'électrolyte, il serait intéressant de développer de nouveaux électrolytes ayant, à plus faibles températures, des performances comparables à celle de YSZ à 1000°C.

L'abaissement de la température de fonctionnement n'apporte pas que des effets positifs. En effet, il s'accompagne d'une chute ohmique au sein de l'électrolyte et une augmentation des surtensions aux électrodes entraînant une diminution des performances de la pile.

La tension d'une cellule-unité, en régime stationnaire s'exprime en fonction de la chute ohmique et des surtensions anodiques et cathodiques aux électrodes :

$$U = E - R_{el}I - \eta_a - |\eta_c| \quad \text{I.2}$$

Où E est la force électromotrice de la pile (f.e.m) et R_{el} correspond à la résistance de l'électrolyte. Les surtensions anodiques et cathodiques sont représentées respectivement par η_a et η_c .

D'après la relation I.2, deux contributions peuvent diminuer les performances de la pile. La première provient des surtensions aux électrodes. Ces surtensions sont en relation directe avec les cinétiques aux électrodes qui sont activées thermiquement. La seconde est principalement liée à la résistance de l'électrolyte.

Une diminution de la température de travail augmente la résistance de l'électrolyte et les surtensions aux électrodes. Afin de pallier ces problèmes, la solution passe par l'amélioration des interfaces électrodes-électrolytes et/ou l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrode ayant une plus grande surface active pour les réactions électrochimiques. Pour contrecarrer l'augmentation de la résistance de l'électrolyte, deux axes de recherche sont principalement étudiés. Le premier est la recherche de nouveaux électrolytes meilleurs conducteurs ioniques que YSZ à température intermédiaire. Le second est d'utiliser les matériaux couramment utilisés, mais sous forme de couches très minces. Cependant, cette réduction d'épaisseur s'accompagne de difficultés technologiques telles que l'étanchéité de l'électrolyte et la maîtrise des techniques d'élaboration.

Une analyse des travaux antérieurs concernant les différents types de matériaux d'électrolyte et de cathode utilisés comme matériaux pour les piles SOFC, à température intermédiaire, est présentée dans la suite de ce travail.

I.3.1. Nouveaux électrolytes susceptibles de remplacer YSZ

De nouveaux électrolytes sont étudiés en vue de leur utilisation à plus basse température. De bonnes propriétés de conduction ont été observées jusqu'à présent dans plusieurs familles de céramiques : les oxydes de zirconium dopés, les gallates de lanthane ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$, LSGM), la cérine dopée au gadolinium ou à l'yttrium ($\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$, $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$, GDC et YDC respectivement), des BIMEVOX et oxydes de bismuth dopés tel que $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dopé. D'autres matériaux présentant des propriétés intéressantes sont apparus ces dernières années telles que les LAMOX et les oxydes de structure apatite.

Bien que présentant des valeurs de conductivité électrique élevées, la plupart de ces matériaux ne satisfait pas l'ensemble du cahier des charges de l'électrolyte, avec tantôt une conductivité électronique sous atmosphère réductrice (GDC, YDC et les LAMOX), tantôt une réactivité avec les matériaux d'électrodes (LSG, BIMEVOX et composés à base de bismuth). Les caractéristiques des matériaux d'électrolyte les plus utilisés sont présentées dans la suite de ce paragraphe.

I.3.1.1. Les oxydes de zirconium dopés

La conductivité ionique de la zircone dopée dépend fortement de la taille du cation dopant qui lui est associé (Fig. I.2). Le scandium est le dopant qui permet d'obtenir la conductivité la plus élevée et qui est attribuée au fait que le rayon ionique de Sc^{3+} est le plus proche de celui de Zr^{4+} [3,21]. La conductivité ionique la plus élevée de l'oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde de scandium (ScSZ) est obtenue pour un dopage entre 8 et 11 mol%. Cependant, pour ces taux de dopage le système $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ passe d'une structure rhomboédrique à une structure cubique (transition à 650°C). Ce qui implique une diminution de la conductivité [22]. Une autre façon d'améliorer les propriétés électrochimiques de la zircone dopée est l'addition d'une petite quantité d'alumine ou le co-dopage avec des oxydes d'ytterbium [23] qui permet d'éviter le changement de phase dans le cas de scandium et même d'augmenter la conductivité (Fig. I.2) [3,24-26].

La zircone dopée au scandium est le matériau d'électrolyte le plus intéressant dans cette famille, mais il n'est pas envisagé comme remplaçant à cause de son coût élevé.

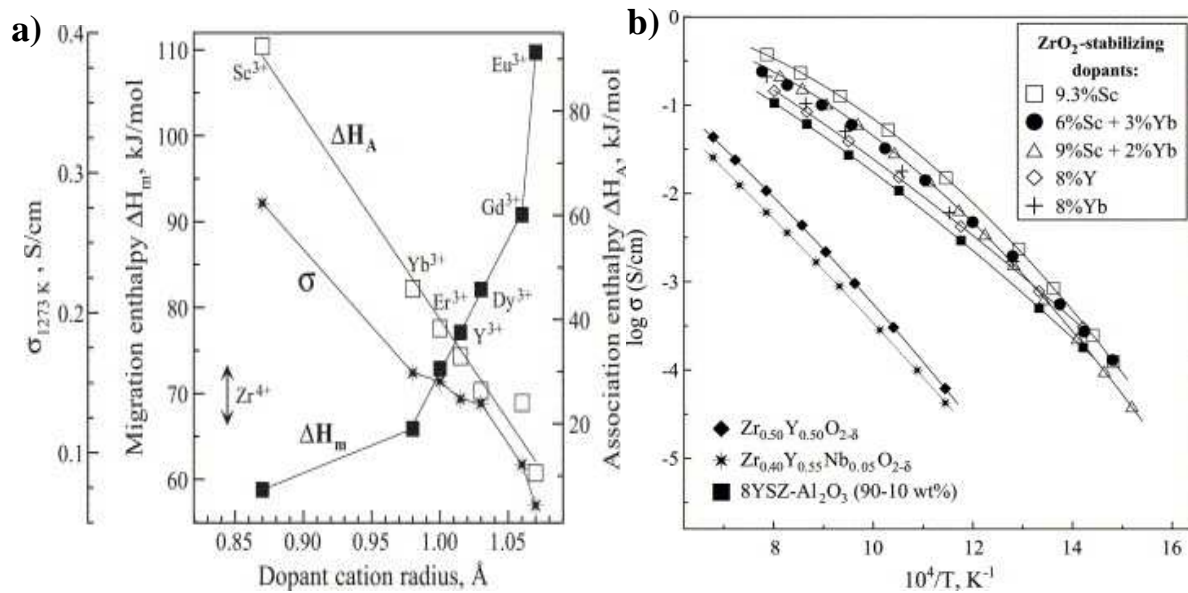


Fig. 1.2. a) Conductivité électrique et énergie d'activation du système $ZrO_2-Ln_2O_3$ à $1000^\circ C$ en fonction du rayon ionique du dopant Ln^{3+} [21], b) Conductivité de la zircone dopée sous air [3,24-26].

I.3.1.2. Les gallates de lanthane

Les gallates de lanthane de structure perovskite, ABO_3 , constituent une alternative à la zircone. La structure idéale pour des composés perovskite est de type cubique. Les cations de petite taille se placent au sommet du cube, le plus gros occupe le centre du cube [26]. Comme pour le cas des structures fluorines (YSZ), la substitution des cations R^{3+} par des cations de valence inférieure permet de créer des lacunes favorisant ainsi la conduction par les ions oxyde (O^{2-}). Ils ont pour avantage d'être stables chimiquement en milieu réducteur et oxydant. Les compositions les plus citées sont $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$ ($x = 0,10-0,20$, $y = 0,15-0,20$), LSGM et $La_xSr_{1-x}Ga_yMg_{1-y-z}Co_zO_3$ ($x \approx 0,9$, $y \approx 0,8$, $z \approx 0,085$), LSGMC [27-28].

Le LSGM est un conducteur purement ionique et présente une très bonne conductivité ionique (Fig. I.3), supérieure à celle de 8YSZ ($0,08 S.cm^{-1}$ à $700^\circ C$) [27, 29-32]. Ces matériaux présentent de nombreux inconvénients tels que le prix élevé de l'oxyde de gallium, sa volatilisation pour les faibles pressions partielles d'oxygène et une réactivité chimique avec les matériaux d'électrodes. LSGM peut en effet former des phases secondaires à faible température telles que $SrLaGaO_7$ et $La_4Ga_2O_9$ [33-35]. Une partie de ces problèmes peut être

surmontée par l'optimisation des techniques de préparation et par une nouvelle substitution au site B.

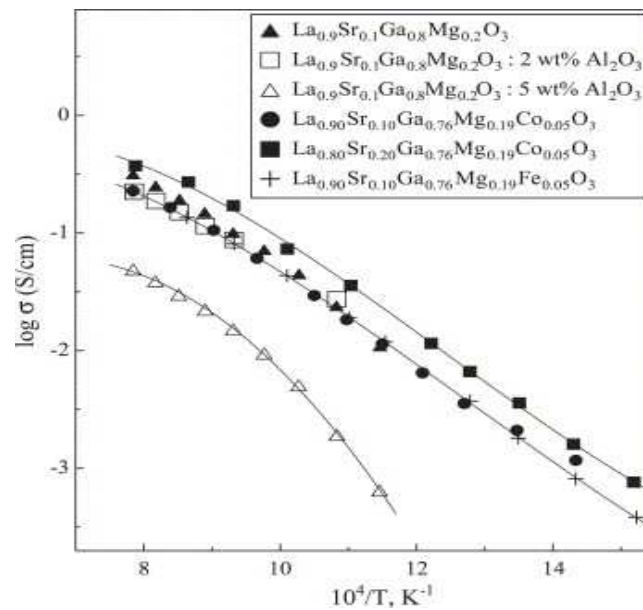


Fig. I.3 .La conductivité des gallates de lanthane sous air [27-28].

I.3.1.3. Les BIMEVOX

Les phases oxydes dérivées de Bi_2O_3 présentent des conductivités ioniques plus élevées que YSZ, GDC, LSGM [36-39]. La structure de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 est favorable, en particulier parce que le quart des sites où peut se placer l'oxygène sont vides. Les ions O^{2-} devraient donc pouvoir s'y déplacer facilement en sautant d'un site libre au suivant. Cependant, divers problèmes techniques empêchent d'utiliser directement l'oxyde de bismuth tels que l'instabilité thermodynamique sous atmosphère réductrice, la volatilisation de l'oxyde de bismuth à des températures modérées, une forte corrosion et une faible résistance mécanique. Les oxydes mixtes de bismuth et de vanadium se sont révélés être les candidats les plus convaincants ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) [40-42]. De nombreux métaux peuvent être substitués au vanadium, permettant de préserver la conductivité ionique à température modérée. Cette famille de composés a été appelée BIMEVOX (Me représente le métal substituant) [42-44]. Pour les températures de fonctionnement envisagées, l'ion vanadium (V^{5+}) se réduit facilement en V^{4+} ce qui entraîne une conductivité électronique. Afin d'éviter la réduction des oxydes de bismuth (Bi_2O_3), la solution envisageable est la réalisation d'un électrolyte bicouche en couvrant ce matériau par une couche d'un matériau plus stable en milieu réducteur [45].

I.3.1.4. Les matériaux à base de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOX)

Les matériaux cités jusqu'à présent ont essentiellement été de type fluorine (comme la zirconite) ou perovskite (comme le gallate de lanthane substitué). Des recherches sont actuellement menées pour proposer d'autres matériaux, tel que les LAMOX issues du composé molybdate de lanthane ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) et qui présentent au-delà de 580°C une conductivité ionique (ions O^{2-}) d'au moins deux ordres de grandeur ($6 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 800°C) [46].

Un des problèmes des LAMOX réside dans la stabilité de Mo^{6+} sous les faibles pressions partielles d'oxygène ce qui donne naissance à une conductivité électronique [47-48]. Une solution consiste à la substitution du molybdène par un élément moins réductible tel que le tungstène qui permet de conserver une conductivité ionique du même ordre de grandeur supérieure à YSZ [48].

I.3.1.5. Les composés pyrochlores et de type fluorine $(\text{Y}, \text{Nb}, \text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$

Les composés pyrochlores ont une structure de type $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Cette famille de conducteur ionique a été largement étudiée depuis plusieurs années [49-52]. Les conductivités les plus élevées ont été mesurées pour les composés $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Fig. I.4). Jusqu'à maintenant, la composition qui présente les valeurs de conductivité les plus élevées est $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ avec $x=0,20$ [53]. Sous air, le nombre de transport électronique reste faible ($t_e < 0,01$). En revanche, sous atmosphère réductrice la conductivité électronique devient non négligeable.

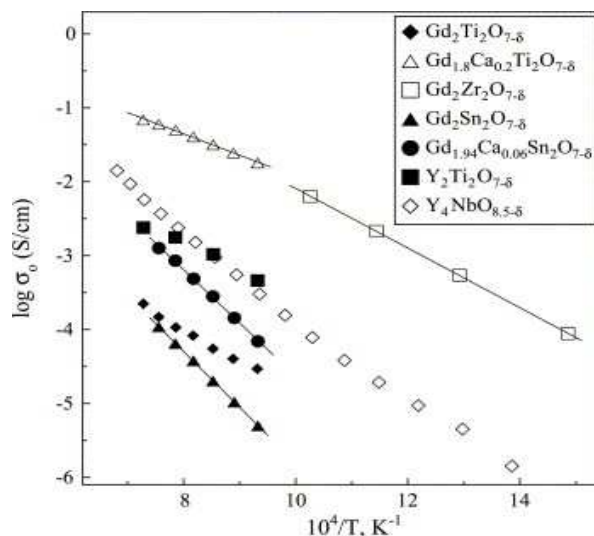


Fig. I.4. Conductivité des composés pyrochlores [3].

I.3.1.6. Les apatites

Les composés à structure apatite ont une stœchiométrie $A_{10-x}(MO_4)_6O_{2\pm\delta}$ (Fig. I.5-a) où A est un cation de terre rare, alcalino-terreux ou un métal de transition et M du silicium ou du germanium. De nombreux travaux ont démontré l'intérêt des apatites silicatées de terres rares qui présentent des structures ouvertes, avec des canaux susceptibles de favoriser la mobilité des ions oxyde [54-62].

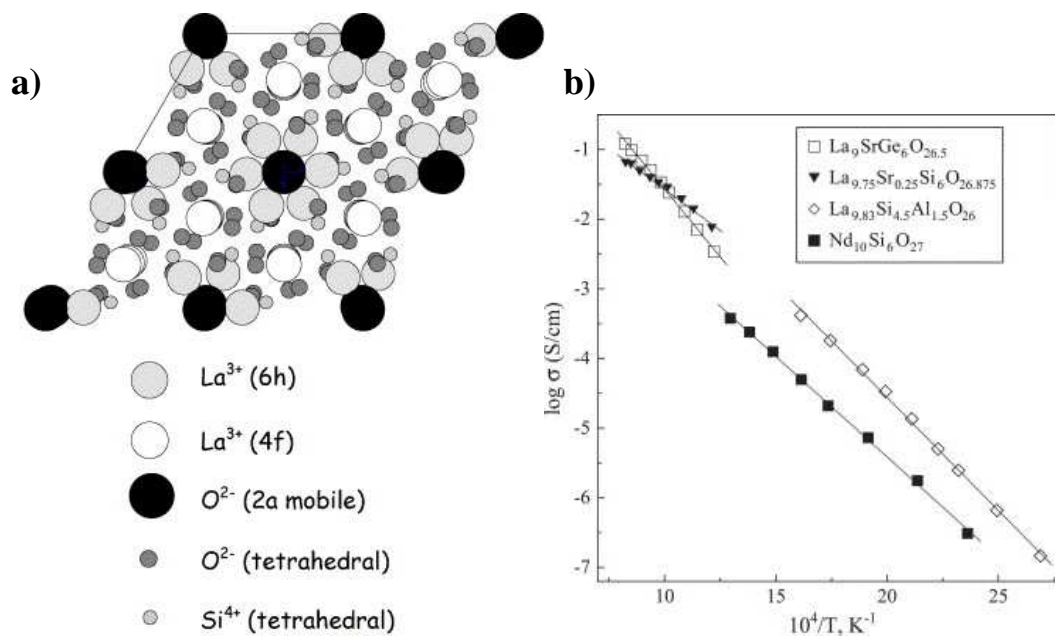


Fig. I.5. a) Structure apatite de type $La_{10-x}(SiO_4)_6O_{2\pm\delta}$ [56], b) La conductivité des apatites [3].

De nombreux éléments ont été étudiés pour le cation A et les meilleurs résultats de conduction anionique, dans le cas de la substitution avec des lanthanides, ont été obtenus pour le lanthane [61-62]. Différentes substitutions sur le site La^{3+} par des cations bivalents, comme le calcium Ca^{2+} et strontium Sr^{2+} , ou trivalent, tel que l'yttrium Y^{3+} , ont été examinées pour améliorer les propriétés de conduction. Les meilleurs conductivités ont été obtenues selon l'ordre $Sr > Ca > Y$. C'est le plus gros cation bivalent qui permet d'avoir les meilleures performances. L'objectif principal de ces substitutions est d'introduire, pour les cations bivalents, des lacunes anioniques dans les tunnels de migration des ions oxyde et de modifier la dimension de ces tunnels. La substitution totale du silicium par du germanium a pour effet la dilatation de la maille hexagonale résultant du rayon ionique plus grand du germanium (Ge^{4+} : 0,54 Å, Si^{4+} : 0,40 Å) ce qui facilite la diffusion des ions oxyde. Des conductivités

proches ou supérieures à $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ont été obtenues à 700°C pour des compositions sans lacunes cationiques et sur-stœchiométriques en oxygène, du type $\text{La}_{10-x} (\text{Ba/Sr/Ca})_x (\text{SiO}_4)_6 \text{O}_{3-x/2}$ avec $x = 0,25$ à 2 (Fig. I.5-b) [55-56]. Les substitutions par du germanium et de l'aluminium sur le site du silicium ont également démontré d'excellentes propriétés de conduction [58-59]. La conductivité de ces matériaux est moins affectée par une variation de température que celle de l'électrolyte classique YSZ. En effet, les énergies d'activations des mécanismes de conduction des apatites au germanium est inférieure à celle mesurée pour YSZ [63-64].

I.3.1.7. La cérine dopée

Contrairement à ZrO_2 , la cérine pure CeO_2 a une structure de type fluorine qui n'a pas besoin d'être stabilisée. La cérine non dopée présente une faible conductivité ionique. Afin d'accroître la conductivité ionique et diminuer la conductivité électrique, il est nécessaire d'introduire un dopant par la substitution d'un ion Ce^{4+} par un cation de type R^{3+} . L'ajout du dopant diminue également la réductibilité de la cérine observée à faibles pressions partielles d'oxygène [24].

Le dopage au samarium est la substitution qui permet d'avoir les meilleures performances électrochimiques. Cependant, son coût et sa disponibilité rendent la cérine dopée au gadolinium comme un remplaçant potentiel de YSZ à températures intermédiaires. La conductivité ionique des composés à base de la cérine (quel que soit le dopant) est supérieure à celle de YSZ. A 700°C , la conductivité ionique de GDC est de $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1} > \text{YDC}, 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ [65]. La conductivité ionique la plus élevée de l'oxyde de cérium stabilisé à l'oxyde de gadolinium ou samarium est obtenue pour un dopage de 10 mol% [29]. Ces matériaux présentent un inconvénient majeur, le cérium change de degré d'oxydation sous atmosphère réductrice (réduction partielle de Ce^{4+} en Ce^{3+}) pour des températures inférieures à 700°C [29,66-67]. Ce changement de degré d'oxydation entraîne une conductivité électronique de type n pouvant donner lieu à des court-circuits électriques. La réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} provoque une expansion de la maille ce qui induit le développement de microfissures et une perte de continuité au niveau de la région intergranulaire. Cependant, ce problème est plutôt critique pour des dopages de l'ordre de 20 mol%. La GDC dopée à 10 % est plus intéressante car elle offre un plus grand domaine de conduction ionique [66,76]. De toute façon, la meilleure solution consiste à mettre une barrière protectrice de YSZ coté anodique en formant ce qu'on appelle une barrière

électronique [68-71]. Cette barrière doit être suffisamment fine et dense pour stabiliser la cérine.

Il est aussi intéressant de souligner que les électrolytes à base de cérine dopée présentent une meilleure compatibilité chimique avec les matériaux d'électrodes les plus couramment utilisés. Ainsi, GDC présente une bonne compatibilité thermomécanique avec une large gamme de matériaux cathodiques tels que le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) ou le LSCF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) ce qui a conduit à son utilisation dans des cathodes composites à base de LSM [72-75]. L'addition de dopants dans la structure des oxydes de cérium dopés avec une terre rare permet d'étendre le domaine d'ionicté du matériau considéré. L'effet de l'addition de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 8 et 3 mol% respectivement sur la conductivité ionique de $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ a été étudiée par Sammes et al.[76]. Ils ont pu montrer que l'addition de 1 à 5 % de YSZ (3 ou 5 mol%) n'a pas d'influence sur la conductivité ionique de l'oxyde de cérium dopé. Par contre, elle permet d'étendre le domaine d'ionicté de l'oxyde jusqu'à 10^{-17} atm au lieu de 10^{-15} atm. Les oxydes de cérium dopés avec des terres rares sont aussi envisagés pour être utilisés comme matériau anodique (Ni-GDC). Contrairement au cermet Ni-YSZ, le principal avantage des matériaux à base de cérium réside dans leur aptitude à éviter les dépôts de carbone à l'anode.

Une nouvelle famille de composite à base de cérine dopée et de carbonates est apparue ces dernières années et présente une conductivité ionique à des températures intermédiaires (500 -700°C) plus élevée que celle de GDC et de YSZ. Cet électrolyte a fait l'objet d'une grande partie du travail qui sera présenté dans le chapitre IV avec une étude bibliographique plus détaillée.

I.3.1.8. Conclusion

L'élaboration des piles SOFC fonctionnant à moyennes températures (IT-SOFC, *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel cell*) passe par le développement de nouveaux matériaux d'électrolyte performants à 600-800°C. Les différents matériaux d'électrolyte proposés jusqu'à présent montrent que malgré le fait que la zircone yttrée ne soit pas le meilleur conducteur ionique (Fig. I.6), elle reste difficile à remplacer en raison de ses propriétés de stabilité chimique et mécanique à haute température dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène. En effet, YSZ possède la conductivité électronique la plus faible dans la gamme de pressions partielles d'oxygène $0,21 < P_{\text{O}_2} < 10^{-21}$ atm.

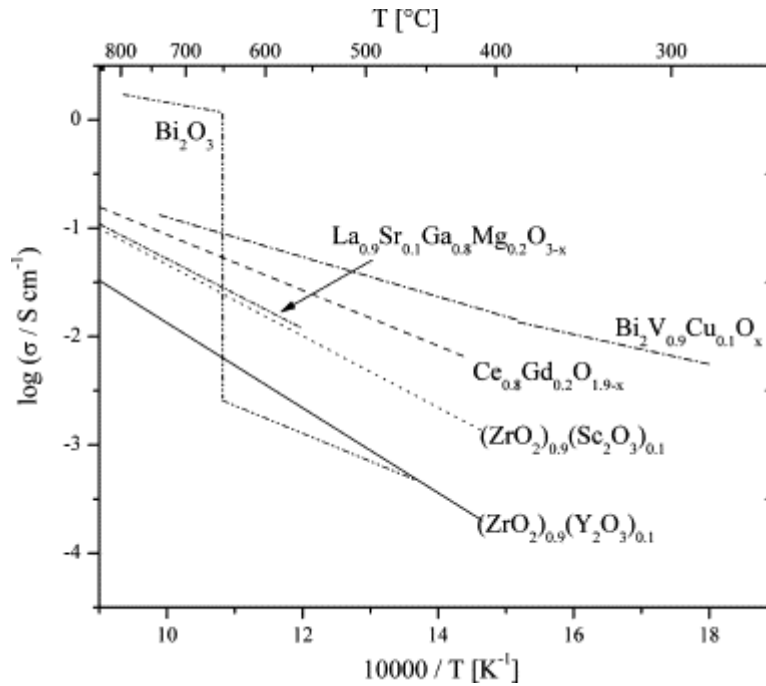


Fig. I.6. Conductivité ionique de différents matériaux d'électrolytes [77].

En effet, la plupart des matériaux envisagés pour substituer YSZ ne respectent pas totalement le cahier des charges de l'électrolyte : ceci se manifeste soit par l'apparition d'une conductivité électronique sous atmosphère réductrice, soit par une forte volatilité aux températures de travail visées ou encore par un coût trop élevé. Néanmoins, les oxydes de cérium dopés aux oxydes de terres rares et, en particulier, l'oxyde de gadolinium, présentent des conductivités ioniques supérieures à celle de YSZ et restent fortement envisagés comme électrolytes pour piles SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires. Leur propriété de conducteur mixte sous faibles pressions, associée à leur grande compatibilité chimique avec les matériaux d'électrodes, fait d'eux de bons candidats pour réduire les résistances aux interfaces électrode/électrolyte.

I.3.2. Nouvelles architectures de IT-SOFC à base des couches minces

L'une des solutions envisagées pour maîtriser la chute ohmique de l'électrolyte due à l'abaissement de la température de fonctionnement est la diminution de son épaisseur. L'épaisseur de l'électrolyte des piles fonctionnant à 1000°C est de l'ordre de 100-200 μm . Des études ont montré que des performances équivalentes à celles de mono-cellules fonctionnant à 1000°C pourront être obtenues avec une épaisseur d'électrolyte de l'ordre de 10 μm à des températures de fonctionnement inférieures [79-80].

Les principaux avantages de l'utilisation des couches minces sont : (i) la diminution de l'épaisseur des couches abaisse les pertes ohmiques, (ii) Le frittage de ces matériaux peut s'effectuer à des températures inférieures à 1000°C et, dans certains cas, il n'est même plus nécessaire (iii) La maîtrise de la conductivité électrique par le contrôle de la microstructure nanocristalline des couches minces. Il a été constaté que les couches minces nanocristallines présentent, dans la plupart des cas, des propriétés physiques (optiques, électriques, mécaniques) très différentes de celles observées pour les matériaux massifs microcristallins. La taille des grains constituant les couches minces est inférieure à 150 nm. Ces matériaux se caractérisent par un très grand nombre de joints de grains ce qui leur confère des propriétés électriques, des cinétiques de réaction et des stabilités thermiques meilleures que celles obtenues pour les céramiques microcristallines [81-84].

L'épaisseur de l'électrolyte sous forme de couches minces doit être comprise entre 0,1 et 10 μm [77,85-87]. Dans ce cas, l'électrolyte ne pourra plus jouer le rôle de support mécanique. L'une des deux électrodes poreuses devra désormais prendre en charge cette fonction. Ainsi, des cellules à géométrie "anode support" se sont développées ; on y dépose par différentes techniques l'électrolyte sous forme de couche mince [77, 85, 89].

Les travaux de Steele et Heinzl [89], reliant la température de fonctionnement, l'épaisseur de l'électrolyte et la conductivité ionique pour les trois matériaux suivants : $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$, $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ et $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,35}$, montrent que pour une couche mince de 15 μm , la zircone yttrée atteint une de conductivité $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, exigée par le cahier des charges des matériaux d'électrolyte, pour une température de 700°C, contre seulement 500°C dans le cas de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$. L'emploi d'un électrolyte de plus faible épaisseur permettrait donc d'abaisser la température de fonctionnement. Ces travaux permettent de calculer l'épaisseur maximale autorisée pour un composé donné.

De Souza et al. [79] ont été parmi les premiers à étudier les caractéristiques électriques d'une cellule SOFC Ni-YSZ/YSZ/ $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ à support anodique avec un électrolyte YSZ en couche mince (10 μm). Ils ont montré que l'emploi d'un électrolyte de 10 μm d'épaisseur permet d'obtenir une densité de puissance élevée (2 W.cm^{-2}) pour une température de fonctionnement de 800°C. En effet, une mono-cellule dont l'épaisseur de YSZ est de l'ordre de 200 μm , est sensée délivrer une puissance de l'ordre de $0,5 \text{ W.cm}^{-2}$ [90]. Ils ont montré aussi qu'en dessous de 800°C, ce sont les surtensions aux électrodes et non la chute ohmique dans l'électrolyte qui limitent la densité de puissance des IT-SOFC. L'utilisation de conducteurs mixtes comme matériaux d'électrode peut être une des solutions envisagées pour la réduction de ces surtensions [91].

A l'heure actuelle, les couches minces de YSZ et GDC sont les plus étudiées et présentent les meilleures caractéristiques microstructurales. Beckel et al. [84] ont regroupé dans un article très intéressant les différentes techniques qui permettent de synthétiser des couches minces dont l'épaisseur est inférieure à 1 μm . Parmi ces techniques on peut citer : le coulage en bande, les dépôts chimiques en phase vapeur, la projection plasma, la pulvérisation cathodique et les méthodes Sol-Gel. Ces techniques permettent la production de matériaux dont la taille des grains est de quelques dizaines de nanomètres. On parle donc de nanomatériaux.

Cependant, la majorité des travaux s'orientent vers l'utilisation de couches minces dans de nouvelles architectures et configurations, permettant l'amélioration de la qualité microstructurale de l'interface anode/électrolyte et cathode/électrolyte. Les matériaux d'électrolyte susceptibles de remplacer YSZ à température intermédiaire possèdent des conductivités ioniques élevées, mais leurs problèmes majeurs résident dans l'instabilité sous atmosphère réductrice. Pour résoudre ce problème, une solution serait de protéger cet électrolyte en déposant une couche mince purement conductrice ionique à l'interface électrolyte/électrode. Les différents matériaux d'électrolyte déposés sous forme de couches minces seront présentés sous différentes configurations possibles.

I.3.2.1. Couches minces de YSZ

Des couches minces de YSZ (8 mol% de Y_2O_3) d'épaisseur comprise entre 400 et 700 nm ont été préparées par sol-gel sur un substrat de Al_2O_3 par Kosacki et al. [83]. Ces travaux ont montré l'effet de la taille des grains et de l'épaisseur sur la conductivité. Lorsque la taille des grains de la zircone yttrée passe de 2 μm (YSZ massif) à 20 nm (couche mince), sa conductivité ionique est multipliée par 100. Cette augmentation de la conductivité est associée à l'abaissement de l'énergie d'activation qui passe de 1,23 eV pour l'échantillon microcristallin à 0,93 eV pour le nanomatériau.

Des études réalisées sur des couches minces de $(\text{ZrO}_2)_{0,95}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,05}$ déposées par CVD (même épaisseur et taille de grains) sur différents substrats [92-93], ont montré l'influence du matériau de substrat sur les propriétés électriques. Les auteurs ont proposé que la différence des coefficients de dilatation thermique (TEC) entre le substrat et YSZ entraîne une différence dans la qualité des couches minces déposées, affectant ainsi la conductivité électrique. La plus faible énergie d'activation (0,9 eV) a été mesurée pour les couches minces les plus compactes,

et la plus haute énergie d'activation (1,3 eV) a été mesurée pour les moins compactes. Brahim et al. [94] ont obtenu des énergies d'activation de l'ordre de 0,3-0,4 eV pour des films minces (300-1000 nm) déposés par dépôt par couches atomiques (*Atomic Layer deposition, ALD*) sur un matériau de cathode (LSM) ; ces couches présentent des qualités microstructurales très intéressantes (Fig. I.7). Ces couches ont été utilisées comme couches interfaciales dans un système GDC/LSM afin de jouer le rôle de bloqueur électronique [120]. Eom et al. [121] ont étudié l'effet d'une couche mince de YSZ sur la microstructure et les performances d'une SOFC à anode support. La rugosité de la surface de l'anode a été diminuée d'environ 40% et l'électrolyte dense adhère mieux. Les performances électrochimiques ont été améliorées avec une densité de puissance maximale de 0,57 W/cm² à 800°C et 0,44 W/cm² à 700°C.

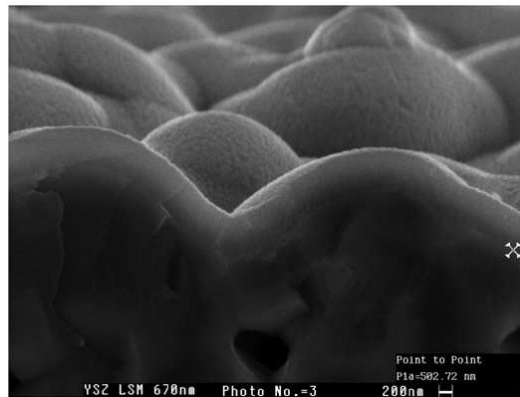


Fig. I.7. Micrographie MEB d'une couche mince de 670 nm de YSZ déposée par ALD sur LSM.

I.3.2.2. Couches minces de l'oxyde de cérium dopé

Des couches minces de GDC d'épaisseur comprise entre 400 et 1000 nm ont été préparées par ALD, *sputtering*, sol-gel, *Pulsed Laser Deposition* (PLD), *Pressurized gas Spray Deposition* (PSD), sur différents substrats [95-101]. Pour la cériine dopée avec 20 mol% d'oxyde de gadolinium, la conductivité ionique des couches minces nanostructurées augmente et l'énergie d'activation diminue lorsque la taille des grains diminue. La taille des grains dépend fortement de la température et du temps de frittage ainsi que du taux de gadolinium dans le film. Ainsi, pour un frittage de 5 heures à 900 °C, la taille des grains de Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} passe de 10 à 15 nm. Par ailleurs, un dopage plus conséquent permet de réduire la taille des grains [97].

Ces électrolytes à base d'oxyde de cérium sont très étudiés comme matériau d'électrolyte en raison de leur conductivité ionique élevée aux températures intermédiaires. Cependant, le problème majeur de ce type de composé réside dans leur tendance à se réduire en milieu réducteur, ce qui reste un frein à leur utilisation. Une solution pour éviter cette réduction serait de les protéger en les recouvrant d'une couche de YSZ. Ainsi, l'élaboration de systèmes bicouches ou multicouches permettrait de combiner les avantages de chacun des matériaux. D'après Marques et al. [71], une couche mince de 1 μm d'épaisseur suffirait pour éviter la réduction du cérium. Inoue et al. [102] ont montré que le fait de recouvrir un électrolyte de SDC (cérine dopée au samarium) par un film de YSZ permet d'éviter le processus de réduction.

L'utilisation de GDC comme couche mince intermédiaire a été envisagée pour les SOFC avec électrolyte épais afin d'éviter les réactions à haute température entre l'électrolyte et les matériaux d'électrode, telle que la formation d'une couche isolante de zirconate à l'interface LSM/YSZ. Le dépôt d'une couche mince de 200 nm de GDC à l'interface YSZ/LSM augmente de plus la densité de puissance de 20% [103].

Horita et al. [104] ont démontré que les oxydes de cérium dopés permettent d'activer les réactions électrochimiques et donc de diminuer les surtensions aux électrodes lors de la réduction de la température de fonctionnement. En effet, une couche mince de YDC (cérine dopée à l'yttrium) de 1 μm déposée par peinture sur un électrolyte YSZ permet de diminuer les surtensions. A l'anode, les cermets Ni/GDC présentent des performances plus élevées que les cermets Ni-YSZ [105].

Cependant, l'élaboration de systèmes bicouches pose le problème de la compatibilité chimique et thermique entre les différents matériaux assemblés, compatibilité dont dépendra la qualité de l'interface. Il faut donc prendre en considération la possibilité de diffusion entre les couches afin de prévenir la formation de phases secondaires pouvant entraver la conductivité ionique. Une des possibilités pour contrecarrer ces problèmes consiste à introduire une couche interfaciale entre le film de YSZ et l'électrolyte à base de cérine dopée. Mais, dans ce cas, le nombre d'interfaces à prendre en considération va être augmenté. Il s'agira de prêter attention non seulement aux interfaces électrode/électrolyte mais aussi électrolyte/électrolyte.

I.3.2.3. Les gallates de lanthane (LSGM)

Jusqu'à présent, peu de recherches ont été réalisées sur des couches minces alternatives à YSZ ou GDC. Taniguchi et al. [106] et Mathews et al. [103] montrent la faisabilité des dépôts de couches minces de l'électrolyte LSGM par *Electrostatic Spray deposition* (ESD) et *Pulsed Laser Deposition* (PLD), respectivement. Dans le cas de LSGM déposé par PLD [106], il n'a pas été possible de produire des couches minces denses qui permettraient d'atteindre les exigences requises pour être utilisée comme électrolyte dans les piles SOFC. En outre, aucune donnée n'existe sur les conductivités électriques des couches minces de LSGM.

I.3.2.4. Les électrolytes à base d'oxyde de bismuth

Dans la famille des électrolytes à base Bi_2O_3 , des couches minces de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ont été récemment produites par la technique de Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD) [107-109]. Les auteurs ont indiqué que les études de stabilité thermique montrent que ces couches conservent la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ jusqu'à une température de recuit 350°C , au-dessus de laquelle ils se transforment en phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Toutefois, si la stabilisation de la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est possible à des températures supérieures à 350°C , l'utilisation de ces couches serait d'un grand intérêt.

Le principal frein à l'utilisation des oxydes de bismuth dopés avec des terres rares est leur tendance à se réduire sous atmosphère très réductrice ce qui limite leur utilisation. Par contre, l'oxyde de bismuth dopé à l'yttrium (YSB) a été utilisé comme couche interfaciale coté cathodique. Une couche mince de l'ordre de 60 nm a été déposée par pulvérisation cathodique à l'interface YSZ/Ag-YSZ. Une diminution de la résistance interfaciale électrode-électrolyte d'un facteur 3 a été observée [110].

I.3.3. La cathode

Plusieurs configurations et architectures de piles SOFC ont été développées ces dernières années, notamment coté cathodique avec l'utilisation d'une couche mince à

l'interface cathode/électrolyte suivie d'une couche épaisse de la cathode du même matériau afin d'améliorer la microstructure de l'interface [111-114]. Il s'agit donc d'un système bicouche avec le dépôt d'un matériau conducteur mixte suivi par un conducteur purement électronique. Une deuxième configuration proposée consiste à élaborer des systèmes multicouches à gradient de composition ; en effet, des couches successives sont déposées sur l'électrolyte en passant progressivement d'un matériau conducteur ionique côté électrolyte à un matériau conducteur électronique en augmentant la teneur du dopant ou en augmentant la teneur en LSM dans la cathode composite YSZ-LSM [115-118].

Dans le cas d'un conducteur essentiellement électronique, tel que LSM, la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène ne peut avoir lieu qu'au point triple de contact gaz/électrolyte/cathode (TPB). L'ensemble de ces points forme la ligne de triples contacts. Cette réaction peut être décomposée en plusieurs étapes (Fig. I.8) :

1. diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode ;
2. adsorption moléculaire ou dissociative de l'oxygène à la surface de l'électrode ;
3. diffusion de l'oxygène adsorbé à la ligne de triple contact (TPB) ;
4. réduction et insertion de l'oxygène au niveau du point triple contact et diffusion des ions O^{2-} dans l'électrolyte.

La présence simultanée de l'oxygène de la phase gazeuse, des électrons de la cathode et des lacunes d'oxygène de l'électrolyte limite la surface de la zone réactionnelle à l'interface électrolyte/cathode pour ce type de matériau de cathode. La solution possible consiste à utiliser un matériau conducteur mixte, c'est-à-dire à la fois conducteur électronique et ionique (*Mixed Ionic Electronic Conducting*, MIEC), permettant de délocaliser la réduction de l'oxygène sur toute la surface de la cathode et ainsi de diminuer les surtensions des électrodes.

En effet, les ions O^{2-} formés peuvent migrer à travers la cathode jusqu'à l'électrolyte. Cela implique que le matériau de cathode soit non seulement bon conducteur électronique, mais aussi bon conducteur ionique et qu'il possède de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Dans ce cas, les étapes élémentaires de la réduction de l'oxygène sont les suivantes (Fig. I.8) :

1. diffusion de O_2 dans la phase gazeuse ou à l'intérieur des pores de la cathode ;
2. adsorption moléculaire de l'oxygène à la surface de l'électrode, dissociation et réduction de l'oxygène en ions O^{2-} ;
3. diffusion des ions O^{2-} au sein du matériau de cathode à l'interface cathode/électrolyte ;

4. Transfert des ions O^{2-} de la cathode vers l'électrolyte.

La plupart des études concernant les conducteurs mixtes portent sur les oxydes de type perovskite, ABO_3 . Les cations en site A appartiennent à la famille des terres rares (lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme, samarium ou cérium). Les cations en site B sont des métaux de transition (manganèse ou cobalt). Les matériaux les plus couramment rencontrés sont du type $A_{1-x}Sr_xBO_{3-\delta}$ [122], tel que $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$ (LSC) [123-124]. Récemment, de nouveaux matériaux de structure perovskite ont été étudiés (les nickelates) de formule générale $A_2NiO_{4+\delta}$ et présentent des résultats prometteurs.

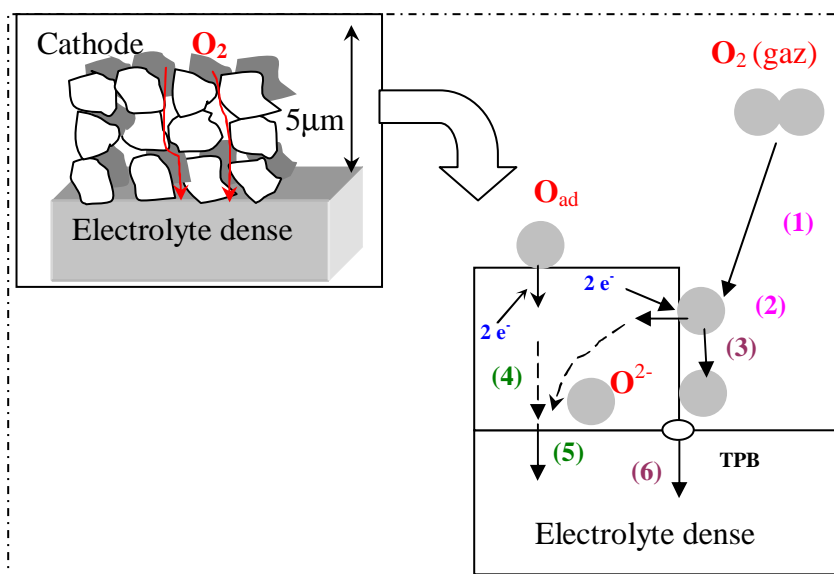


Fig. I.8. Réduction de l'oxygène sur un matériau cathodique conducteur électronique pur (étapes 1,2,3 et 6) ou mixte (étapes (1,2,4 et 5) [119].

La majorité des travaux sur la réalisation des cathodes sous forme de couches minces ont été consacrés à l'étude des mécanismes réactionnels impliqués dans la réduction de l'oxygène. Kleitz et al. [125] ont été les premiers à montrer, dans une étude théorique, la possibilité d'utiliser un système bicouche avec une couche mince dense conductrice mixte sur laquelle on dépose une couche épaisse poreuse. Steele et Bae [111] ont montré que le fait de déposer une couche mince de LSCF (1 μm) à l'interface LSCF/GDC entraînait une diminution de la résistance spécifique de la cathode (ASR). Plus récemment, Prestat et al. [112] ont étudié l'influence de la présence ou pas d'une couche mince dense de LSCF à l'interface LSCF/électrolyte. Les performances ont été améliorées lorsque le film est

suffisamment fin (< à 60 nm); par contre, une couche interfaciale dense supérieure à 340 nm a un effet inverse sur les performances.

I.4. Conclusion et objectifs

Plusieurs familles de matériaux sont envisagées afin d'être utilisées dans les piles SOFC opérant à des températures intermédiaires. L'étude bibliographique concernant les axes de recherche relatifs à la réduction des pertes ohmiques dues à l'électrolyte et des surtensions aux électrodes nous a permis de tirer quelques observations intéressantes. Bien que les nouveaux matériaux d'électrolyte, tels que les apatites et les LaMOx, présentent des valeurs de conductivités très élevées par rapport à YSZ, la zircone yttrée et les oxydes de cérium dopés restent les matériaux d'électrolyte les plus étudiés même si la cériine dopée avec des terres rares a tendance à se réduire sous de faibles pressions partielles d'oxygène. De plus, de nouveaux matériaux composites à base de cériine dopée sont proposés dans la littérature.

De nouvelles architectures de systèmes SOFC ont vu le jour après le développement des techniques de dépôt des couches minces. En effet, la conception d'un matériau sous forme de couche mince présente un grand intérêt dans la perspective de l'abaissement de la température et permet, non seulement de compenser les pertes au niveau du potentiel de la cellule, mais aussi de maintenir une densité de puissance satisfaisante. Les problèmes de pertes de performance dues à l'interface électrolyte/électrode peuvent être contrés en déposant une couche mince du matériau de l'électrode ou de l'électrolyte à l'interface.

Notre étude rentre dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux et de nouvelles architectures pour les piles SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'interface électrolyte/cathode avec le développement d'une demi-cellule cathode/électrolyte avec des couches minces interfaciales ou d'un gradient de composition permettant de passer progressivement d'une conductivité ionique côté électrolyte à une conductivité électronique côté cathodique. Ce travail est fondé aussi sur l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau d'électrolyte composite GDC-carbonates.

Le second chapitre sera consacré à une étude de la demi-cellule avec des couches minces à l'interface YSZ/cathode obtenues par des techniques innovantes (méthodes sol-gel, pulvérisation cathodique, dépôt par couches atomiques). Deux matériaux de cathode ont été

utilisés, un conducteur purement électronique (LSM) et un nouveau matériau conducteur mixte (nickelate). Les techniques de préparation et les performances électriques des demi-cellules ainsi fabriquées, associant couche mince d'électrode et couche épaisse du même matériau, ont été testées et comparées.

Le troisième chapitre correspondra à l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'un gradient de composition d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium déposées sur un matériau de cathode. Ces couches minces sont préparées par la technique de dépôt par couches atomiques (*Atomic Layer Deposition*, ALD).

L'étude d'un nouveau matériau composite d'électrolyte GDC-Carbonates sera présentée dans le quatrième chapitre. Ce matériau sera caractérisé par différentes techniques : diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, analyse thermique différentielle, spectrométrie de masse et microscopie électronique à balayage. Les performances électrochimiques seront appréhendées par spectroscopie d'impédance sous les différentes conditions de fonctionnement d'un électrolyte dans une pile SOFC (conditions anodiques et cathodiques).

Enfin, une conclusion générale montrera les principaux résultats et perspectives de cette étude, les aspects positifs et les limites des couches minces interfaciales et l'intérêt du choix de la technique de synthèse utilisée sur la qualité de l'interface, l'intérêt que présente le dépôt d'un gradient de composition sur les performances des IT-SOFC et les performances et les limites d'utilisation du nouveau matériau d'électrolyte GDC-carbonates.

Références

- 1 F. Alcaide, P. –L. Cabot, E. Brillas, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 47
- 2 B. C. H. Steele, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 1053
- 3 V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174(2004) 135
- 4 S.T. Aruna, M. Muthuraman, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 45
- 5 M. Brown, S. Prindhal, M. Mogensen, , *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 475
- 6 A.-R. Vanesa, M. H. Josephine, *Applied Catalysis A: General*, 342 (2008) 49
- 7 J.-H. Koh, Y.-S. Yoo, J.-W. Park, H. C. Lim, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 157
- 8 M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, J.I. Pena, R.I. Merino, V.M. Orera, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1455
- 9 A. Benyoucef , D. Klein, C. Coddet, B. Benyoucef, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 2202
- 10 S. P. Jiang, S. H. Chan, *Journal of Materials science*, 39 (2004) 4405
- 11 H. Sasaki, H. Suzuki, S. Otsoshi, A. Kajimu, M. Ippommatsu, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) L12
- 12 D.P. Fagg, J.R. Frade, M. Mogensen, J.T.S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 2371
- 13 N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, 1995, Pages 117-146
- 14 Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio, Y. Esaki, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 187
- 15 M. C. Brant, T. Matencio, L. Dessemond, R.Z. Domingues, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 915
- 16 A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 185
- 17 A. Barbucci, R. Bozzo, G. Cerisola, P. Costamagna, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2183
- 18 E. Perry Murray, S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 265
- 19 F. Mauvy, C. Lalanne, S. Fourcade, J.M. Bassat, J.C. Grenier, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 3731
- 20 C. Lalanne, F. Mauvy, E. Siebert, M.L. Fontaine, J.M. Bassat, F. Ansart, P. Stevens, J.C. Grenier, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 4195

- 21 O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai and Y. Nakamura, *Ionics*, 4 (1998) 403
- 22 J. W. Fergus, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 30
- 23 J. Drennan, G. Auchterlonie, *Solid State Ionics*, 134 (2000) 75
- 24 S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi and D. Milosevic, *Solid State Ionics*, 136–137 (2000) 91
- 25 R. Chiba, T. Ishii and F. Yoshimura, *Solid State Ionics*, 91 (1996) 249
- 26 S. T. Skinner, J. A. Kilner, *Materials Today*, (2003) 30
- 27 I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa and T. Koyama, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 381
- 28 J.W. Stevenson, K. Hasinska, N.L. Canfield and T.R. Armstrong, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3213
- 29 B. Liu, Y. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 458 (2008) 383
- 30 M. Ohnuki, K. Fujimoto, S. Ito, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1729
- 31 S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 405
- 32 J.-H. Kim and H.-I. Yoo, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 105
- 33 S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 39
- 34 E. Djurado and M. Labeau, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1397
- 35 K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai and H. Yokokawa, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 217
- 36 V. Fruth, A. Ianculescu, D. Berger, S. Preda, G. Voicu, E. Tenea, M. Popa, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 3011
- 37 V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko and F.M.B. Marques, *J. Solid State Electrochem.*, 5 (2001) 160
- 38 N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe et F. Aldinger, *Journal of European Ceramic Society*, 19 (1999) 1801
- 39 P. Shuk, H.-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel et M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, 89 (1996) 179
- 40 O. Thery, R. N. Vannier, C. Dion, F. Abraham, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 105
- 41 R. N. Vannier, E. Pernot, M. Anne, O. Isnard, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *Solid State Ionics*, 157 (2003) 147
- 42 A. Löfberg, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, *Catalysis Today*, 112 (2006) 8
- 43 M. Malys, I. Abrahams, F. Krok, W. Wrobel, J.R. Dygas, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 82

- 44 H.S. Cho, G. Sakai, K. Shimano, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 109 (2005) 307
- 45 A. M. Azad, S. Larose, S. A. Akbar, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 4135
- 46 P. Lacorre, *Solid State Sciences*, 2 (2000) 755
- 47 D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, D. Pérez-Coll, P. Núñez, J. C. C. Abrantes and J. R. Frade, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 577
- 48 S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M. C. Steil, S. J. Skinner, H. D. Wiemhöfer, P. Lacorre, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7 (2004) 51
- 49 H.L. Tuller In: H. Tuller, J. Schoonman and I. Riess, Editors, *Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications*, Kluwer (NATO ASI series), Dordrecht, (2000) 245
- 50 T.H. Etsell and S.N. Flengas, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 339
- 51 V.V. Kharton, E.N. Naumovich and A.A. Vecher, *J. Solid State Electrochem.*, 3 (1999) 61
- 52 S. Yamaguchi, K. Kobayashi, K. Abe, S. Yamazaki and Y. Iguchi, *Solid State Ionics*, 113–115 (1998) 393
- 53 S. Kramer, M. Spears et H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, 72 (1994) 59
- 54 P.J. Panteix, E. Béchade, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, *Materials Research Bulletin*, 43 (2008) 1223
- 55 P.J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 821
- 56 Adrien Vincent, Sophie Beudet Savignat, François Gervais, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 1187
- 57 .E.H. Sansom, A. Najib, P.R. Slater, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 353
- 58 M. Pirzada, R.W. Grimes, L. Minervini, J.F. Maguire and K.E. Sickafus, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 201
- 59 V.V. Kharton, A.L. Shaula, N.P. Vyshatko and F.M.B. Marques, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1817
- 60 H. Yamamura, K. Yamazaki, K. Kakinuma and K. Nomura, *Solid State Ionics* 150, (2002) 255
- 61 S. Nakayama, M. Sakamoto, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 1413
- 62 S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono and Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 1801

- 63 C. H. Lee, G. M. Choi, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 653
- 64 J. H. Kim, G. M. Choi, *Solid State Ionics*, 130 (2000) 157
- 65 J.-H. Lee and M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, 124 (1999) 185
- 66 B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 95
- 67 M. Mogensen, N.M. Sammes et G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63
- 68 M. Goedickemeier and L.J. Gauckler, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 414
- 69 C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 45
- 70 A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta mater.*, 48 (2000) 4709
- 71 F.M.B. Marques and L.M. Navarro, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 29
- 72 G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre, *Solid State Sciences*, 7 (2005) 1216
- 73 S. P. Jiang, W. Wang, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1351
- 74 E. P. Murray, S. A. Barnett, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 265
- 75 E. Perry Murray, M.J. Sever, S.A. Barnett, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 27
- 76 N.M. Sammes, Z. Cai, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 39
- 77 E. Jud, C.B. Huwiler and L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 3013
- 78 B. Dalslet, P. Blennow, P. V. Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, M. Mogensen, , *J. Solid State Electrochem.*, 10 (2006) 547
- 79 S. de Souza, S. J. Visco, L.C. De Jonghe, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 57
- 80 J. Schoonman, J.P. Dekker, J.W. Briers and N.J. Kiewiet. *Solid State Ionics*, 46 (1991) 299
- 81 P. Knauth and H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, 136 (2000) 1215
- 82 J. Maier, *Z. Phys. Chem.*, 217 (2003), pp. 415–436
- 83 I. Kosacki, T. Suzuki, H.U. Anderson and P. Colomban, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 99
- 84 D. Beckel, A. Bieberle-Hutter, A. Harvey, A. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 325
- 85 B. E. Buergler, M. Ochsner, S. Vuillemin, L.J. Gauckler, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 310
- 86 S. de Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) L35
- 87 R. Doshi, V. L. Richards, J. D. Carter, X. Wang, M. Krumpelt, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1273

- 88 J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79
- 89 B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature*, 414 (2001) 345
- 90 B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1223
- 91 I. Taniguchi, R. C. Landschoot, J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 156 (2003) 1
- 92 Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 72 (1994) 271
- 93 S.Y. Chun and N. Mizutani, *Appl. Surf. Sci.*, 171 (2001) 82
- 94 C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 3962
- 95 D. Schneider, M. Godickemeier and L.J. Gauckler, *J. Electroceram.*, 1 (1997) 165
- 96 G. Chiodelli, L. Malavasi, V. Massarotti, P. Mustarelli, E. Quartarone, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1505
- 97 T. Suzuki, I. Kosacki and H.U. Anderson, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 111
- 98 L. Chen, C.L. Chen, D.X. Huang, Y. Lin, X. Chen and A.J. Jacobson, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 103
- 99 J.L.M. Rupp and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2513
- 100E. Gourba, thèse ENSCP, Paris VI, (2004)
- 101P. Briois, Thèse INPL, Nancy, (2005)
- 102T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 91
- 103A.O. Stoermer, J.L.M. Rupp and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2075
- 104T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, T. Kato, H. Yokokawa, T. Kawada, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 22
- 105T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 209
- 106I. Taniguchi, R.C. van Landschoot and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 160 (2003) 271
- 107T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura and S. Itoh, *Surf. Coat. Technol.* 16/17 (2006) 4797
- 108T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura and S. Itoh, *J. Cryst. Growth*, 275 (2005) 460
- 109T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura and S. Itoh, *J. Cryst. Growth*, 277 (2005) 485
- 110L.S. Wang, S.A Barnett, *Solid State Ionics*, 61 (1995) 273

- 111B.C.H. Steele and J.-M. Bae, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 255
- 112M. Prestat, A. Infortuna, S. Korrodi, S. Rey-Mermet, P. Muralt and L.J. Gauckler, *J. Electroceram.*, 118 (2007) 87
- 113X. Chen, N.J. Wu, L. Smith and A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 2700
- 114Z.P. Shao and S.M. Haile, *Nature*, 431 (2004) 170
- 115V.A.C. Haanappel, J. Mertens, D. Rutenbeck, C. Tropartz, W. Herzhof, D. Sebold, F. Tietz, *Journal of Power Sources*, 141(2005) 216
- 116P. Leone, M. Santarelli, P. Asinari, M. Calì, R. Borchiellini, *Journal of Power Sources*, 177 (2008) 111
- 117A. Barbucci, P. Carpanese, G. Cerisola, M. Viviani, *Journal of Power Sources*, 176 (2005) 1753
- 118S. Bebelis, N. Kotsionopoulos, A. Mai, D. Rutenbeck, F. Tietz, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1843
- 119T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1837
- 120C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 45
- 121T.W. Eom, H. K. Yang, K. H. Kim, H. H. Yoon, J. S. Kim, S. J. Park, *Ultramicroscopy* (2008), In Press, Corrected Proof doi:10.1016/j.ultramic., 2008.04.069
- 122S. B. Adler, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125
- 123A. Ringuedé, J. Fouletier, *Solid State Ionics*, 139 (2001) 167
- 124A. Ringuedé, J. Guindet, *Ionics*, 3 (1997) 256
- 125M. Kleitz, F. Petitbon, *Solid State Ionics*, 92 (1996) 65

Chapitre II :

Synthèse et caractérisations de couches
interfaciales

Chapitre II

Synthèse et caractérisations de couches interfaciales

Avec pour objectif l'abaissement de la température de fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les travaux présentés dans ce chapitre portent sur les matériaux de cœur de pile et leurs architectures, notamment l'adaptation de la cathode classique LSM aux nouvelles configurations d'électrolytes, et la recherche de nouveaux matériaux à conduction mixte permettant de délocaliser la réaction de réduction de l'oxygène sur toute la surface de l'électrode (La_2NiO_4). Un effort tout particulier sur l'optimisation de l'interface électrolyte/cathode doit permettre de diminuer les surtensions cathodiques. Des couches minces interfaciales réalisées par différentes techniques dans plusieurs laboratoires sont synthétisées et testées sous différentes configurations.

Notations	38
Abréviations	38
II.1. Introduction	39
II.2. Techniques d'élaboration	40
II.3. Dépôt par couches atomiques (ALD)	42
II.4. Caractérisations électrochimiques	51
II.5. Conclusion	58
Références	61
Comparison between ultrathin films of YSZ deposited at the solid oxide fuel cell cathode/electrolyte interface by atomic layer deposition, dip-coating or sputtering	63
Electrochemical characterization of LSM SOFC cathodes with thin films of LSM deposited at the cathode/electrolyte interface by Dip-coating or Sputtering	64

Notations

E_a	Energie d'activation / eV
σ	Conductivité / $S.cm^{-1}$
T	Température / K, °C
Z'	Partie réelle de l'impédance / Ohm
Z''	Partie imaginaire de l'impédance / Ohm

Abréviations

ALD	<i>Atomic layer deposition</i> (dépôt de couches atomiques)
ALE	<i>Atomic layer epitaxy</i>
AL-CVD	<i>Atomic layer - Chemical vapor deposition</i>
Cp	Cyclopentadienyl, C_5H_5
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (dépôt chimique en phase vapeur)
CIRIMAT	Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse
EPD	<i>Electrophoretic deposition</i> (dépôt électrophorétique)
EVD	<i>Electrochemical vapor Deposition</i> (dépôt électrochimique en phase vapeur)
ICMCB	Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
IT-SOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i> (pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire)
LECA	Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de Paris
LPMG	Laboratoire des Procédés en Milieux Granulaires de Saint-Etienne
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$
MEB	Microscopie électronique à balayage
MIEC	<i>Mixed Ionic Electronic Conductor</i> (conducteur mixte : électronique et ionique)
PVD	<i>Physical vapor deposition</i> (dépôt physique en phase vapeur)
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> (pile à combustible à oxyde solide)
TFEL	<i>thin film electroluminescent</i> (film mince diélectrique luminescent)
Thd	2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedione
YSZ	<i>Yttria-stabilized zirconia</i> (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium)

II. Introduction

L'abaissement de la température de fonctionnement des piles SOFC, de 1000°C vers des températures intermédiaires de 600 à 800°C, constitue un moyen de réduire leurs coûts de fabrication et d'accroître considérablement leur durée de vie. Les matériaux d'électrolyte usuels ne sont pas assez performants en termes de conductivité ; leur utilisation sous forme de couches minces semble incontournable. De plus, ces couches minces sont largement utilisées ces dernières années comme couches interfaciales côté anodique et cathodique afin d'améliorer la qualité microstructurale de l'interface et, par conséquent, faciliter le transfert de charge électrode/électrolyte et diminuer les surtensions aux électrodes [1-3]. Pour augmenter les performances électrochimiques des matériaux d'électrode et notamment du côté cathodique, le développement de couches interfaciales de très faibles épaisseurs, sur lesquelles seraient déposées des couches épaisses du même matériau serait susceptible de réduire considérablement les surtensions associées [4-5].

Ce chapitre est dédié à l'étude des nouvelles architectures de piles SOFC avec des couches minces interfaciales déposées du côté cathodique. Ce travail entre dans le cadre du projet « **Nouvelle génération d'électrolytes microstructurés et de cathodes pour les piles à combustible à oxyde solide** » ou **MICRO-SOFC** qui a regroupé différents laboratoires spécialisés dans la fabrication de matériaux d'électrolyte et de cathode en France, notamment sous forme de couches minces micro ou nano structurées, à partir de techniques variées (sol-gel, pulvérisation cathodique, dépôt de couches atomiques, sérigraphie, peinture). Son but est de rendre utilisables les piles SOFC par la réduction de leur température de fonctionnement et de leurs coûts en intervenant de façon raisonnée et systématique sur la nature et la mise en forme des composants du cœur de pile (surtout l'électrolyte, la cathode et leur interface). Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'adaptation de la cathode classique LSM aux nouvelles configurations d'électrolytes, incluant des couches interfaciales, et de l'étude d'un nouveau matériau cathodique à conduction mixte permettant de délocaliser la réaction de réduction de l'oxygène sur toute la surface de l'électrode : de type $A_2MO_{4+\delta}$ (les nickelates, La_2NiO_4).

II.2. Techniques d'élaboration

Il existe plusieurs techniques d'élaboration de dépôts de matériaux d'électrolytes et d'électrodes. Elles ne sont pas toutes adaptées à la réalisation de couches épaisses ou minces. Les différentes techniques d'élaboration des couches minces citées dans la littérature peuvent être classées en trois grandes familles :

- ✓ Les méthodes chimiques qui regroupent le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition- CVD*), le dépôt électrochimique en phase vapeur (*electrochemical vapor deposition- EVD*), les procédés sol-gel (*dip-coating, spin-coating*) et les procédés pyrosols;
- ✓ Les méthodes physiques, principalement l'ablation laser et le dépôt physique en phase vapeur (*physical vapor deposition, PVD*);
- ✓ Et enfin, les méthodes utilisant des poudres céramiques telles que le coulage en bande (*tape casting*), la sérigraphie (*screen-printing*) et le dépôt électrophorétique (*electrophoretic deposition- EPD*).

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plus précisément intéressés à trois techniques de dépôt en couches minces et deux techniques de dépôt en couches épaisses. Ces techniques sont brièvement présentées dans les paragraphes suivants:

II.2.1. Couches minces interfaciales

Les couches minces interfaciales ont été développées en collaboration avec deux autres laboratoires, mettant en œuvre trois techniques différentes de par leur procédé et leur coût :

- ✓ Au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT), la méthode *dip-coating* (trempage-retrait), qui consiste à déposer des films à partir d'un sol sur des substrats dont l'état de surface est contrôlé. Cette technique se caractérise par l'utilisation de précurseurs liquides. La synthèse se fait via des réactions de polycondensation inorganique. Un réseau d'oxydes ou d'hydroxydes est alors obtenu. Par conséquent, des films extrêmement fins, denses et bien définis en terme de stœchiométrie peuvent être produits grâce à cette méthode. Cette technique a été

développée et largement utilisée au CIRIMAT pour la fabrication des couches minces de matériaux d'électrolyte et de cathode [6-8].

- ✓ Au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) de Nancy, la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PVD) qui consiste à déposer un matériau par condensation de diverses particules produites par un plasma. L'élaboration d'un revêtement par cette technique se déroule en trois étapes : la création d'un nuage d'atomes à partir d'une source cible, la diffusion vers la surface du substrat et enfin la condensation des particules qui est à l'origine de la formation et la croissance de la couche. Cette technique permet d'obtenir des dépôts de couches minces de bonne qualité et de morphologies uniformes et contrôlées [9-13].

- ✓ Dans notre laboratoire (LECA), la technique de dépôt de couches atomiques (*Atomic Layer Deposition*, ALD) qui est une technique d'élaboration de couches submicroniques et qui a fait ses preuves dans le domaine de l'électronique grâce à sa capacité de production de couches ultra-minces denses et uniformes et qui suscite un grandissant intérêt dans le domaine des SOFCs. La description de cette technique est présentée au paragraphe II.3.

II.2.2. Couches épaisses collectrices

La mise en forme du dépôt de cathode sur la couche mince interfaciale est une étape essentielle dans la préparation des échantillons. Les couches épaisses des matériaux de cathode ont été fabriquées par peinture et sérigraphie.

- ✓ A L'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), le dépôt par peinture qui est une méthode souple, de bas coût et qui ne nécessite que de la poudre. L'encre à déposer est composée de la poudre du matériau de cathode et d'éthylène glycol. Le mélange est déposé le plus uniformément possible sur la couche mince interfaciale à l'aide d'un pinceau fin.

✓ Au Laboratoire des Procédés en Milieux Granulaires (LPMG) de Saint-Etienne, la sérigraphie qui permet de préparer des cathodes d'une épaisseur pouvant aller d'une dizaine de microns à environ 200 μm . Cette technique présente un faible coût de production. L'encre de sérigraphie est constituée de la poudre du matériau à déposer et d'un liant organique commercial. Ce mélange est pressé à travers les mailles d'un masque. Le film ainsi obtenu est ensuite séché puis recuit à haute température. La sérigraphie peut être utilisée pour l'élaboration des matériaux d'électrode et d'électrolyte [14-16].

Une étude sur ces techniques avec les différents paramètres de synthèse développée en collaboration avec les laboratoires cités ci-dessus est exposée de façon plus détaillée dans l'Annexe I. Seule la technique de dépôt par couches atomiques (ALD) réalisée dans notre laboratoire est présentée dans ce chapitre.

II.3. Dépôt par couches atomiques (ALD)

II.3.1. Introduction

Cette technique a été développée et brevetée en 1977 par Suntola et Anston [17]. Elle était initialement utilisée pour la synthèse de semi-conducteurs, d'oxydes et de nitrites [18-19]. Par la suite, son champ d'action s'est étendu à la réalisation de couches minces de matériaux covalents. Plus récemment, la technique a prouvé ses possibilités pour la formation de composés ternaires voire quaternaires [20-22].

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

D'autres appellations existent pour cette technique: ALE pour *Atomic Layer Epitaxy*, AL-CVD pour *Atomic Layer-Chemical Vapor Deposition*. ALD semble l'appellation la plus

souvent utilisée. L'ALD permet d'obtenir des interfaces nettes avec une excellente adhésion aux reliefs du substrat, qu'il soit dense ou poreux [22-25]. Dans le cadre de cette étude, des dépôts denses ont été élaborés sur des substrats (verre, YSZ).

II.3.2. Principe de fonctionnement

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

L'ALD est une technique qui permet une croissance monocouche atomique par monocouche atomique. En théorie, un cycle réactionnel aboutit à la formation d'une monocouche du matériau à déposer. La Figure II.1 représente de façon très simplifiée un cycle réactionnel de dépôt par ALD d'un oxyde métallique imaginaire aboutissant à la formation d'une monocouche. Dans le cas de la croissance de ce composé, le cycle se déroule en quatre étapes :

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

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

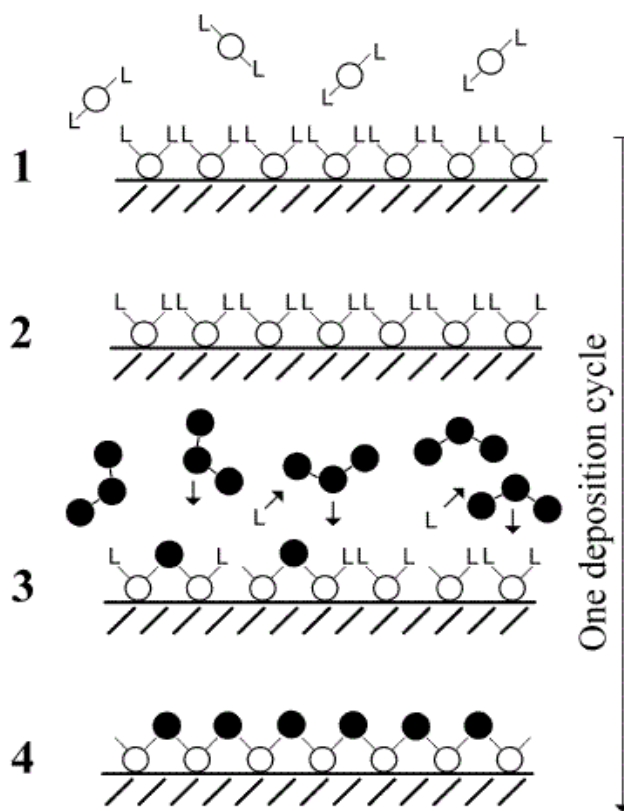


Fig. II.1. Illustration schématique d'un cycle de dépôt ALD menant à un film d'oxyde métallique de composition imaginaire (\circ : métal, \bullet :oxygène, L : ligand du précurseur) [26].

Dans le cas d'une croissance idéale par la technique ALD, la surface de réaction est saturée après chaque pulse (envoi d'un précurseur durant un temps donné) et la croissance du dépôt après chaque cycle est constante. Ainsi, l'épaisseur de la couche déposée ne dépend que du nombre de cycles. Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe. L'encombrement stérique et le nombre limité de sites réactionnels sur la surface réduisent la vitesse de croissance par cycle [27].

Les principaux paramètres à prendre en compte dans la croissance d'un film déposé par ALD sont la volatilité et la stabilité des précurseurs, ainsi que la température de dépôt. La faisabilité et la qualité du dépôt dépendent essentiellement du contrôle très précis de la

volatilité de chaque précurseur [28-29]. Les molécules de précurseurs doivent présenter une affinité suffisante pour le substrat et pour la couche en cours de formation.

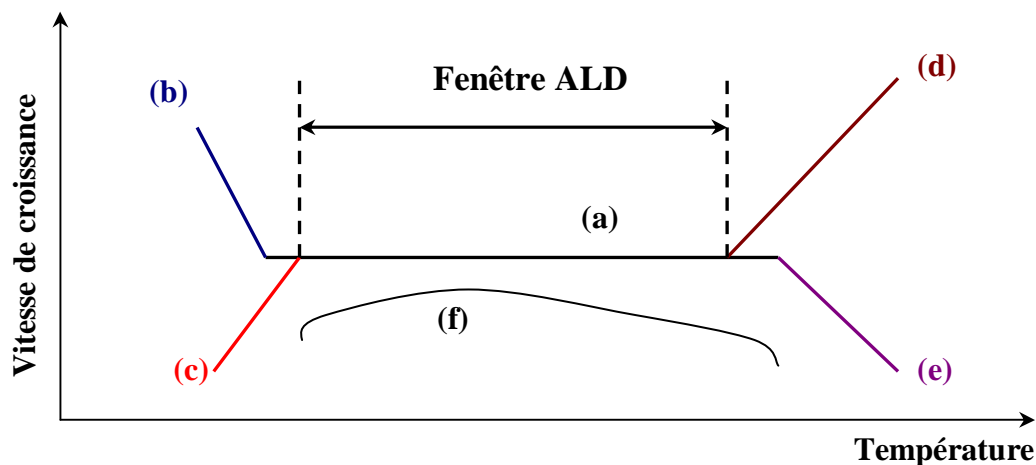


Fig. II.2. Différents modes de croissance en ALD en fonction de la température. (a) fenêtre de travail ALD limitée par (b) condensation du précurseur, (c) réactivité insuffisante, (d) décomposition du précurseur et (e) désorption du précurseur. (f) aucune fenêtre ALD n'est observée [30].

La vitesse de croissance d'un dépôt par ALD varie selon la température imposée dans la chambre de réaction. On peut distinguer différents régimes de croissance (Fig. II.2). La gamme de température dans laquelle la vitesse de croissance du film est constante, est appelée fenêtre ALD. Cette fenêtre est limitée côté basses températures soit par la condensation des réactifs sur le substrat soit par une faible réactivité des précurseurs. Aux plus hautes températures (au-delà de la fenêtre ALD), la borne limite correspond à la décomposition des précurseurs et la formation des produits de réaction non-volatiles qui restent à la surface du substrat ou la désorption de la couche en cours de croissance induisent un nouveau mécanisme de croissance différent de l'ALD. Si la vitesse de dépôt dépend du nombre de sites réactifs disponibles comme pour le cas (f), aucune fenêtre ALD n'est observée et dans ce cas le nombre de sites réactifs est fonction de la température du substrat.

La vitesse de croissance et la qualité des dépôts obtenus dépendent largement de la nature des précurseurs utilisés. La croissance de la couche peut varier avec la différence de réactivité entre deux précurseurs et l'effet d'encombrement stérique de chaque réactif. La durée des pulses dépend de la réactivité des précurseurs: plus celle-ci sera forte, plus la durée

du pulse sera courte. Contrairement à la CVD, l'ALD permet d'utiliser des précurseurs très réactifs car ils ne se rencontrent jamais en phase gazeuse.

La croissance des films déposés par ALD est contrôlée par des réactions de saturation de surface ; pour cela il est important que les précurseurs présentent une affinité suffisante avec le substrat et la couche en cours de formation. Les précurseurs utilisés en ALD sont divisés en deux groupes, les précurseurs inorganiques et les composés « organiques » tel que organométalliques [31], les alcoxydes et les β -dicétonates [32].

Une étude bibliographique plus approfondie sur la synthèse d'oxydes et les différents précurseurs utilisés par ALD est présentée au paragraphe III.2.

II.3.3. Synthèse de YSZ par ALD

II.3.3.1. Etude bibliographique

Plusieurs travaux ont été publiés sur la synthèse de ZrO_2 et Y_2O_3 par ALD [33-39]. En revanche, les travaux sur les dépôts de YSZ sont peu nombreux. Les premiers dépôts de couches minces de YSZ par ALD ont été élaborés au sein de notre laboratoire (LECA) [40-42] et par l'équipe du Professeur Niinistö de l'Université de Technologie d'Helsinki [43] en vue d'étudier leur application comme électrolytes conducteurs ioniques pour les SOFC. Putkonen et al. [43] ont utilisé trois sources différentes de zirconium, $Cp_2Zr(CH_3)_2$ (à 310-365°C), Cp_2ZrCl_2 (à 275-350°C) et $Zr(thd)_4$ (à 375-400°C) associées à $Y(thd)_3$ comme précurseur de l'yttrium et l'ozone comme agent oxydant. Bernay et al. [40] ont déposé à 400°C des couches minces de YSZ sur des substrats denses (verre) et poreux, NiO-YSZ et LSM, en utilisant $ZrCl_4$, $Y(thd)_3$ et H_2O comme précurseurs.

Notre travail sur la synthèse de YSZ a donc été fortement guidée par les résultats déjà obtenus. Cependant, la modification de la chambre de réaction de notre réacteur et l'installation d'un générateur d'ozone a modifié les paramètres de dépôt et il a été nécessaire d'optimiser à nouveau les conditions expérimentales.

II.3.3.2. Paramètres expérimentaux

a. Appareillage utilisé pour le dépôt

L'ALD est une technique d'élaboration qui se caractérise par l'envoi des précurseurs dans la chambre de réaction de façon séquentielle et non simultanément comme dans une CVD. L'envoi alterné des précurseurs vers le substrat par un gaz vecteur (de l'azote dans notre cas) peut être réalisé grâce à des valves électromagnétiques qui permettent de contrôler le flux de chacun des précurseurs sous forme gazeuse en direction de la chambre de réaction (Fig. II.3).

Les dépôts ont été effectués dans un réacteur commercial à flux alternés de type F-120 commercialisé par *Microchemistry Ltd*. Le F-120, réacteur tubulaire à parois chaudes, de 120 mm de diamètre et de 1,5 m de longueur. La zone de chauffage est composée de plusieurs résistances chauffantes divisées en cinq parties, chacune pouvant être chauffée à une température de consigne différente.

Deux configurations sont possibles pour la chambre de réaction. La configuration en cassette qui offre une plus grande liberté à l'opérateur en ce qui concerne la taille et la forme du substrat. Le principal inconvénient est que la croissance de couche se fait aussi sur les parois de la chambre de réaction. Une deuxième configuration a été adaptée au réacteur et utilisée pour réaliser les dépôts de YSZ avec une chambre de réaction de faible volume dans laquelle seuls deux substrats de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ pouvaient être montés. A la différence de la première configuration, le faible volume de la zone de réaction permet de minimiser les dépôts sur les parois, mais nécessite un montage particulier pour utiliser des substrats de tailles différentes.

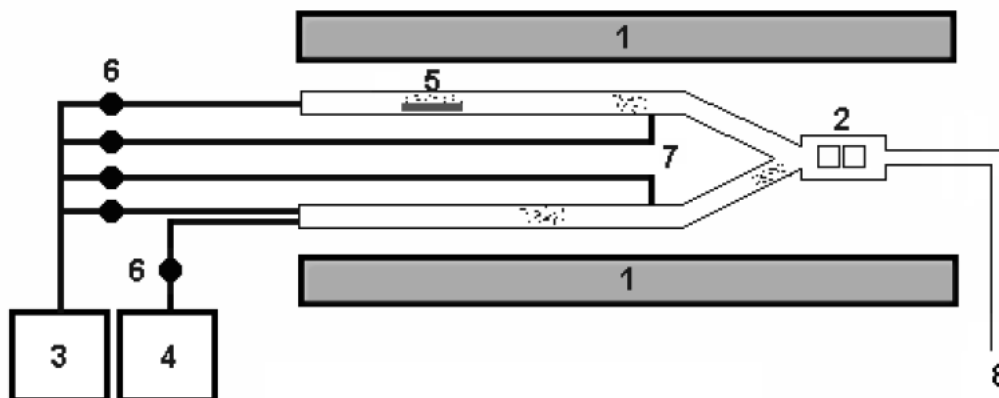


Fig. II.3. Représentation schématique du réacteur ALD F-120. (1) résistances chauffantes, (2) chambre de réaction et substrats, (3) générateur d'ozone (O_3), (4) source externe de précurseur gazeux, tel que azote, (5) nacelle contenant le précurseur, (6) électrovannes, (7) lignes d'arrivée du gaz de purge, N_2 , (8) sortie des gaz vers la pompe à vide [44].

b- Précurseurs utilisés

Le choix du précurseur est crucial en ce qui concerne la vitesse de croissance et la qualité de dépôt. Les précurseurs de type β -dicétonates et cyclopentadienyl ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$) sont les plus utilisés pour la synthèse des oxydes.

- *Le précurseur du zirconium : le dichlorure de zirconocène (Cp_2ZrCl_2) :*

Le Cp_2ZrCl_2 (Strem Chemical, #93-4002, 99%) a été utilisé comme précurseur du zirconium. C'est une poudre de couleur blanche à grisâtre de formule chimique $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ et comme masse molaire $292,32 \text{ g mol}^{-1}$. Sa formule développée est présentée ci-dessous :

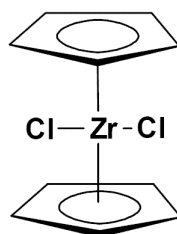


Fig. II.4. Formule développée du précurseur Cp_2ZrCl_2 .

- *Le précurseur de l'yttrium : le tris(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato) yttrium(III) ($\text{Y}(\text{thd})_3$) :*

Le $\text{Y}(\text{thd})_3$ (Strem Chemicals, #39-1000, 98+% (99.9%-Y)) est un précurseur métallique de type β -dicétonate. Il a comme formule chimique $\text{Y}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ et masse molaire $638,72 \text{ g mol}^{-1}$. Sa formule développée est la suivante :

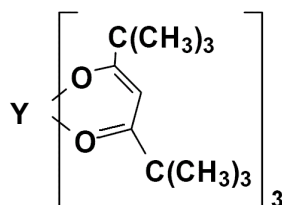


Fig. II.5. Formule développée du précurseur $\text{Y}(\text{thd})_3$.

- Utilisation de l'ozone comme source oxydante :

L'ozone a été utilisé comme source oxydante pour les deux précurseurs. Il a été produit à partir de O_2 (99,999%) via un générateur d'ozone (Fischer model 500 MM).

Enfin, l'azote (>99.999%) est utilisé comme gaz transporteur et de purge.

c- Paramètres de dépôt

Dans un premier temps, les paramètres de dépôts utilisés sont ceux déterminés par Brahim et al [42]. Néanmoins, la configuration de la chambre de réaction n'étant pas la même, les paramètres de dépôt ont été optimisés de nouveau.

La pression de travail dans la chambre de réaction est de l'ordre 2-3 mbar. La température de vaporisation des précurseurs est $120^\circ C$ pour le $Y(thd)_3$ et $130^\circ C$ pour le Cp_2ZrCl_2 . La température de dépôt a été fixée à $300^\circ C$; elle se situe dans la fenêtre ALD correspondant à la gamme de température $275-350^\circ C$ [43].

La composition du dépôt varie en fonction du nombre de répétition de cycles de Zr ou Y au sein d'un même cycle total (Fig. II.6). Il faut répéter deux fois le cycle correspondant au Cp_2ZrCl_2 (rapport Zr : Y de 2 : 1) pour obtenir une composition de 8 mol% en Y_2O_3 .

- Rapport des pulses de précurseurs (composition du dépôt) :

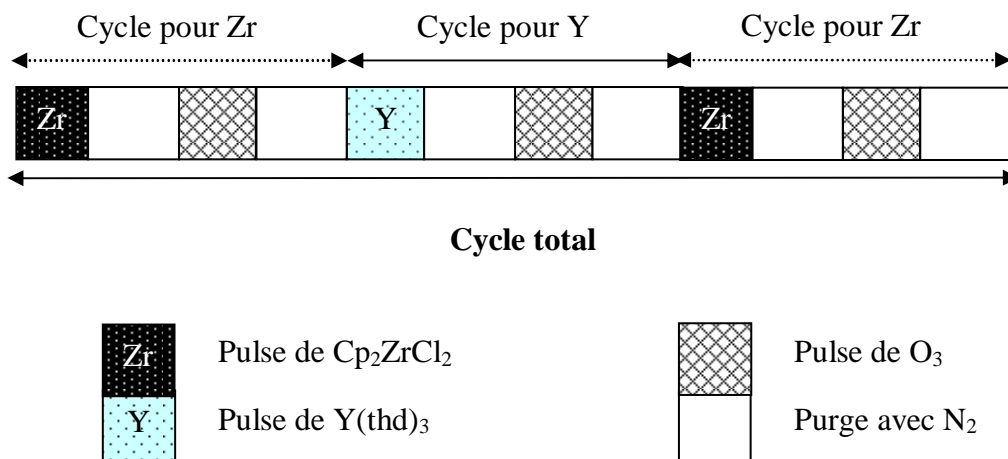


Fig. II.6. Représentation d'un cycle ALD pour le dépôt de YSZ.

Le tableau ci-dessous représente les durées de pulses utilisées pour réaliser le dépôt de la couche mince de YSZ.

Tableau II.1. Séquençage utilisé pour un cycle de dépôt de YSZ (8 mol% de Y_2O_3) par ALD.

Répétition	Précurseur	Source d'oxygène	Temps de pulse (ms)	Purge avec N_2 (ms)
2	Cp_2ZrCl_2		1000	1000
		O_3	2500	1000
1	$Y(thd)_3$		1000	1000
		O_3	2500	1000

Le nombre de cycles détermine l'épaisseur du dépôt. Dans un premier temps, nous avons effectué une série de dépôts sur des substrats de verre afin de déterminer la vitesse de croissance des couches de YSZ.

II.3.4. Caractérisation de dépôt par MEB

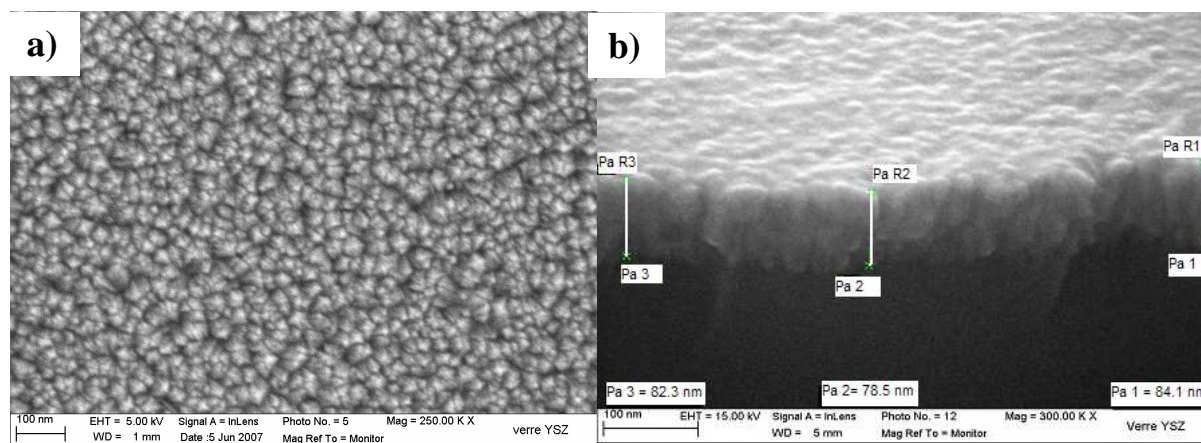


Fig. II.7. Micrographies MEB d'une couche mince de 80 nm de YSZ déposées par ALD à 300 °C sur verre. a) vue de la surface, b) vue sur fracture.

La morphologie de la couche mince de YSZ élaborée par ALD afin d'être utilisée à l'interface YSZ/LSM a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure II.7-a montre la micrographie de la surface d'une couche de 80 nm de YSZ déposée

sur du verre. La couche de zircone yttrée est dense, sans porosité apparente, bien couvrante et très uniforme. La vue sur fracture du dépôt montre que le dépôt est dense et adhérent.

II.4. Caractérisations électrochimiques

II.4.1. Introduction

Le but de ce travail est d'étudier les performances électrochimiques de la demi-cellule constituée d'un électrolyte YSZ dense sur lequel est déposée une couche mince du même matériau d'électrolyte ou d'un matériau de cathode (LSM, La_2NiO_4) par différentes techniques et le tout recouvert d'une couche épaisse de cathode déposée par peinture ou sérigraphie (Fig. II.8). Pour cela, la spectroscopie d'impédance a été utilisée. Cette technique électrochimique est la plus communément employée pour la détermination des propriétés électriques des matériaux céramiques.

Avant de rapporter les résultats et leur analyse, la technique de caractérisation utilisée est décrite ainsi que les conditions expérimentales (géométrie des électrodes, configuration de la cellule de mesure...). Les principaux résultats expérimentaux sont ensuite présentés.

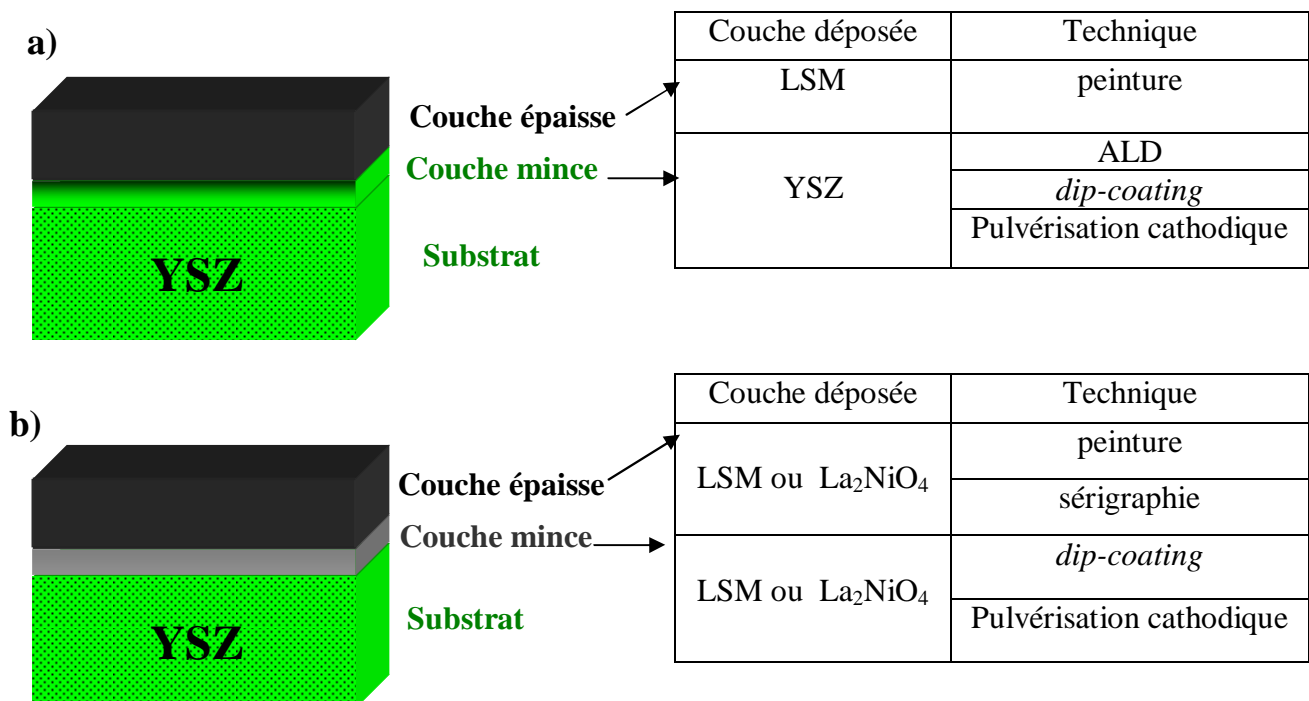


Fig. II.8. Représentation schématique de la demi-cellule désirée. a) la couche mince interfaciale déposée est YSZ, b) la couche mince interfaciale déposée est LSM ou La_2NiO_4 .

La Figure II.8 présente un schéma simplifié des demi-cellules caractérisées dans ce travail. Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement électrique d'un système avec une couche mince interfaciale de YSZ, déposée par trois techniques, sur laquelle a été déposée une couche épaisse de LSM par peinture (Fig. II.8-a). Ensuite nous avons étudié l'effet d'une couche mince interfaciale de LSM ou La_2NiO_4 déposée par *dip-coating* ou pulvérisation cathodique et recouverte du même matériau de cathode ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ou La_2NiO_4) déposé par peinture ou sérigraphie (Fig. II.8-b).

II.4.2. La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale bien connue pour l'étude des propriétés électriques et électrochimiques des céramiques à base d'oxydes. Le couplage de cette technique avec le MEB et la diffraction des rayons X est un outil très utile pour relier les propriétés électriques des échantillons étudiés à leurs propriétés microstructurales telles que la porosité et la présence de phases secondaires. Les mesures d'impédance présentées dans ce travail ont été effectuées sous air.

La spectroscopie d'impédance consiste à appliquer un signal alternatif de faible amplitude et de mesurer le courant résultant. L'analyse de la réponse électrochimique permet de séparer les différentes contributions résistives des matériaux d'électrolyte et d'électrode. Le principe de cette technique est détaillé en Annexe II.

II.4.3. Conditions expérimentales

Les cellules à caractériser sont constituées de dépôts de matériau de cathode sur l'une des deux faces d'une pastille de zircone ($\varnothing = 19$ mm). Les mesures ont été effectuées en utilisant un Autolab Ecochemie B.V PGSTAT20, qui fonctionne dans une gamme de fréquence de 10^{-3} Hz-1MHz et peut délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 350 mV. Toutes les mesures sont réalisées au potentiel d'abandon, c'est-à-dire sans polarisation continue.

A la différence d'un montage à trois électrodes, nous avons court-circuité l'électrode de référence et la contre électrode du potentiostat, travaillant ainsi en configuration à deux électrodes. Ce montage permet de réaliser des mesures dans un intervalle de température

allant de l'ambiante à 800°C. La Figure II.9 montre une représentation schématique de la cellule analysée.

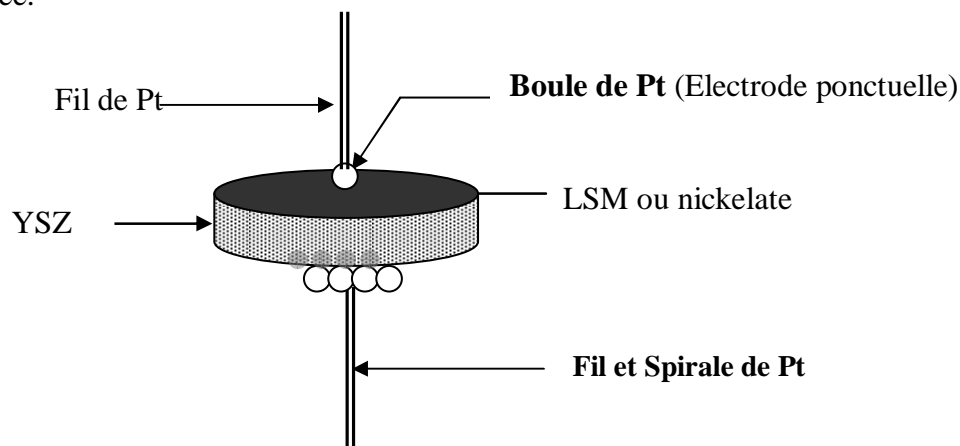


Fig. II.9. Représentation schématique de la cellule de mesure.

Les mesures sont effectuées entre 10^{+6} Hz et 10^{-2} Hz en prenant 11 points par décade de fréquence, sous air à pression atmosphérique. L'amplitude du signal alternatif varie entre 10 et 350 mV.

II.4.4. Performances électrochimiques : Résultats significatifs

Ce travail a fait l'objet de deux articles déjà soumis et un article en cours de rédaction et qui seront présentés après un bref résumé des principaux résultats obtenus. Chaque article présente une analyse complète allant de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et la caractérisation microstructurale par MEB jusqu'aux performances électrochimiques en utilisant la spectroscopie d'impédance.

II.4.4.1. Demi-cellules à configuration électrolyte support : configuration avec une couche interfaciale de YSZ

Les performances de demi-cellules incluant une couche interfaciale de YSZ côté cathode sont comparées. Trois techniques de dépôt ont été utilisées pour fabriquer YSZ, ensuite recouvert d'une couche épaisse de cathode LSM, par peinture dans les trois cas. La Figure II.10 représente un exemple de diagramme de Nyquist pour chaque échantillon enregistré à 600°C, avec une amplitude de tension sinusoïdale de 50 mV, dans le respect de la

linéarité du système. Il ressort de cette comparaison que la résistance totale est plus faible lorsqu'une couche de YSZ est déposée à l'interface cathode/électrolyte par ALD, alors que dans les deux autres cas, il y a peu de variation. Il sera montré dans le premier article en cours de publication, joint à la fin de ce chapitre, que la couche mince de YSZ déposée par ALD permet un contact plus intime entre la pastille de YSZ et la cathode LSM.

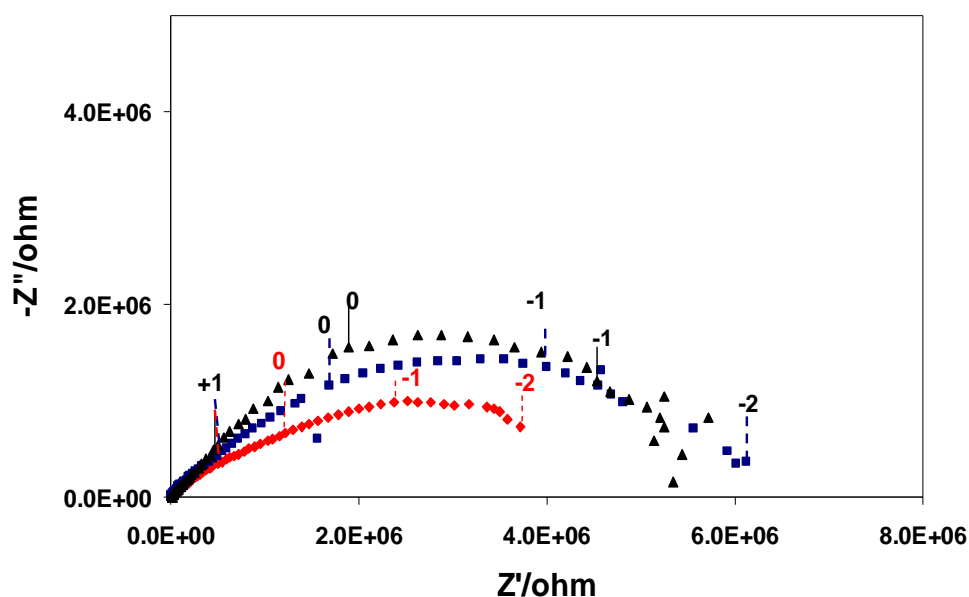


Fig. II.10. Diagrammes d'impédance (Nyquist) enregistrés à 600°C, 50 mV, sous air pour des échantillons ayant comme couche interfaciale YSZ (80nm) déposée par ■) dip-coating, ▲)PVD ou par ♦)ALD puis une cathode de LSM par peinture.

II.4.4.2. Demi-cellules à configuration électrolyte support : configuration avec une couche interfaciale de LSM recouverte d'une couche épaisse de LSM

La Figure II.11 regroupe les résistances de polarisation de LSM obtenues pour divers échantillons avec ou sans couche interfaciale de LSM entre cathode et électrolyte. Les variations de résistance totale sont très importantes en fonction de la technique utilisée pour déposer la couche mince interfaciale et la couche épaisse de cathode. Un ordre de grandeur de 700 est mesuré à 660°C entre la résistance de polarisation d'un échantillon avec une couche interfaciale de LSM déposée par *dip coating* et recouverte d'une couche épaisse déposée par sérigraphie (Fig. II.11. (♦)) et un deuxième échantillon avec une couche interfaciale de LSM déposée par pulvérisation cathodique (PVD) puis recouverte d'une couche épaisse de LSM

déposée par peinture (Fig. II.11. (■)). L'origine de la forte résistance de polarisation du deuxième échantillon peut être attribuée à la technique de dépôt de la couche mince interfaciale (PVD) et/ou la technique de dépôt de la couche épaisse (peinture). Néanmoins, la peinture n'est pas à l'origine d'un tel écart puisqu'elle apporte un réel gain lorsqu'elle est déposée sur une couche préparée par *dip-coating* (Fig. II.11. (Δ)). On observe aussi que pour deux échantillons ayant une couche mince interfaciale déposée par la même technique *dip-coating* (Fig. II.11(♦)) et (Fig. II.11(Δ)), les valeurs de la résistance de polarisation les plus faibles sont mesurées pour la couche épaisse déposée par sérigraphie. Ces performances électrochimiques sont reliées à la microstructure de l'interface YSZ/LSM et la qualité de la couche déposée par diverses techniques, dans différents laboratoires. En effet, la technique de *dip-coating* permet d'avoir des couches minces interfaciales de grande qualité microstructurale ainsi que la technique sérigraphie utilisée pour le dépôt de la couche épaisse de LSM sur la couche interfaciale.

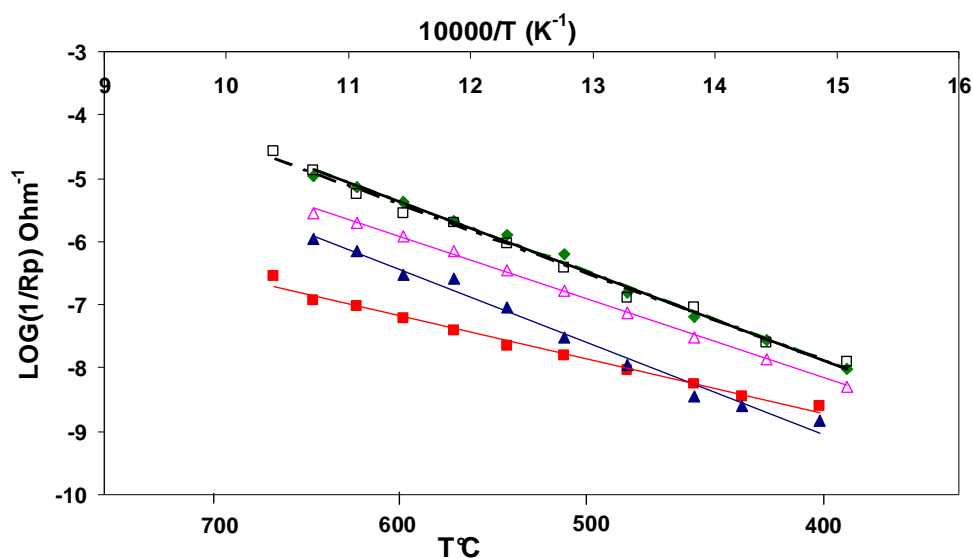


Fig. II.11. Diagrammes d'Arrhenius de la résistance de polarisation de LSM déposé sur YSZ par diverses méthodes: □) sérigraphie, ♦) couche interfaciale par *dip-coating* puis sérigraphie, Δ) couche interfaciale par *dip-coating* puis peinture, ■) couche interfaciale par PVD puis peinture, ▲) *dip-coating*.

II.4.4.3. Demi-cellules à configuration électrolyte support : configuration avec un nouveau matériau de cathode La_2NiO_4

La dernière configuration testée est l'utilisation d'un nouveau matériau d'électrode (La_2NiO_4) développé au laboratoire ICMCB et qui a montré des performances intéressantes comme matériau de cathode pour les SOFC à température intermédiaire. Nous avons donc étudié quelques configurations intégrant couche mince et couche épaisse, comme dans le cas précédent de LSM. Deux techniques de dépôt de la couche épaisse ont été mises en œuvre : la peinture et la sérigraphie, avec deux températures de recuit (1000 et 1200°C) ; la couche interfaciale est fabriquée par *dip-coating* ou pulvérisation cathodique (Fig. II.12).

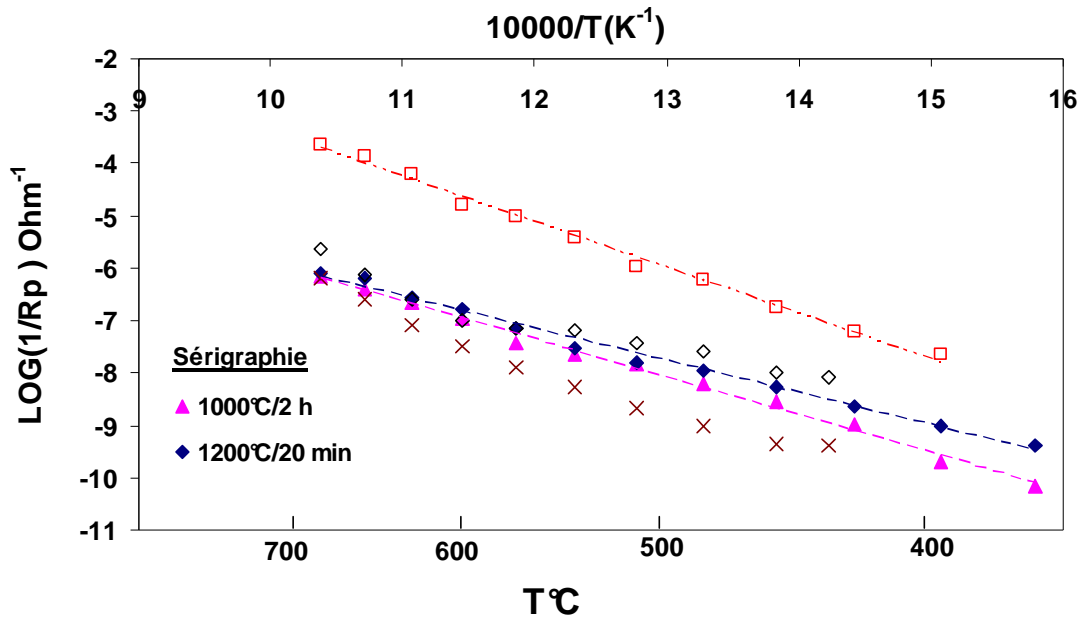


Fig. II.12. Diagrammes d'Arrhenius de la résistance de polarisation de La_2NiO_4 déposée par sérigraphie sur un substrat de YSZ et recuit à (▲) 1000°C/2 h, (◆) 1200°C/20 min. (□) couche interfaciale par PVD, recouverte par une couche épaisse déposée par peinture (recuit à 1000°C/2 h), (◇) couche interfaciale par *dip-coating* recouverte par une couche épaisse par peinture (recuit à 1000°C/2 h), (×) couche interfaciale par *dip-coating* recouverte par une couche épaisse déposée par peinture (recuit à 1200°C/20 min).

Dans le cas du dépôt de cathode par sérigraphie (Fig. II.12 (▲) et (◆)), une température de recuit des électrodes épaisses à 1000°C permet d'avoir des résistances de polarisation plus faibles, et ce pour des mesures par spectroscopie d'impédance à des températures supérieures à 600°C. Les analyses par diffraction des rayons X et MEB (Fig. II.13 et II.14) ont montré que les électrodes poreuses de La_2NiO_4 recuits à 1200°C se dégradent plus rapidement, avec un grossissement et une distribution non homogènes de la taille des particules, et la

dégradation de l'interface YSZ/La₂NiO₄ par réaction chimique avec l'électrolyte (formation d'une nouvelle phase secondaire).

Lorsqu'on ajoute une couche interfaciale dans l'architecture, la pulvérisation cathodique associée à la peinture pour la couche épaisse présente une résistance de polarisation 1000 fois plus faibles que dans le cas le moins favorable (couche épaisse seule par sérigraphie). Les performances électrochimiques sont accrues dans ce dernier cas par rapport à une même architecture avec une couche mince par *dip-coating*. Concernant la température de recuit des électrodes épaisses déposées par peinture (Fig. II.12 (◇) et (×)): les résistances de polarisation les plus faibles sont obtenues pour un recuit à 1000°C pendant deux heures.

La présence d'une couche mince de La₂NiO₄ déposée par pulvérisation cathodique à l'interface permet d'améliorer nettement l'interface en diminuant les chutes cathodiques (Fig. II.12. (□)).

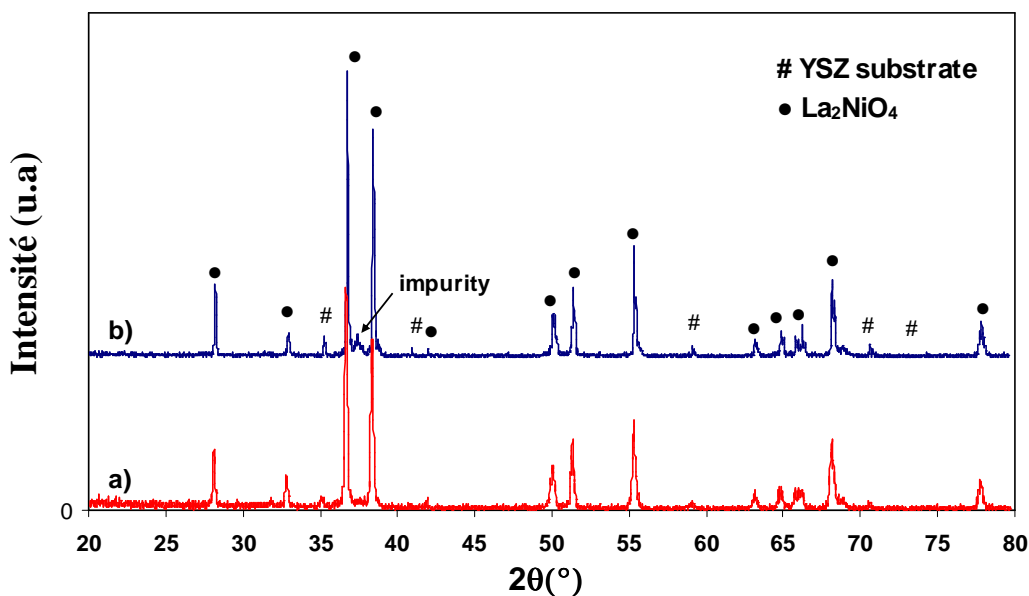


Fig. II.13. Diffractogrammes de La₂NiO₄ déposée par sérigraphie sur un substrat de YSZ et recuit à : a) 1000°C/2 h, b) 1200°C/20 min.

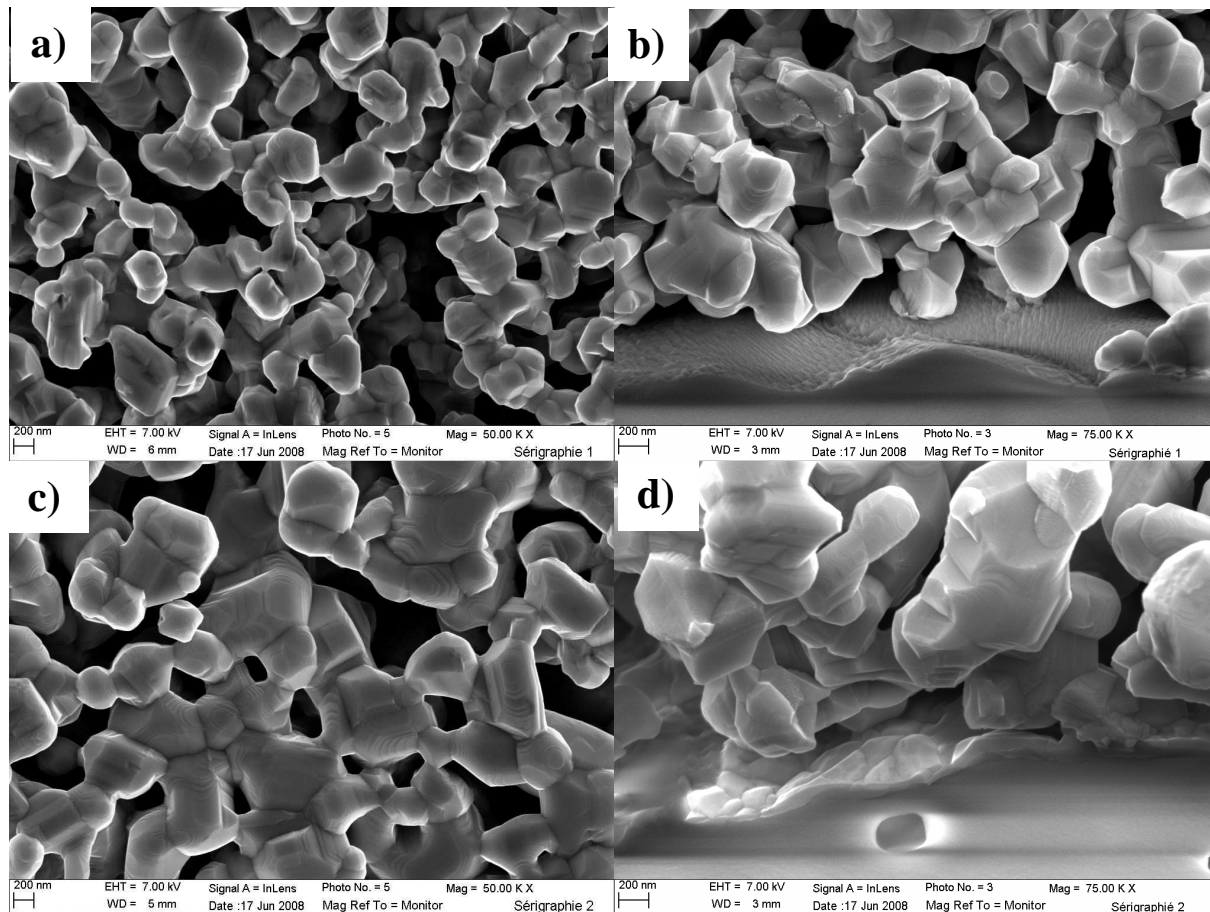


Fig. II.14. Micrographies MEB de La_2NiO_4 déposée par sérigraphie sur un substrat de YSZ et recuit à : a) $1000^\circ\text{C}/2\text{ h}$, c) $1200^\circ\text{C}/20\text{ min}$. b) vue transversale sur fracture de a), d) vue transversale sur fracture de c).

II.5. Conclusion

Des demi-cellules avec des couches minces interfaciales de YSZ, LSM et La_2NiO_4 ont été élaborées sur des substrats denses de YSZ par différentes techniques : dépôt par couche atomique (ALD), pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PVD) et méthode sol-gel (*dip-coating*). Les couches épaisses de cathode, LSM ou La_2NiO_4 , ont été élaborées par deux techniques : peinture et sérigraphie. Cette étude nous a permis de comparer ces techniques dans différentes configurations conçues pour mieux appréhender le rôle des couches minces en tant que couches interfaciales.

Les performances électriques des demi-cellules ainsi fabriquées, associant couche mince d'électrode et couche épaisse du même matériau, ont été évaluées par spectroscopie d'impédance en utilisant une configuration dissymétriques à deux électrodes. Il a été montré le bénéfice apporté par une couche épaisse poreuse déposée sur une couche mince de 80 nm et l'intérêt du choix de la technique de synthèse utilisée sur la qualité de l'interface.

Dans le cas d'une cathode de LSM, cette étude a démontré que les performances de la cathode sont étroitement liées à la microstructure de l'interface YSZ / LSM et la ligne de contact triple (gaz/électrolyte/cathode, *TPB*). La présence d'une couche mince de YSZ déposée par ALD améliore la résistance de polarisation de l'interface en comparaison avec une couche déposée par *dip-coating* ou PVD. Pour la deuxième configuration avec une couche mince de LSM déposée par *dip-coating* ou PVD puis recouverte par une couche épaisse déposée par peinture ou sérigraphie, l'analyse des diagrammes d'impédance a permis d'identifier divers processus intervenant lors de la réduction de l'oxygène. Les propriétés de transport et le mécanisme de réduction de l'oxygène varient avec la présence de la couche interfaciale. La cathode LSM déposée par sérigraphie sur une couche mince interfaciale de LSM déposée par *dip-coating* présente les meilleures performances électrochimiques. La comparaison des deux configurations, avec une couche mince interfaciale de YSZ ou de LSM nous a permis de montrer que les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour des échantillons avec LSM en tant que couche interfaciale.

Un autre aspect important concerne l'utilisation d'un "nouveau" matériau de cathode, les nickelates. L'influence de la technique de dépôt de la couche mince de La_2NiO_4 sur le comportement électrique de la bicouche a été étudiée. L'analyse des résultats obtenus a montré que La_2NiO_4 était plus performant que la perovskite LSM classiquement utilisée.

Il était important de comparer les performances électrochimiques obtenues pour le nickelate avec celle du LSM. Les meilleures performances obtenues pour chaque configuration sont reportées sur la Figure II.15. L'analyse des résultats obtenus a montré que le nickelate était plus performant que la perovskite classiquement utilisée, LSM ; un gain d'un ordre de grandeur peut être observé à haute température. En effet, la réduction de l'oxygène dans le cas d'un conducteur très majoritairement électronique tel que le LSM ne peut avoir lieu qu'aux points triples à l'interface électrolyte/cathode, à l'inverse d'un matériau

conducteur mixte tel que le La_2NiO_4 où les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur tout le volume de la cathode. Cette situation est largement plus favorable du point de vue cinétique. Dans le cas d'une cathode de LSM, la présence d'une couche mince à l'interface YSZ/LSM de LSM donne de meilleures performances électrochimiques qu'une couche mince de YSZ.

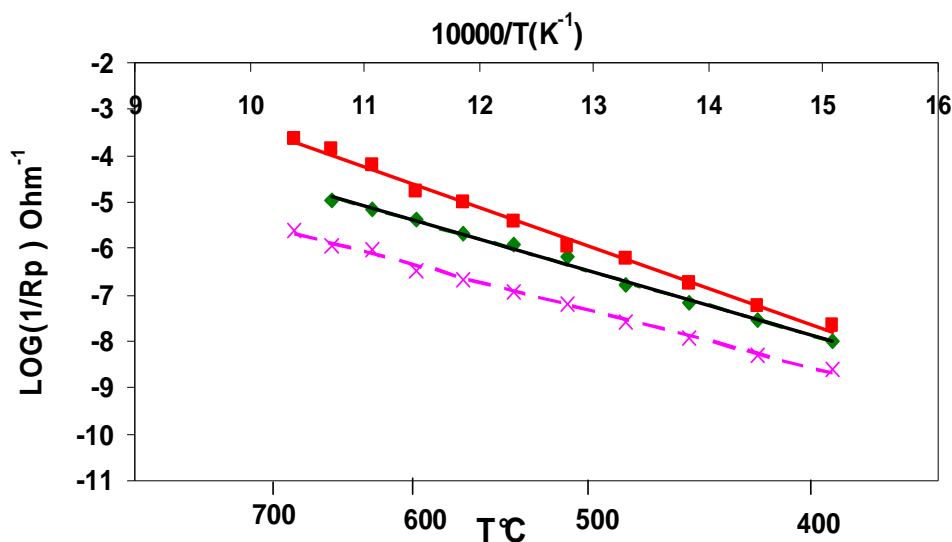


Fig. II.15. Superposition des diagrammes d'Arrhenius des résistances de polarisation de: ■) La_2NiO_4 couche interfaciale déposée par PVD puis une couche épaisse du même matériau déposée par peinture, ◆) LSM couche interfaciale déposée par dip-coating et recouverte par une couche épaisse par peinture et ×) LSM couche épaisse déposée par peinture sur une couche interfaciale de YSZ déposée par ALD.

Les résultats obtenus montrent la grande complexité de cette étude, mais constituent une voie nécessaire pour déterminer le rôle des couches minces interfaciales d'électrolyte ou de cathode qui apparaît essentiel pour les SOFC à température intermédiaire.

Références

1. A.O. Stoermer, J.L.M. Rupp and L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2075
2. T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, Y. Xiong, T. Kato, H. Yokokawa, T. Kawada, *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 22
3. T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 91
4. M. Prestat, A. Infortuna, S. Korrodi, S. Rey-Mermet, P. Muralt and L.J. Gauckler, *J. Electroceram.*, 118 (2007) 87
5. B.C.H. Steele and J.-M. Bae, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 255
6. P. Lenormand, S. Castillo, J.-R. Gonzalez, C. Laberty-Robert, F. Ansart, *Solid State Sciences*, 7 (2005) 159
7. P. Lenormand, D. Caravaca, C. Laberty-Robert, F. Ansart, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 2643
8. P. Lenormand, A. Lecomte, D. Babonneau, A. Dauger, *Thin Solid Films*, 495 (2006) 224
9. P. Briois, F. Lapostolle, V. Demange, E. Djurado, A. Billard, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 6012
10. P. J. Kelly, J. O'Brien, R. D. Arnell, *Vacuum*, 74 (2004) 1
11. E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 633
12. E. Gourba, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, J. Päiväsaari, J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, *Ionics*, 9 (2003) 15
13. P. Briois, F. Perry, A. Billard, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3282
14. J.-P. Viricelle, C. Pijolat, B. Riviere, D. Rotureau, D. Briand, N.F. de Rooij, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 118 (2006) 263
15. D. Rotureau, J.-P. Viricelle, C. Pijolat, N. Caillol, M. Pijolat, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 2633
16. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 79
17. T. S. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films. U.S. Patent No. 4,058,430, 1977; Finnish pat. Appl., 1974
18. C.H.L. Goodman, M. Pessa, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) R65
19. T. Suntola, *Thin Solid Films*, 216 (1992) 84
20. J. Harjuoja, A. Kosola, M. Putkonen, L. Niinistö, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 346
21. A. Kosola, J. Päiväsaari, M. Putkonen, L. Niinistö, *Thin Solid Films*, 479 (2005) 152

22. T. P. Holme, C. Lee, F. B. Prinz, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1540
23. C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 3962
24. M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 5548
25. R. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 121301
26. M. Putkonen, Thèse Helsinki University of Technology, Finlande, (2002)
27. M. Ritala, M. Leskelä, *Atomic layer deposition. Handbook of thin film materials*, Vol 1, Academic Press, San Diego, 2001, 103-108
28. T. Suntola, and M. Simpson, "Atomic Layer Epitaxy", London : Chapman and Hall New York, (1990)
29. T. Suntola, "Handbook of crystal growth 3: thin films epitaxy, Part B". Bristol, UK : D. T. J. Hurle, (1994)
30. T. Suntola, "Handbook of Thin Films Process Technology, ed. D.A Glocker, and S. I. Shah, Institute of Physics, Bristol 1995, po. B1.5 1-17
31. A. Salzer, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 1557
32. R. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 121301
33. M. Cassir, F. Goubin, C. Bernay, P. Vernoux, D. Lincot, *Appl. Surf. Sci.*, 193 (2002) 120
34. K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, *NanoStructured Materials*, 8 (1997) 785
35. M. Ritala, M. Leskelä, *Applied Surface Science*, 75 (1994) 333
36. K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Vap. Deposition*, 6 (2000) 297
37. K. Kukli, K. Forsgren, J. Aarik, T. Uustare, A. Aidla, A. Niskanen, M. Ritala, M. Leskelä, A. Hårsta, *J. Cryst. Growth*, 231 (2001) 262
38. H. Mölsä, L. Niinistö, M. Utriainen, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 4 (1994) 389
39. M. Putkonen, T. Sajavaara, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition*, 7 (2001) 44
40. C. Bernay, A. Ringuedé, P. Colombar, D. Lincot, M. Cassir, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) 1761
41. E. Gourba, thèse ENSCP, Paris VI, (2004)
42. C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science*, 253(2007) 3962
43. M. Putkonen, T. Sajavaara, J. Niinistö, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 442
44. J. Päiväsaari, Thèse, Helsinki University of Technology, Finlande, (2006)

Comparison between ultrathin films of YSZ deposited at the solid oxide fuel cell cathode/electrolyte interface by atomic layer deposition, dip-coating or sputtering

M. Benamira, A. Ringuedé, M. Cassir*

^a Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (LECA), UMR 7575 CNRS, ENSCP, Paris6, France

D. Horwat, J.F. Pierson

^b Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Nancy-Université, CNRS, Parc de Saurupt CS 14234 F-54042 Nancy, France

P. Lenormand, F. Ansart

^c CIRIMAT/LCMIE/UMR5085, Université Paul Sabatier, bât IIR1, 118, route de Narbonne 31062, Toulouse cedex 04, France

J.M. Bassat, J. Fullenwarth

^d ICMCB-CNRS, Université Bordeaux I, 87 Av. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France

Abstract

The effect of a 80 nm YSZ interfacial layer, deposited onto a YSZ pellet by different techniques (dip-coating, sputtering and atomic layer deposition) at the SOFC cathode/electrolyte interface to allow a maximum adhesion of the thick cathode layer, was thoroughly analysed. The LSM cathode was deposited on the solid electrolyte by painting and sintered in air at 1200°C for 2 h. The morphological and structural analyses of the samples were performed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction; their electrical properties were examined between 390 and 700°C by electrochemical impedance spectroscopy. The impedance responses showed three different contributions. The high-frequency arc is attributed to the YSZ electrolyte. The electrode processes associated with the medium- and low-frequency arcs were discussed. The electrochemical performance was influenced by the microstructure at the electrode/electrolyte interface.

Keywords: SOFC; thin layers; impedance spectroscopy; electrical properties, lanthanum strontium manganite (LSM), yttria-doped zirconia (YSZ)

1. Introduction

SOFCs devices present several advantages with respect to low temperature fuel cells, mainly in the field of co-generation and in the transport area as auxiliary power units. The development of these solid electrolyte systems is supported by intense research and demonstration activities in most of the important industrial countries. The planar configuration still suffers from many technical problems, but appears as the most attractive one for the future, with some remarkable advances on innovative fabrication techniques and a wide variety of electrode and electrolyte materials. Although the feasibility of SOFCs has been clearly demonstrated, the usual working temperature, around 800°C, involves the use of expensive ceramic interconnects and to a premature ageing of the components. Therefore, it appears crucial to decrease their operation temperature in order to reach, as a first step, some niche markets.

* Corresponding author: Tel. +33-1-55426387 ; Fax. +33-1-44276750. E-mail address: michel-cassir@enscp.fr

However, the increase in the lifetime at 600-700°C leads to an insufficient ionic conductivity of the electrolyte and to an increase in the electrode overpotentials. At these temperatures, it is essential to lower the electrolyte resistance either by reducing the thickness of the usual electrolyte, i.e. yttria-stabilised zirconia, YSZ, or by finding new materials with a significantly higher conductivity. In any case, the use of thin layers cannot be ignored nowadays. Furthermore, in order to increase the electrochemical performance of the electrode materials and, in particular, on the cathode side (where the oxygen reduction overpotential is known to be high), the use of ultrathin interface layers over which is deposited thick layers of the same material would reduce significantly the associated overpotentials.

Some of the present authors were among the first to privilege ultra thin electrolytes for SOFC application [1]. This key issue offers several opportunities; not only in order to lower the working temperature and use stainless steels interconnects, but also to avoid high temperature annealing treatments. Another fundamental aspect is to control the electrical conductivity by optimising the thin-layered nanocrystalline structure. It is now admitted that nanomaterials present very often an unusual conductivity and thermal stability due to the high ratio of intergranular area with respect to the total grain area [7-12]. New architectures, which include thin layers, appear capital for the efficient development of this technology. Recently, several thin layers techniques have been dedicated to SOFCs devices, as described in an interesting paper, focussing on vacuum deposition or liquid-based techniques [7].

This work is dedicated to the optimisation of thin layers obtained by different techniques (dip-coating, sputtering and atomic layer deposition), to analyse their performance and compare them in different configurations. Our final goal is to use anode-supported cells, but as a first step, in order to optimise the cathode interfaces, we have concentrated our effort on the interfaces between YSZ electrolyte and two cathode materials, LSM and nickelates. In the present paper, the first of a series of three papers, our main purpose is to analyse the effect of an interfacial layer of YSZ (80 nm) deposited by the above-mentioned techniques on the adhesion of a thick LSM layer deposited by painting. After depositing and characterising the structural and morphological properties of these layers, the main focus is given to the electrical and electrochemical behaviour of such systems including the mentioned ultrathin layers. One must keep in mind that this part aims essentially at comparing the techniques operated at given elaboration conditions and does not constitute a final goal. The originality is also in the variety of the thin layers developed in three independent laboratories with a good know how in this field; moreover, in order to have a rigorous comparison of the electrical properties of all the systems including such thin layers, all the impedance spectroscopy tests were realised in the same entity. As the knowledge of the specific behaviour of thin layers properties is still relatively poor, our contribution makes sense and will allow, at least, pointing out some crucial facts concerning nano-organised interfaces.

2. Experimental

Ultrathin layers of 80 nm were elaborated by three techniques in different laboratories:

- At the CIRIMAT by dip-coating.
- At the LSGS by reactive sputtering (PVD).
- At the LECA by atomic layer deposition (ALD).

Impedance spectroscopy measurements were realised at the LECA.

Thick contact layers were deposited by painting at the ICMCB.

2.1. Preparation of electrolyte substrates

The electrolyte substrates were prepared from an YSZ commercial powder containing 8 mol% of Y_2O_3 (TZ8Y from Tosoh Corp, Japan). The powder was pressed into pellets of diameter 19

mm and thickness of around 1 mm. They were sintered at 1350 °C for 2 h in air. After sintering, density of the pellet was up to 95%. Pellets were then polished mirror-quality with an average roughness of about 10-15 nm and then cleaned in successive ultrasonic baths of acetone and alcohol.

2.2. Preparation of precursor and deposition of YSZ thin film with different techniques

2.2.a. Thin yttria-stabilised zirconia deposited by atomic layer deposition (ALD)

Thin films (80 nm) were deposited in a commercial flow-type hot-wall ALD reactor F-120 manufactured by ASM Microchemistry Ltd. Film depositions were carried out at 1-3 mbar pressure. Commercial Cp_2ZrCl_2 (Strem Chemicals, #93-4002, 99%) was used as the zirconium precursor and $\text{Y}(\text{thd})_3$ (Strem Chemicals, #39-1000, 98+% (99.9%-Y)) was used as the yttrium precursor. O_3 was used as oxidizer and it was generated from O_2 (99.999%) in an ozone generator (Fischer model 500 MM). Nitrogen (>99.999%, Schmidlin UHPN 3000 N_2 generator) was used as carrier and purging gas. Pulsing lengths varied between 1 and 2.5 s. The standard pulsing sequence in one cycle combines two pulsing sequences of Cp_2ZrCl_2 (*Pulses 1-4*) followed by one pulsing sequence of $\text{Y}(\text{thd})_3$ (*Pulses 5-8*). The number of deposition cycles determines the film thickness.

Pulse 1: Cp_2ZrCl_2 for 1 s

Pulse 2: N_2 purge for 1 s

Pulse 3: O_3 for 2.5 s

Pulse 4: N_2 purge for 1 s

Pulse 5: $\text{Y}(\text{thd})_3$ for 1 s

Pulse 6: N_2 purge for 1 s

Pulse 7: O_3 for 2.5 s

Pulse 8: N_2 purge for 1 s

The deposition temperature was 300°C. The volatilisation temperatures of precursors were the following: 120°C for $\text{Y}(\text{thd})_3$ and 130°C for Cp_2ZrCl_2 . The microstructure and the film thicknesses were evaluated from scanning electron microscopy (SEM) micrographs; an example is given in Fig. 1a and c.

2.2.b. Thin yttria-stabilised zirconia deposited by sputtering (PVD)

80 nm-thick YSZ films were deposited at room temperature by sputtering a 16 at% Y-Zr target in a reactive Ar- O_2 atmosphere. The experimental device is a 40-litre sputtering chamber pumped down via turbo-molecular pump, allowing a base vacuum of 10^{-4} Pa. The 50 mm in diameter target was fixed on an unbalanced magnetron with its centre at 60 mm from the rotating substrate-holder axis. It was powered by an Advanced Energy system consisting of a 6 kW Pinnacle D.C. unit connected to a 20 kHz Spark-le pulser operated in active arc mode. The YSZ bulk pellets were placed with their centre at 40 mm from the holder axis. The argon and oxygen flow rates controlled with MKS flowmeters were set to 25 and 2.6 sccm respectively to run the process in the compound sputtering regime. The argon pressure measured using a MKS Baratron absolute gauge was close to 0.3 Pa. Before the deposition, a 50W radiofrequency plasma etching procedure was applied for 5 minutes to the YSZ substrate in order to create free radicals and consequently improve the film adhesion. This procedure was ended few seconds after the start of the deposition run. The discharge current during the deposition run was fixed to 0.5 A, the resulting discharge voltage was close to 320 V.

2.2.c. Thin yttria-stabilised zirconia deposited by dip-coating

Yttria stabilized zirconia precursor sols were prepared in the system consisting of zirconium n-propoxide, yttrium nitrate, n-propanol, acetylacetone (acacH) and water. Commercial zirconium alkoxide (Aldrich #33,397-2, 70 wt% solution in 1-Propanol), yttriumIII nitrate hexahydrate (Acros Organics #13494-98-9, 99.9%), 1-Propanol (Acros Organics #71-23-8, +99%), acetylacetone (Sigma-Aldrich #P775-4, +99%) and deionised water were used as starting precursors. Zirconium alkoxide being very reactive with water, the zirconium n-propoxide was first diluted with n-propanol and then chelated by acetylacetone under neutral atmosphere, which allows controlling the hydrolysis and condensation reactions avoiding precipitation [13-14]. Then, a water/n-propanol mixture containing the yttrium salts, previously dissolved, was added under vigorous mechanical stirring. The zirconium n-propoxide concentration $C=[Zr(OC_3H_7)_4]$ was kept equal to 0.5 mol/L, the hydrolysis and complexing ratios being kept constant, $W'=[H_2O]/[Zr(OC_3H_7)_4+Y(NO_3)_3-6H_2O]=10$ and $R'=[acacH]/[Zr(OC_3H_7)_4+Y(NO_3)_3-6H_2O]=0.7$ respectively. The obtained sols are homogeneous, clear and transparent.

After dipping the YSZ polycrystalline polished mirror substrate into the sol and after withdrawing it at a controlled speed, a coating of yttria stabilized zirconia precursor sol was carried out under ambient conditions. During the dipping, the liquid film ran out on the substrate, adhered to its surface and the solvents evaporation led to its rapid consolidation. In the dip-coating process, the as-prepared coating thickness is mainly depending on various synthesis and shaping parameters as the sol viscosity and density, the liquid-vapor surface tension and the withdrawal speed. Its behaviour generally evolves by a relationship derived by Landau and Levich [15]. The final thickness of the annealed coating also relies on the solid content, i.e. the zirconium alkoxide concentration and the annealing temperature. In this work, the synthesis sol parameters were kept constant in order to adjust the final thickness layer at 80 nm. So, the only adjustable parameter was the withdrawal speed which was kept at 1.8 cm/min. After a drying at 60°C during 20 minutes, the films were continuous, homogeneous and crack free as observed by optical microscopy. The dried films were thermal treated in an electric furnace at a rate of 100°C/h up to 1000°C with a two hours dwell time. X-ray diffraction measurements show after thermal treatment at 1000°C, the crystallisation of the precursor in the cubic yttria-stabilised zirconia phase. The relative intensities of the peaks being in good agreement with JCPDS files, the cubic yttria-stabilized zirconia crystals are randomly orientated. The *in situ* homogeneous crystallisation of the zirconia precursor led to relatively dense layer at 1000°C and constituted of a very narrow distribution of crystallised YSZ nanoparticle sizes (70 nm) as it can be seen in Fig. 1-c.

2.3. Deposition of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ cathode

Commercial submicronic powders were used for lanthanum strontium manganite cathode (LSM powder (20% strontium) from Nextech Materials Co. Ltd.). Cathode ink was prepared mixing the powder with ethanol or ethylene glycol. The slurry was painted onto the thin interlayer of YSZ by means of a brush. The green layer was annealed in air at 1200°C for 2 h to obtain a strong adhesion between the components. The whole electrode thickness was about 10–13 μm .

2.4. Morphological and structural analysis

The surface morphology and the microstructure of the cross-section of the samples were investigated using scanning electron microscope SEM (S440,FEG from LEICA). The thickness of the deposits was determined from cross-sectional SEM micrographs. Surface and cross sectional images were obtained from the samples YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM,

YSZ/YSZ(PVD)/LSM and YSZ/YSZ(ALD)/LSM. An X-ray diffraction analysis was assessed on the sputtered film using a Co K_{α} radiation ($\lambda = 0.178897$ nm) in glancing angle condition (2°).

2.5. Electrical measurements

Electrical measurements were performed by impedance spectroscopy, using a PGSTAT 20 potentiostat, Autolab Ecochemie BV. (Amsterdam, the Netherlands). Impedance spectroscopy measurements were carried out under ambient atmospheric air, as a function of the temperature. A specific two-electrodes asymmetric configuration was used as depicted in Fig. 2 [4]. With respect to the system linearity, 50 mV ac signal amplitude was applied, without DC polarisation. Each impedance measurement was carried out in the 1 MHz–10 mHz frequency range, with 11 points per decade. The temperatures varied from 390°C to 700°C. The numbers shown in the impedance diagrams indicate the logarithm of the measuring frequency. The impedance data are deconvoluted using the software EQUIVCRT [16].

3. Results and discussion

3.1. Morphological and structural analysis

Fig. 3 shows the surface morphology and the cross-section of the fractured surface for the three samples, including the YSZ interfacial layer deposited by dip-coating, ALD or PVD. The LSM thick films adhered well to the dense electrolyte. An homogeneous distribution of pores and particles can be observed over the whole LSM thickness. Although the thick cathode layers were sintered at the same temperature (1200°C for 2 hours), their microstructure was slightly different (Fig. 3.b, d and f). For all the samples, the dense YSZ substrate is clearly visible and it is possible to distinguish the porous from the dense phase (Fig. 3.a, c and e). The thicknesses of LSM, determined from the SEM, micrograph are in the range of 10 to 13 μm .

In order to estimate the thickness and the average grain size of the YSZ(ALD) layer, the film was deposited in the same conditions on soda-lime glass (figure 1-a,b); the particles size of the deposited YSZ is around 18-25 nm and the thickness of the thin layer is in the range of 78-84 nm. In the case of the YSZ(PVD) layer, the film was deposited in the same conditions on an amorphous substrate, soda-lime glass, and a crystalline isostructural one, ceria-doped gadolinia (CGO). The X-ray diffraction patterns of the film deposited on soda-lime glass is presented in Figure 4. Broad diffraction peaks characteristic of YSZ are present (JCPDS, ref. 30-1468). The average grain size was estimated from the Scherrer formula in the range of 7-11 nm, either on glass or CGO substrates [17], which highlights the very limited influence of the substrate chemical and structural state within the deposition conditions explored in the present study. The thickness of the coatings was obtained by fitting the interferometric measurements obtained by Optical Transmission Interferometry (OTI) with a simple Matlab simulation program, following a theory developed elsewhere [18-20]. Coating thickness was also determined *ex-situ* by optical transmittance measurements performed with a UV-visible-NIR Carry 5000 Varian Spectrophotometer, using a software developed at the laboratory with the assistance of PVDco (a French SME). These measurements were systematically confirmed using the step method with a Talysurf profilometer.

The YSZ thin film layers deposited by dip-coating, PVD or ALD between the YSZ substrate and the LSM thick film are shown in some detail in Fig. 5. According to the SEM micrographs, there is a difference between the thin layer of YSZ deposited by PVD and the two other techniques. The thin layer appears more visible and well-bonded to the YSZ

substrate when deposited by ALD or dip-coating. In the case of the YSZ interlayer prepared by PVD, the interlayer is not clearly distinguishable, which could result from an interaction between the thick porous LSM material and the YSZ thin layer; at this stage of the study, it is difficult to conclude whether the interaction is chemical or physical. A chemical interaction would have a negative influence and a physical one a beneficial effect acting as a binding layer. Furthermore, it is well known that the fine electrode microstructure close to the electrolyte would induce a large triple phase boundary (TPB) length and facilitate the charge transfer reaction and the coarser microstructure and porosity of the thicker outer cathode layer would facilitate the gas transport. For the YSZ thin layer deposited by ALD, fine particles of LSM are observed near the interlayer. This can be explained by the effect of the YSZ interlayer surface on the morphology of the LSM layer when it is coated.

3.2. Impedance diagrams

The impedance responses measured at low and high temperature for the different cathode/electrolyte systems are presented in Figs 6 and 7, respectively. The impedance diagram shapes are different. At low temperature, the semi-circle observed at the high frequency range is well-defined (i.e. up to 10 kHz at 450°C) for the three samples, but at the lowest frequencies the responses are not fully defined in the frequency range used. The sample with the YSZ thin film deposited by ALD presents a higher resistance at high frequencies compared to the two other samples. At high temperature, the impedance spectra have a different shape. The first semi-circle, in the high frequency range, becomes smaller (i.e. up to 100 kHz at 660°C), whereas, the responses at medium and low frequencies become predominant. In the Bode diagram (Fig. 7-b), three phenomena can be observed at high, medium and low frequencies. The samples with the interlayer prepared by dip-coating and PVD have the same shapes with a small response for the phenomenon appearing at medium frequencies (100-0.5 kHz) and a large and predominant response for the phenomenon observed at low frequencies (500-0.01 Hz). Contrarily, the sample with YSZ (ALD) layer has a large response at medium frequencies (50-0.01 kHz).

The best equivalent circuit fitting comprises a series of three parallel combinations of resistance and a constant phase element, CPE, as shown in Fig. 8. In the circuit, R_{HF} is the ohmic resistance of the electrolyte, R_{MF} and R_{LF} related to the electrode interface resistances at medium and low frequencies. CPE_{MF} and CPE_{LF} are the corresponding constant phase elements. CPE is an admittance $Y=Y_0(j\omega)^n$, where n is the frequency exponent and ω is the angular frequency. The arc summit frequencies were calculated using the formula $f^\circ = 1/(2\pi(RY_0)^{1/n})$ and associated capacitances using the formula $C = 1/(2\pi Rf^\circ)$, where f° is the relaxation frequency [21].

The selected circuit was used to fit the observed impedance diagrams. An example on the YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM sample is shown in Fig. 9. In this figure, the symbols are the experimental data and the lines are the fitted values using the equivalent circuit of Figure 8. The fittings between the experimental data and the calculated data are generally good. The error in the resistance evaluated by the software (EQUIVCRT) was $\pm 3\%$.

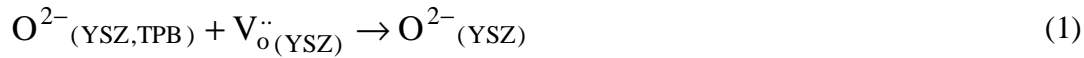
The high frequency semicircles, HF, were attributed to the YSZ electrolyte. The response of the electrolyte corresponds to both YSZ substrate and YSZ thin film deposited by ALD, dip coating or sputtering. The capacitances relative to the high frequency phenomenon (Fig. 11) are in the order of 10^{-12} - 10^{-11} F, showing no significant influence of the thin layer of YSZ.

Arrhenius plots of the electrolyte conductivity are shown in Fig. 10. The activation energies deduced from the Arrhenius relation, are given in table 1.

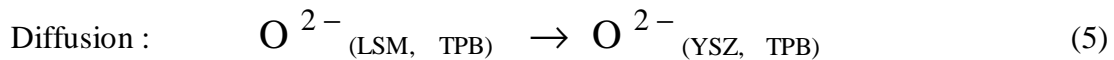
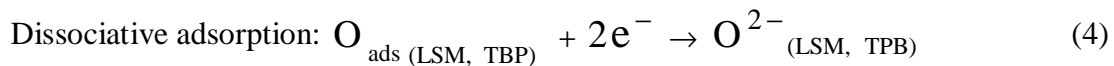
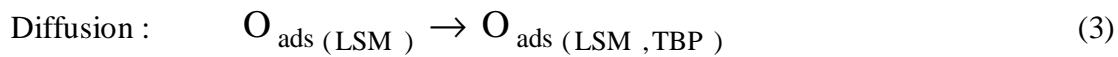
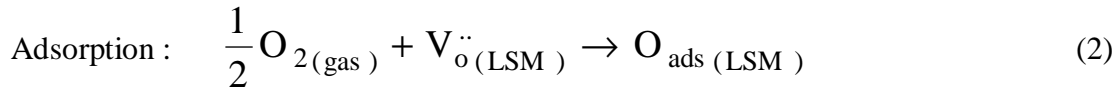
The activation energies of the electrolyte response (HF) for the different cathode/electrolyte systems, determined from the Arrhenius diagrams, are almost the same, showing again the

weak influence of the YSZ thin layer. The values are between 1.12 and 1.17 eV. These results are in agreement with the values reported in the literature [22]. However, it can be noted that the conductivity of the YSZ/YSZ(ALD) layer is slightly lower than that corresponding to the other systems.

The LSM electrode behaviour was characterised by two arcs at medium and low frequencies (Fig. 9). This indicates that O₂ reduction on the LSM electrode is controlled by at least two different processes. The reaction mechanism of oxygen reduction involves a series of elementary reactions steps and still relatively little known. It is generally accepted that the overall reaction is composed of a multi-step reaction. In the literature [23-26], different interpretations were reported on the impedance behaviour of the electrode processes at medium frequencies (O₂ reduction reactions). Youngblood et al [26] attributed the medium frequencies arc to the charge transfer process. Jiang et al [23] associated the electrode processes at medium frequencies with the migration and diffusion of oxygen ions (O²⁻) from the three-phase boundary (TPB) region to the oxide ions vacancies located at the zirconia electrolyte lattice, the process being limited by the electrolyte conductivity.



The semi-circle at medium frequency, MF, represents 17 and 18% of the total electrode resistance at 450°C (low temperature) for the YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM and YSZ/YSZ(PVD)/LSM systems, respectively. This ratio decreases, respectively, to 1 and 2 % at 690°C (Figure 12), which seems to indicate that the electrolyte conductivity influence can be neglected. This also means that the impedance responses at low frequencies are more predominant at high temperature. This is not observed for the YSZ/YSZ(ALD)/LSM sample, where the ratio of the resistances $R_{\text{MF}}/(R_{\text{MF}}+R_{\text{LF}})$ evolves very slightly with the temperature. The resistance MF represents about 10% of the total electrode resistance, whatever the temperature. There is generally a common consensus that the semicircle at lower frequency, LF, is attributed to the dissociative adsorption and diffusion processes of oxygen on the porous LSM electrode surface. The reaction steps of the electrode processes at the low frequency arc could be summarized as follows [25]:



The Arrhenius plots of the polarisation resistance as a function of the temperature for different systems, depicted in Fig. 13, clearly shows that the YSZ/YSZ(ALD)/LSM system has the smallest polarisation resistances. The presence of the ALD-built YSZ interlayer improves the interfacial resistance of the LSM/YSZ system, despite a lower conductivity of the ionic system. This result clearly demonstrates that the polarisation resistance depends strongly on the thin interlayer nanostructure and on the intimate phase contacts between this thin layer and the cathode, which can be considered as the three-phase boundary, including the gas phase pores. Sasaki et al [27] already suggested that the performance of the cathode is closely correlated to the length of the three-phase boundary (TPB). The change in the activation energy of the cathodic process for the three samples is difficult to explain and still not completely clear but indicates that a modification in the limiting step of the process occurs.

The activation energies relative to the electrode response are given in Table 2. Y. Jiang et al [29] explained the change in the activation energies between the high and low temperature region by the shift of the rate-determining step from one step to another as the temperature increases. It can be noted that the LSM electrode response reported in the literature presents values of activation energy between 1-2 eV as it can be seen in Table 2, which is in agreement with those obtained in this study.

Conclusion

In this work, different techniques for preparing ultrathin YSZ interlayer were tested and used as a contact (or binding) layer for a thick LSM cathode layer deposited by painting. The micro or nanostructure and the electrical conductive properties of YSZ/LSM system were investigated. This study showed that the YSZ thin film deposited by dip-coating or ALD is relatively well-bonded and easy to identify. In the case of the sputtered-deposited YSZ thin layer, the interface is more diffuse and probably involves a reactive zone between the porous cathode and the dense electrolyte. According to the resistance measurements, this layer has no beneficial effect with respect to the ALD layers, which means that the reactive zone is most probably due to chemical interactions. Contrarily, the ALD-built YSZ interlayer has a more favourable effect on the interfacial resistance of the YSZ/LSM system compared to the thin YSZ interlayer deposited by dip-coating or sputtering. Moreover, according to our impedance spectroscopy results, the YSZ electrolyte properties are not modified by the presence of the thin YSZ interlayer.

Acknowledgments

This work was financed within the frame of the French CNRS (National Research Center for Scientific Research) programs (ACI-MICROSOFEC). CNRS is warmly acknowledged by the authors.

REFERENCES

- [1] M. Cassir, D. Lincot, F. Goubin et C. Bernay, French Patent (Renault) WO02053798, 2002.
- [2] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 633.
- [3] P. Brois, E. Gourba, A. Billard, A. Ringuedé, M. Cassir, *Ionics*, 11 (2005) 301.
- [4] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, *J. Power Sources*, 156 (2006) 45.
- [5] C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 3962.
- [6] C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *ECS Transactions*, 15 (2007) 261.
- [7] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, *J. Power Sources*, 173 (2007) 325.
- [8] J. Maier, *J. Phys. Chem.*, 217 (2003) 415.
- [9] J. Maier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1251.
- [10] I. Kosacki, T. Susuki, H.U. Anderson, P. Colomban, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 99.
- [11] E. Jud, C.B. Huwiler, L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 3013.
- [12] F. Liu, R. Kirchheim, *J. Cryst. Growth*, 264 (2004) 385.
- [13] R. Guinebrière, A. Dauger, A. Lecomte, H. Vesteghem, *J. of Non Cryst., Sol.* 147-148 (1992) 542.

- [14] M. Chatry, M. Henry, J. Livage, *Mat. Res. Bull.*, 29 (1994) 517.
- [15] L. Landau and B. Levich, *Acta Physicochim. URSS* 17 (1942) 42.
- [16] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 20 (1986) 31.
- [17] P. Briois, F. Lapostolle, V. Demange, E. Djurado, A. Billard, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6012.
- [18] F. Perry, L. Lelait, P. Pigeat, A. Billard and C. Frantz, *Le vide: Science, Techniques et Applications* 291 (1999) 285.
- [19] F. Lapostolle, PhD Thesis, Nancy, 2001.
- [20] F. Lapostolle, F. Perry and A. Billard, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2633.
- [21] T. Jacobsen, B. Zachau-Christiansen, L. Bay and S. Skaarup. In: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderoth, M. Mogensen and B. Zachau-Christiansen, Editors, *High temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, Risø National Laboratory, Denmark (1996) 29.
- [22] E. J. L. Schouler, N. Mesbahi, G. Vitter, *Solid State Ionics*, 9 (1983) 989.
- [23] S.P. Jiang, J.G. Love, Y. Ramprakash, *J. Power Sources*, 110 (2002) 201.
- [24] K. Tsuneyoshi, K. Mori, A. Sawata, J. Mizusaki, and H. Tagawa, *Solid State Ionics*, 35 (1989) 263.
- [25] S.P. Jiang, J.P. Zhang, K. Forger, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3195.
- [26] G. E. Youngblood, A. S. Rupaal, L. R. Pederson, and J. L. Bates, in *Solid Oxide Fuel Cells III*, S. C. Signal and H. Iwahara, Editors, PV 93-4, p. 585, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1993).
- [27] K. Sasaki, J.-P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeier, and L. J. Gauckler, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 530.
- [28] E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Solid State Ionics* 110 (1998) 235.
- [29] Y. Jiang, S. Wang, Y. Zhang, J. Yan, W. Li, *Solid State Ionics* 110 (1998) 111.
- [30] M.Kunznecov, P. Otschik, N. Trofimenko, K. Eichler, *Russian Journal of Electrochemistry* 40 (2004) 1162.
- [31] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2656.
- [32] M.C Brant, T. Matencio, L. Dessemond, R.Z. Domingues, *Solid State Ionics* 177 (2006) 915.
- [33] A. Barbucci, R. Bozzo, G. Cerisola, P. Costamagna, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2183.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1- SEM micrographs relative to YSZ thin layers deposited by ALD onto soda-lime glass a) surface morphology, b) cross-section and c) surface morphology deposited by dip-coating onto YSZ substrate.

Figure 2- Scheme of the measurement device used for the impedance spectroscopy measurements [4].

Figure 3- SEM micrographs relative to surface morphology and cross-section of a,b) YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM c,d) YSZ/YSZ(PVD)/LSM and e,f) YSZ/YSZ(ALD)/LSM samples.

Figure 4- X-ray diffractogram of an 80 nm YSZ layer deposited on soda-lime glass substrate. The vertical lines represent the theoretical positions of the YSZ diffraction peaks.

Figure 5- SEM micrographs of the cross-sections of a) YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM b) YSZ/YSZ(PVD)/LSM and c) YSZ/YSZ(ALD)/LSM samples.

Figure 6- Impedance diagrams measured at 450 °C for Δ)YSZ/YSZ (PVD)/LSM, \square)YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM and \diamond)YSZ/YSZ(ALD)/LSM. Frequency logarithms are indicated.

Figure 7- Impedance diagrams measured at 660 °C for Δ)YSZ/YSZ (PVD)/LSM, \square)YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM and \diamond)YSZ/YSZ(ALD)/LSM. a) Nyquist diagram (frequency logarithms are indicated), b) Bode diagram.

Figure 8- Equivalent circuit used for fitting Impedance diagrams of samples.

Figure 9- Fitted results of experimental data measured at 600 °C for YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM sample. (\square) Experimental data; lines are the fitted results a) Nyquist diagram and b) Bode diagram.

Figure 10- Arrhenius plots of the conductivity of the electrolyte response (HF) for Δ) YSZ/YSZ(PVD)/LSM, \square) YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM, \diamond) YSZ/YSZ(ALD)/LSM and \bullet) YSZ/Pt.

Figure 11- Plots of the capacity of the electrolyte response (HF) for Δ) YSZ/YSZ(PVD)/LSM, \square) YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM, \diamond) YSZ/YSZ(ALD)/LSM and \bullet) YSZ/Pt.

Figure 12- Plots of the ratio ($R_{MF}/(R_{MF}+R_{LF})$) versus the temperature of the electrolyte response (HF) for Δ) YSZ/YSZ(PVD)/LSM, \square) YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM and \diamond)YSZ/YSZ(ALD)/LSM.

Figure 13- Arrhenius plots of the polarisation resistance of the electrode response for Δ) YSZ/YSZ(PVD)/LSM, \square) YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM and \diamond) YSZ/YSZ(ALD)/LSM.

Figure 1

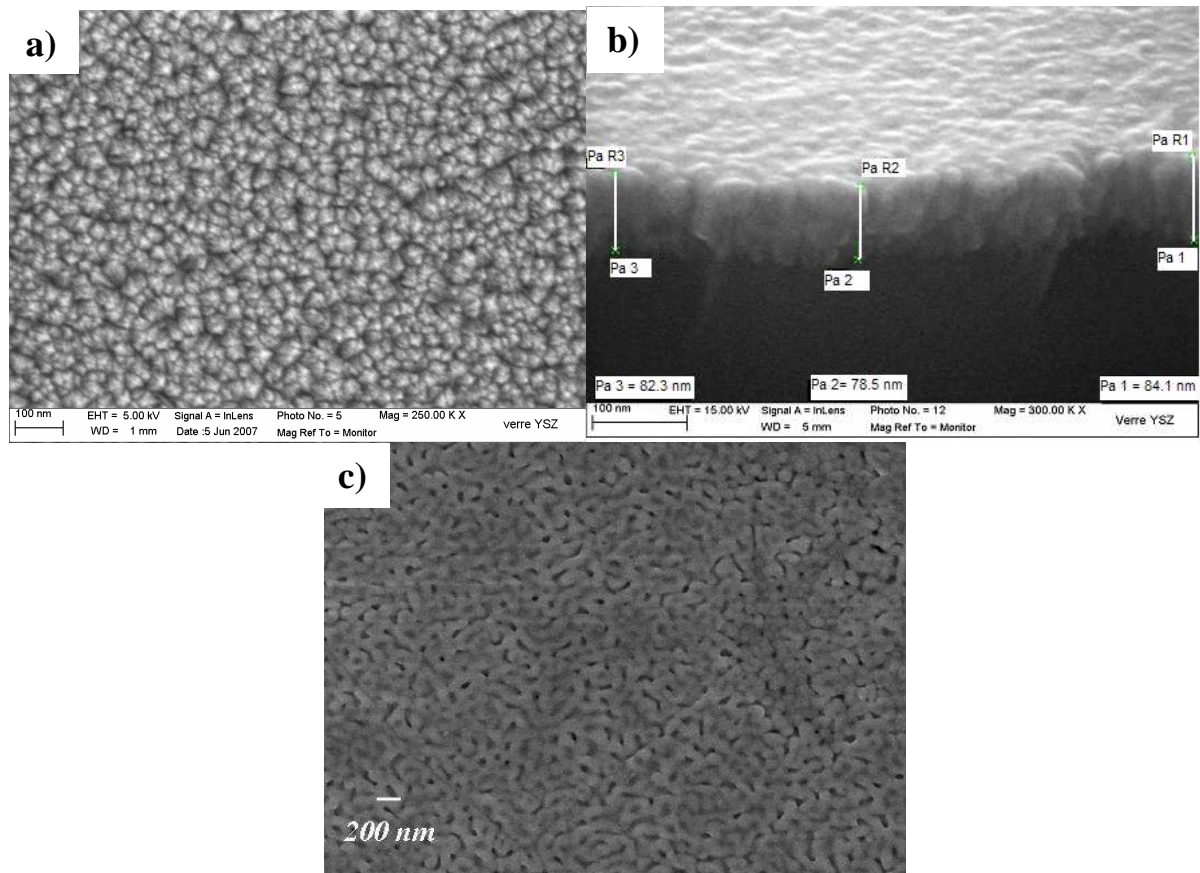


Figure 2

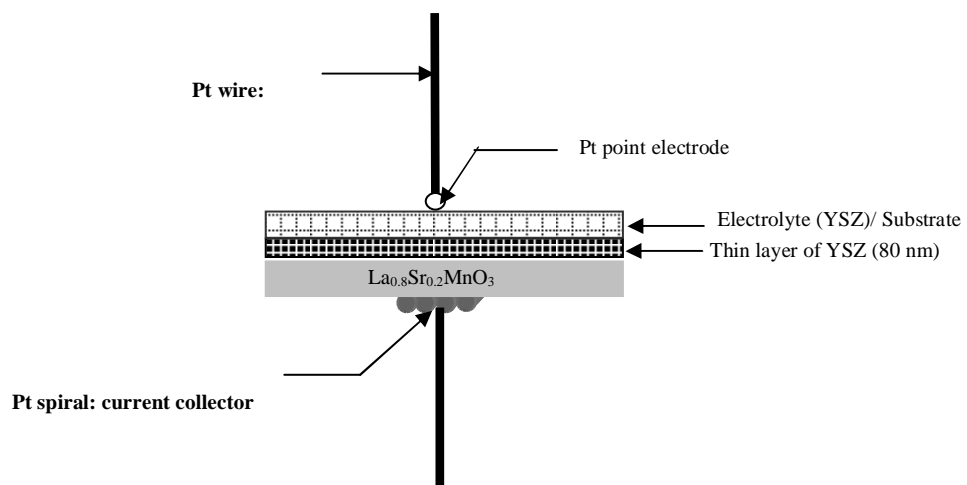


Figure 3

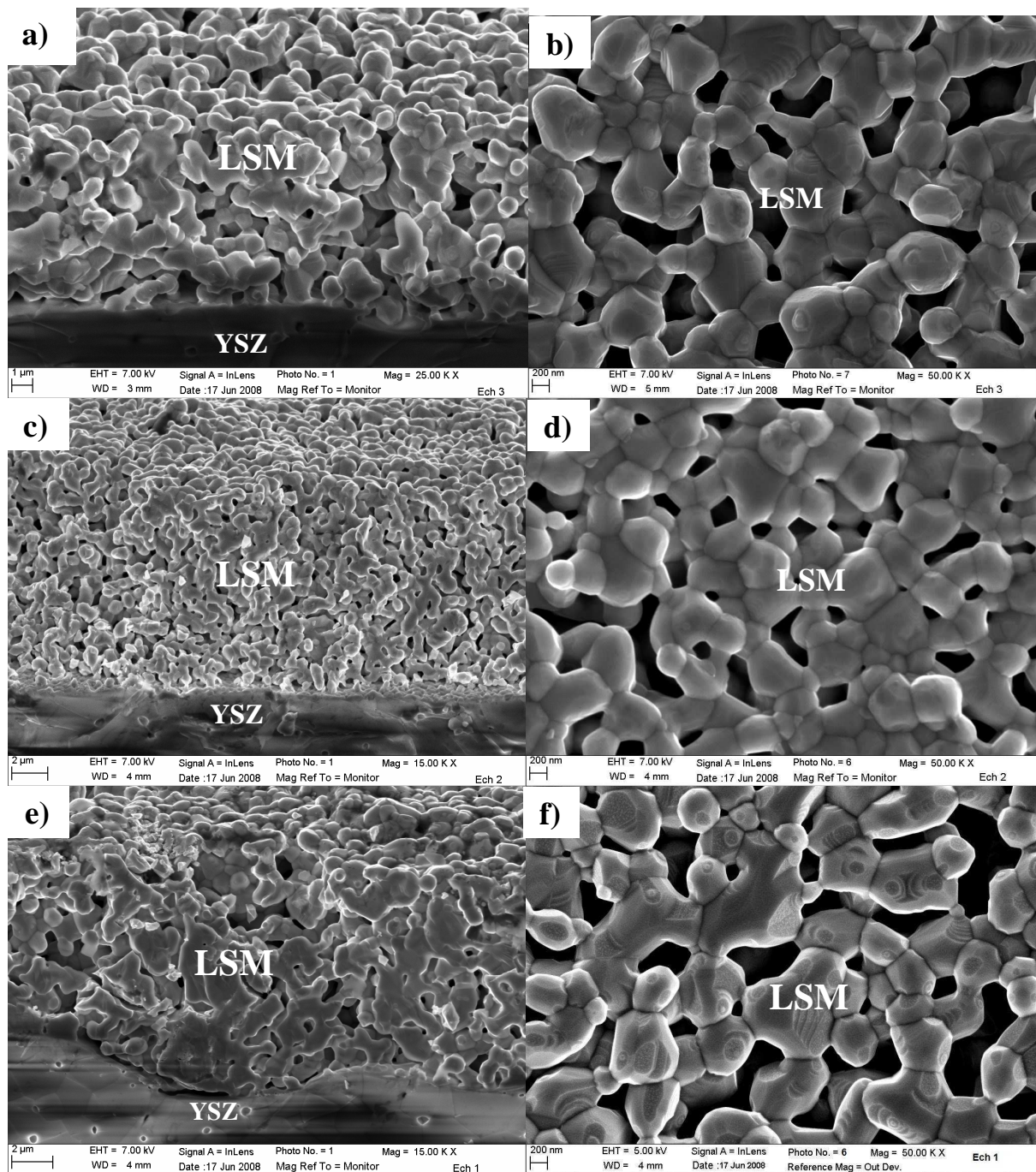


Figure 4

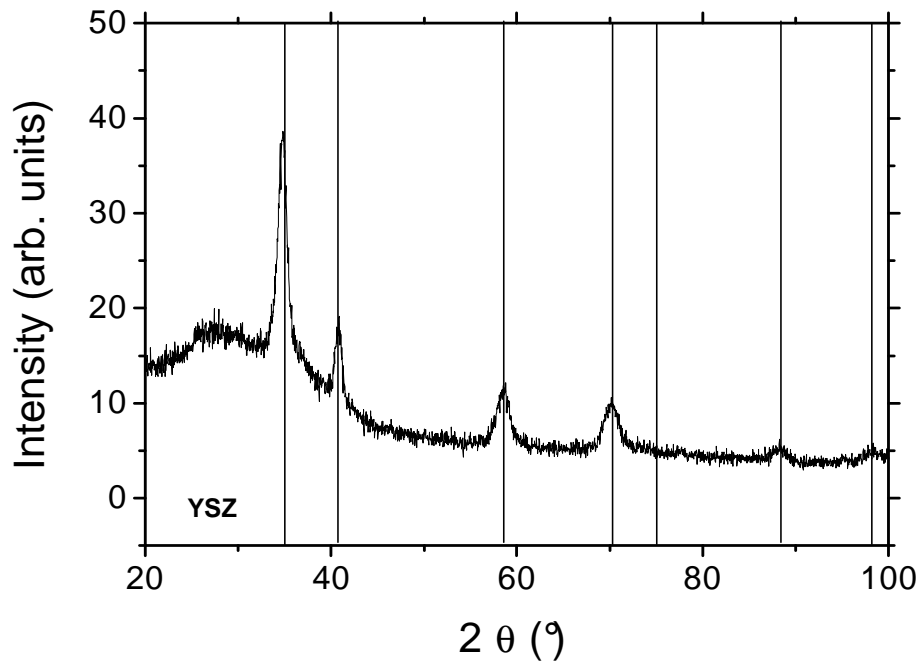


Figure 5

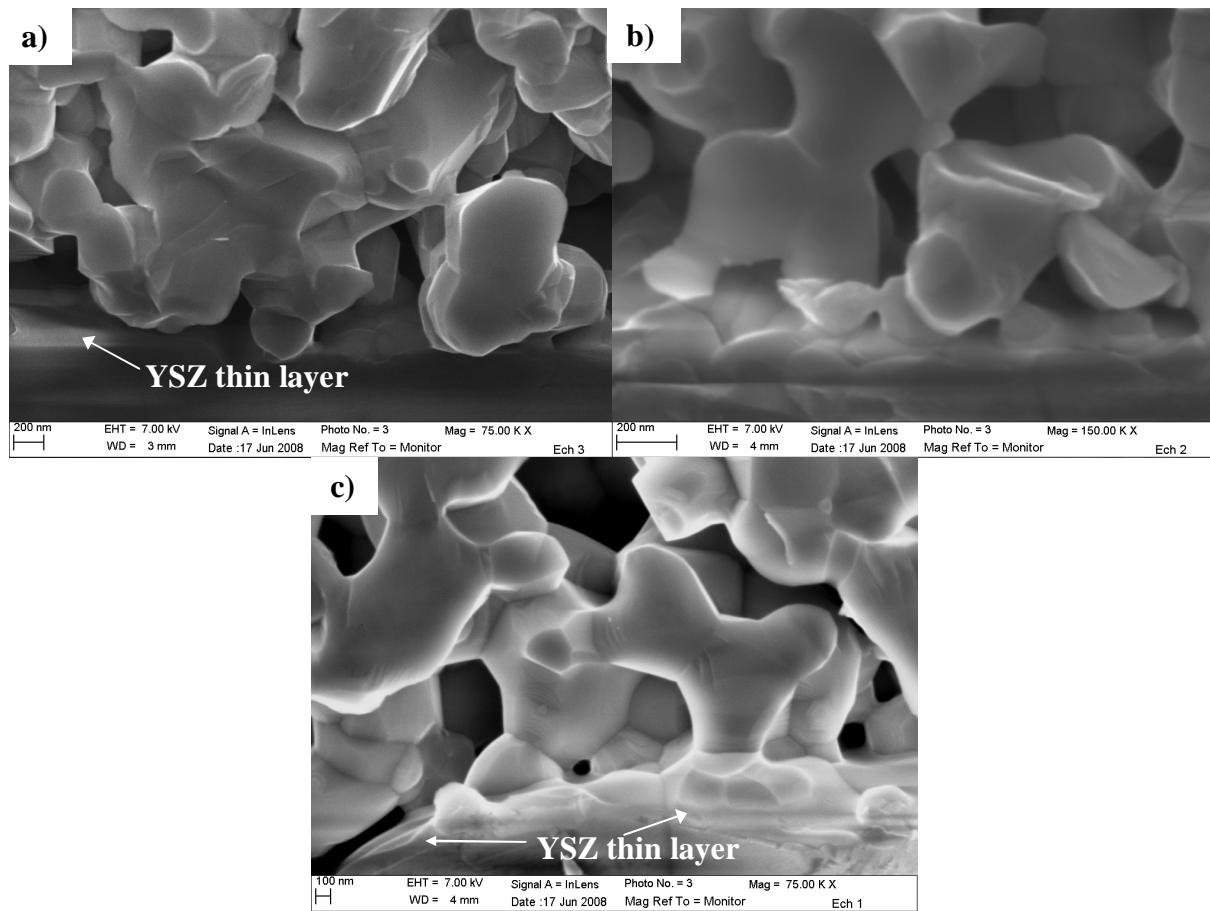


Figure 6

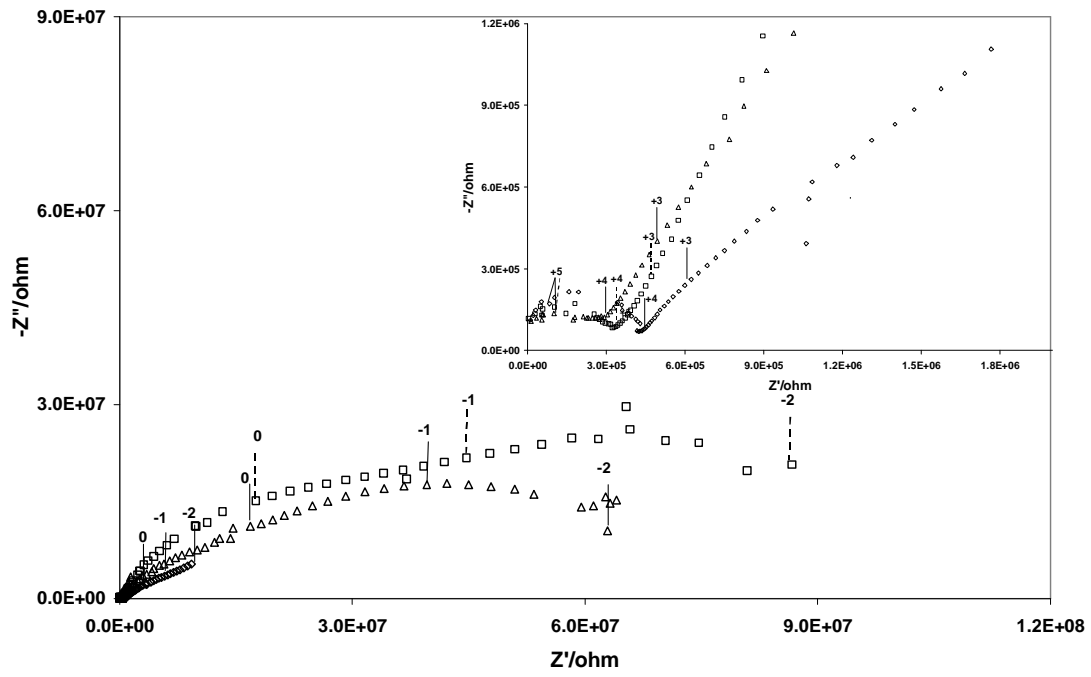


Figure 7

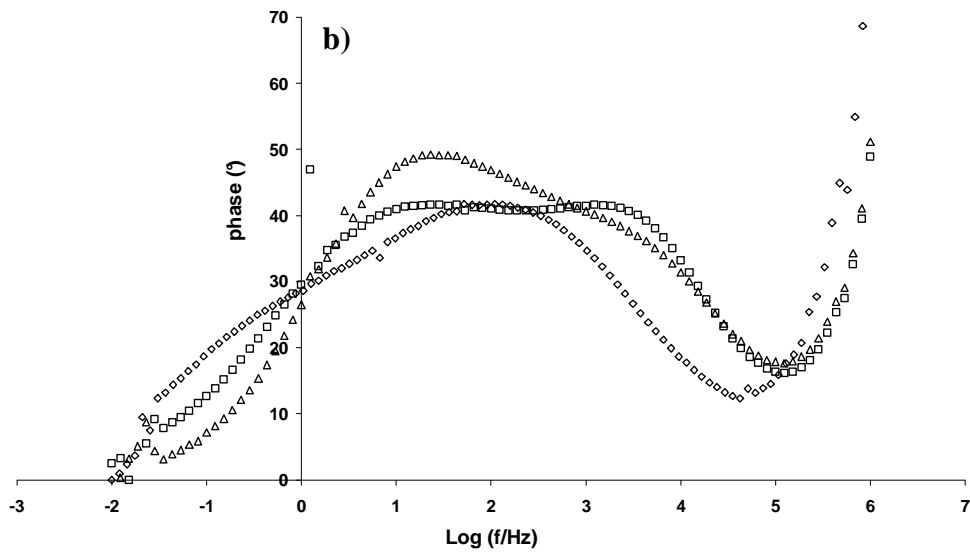
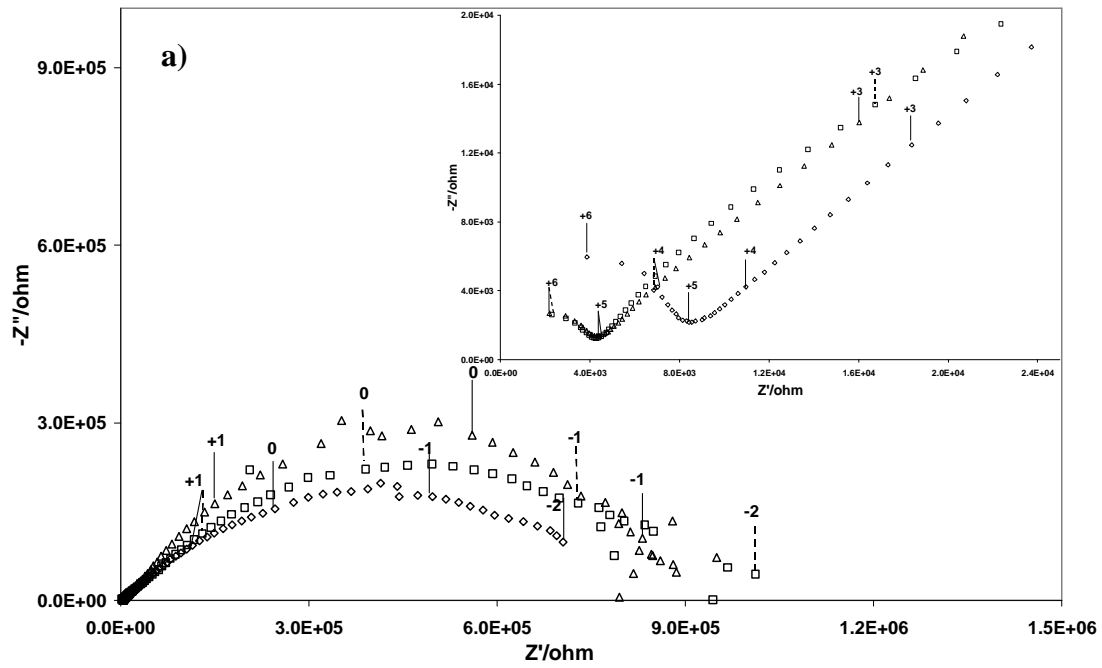


Figure 8

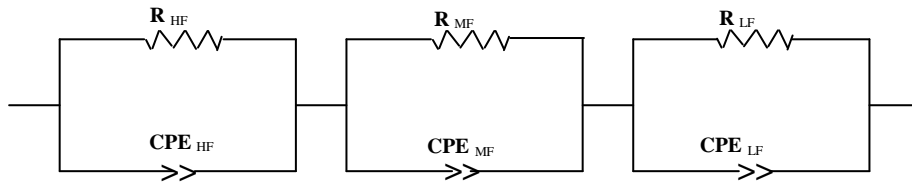


Figure 9

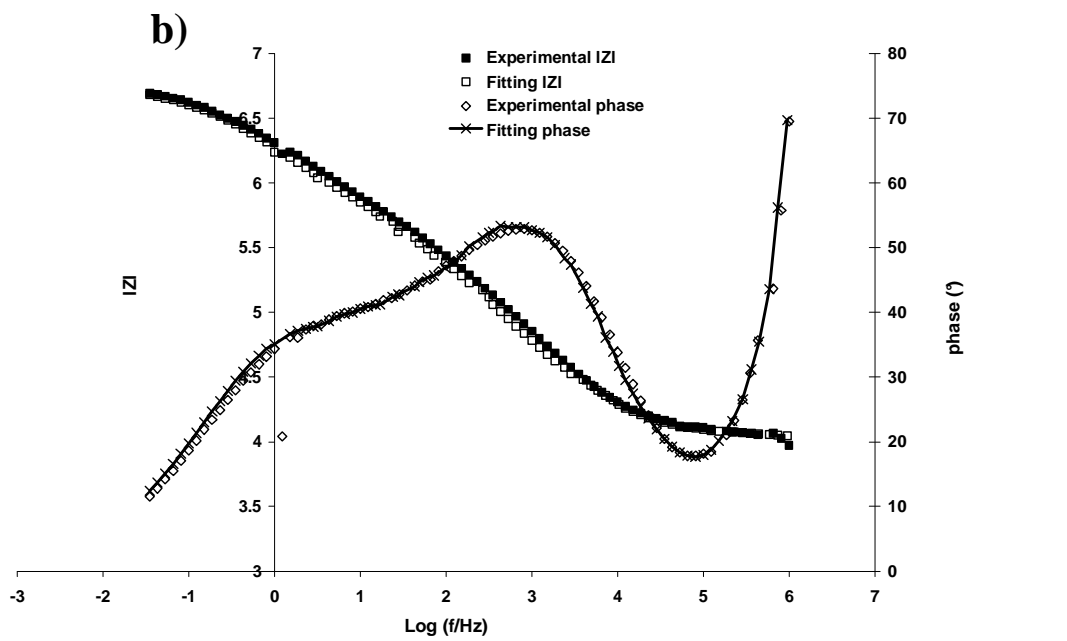
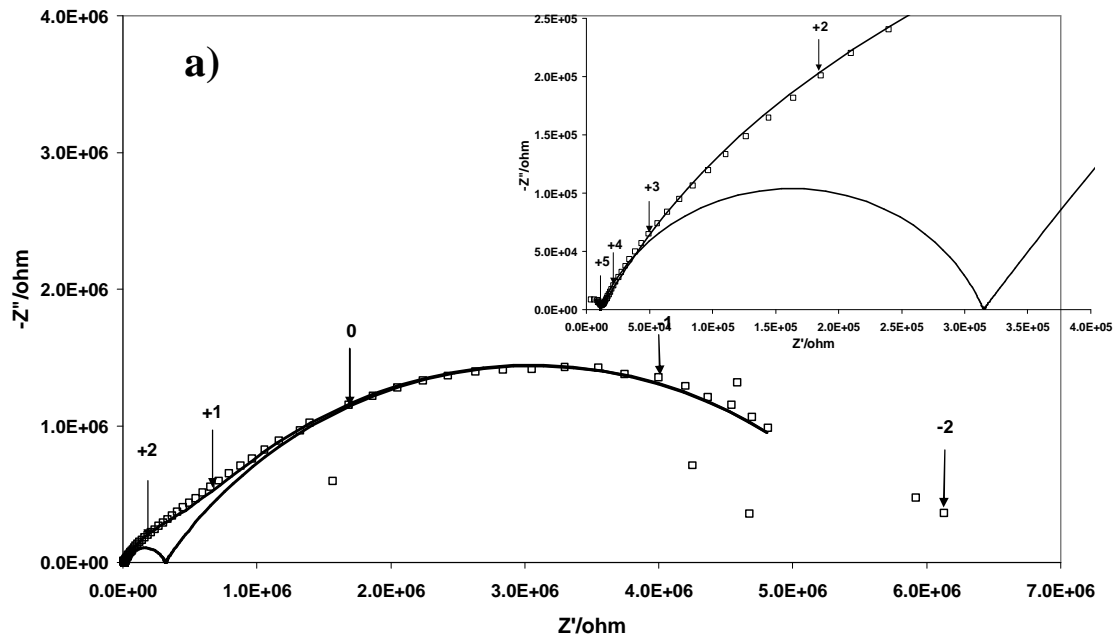


Figure 10

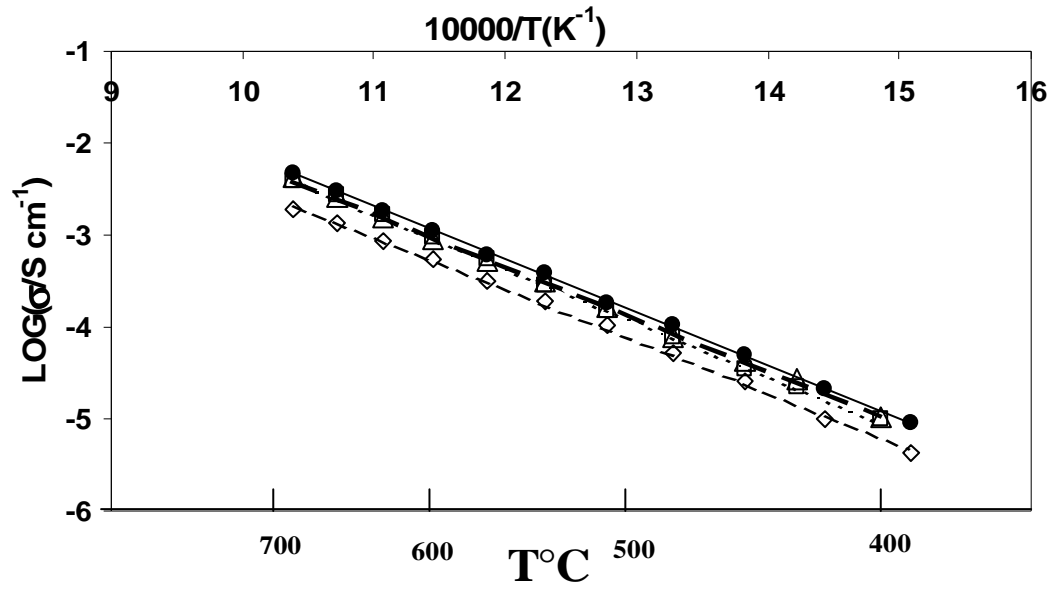


Figure 11

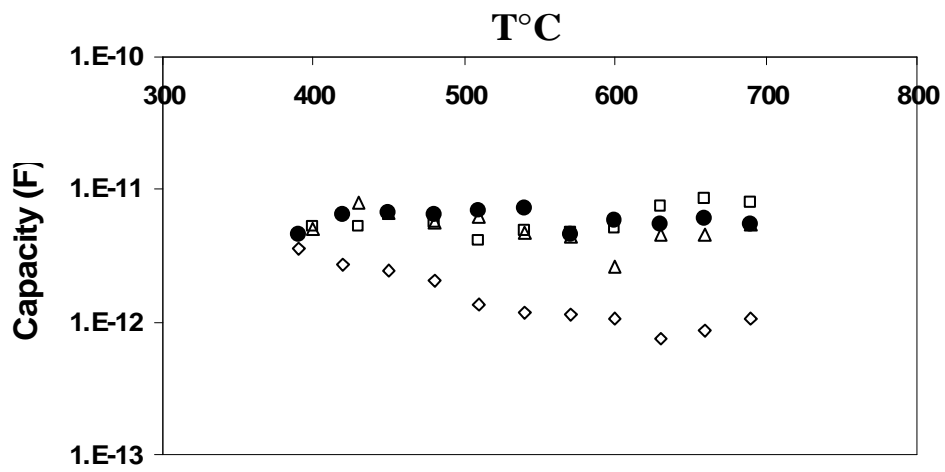


Figure 12

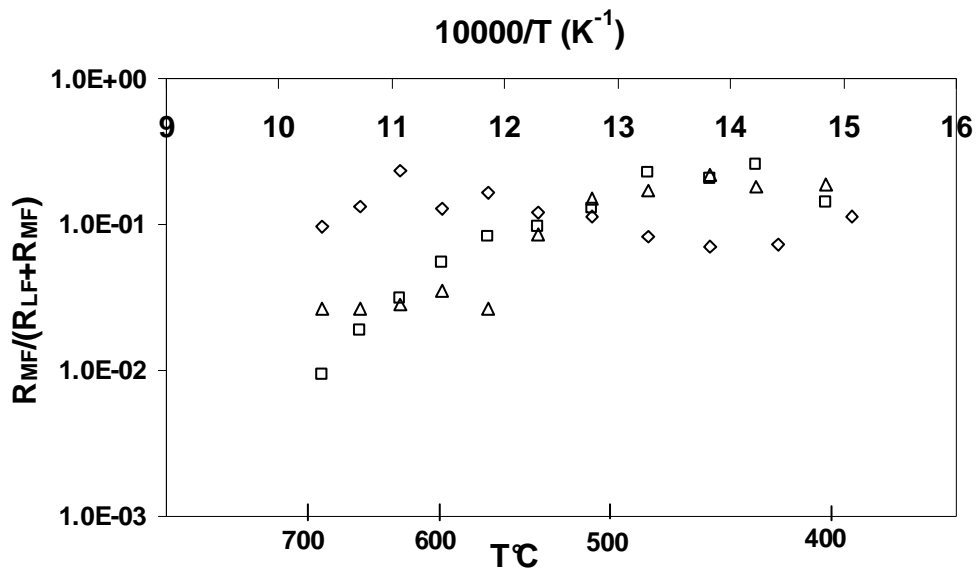


Figure 13

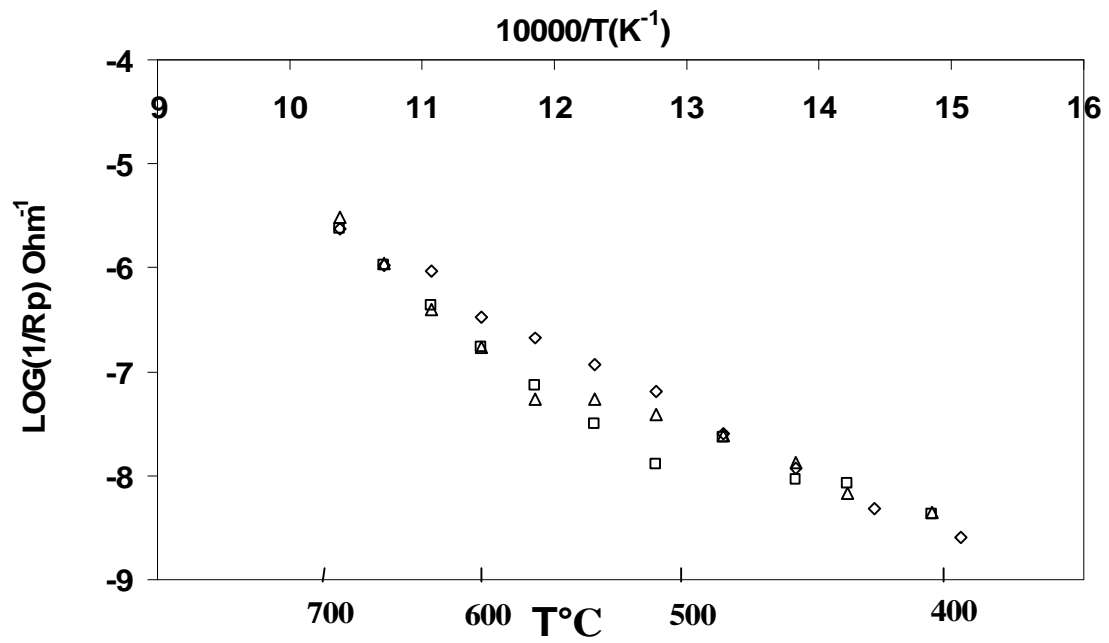


TABLE 1. The activation energy of the electrolyte response (HF) for the different electrolyte /cathode systems.

Electrolyte /cathode	Ea (eV)
YSZ/YSZ(PVD)/LSM	1.14
YSZ/YSZ(dip coating)/LSM	1.17
YSZ/YSZ(ALD)/LSM	1.12
YSZ/Pt	1.14

TABLE 2. The activation energy of the electrode response (LSM) for the different electrolyte /cathode systems.

Electrolyte /cathode	Ea (eV)		Ea (eV) literature on LSM [ref]
YSZ/YSZ(PVD)/LSM	1.92	$T^{\circ} \geq 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$	1.61±0.05 [28]
	1.00	$T^{\circ} < 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$	1.60 $T^{\circ} \geq 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and 1.24 $T^{\circ} < 700^{\circ}\text{C}$ [29]
YSZ/YSZ(dip-coating)/LSM	1.92	$T^{\circ} \geq 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$	1.99 [30]
	1.00	$T^{\circ} < 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$	1.87 [31]
YSZ/YSZ(ALD)/LSM	1.28		1.20-2.00 [32]
			1.04 [33]

Electrochemical characterisation of LSM SOFC cathodes with thin films of LSM deposited at the cathode/electrolyte interface by Dip-coating or Sputtering

M. Benamira*, A. Ringuedé, M. Cassir

^a *Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique (LECA), UMR 7575 CNRS, ENSCP, Paris6, France*

D. Horwat

^b *Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Nancy-Université, CNRS, Parc de Saurupt CS 14234 F-54042 Nancy, France*

P. Lenormand, F. Ansart

^c *CIRIMAT/LCMIE/UMR5085, Université Paul Sabatier, bât IIRI, 118, route de Narbonne 31062, Toulouse cedex 04, France*

J.M. Bassat, J. Fullenwarth

^d *ICMCB-CNRS, Université Bordeaux I, 87 Av. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France*

J.P. Viricelle, C. Pijolat

^e *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, LPMG – UMR 5148 CNRS, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne, France*

Abstract

The role of LSM thin interfacial layer deposited by dip-coating or sputtering at the interface electrode-electrolyte was studied. The thick layer of LSM cathode was deposited by painting or screen-printing and sintered at 1200°C for 2 h, and characterised by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and electrochemical impedance spectroscopy. The analysis of the impedance diagrams, in the temperature range 390-700°C, revealed the presence of different processes involved in the oxygen reduction reaction. The electrochemical properties of the cathode were influenced by the presence of the thin layer, and by the deposition technique. Reaction mechanisms for each configuration are discussed and the difference in behaviour was assigned to the transport properties. The electrochemical impedance spectroscopy indicated a high performance of the La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ thin layer deposited by dip-coating and the cathode thick layer deposited by screen printing.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells, thin layers; electrochemical performances; LSM; impedance spectroscopy

1. Introduction

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) which are capable to convert the chemical energy into electricity with high efficiency and low pollutant emission are a subject of intense research activity. The decrease in the working temperature, in a range of 500-800°C, increases the material selectivity and cell stability, ensures the replacement of the ceramic interconnects

* Corresponding author: Tel. +33-1-55426387 ; Fax. +33-1-44276750. *E-mail address:* messaoud-benamira@enscp.fr

with cheaper metallic alloys. However, lower operating temperatures cause an increase in the electrode and electrolyte resistances, resulting in the decrease of the cell power output. Our particular interest is the minimisation of the electrode polarisation resistances at the cathode-electrolyte interface. There are two approaches to reach this goal. The first one is to develop new cathode materials with higher performance than the conventional cathode materials ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM), such as the use of mixed ionic and electronic conductors (MIEC) [1-3]. The second method is to optimise the microstructure of the LSM cathode by the search of new architecture including thin layers. Recently, several thin layers techniques have been dedicated to SOFCs devices [4-7].

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskite is widely studied as an appropriate cathode material for solid oxide fuel cells (SOFCs) because of its good electrochemical performance, chemical and thermal stability, and good compatibility with yttria-stabilized zirconia (YSZ) [8]. Several studies demonstrated that the performance of LSM electrodes is affected not only by the chemical compositions of the electrodes but also by their microstructure. The polarisation losses at the cathodes generally occur at the electrode/electrolyte region and are closely related to the microstructural characteristics of the interfaces, particularly around the triple phase boundary (TPB) [9-11].

The aim of the present contribution is the optimisation of thin layers obtained by dip-coating or sputtering, to analyse their performance and compare them in different configurations. This work is focussed on the interfaces between YSZ electrolyte and LSM and, in particular, on the effect of an interfacial LSM layer (80 nm) deposited by the above-mentioned techniques and covered by a thick LSM layer deposited by painting or screen-printing. After depositing and characterising the structural and morphological properties of these layers, the main focus is given to the electrical and electrochemical behaviour of such systems including the mentioned ultrathin layers. The originality of this work is also in the variety of the thin layers developed in four independent laboratories; moreover, in order to have a rigorous comparison of the electrical properties of all the systems including such thin layers, all the impedance spectroscopy tests were realised in the same entity. As the knowledge of the specific behaviour of thin layers properties is still relatively poor, our contribution makes sense and will allow, at least, to point out some crucial facts concerning nano-organised interfaces.

2. Experimental

The proposed double-layered cathode structure is shown in Fig. 1. Ultrathin layers of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (80 nm) were elaborated by two techniques in different laboratories: at the ^cCIRIMAT laboratory by dip-coating, at the ^bLSGS by reactive sputtering (PVD).

Thick LSM layers were deposited by painting (^dICMCB) or screen-printing (^eLPMG)

Impedance spectroscopy measurements were performed at the ^aLECA laboratory.

2.1. Preparation of electrolyte substrates

The electrolyte substrates were prepared from an YSZ commercial powder containing 8 mol% of Y_2O_3 (TZ8Y from Tosoh Corp, Japan). The powder was pressed into pellets of 19 mm diameter and of a thickness of around 1 mm. They were sintered at 1350°C for 2 h in air. After sintering, density of the pellet was up to 95%.

Pellets were then mirror polished with an average roughness of about 10-15 nm and then cleaned in successive ultrasonic baths of acetone and alcohol.

2.2. Preparation of precursor and deposition of LSM thin film with different techniques

2.2. 1. Thin LSM film deposited by sputtering (PVD)

The LSM film was deposited at room temperature on YSZ substrate by co-sputtering of La-Sr and Mn targets in the presence of a reactive argon–oxygen gas mixture. The experimental device is a 40-litre sputtering chamber pumped down via a turbo-molecular pump, allowing a base vacuum of about 10^{-4} Pa. The 50 mm in diameter target was fixed on an unbalanced magnetron with its centre at 60 mm from the rotating substrate-holder axis. It was powered by an Advanced Energy system consisting of a 6 kW Pinnacle D.C. unit connected to a 20 kHz Sparkle pulser operated in active arc mode. The YSZ bulk pellets were placed with their centre at 40 mm from the holder axis. The argon and oxygen flow rates controlled with MKS flowmeters and the total pressure is measured using a MKS Baratron gauge. Before the deposition, a 50W radiofrequency plasma etching procedure was applied for 5 minutes to the YSZ substrate in order to create free radicals and consequently improve the film adhesion. This procedure was ended few seconds after the start of the deposition run. Coating thickness was determined by the step method with a Talysurf profilometer.

2.2. 2. Thin LSM film deposited by dip-coating

The sol employed for the thin layer synthesis corresponding to $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ phase is prepared by using a polymeric route developed and previously described by Gaudon et al. [12-13]. Pure metal nitrates, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ are used as precursors. They are weighted at the LSM molar composition and dissolved in a minimum distilled water amount under mechanical stirring. The resulting solution is added to a polymeric mixture constituted by both hexametylenetetramine (HMTA) and acetylacetonate (acac) which are required as polymerisants and chelating agents for the process, respectively. Then, the initial metallic salt concentration of the sol is controlled and fixed by the addition of acetic acid (CH_3COOH), used as solvent. Heating at 80–90°C promotes both polymerisation and polycondensation reactions leading to increase the viscosity of the solution. Finally, the viscosity is systematically adjusted at about 40 mPa·s at room temperature.

A coating of LSM precursor is carried out under room conditions for metallic salt concentration 0.6 mol/l on both (100) Si single crystals and polished mirror Ytria Stabilised Zirconia (YSZ) polycrystalline substrates which are previously cleaned in successive ultrasonic baths of acetone and alcohol. The withdrawal speed of the step-by-step dipping–withdrawing apparatus is constant and adjusted at 1.7 cm/min. Based on previous studies on LSM powders and thin films synthesised by this organic route, the optimal heat treatment to fire the samples is 1000°C during 2 h in air with a heating rate of 100 °C/h [13]. The thickness of LSM thin layer has been measured by X-ray specular reflectivity (XRR), a non-destructive technique particularly suitable for this investigation.

2.3. Deposition of thick $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathode

2.3. 1. Deposition of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathode by painting

Commercial submicronic powders were used for lanthanum strontium manganite cathode (LSM powder, with 20% of strontium), from ©Praxair. Cathode ink was prepared mixing the powder with ethanol or ethylene glycol. The slurry was painted onto the LSM thin interlayer by means of a brush. The green layer was annealed in air at 1200°C for 2 h to obtain a strong adhesion between the components. The whole electrode thickness was in the range 10–30 μm.

2.3. 2. Deposition of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathode by screen-printing

Screen-printing ink was prepared using a commercial powder from ©Praxair (issued from combustion spray pyrolysis process). This powder has a specific area of around $5 \text{ m}^2/\text{g}$ and a mean grain size of $0.8 \mu\text{m}$. It was mixed with a commercial organic binder (V400-A vehicle from ©ESL Europe) in a weight ratio 60/40 for powder/binder. A solvent was added to obtain adequate ink viscosity. Ink was deposited using semi-automatic Aurel C890 equipment, on YSZ pellet covered with LSM thin film layer as previously described. The layer was then dried at 120°C and annealed at 1200°C for 2 h with a temperature rising rate of $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.4. Microstructural and electrical analysis

Different techniques were used to characterise the YSZ/LSM samples. Crystallinity was determined by X-ray diffraction (XRD), the microstructure and the thickness of the samples were investigated using scanning electron microscope (SEM) and the electrical properties were analysed by impedance spectroscopy.

- (i) XRD with a Philips PW 1390 diffractometer using the Co K_α radiation (1.78897 \AA) with 2θ varying from 25 to 73° . The diffraction pattern was scanned by steps of 0.02° with 2 s counting times.
- (ii) SEM (S440, FEG from LEICA). Thickness of deposits was determined from cross-sectional SEM micrographs.
- (iii) Electrical measurements were performed by impedance spectroscopy, using a PGSTAT 20 potentiostat, Autolab Ecochemie BV. (Amsterdam, the Netherlands) Impedance spectroscopy measurements were carried out under room atmospheric air as a function of the temperature. A specific two-electrode asymmetric configuration was used [14]. With respect to the system linearity, 50 mV ac signal amplitude was applied, without DC polarization. Each impedance measurement was carried out in the 1 MHz–10 mHz frequency range, with 11 points per decade. The temperatures varied from 390°C to 700°C . The numbers shown in the impedance diagrams indicate the entire logarithm of the measuring frequency. The impedance data was deconvoluted by the software EQUIVCRT [15].

3. Results and discussion

3.1. Structural and morphological characterisation

3.1.1. XRD Analysis

The X-ray diffraction (XRD) patterns at room temperature for YSZ/LSM systems, with only a LSM thin layer or a LSM thin layer recovered by a thick layer, are shown in Fig. 2. The XRD analysis reveals that the samples have a rhombohedral structure and are crystallised in the single pure perovskite form (JCPDS, ref. 53-0058). The strongest diffraction peak in the XRD patterns is well split and the diffraction lines could be indexed to the 110 and 104 indexes, as seen in Fig. 2. Contrarily to the literature, mentioning the presence of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ due to the reaction between YSZ and the LSM cathode at high temperature during the sintering process [16-18], no $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ was detected in the deposited film. For the YSZ/LSM (dip-coating) sample (Fig. 2a), the intensity of the lines corresponding to the LSM is very low compared to

the YSZ substrate, which is due to the ultrathin layer of LSM (80 nm) deposited by dip-coating. The LSM peaks become well-defined when a thick LSM layer is deposited (painting or screen-printing) as can be seen in the other samples with well-crystallised phases (Fig. 2b,c,d,e).

3.1.2. Microstructural analysis

The cathode microstructure is crucial to achieve high power densities. Fine microstructure and fine connected porosity are essential for a satisfactory electrode exhibiting low interfacial polarisation. The fine electrode microstructure close to the electrolyte would induce a large triple phase boundary (TPB) length and facilitate charge transfer reaction and the coarser microstructure and porosity of the thicker outer cathode layer would facilitate gas transport and current collection.

Fig. 3 shows SEM micrographs of the surface morphology and the cross-section of the fractured surface of the YSZ/LSM systems. It should be noted that the thin films deposited by dip-coating were analysed as a function of synthesis parameters such as the initial metallic salt concentration, the duration and temperature of annealing [19]. After annealing of the thin films at 1000°C for 2 hours, the SEM micrographs (Fig. 3.a) show that the fired film is no longer continuous and exhibits small pores as well as small solid phase islands. The microstructure is very fine and presents a homogeneous distribution of the islands sizes. The particles in the thin layer of the LSM deposited by dip-coating (Fig. 3.a) are clearly much smaller than those deposited by painting or screen-printing (Fig. 3.b,c,d and e), and the surface appears denser.

Although the thick cathode layers were sintered at the same temperature (1200°C for 2 hours), there was a small difference in their microstructure (Fig. 3.b, c, d and e). For all samples, the dense YSZ substrate is clearly visible and it is possible to distinguish between the LSM/YSZ layers, there is no visible cracking between the layers. The electrode presents a porous and homogenous structure, the particles are well connected and the smaller particles coalesced to form larger aggregates.

The particles size of the deposited porous LSM cathode by painting technique is around 0.2-0.6 μm which is larger than those deposited by dip-coating and the total thickness is about 12 μm for the YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting) (Fig. 3.b) sample and 28 μm for the YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting) sample (Fig. 3.c). Fig. 3.d and Fig. 3.e show the surface morphology and the cross-section of the YSZ/LSM system with the LSM cathode deposited by screen-printing. The average size of particles in this case is about 0.3-0.6 μm and the total thickness is about 28 μm for the YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing) sample (Fig. 3.d) and 18 μm for the YSZ/LSM(screen-printing) sample (Fig. 3.e). The cathode deposition technique, total thickness and particles size of the different samples are listed in Table 1.

The comparison between Figs. 3b and 3c, where the thick layer is deposited by the same technique (painting), shows that the electrode film with the thin layer deposited by dip-coating has clearly smaller particles size and more porosity than the one with the thin layer deposited by PVD. Therefore, a better performance would be expected with the electrode, including a thin layer deposited by dip-coating.

The fractured cross-section views of LSM cathode prepared with different techniques are presented in Fig.3 (a-2, b-2, c-2, d-2 and e-2). In general, the LSM presents a porous structure and the particles are well connected, not only with each other but also with the YSZ layer. The adhesion of LSM film onto the dense YSZ substrate seems good as shown in the fractured samples.

The thin film layers deposited by PVD or dip-coating between the YSZ substrate and the LSM thick film (painting or screen-printing) are shown in more detail in Fig. 4. The thickness

of the LSM thin film is about 60-100 nm for all observed samples, independently on the process deposition. It can be observed that the thin layers of LSM cathode are well bonded to the electrolyte and there is a clear difference between the thin LSM cathode interlayer and the external thick LSM cathode layer deposited by painting or screen-printing. The thin layer is composed of small particles with a good adherence to the YSZ substrate. The cross-section micrographs confirm that the thin layers are dense and present a fine porosity.

3.2. Impedance diagrams

The polarisation resistance (R_p) is the real part of the electrode impedance. It can be determined as the sum of each individual electrode process. In order to determine the polarization resistance of the cathode, all the impedance spectra were obtained under the same conditions, such as the temperature range and the 50 mV AC signal amplitude, in the respect to the system linearity. Therefore, the differences in impedance diagrams should only reflect the differences in the cathode interfaces and structure.

Fig. 5 shows the impedance diagram in Nyquist and Bode representations for the YSZ/LSM samples with different deposition techniques at 600°C. The impedance spectra have different shapes. The first contribution, in the high frequency range, is smaller (i.e. up to 100 kHz at 600°C), whereas, the responses at medium and low frequencies are predominant and well-defined in the frequency range used. All the impedance diagrams of Fig. 5, and at all the analysed temperatures reveal the presence of a small semi-circle at higher frequency (HF). This semi-circle, HF, is attributed to the YSZ electrolyte. Fig. 5-a shows clearly that the YSZ/LSM(screen-printing) sample has the lowest polarisation resistance. The systems with LSM thick films deposited by screen-printing present lower resistances compared to that with LSM films deposited by painting. For two samples with the same thin interfacial LSM layer deposited by dip-coating, the interfacial resistance of the cathode deposited by screen-printing is twice lower than the cathode deposited by painting. The sample with the thin film cathode made by the PVD technique has the highest polarisation resistance.

The best fit found with the equivalent circuit comprises a serial combination of two, three or four parallel combinations of resistance and a constant phase element, CPE, as shown in Fig. 6. In this type of circuit, R_{HF} is the ohmic resistance of the electrolyte, R_{MF} , R_{LF^-} and $R_{LF^{2-}}$ the electrode interface (polarisation) resistance at medium and low frequencies. CPE_{MF} , CPE_{LF^-} and $CPE_{LF^{2-}}$ are the corresponding constant phase elements. CPE is an admittance $Y=Y_0(j\omega)^n$, where n is related to the frequency dispersion and ω is the angular frequency. The arc summit frequencies are calculated using the formula $f^0=1/(2\pi(RY_0)^{1/n})$ and associated capacitances using the formula $C=1/(2\pi Rf^0)$, where f^0 is the relaxation frequency [20].

The relaxation frequency is an identification sign of the measured phenomena, because it is independent of sample geometric characteristics.

The selected circuit was used to fit the observed impedance diagrams. An example of the fitting for the impedance responses measured at 600°C for the YSZ/LSM(screen-printing) sample is shown in Fig. 7. In this figure, the symbols are the experimental data and the lines are the fitted values using the equivalent circuit of Fig. 6. The fittings between the experimental data and the calculated data are generally good. The error in the resistance evaluated by the software (EQUIVCRT) was $\pm 3\%$.

The presence of the arcs in the impedance diagrams are related to the rate determining steps in the oxygen reduction on the LSM electrode. The reaction mechanism of oxygen reduction involves a serial of elementary reaction steps and is still relatively little known. It is generally accepted that the overall reaction is composed of a multi-step reaction. Adsorption of oxygen molecules on the LSM surface, dissociation of adsorbed molecular oxygen, diffusion of

oxygen molecules through the porous LSM to the TPB, and transport of oxide ions from the interface YSZ/LSM to the oxide ions vacancies located at the zirconia electrolyte lattice [17, 21-25]. It should be noted that the rate-limiting factor is the dissociative adsorption of molecules and/or the diffusion of atomic oxygen on the LSM electrode surface [17].

For YSZ/LSM(screen-printing) and YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting) samples, two arcs are associated to the electrode reaction; describing the two processes that contribute to the electrode/electrolyte interface impedance. For these samples, at high temperature an additional is observed at low frequency in the Nyquist and Bode plots (Fig. 5). For the YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting) sample, all the impedance spectra reveal the presence of two semi-circles associated to the electrode responses. Impedance diagrams of YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing) sample contains two arcs between 480 and 700°C, while an additional arc appears at very low frequency range in the Nyquist and Bode plots below 480°C. The first arc observed at high frequency is attributed to YSZ and the electrode processes are represented by one or two arcs. The electrode response of YSZ/LSM(dip-coating) sample reveals the presence of one semi-circle at the same frequency range studied for the others samples.

It can be observed that for two samples with the thick layer of LSM deposited by the same technique (screen printing), the presence of the thin layer has a favorable effect on the kinetics of the oxygen reduction with the presence of just one contribution to the electrode response. The suppression of the two electrodes contribution with the use of the thin layer might be explained by the fine porosity and fine grained microstructure of the interface between the electrolyte and the cathode (Fig. 3-a), which provides sufficient TPBs for the electrochemical reduction. In this case, the dissociation of O₂ becomes the limiting rate which controls the electrode reaction.

Fig. 8-a and Fig. 8-b show respectively the plots of the resistance and the capacitance for the process observed at medium frequency as a function of temperature. It can be noted that the resistance of the MF arc follows an Arrhenius-type law. The capacitance values of each sample associated with medium frequency are around 10⁻⁸ and 10⁻⁹ F.

Generally, the MF contributions are mainly related to the charge transfer processes at the LSM cathode, which correspond to the oxygen transfer from the LSM/YSZ interface to the oxide ions vacancies located at the YSZ surface [16, 23].

The resistance and the capacitance associated to the processes observed at low frequency (LF⁺ and LF⁻) as a function of temperature are presented in Figs. 9 and 10. The resistance of the LF⁺ arc decreases with the temperature, while the corresponding capacitance increases from 10⁻⁸ to 10⁻⁷ F, except for YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing) sample, for which the capacitance remains almost unchanged with the temperature, with a value close to 5 · 10⁻⁷ F. This process could be related to the dissociation of adsorbed oxygen and the diffusion of oxygen species on the LSM surface to TPBs. This process seems to be the rate-limiting step for the oxygen reduction [26]. Sometimes, an arc in the very low frequency range is observed and becomes predominant (YSZ/LSM (screen-printing) and YSZ/LSM (dip-coating)/LSM (painting) samples). In this case, at least three processes are involved in the reduction reaction. The first process at medium frequency is assigned to the transport of oxygen ion into YSZ electrolyte. The second one at low frequency (LF⁺) is associated to the atomic oxygen diffusion. Finally, the third arc at very low frequency (LF⁻) could be related to the molecular oxygen dissociation and adsorption phenomena. This is the rate-limiting step in the overall oxygen reduction. The resistance of the LF⁻ arc decreases with the temperature, while the corresponding capacitance remains almost unchanged with the temperature, with a value

around $1.1 \cdot 10^{-5} \text{F}$ for YSZ/LSM(screen-printing) sample and $2.5 \cdot 10^{-7} \text{F}$ for YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting) sample.

In Fig. 11, are reported the Arrhenius plots of the polarisation resistance values calculated for $R_p = R_{MF} + R_{LF}^- + R_{LF}^-$ as a function of the temperature, for the different samples. A linear relationship is obtained and this indicates that the kinetics of the electrode process is under activation control. The R_p values for the samples with the thick layer deposited by screen-printing are systematically lower than those obtained by painting, and the thin layer obtained by dip-coating technique presents a higher performance compared to PVD. This result can be explained by the quality of the microstructure at the YSZ/LSM interface layer.

The activation energies deduced from the Arrhenius relation are given in table 2. The activation energy is about 1.42 eV for the LSM with the thick layer deposited by screen-printing and it falls to 1.3 eV when the thick layer is deposited by painting (YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting) sample). This small difference indicates that a change in the reaction mechanism or in the limiting step of the process occurs. The variation of the activation energy of the cathodic process can be attributed to the deposition technique and to the microstructure at the YSZ/LSM interface layer. Different responses are observed in impedance spectra which indicate a change in the reaction mechanism or in the limiting step of the oxygen reduction for each system. It can be noted that the values of activation energy reported in the literature are between 1-1.6 eV [23,27-28], which is in agreement with those obtained in this study.

The change in the activation energy between the two samples with the same thick layer deposited by painting can be attributed to the influence of the thin layer and to the microstructure of the thick layer. The YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting) sample has a fine microstructure and more porosity compared to the YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting) sample, but this phenomenon is still not completely clear and requires further studies.

In our previous work, we studied the effect of a 80 nm YSZ interfacial layer, deposited onto a YSZ pellet by different techniques (dip-coating, sputtering and atomic layer deposition) at the SOFC LSM/YSZ interface. The ALD YSZ interlayer has a more favourable effect on the interfacial resistance of the YSZ/LSM system compared to the thin YSZ interlayer deposited by dip-coating or sputtering. Fig. 12 presents the Arrhenius plots of the polarisation resistance of the sample with LSM thin layer (sample 4) compared to another sample with YSZ thin interlayer deposited by atomic layer deposition (ALD) at the interface YSZ/LSM. The plots show clearly that the YSZ/LSM/LSM system has the lowest polarisation resistance which confirms that the fine electrode microstructure close to the electrolyte, in this case the thin layer, would induce a large triple phase boundary (TPB) length and improved the interfacial resistance.

Conclusion

Thin LSM films were deposited by sputtering or dip-coating on yttria-stabilized zirconia (YSZ), and were covered by a thick layer deposited by painting or screen-printing. The X-ray diffraction analysis revealed that the samples were crystallised in the single pure perovskites phases. All the YSZ/LSM samples were analysed by electrochemical impedance spectroscopy. The impedance spectra obtained are significantly different, which means that the transport properties and the oxygen reduction mechanism vary. The reported impedance diagrams showed the existence of different electrode processes attributed to dissociation of adsorbed oxygen, diffusion of oxygen, and charge transfer. The LSM electrode with a thin layer deposited by sputtering had the highest polarisation resistance. The LSM electrode

recovered by a thick layer deposited by screen-printing presented high electrochemical performance than that deposited by painting. The present results show that the polarization resistance of the cathode can be minimized by improving the microstructure at the interface cathode-electrolyte.

Acknowledgments

This work was financed within the frame of the French CNRS (National Research Center for Scientific Research) programs (ACI-MICROSOFC). CNRS is warmly acknowledged by the authors.

References

- [1].C. Lalanne, F. Mauvy, E. Siebert, M.L. Fontaine, J.M. Bassat, F. Ansart, P. Stevens, J.C. Grenier, *Journal of The European Ceramic Society* 27(2007) 4195.
- [1].G. Amow and S.J. Skinner, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 538.
- [1].F. Mauvy, C. Lalanne, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, H. Zhao, L. Huo and Ph. Stevens, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1547.
- [1].T.P. Holme, C. Lee, F.B. Prinz, *Solid State Ionics*, In Press, Corrected Proof (2008), doi:10.1016/j.ssi.2007.12.100.
- [1].P. Lenormand, A. Lecomte, C. Laberty-Robert, F. Ansart, A. Boulle *J Mater Sci.* 42 (2007) 4581.
- [1].P. Charpentier, P. Fragnaud, D.M. Schleich, C. Lunot, E. Gehain, *Ionics* 3 (1997) 155
- [1].D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, *J. Power Sources* 173 (2007) 325.
- [1].S. Carter, A. Selcuk, R.J. Chater, J. Kajda, J.A. Kilner and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 53 (1992) 597.
- [1].J. R. Smith, E. D. Wachsman, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1585.
- [1].S.P. Jiang, *J Solid State Electrochem.* 11 (2007) 93.
- [1].J. H. Choi, J. H. Jang, J. H. Ryu, S. M. Oh, *Journal of Power Sources* 87(2000) 92.
- [1].M. Gaudo, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, *Solid State Sci.* 4 (2002) 125
- [1].M. Gaudo, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, *J New Mat Electrochem Syst.* 5 (2002) 57
- [1].C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois,, *J. Power Sources* (2006), 156 (2006) 45
- [1].B.A. Boukamp, *Solid State Ionics* 20 (1986) 31
- [1].M. C. Brant, T. Matencio, L. Dessemond, R.Z. Domingues, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 915.
- [1].A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* 111 (1998) 185.
- [1].H. Y. Lee, S. M. Oh, *Solid State Ionics* 90 (1996) 133.
- [1].P. Lenormand, A. Lecomte, C. Laberty-Robert, F. Ansart and A. Boulle, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 12.
- [1].T. Jacobsen, B. Zachau-Christiansen, L. Bay and S. Skaarup. In: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderoth, M. Mogensen and B. Zachau-Christiansen, Editors, *High temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, Risø National Laboratory, Denmark (1996), p. 29.
- [1].M. J. L. Østergård and M. Mogensen, *Electrochimica Acta* 38 (1993) 2015
- [1].E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1753.

- [1].E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, Solid State Ionics 110 (1998) 235.
 [1].A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, Solid State Ionics 111(1998) 185.
 [1].N. Caillol, M. Pijolat, E. Siebert, Applied Surface Science 253 (2007) 4641
 [1].J. V. Herle, A. J. McEvoy, K. R. Thampi, Electrochimica Acta 41 (1996) 1447.
 [1].Y. Jiang, S. Wang, Y. Zhang, J. Yan, W. Li, Solid State Ionics 110 (1998) 111.
 [1].A. Barbucci, R. Bozzo, G. Cerisola, P. Costamagna, Electrochimica Acta 47 (2002) 2183.
 [1].M. Benamira, A. Ringuedé, M. Cassir et al, The Open Fuels & Energy Science Journal submitted

Table 1:

Cathode deposition technique, total thickness and particule sizes of different samples

Sample	Technique of deposition (LSM)		Total Thickness (µm)	Particles size (µm)
	Thin Layer	Thick Layer		
1	Dip-coating	x	0.08	0.05-0.10
2	Dip-coating	Painting	12	0.20-0.40
3	PVD	Painting	28	0.40-0.60
4	Dip-coating	Screen-printing	28	0.30-0.50
5	x	Screen-printing	18	0.40-0.60

TABLE 2. The activation energy of the electrode response for the different electrolyte /cathode systems.

Electrolyte /cathode	Ea (eV)
YSZ/LSM (screen-printing)	1.42
YSZ/LSM(dip coating)/LSM(screen-printing)	1.42
YSZ/ LSM(dip coating)/LSM(painting)	1.30
YSZ/ LSM(PVD)/LSM(painting)	0.90
YSZ/ LSM(dip coating)	1.50

FIGURE CAPTION

Figure 1: Schematic illustration of the bi-layer cathode used in this study.

Figure 2: XRD patterns of: a) YSZ/LSM(dip-coating)/ b) YSZ/LSM(screen-printing), c) YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting), d) YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting) and e) YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing).

Figure 3: SEM micrographs of surface morphology and the cross-section of the fractured surface of: a) YSZ/LSM(dip-coating), b) YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting), c) YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting), d) YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing) and e) YSZ/LSM(screen-printing) samples.

Figure 4: SEM micrographs of the cross-section of: a) YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting), b) YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting), c) YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing).

Figure 5: Impedance diagrams measured at 600 °C under air, 50mV: a) Nyquist diagram (Frequency logarithms are represented) ; b) Bode diagram for: ■)YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting) ▲)YSZ/LSM(dip-coating) , Δ)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting), □)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing) and ◇)YSZ/LSM(screen-printing).

Figure 6: Equivalent circuit used for fitting the Impedance diagrams.

Figure 7: Experimental and calculated data for YSZ/LSM(screen-printing) sample at 600 °C under air. (◆) Experimental data and lines are the fitted results using equivalent circuit.

Figure 8: a) Plots of the polarisation resistance and b) the capacity of the electrode response (MF) for: ■)YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting), Δ)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting), □)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing) and ◇)YSZ/LSM(screen-printing).

Figure 9: a) Plots of the polarisation resistance and b) the capacity of the electrode response (LF) for: ■)YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting), Δ)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting), □)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing) and ◇)YSZ/LSM(screen-printing).

Figure 10: a) Plots of the polarisation resistance and b) the capacity of the electrode response (LF⁻) for: Δ)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting) and ◇)YSZ/LSM(screen-printing).

Figure 11: Arrhenius plots of the polarisation resistance of the electrode response for ■)YSZ/LSM(PVD)/LSM(painting), ▲)YSZ/LSM(dip-coating), Δ)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(painting), □)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing) and ◇)YSZ/LSM (screen-printing).

Figure 12: Arrhenius plots of the polarisation resistance of the electrode response for ◇)YSZ/LSM(dip-coating)/LSM(screen-printing) and x)YSZ/YSZ(ALD)/LSM(painting).

Fig.1



Fig.2

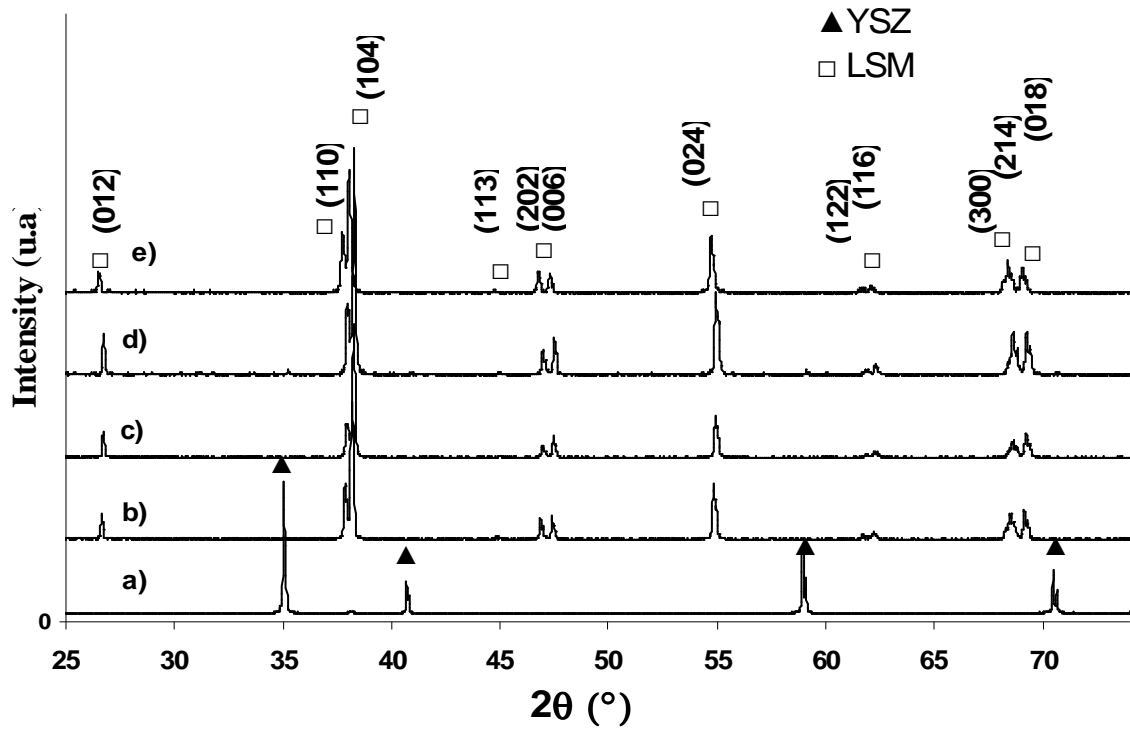
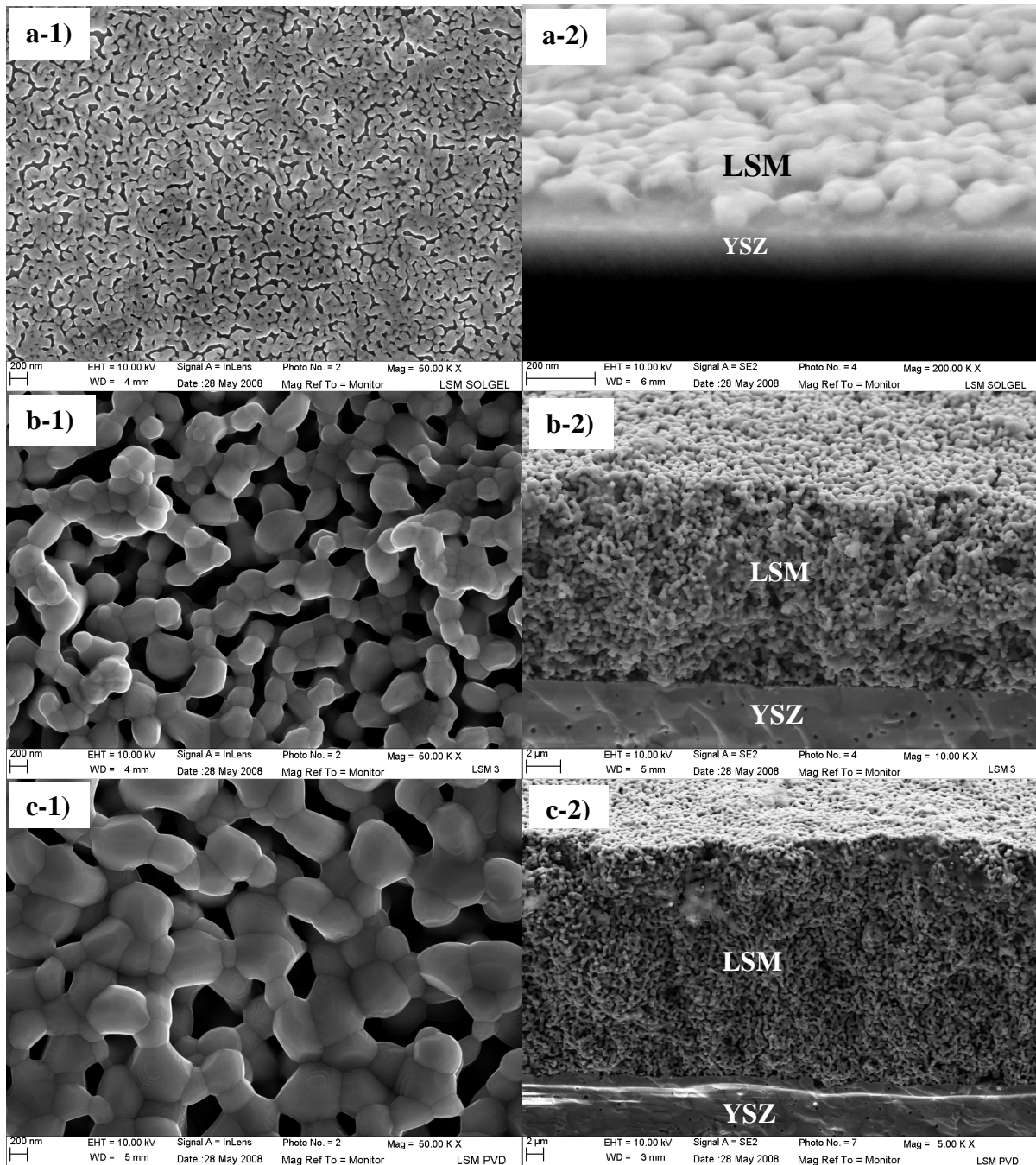


Fig.3



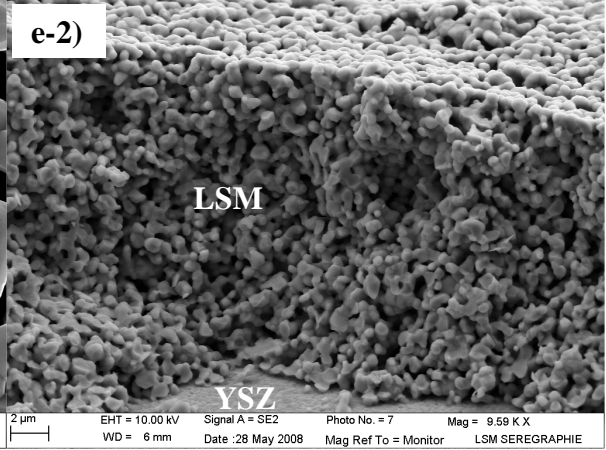
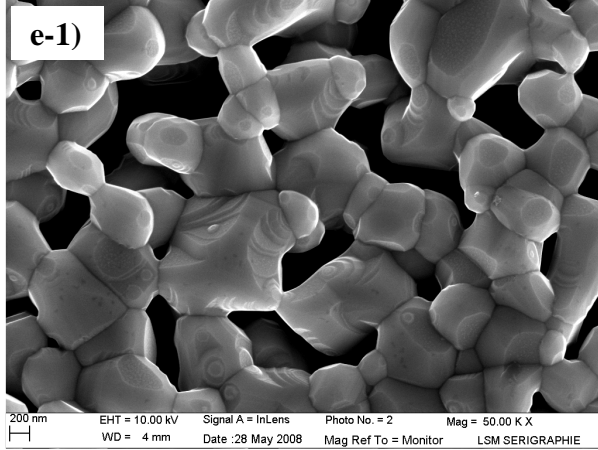
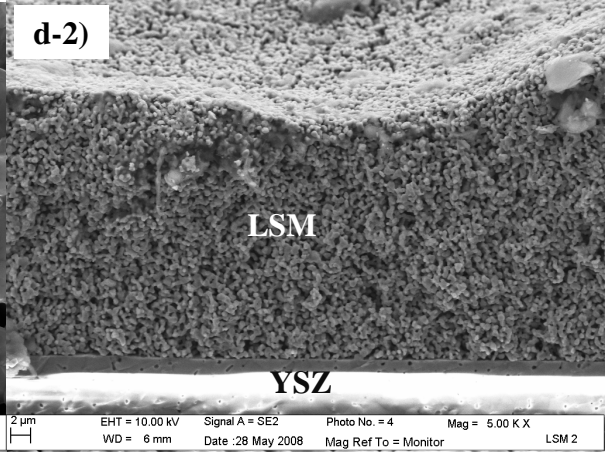
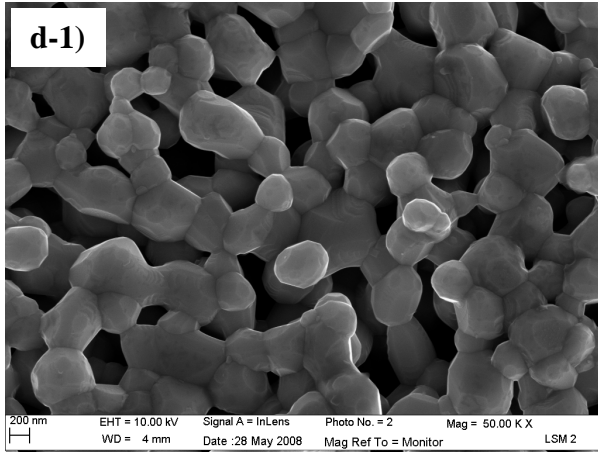


Fig.4

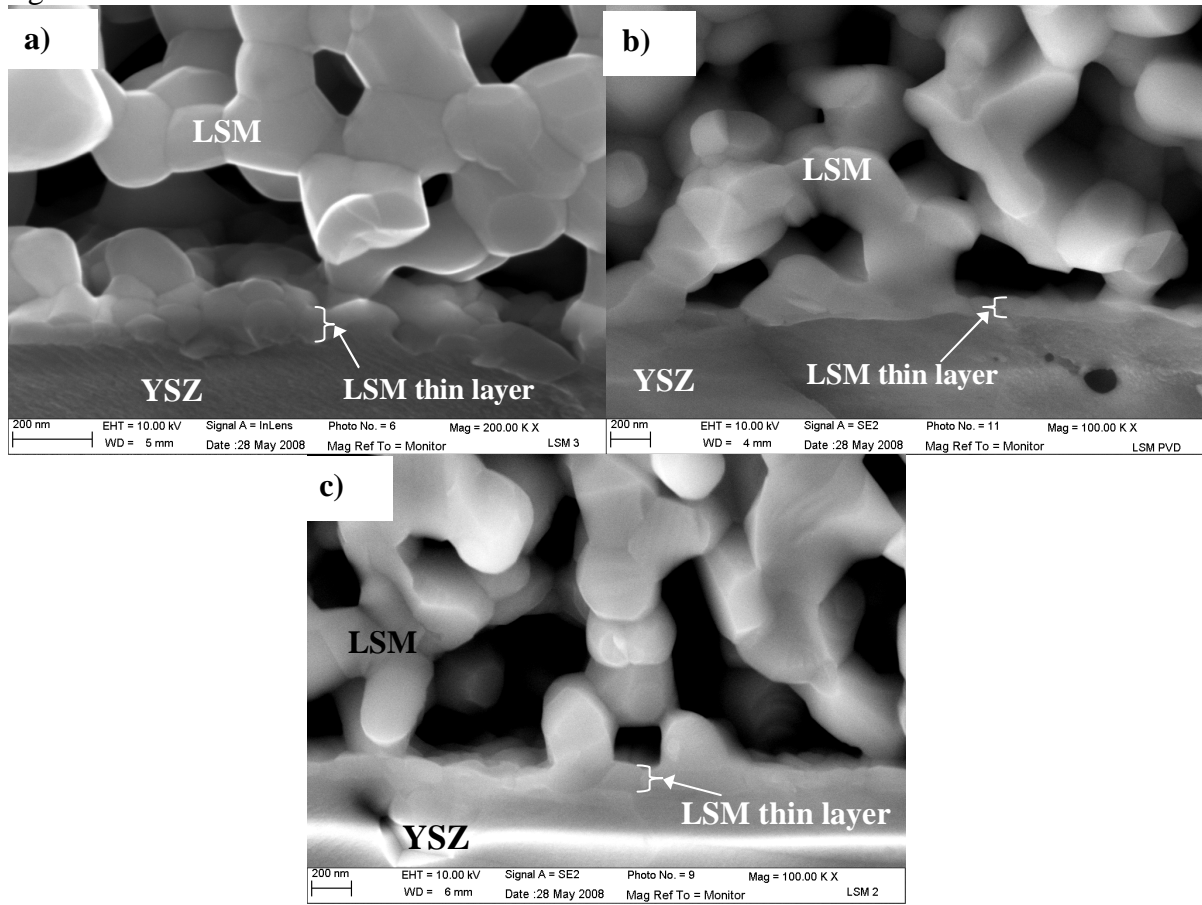


Fig.5

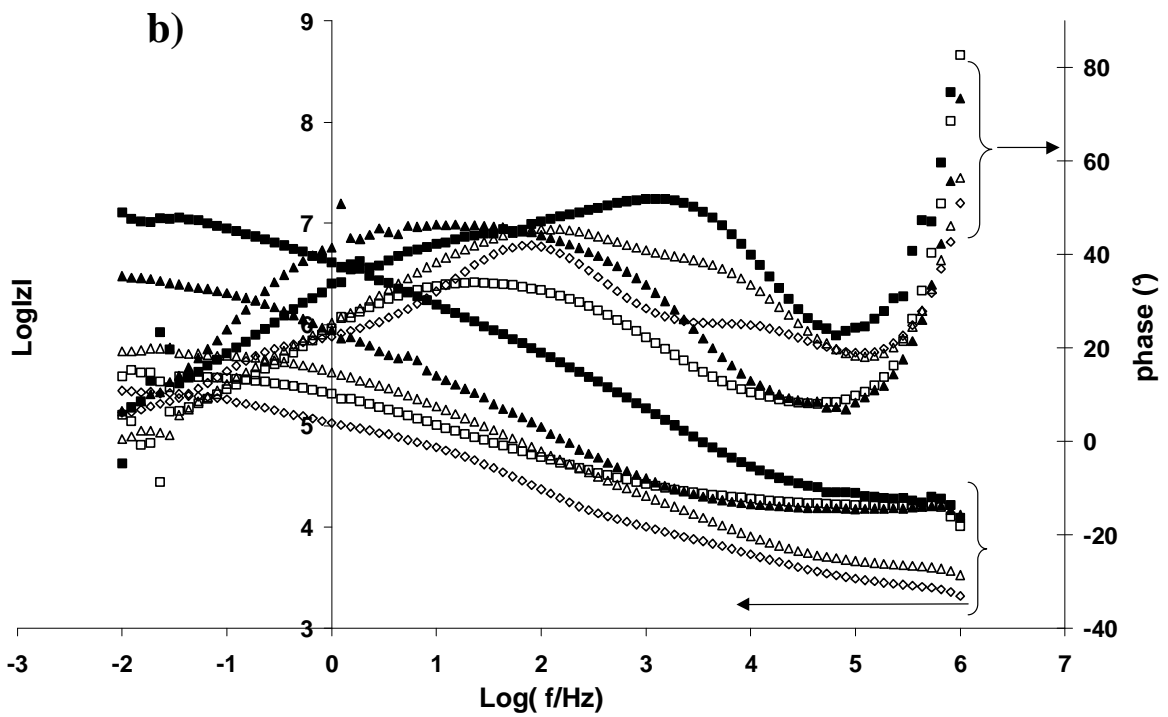
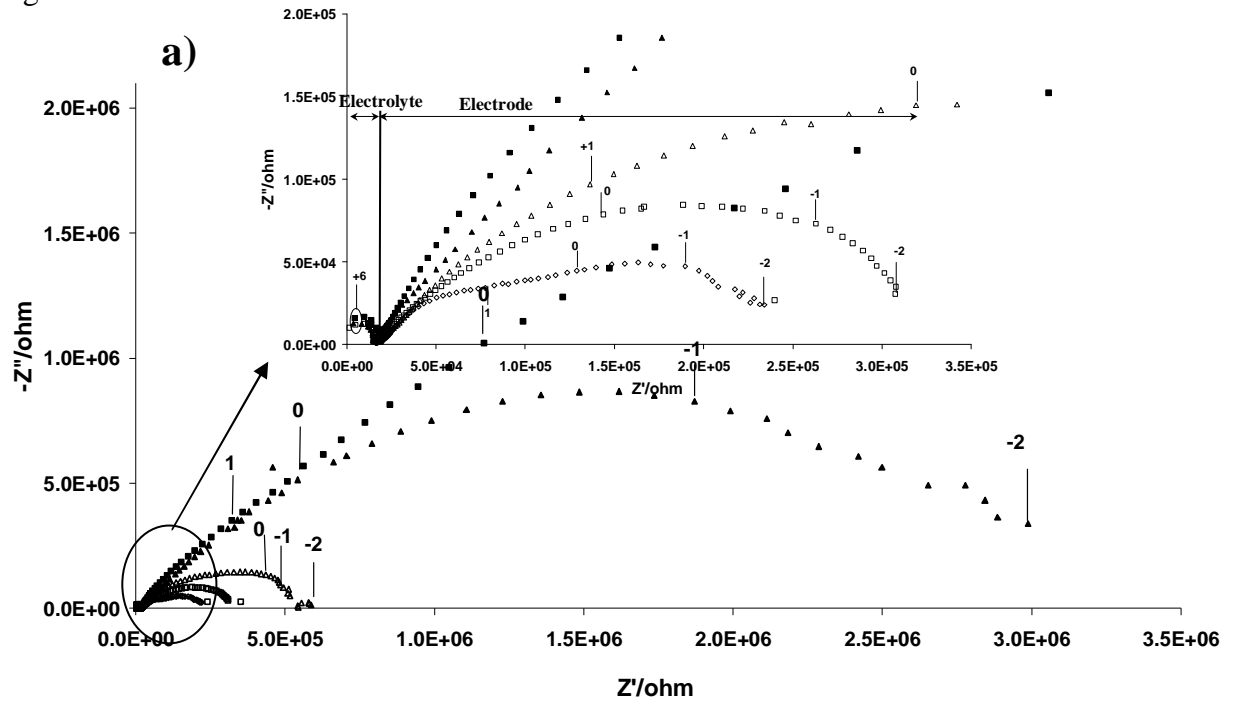


Fig.6

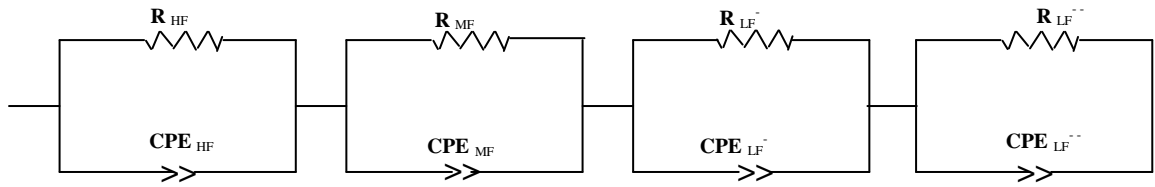


Fig.7

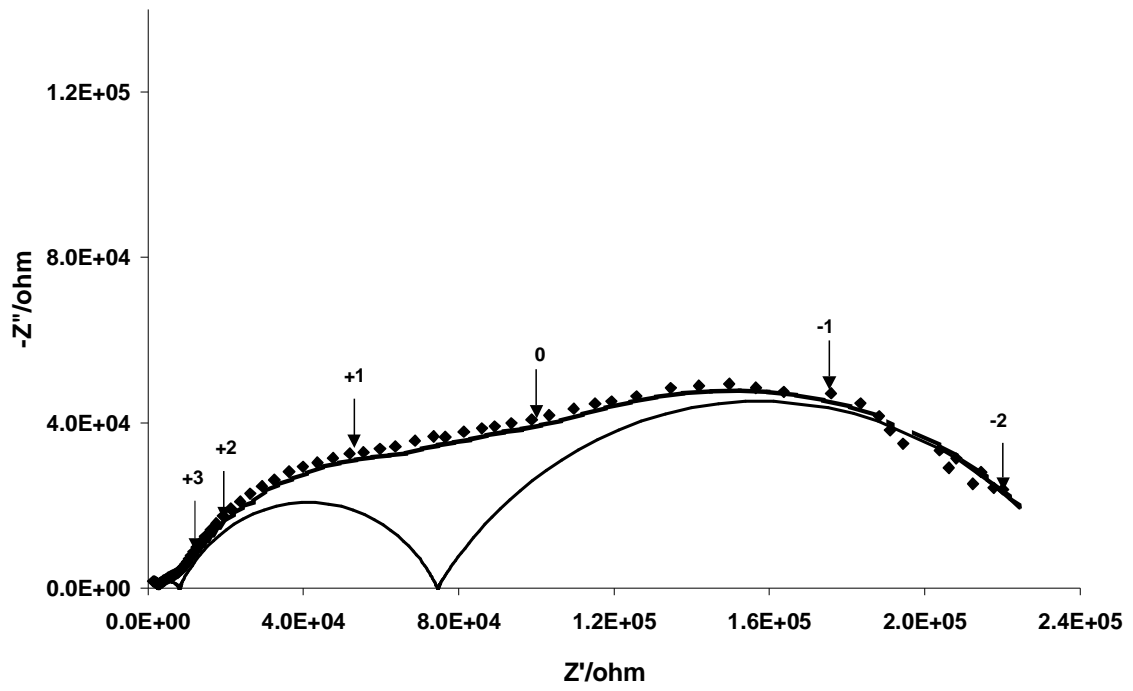


Fig.8

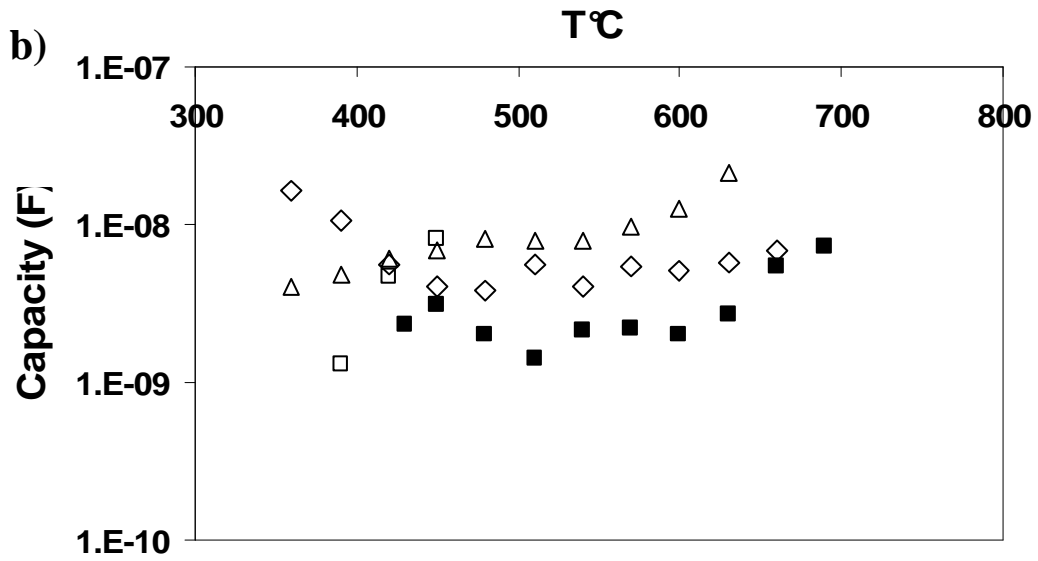
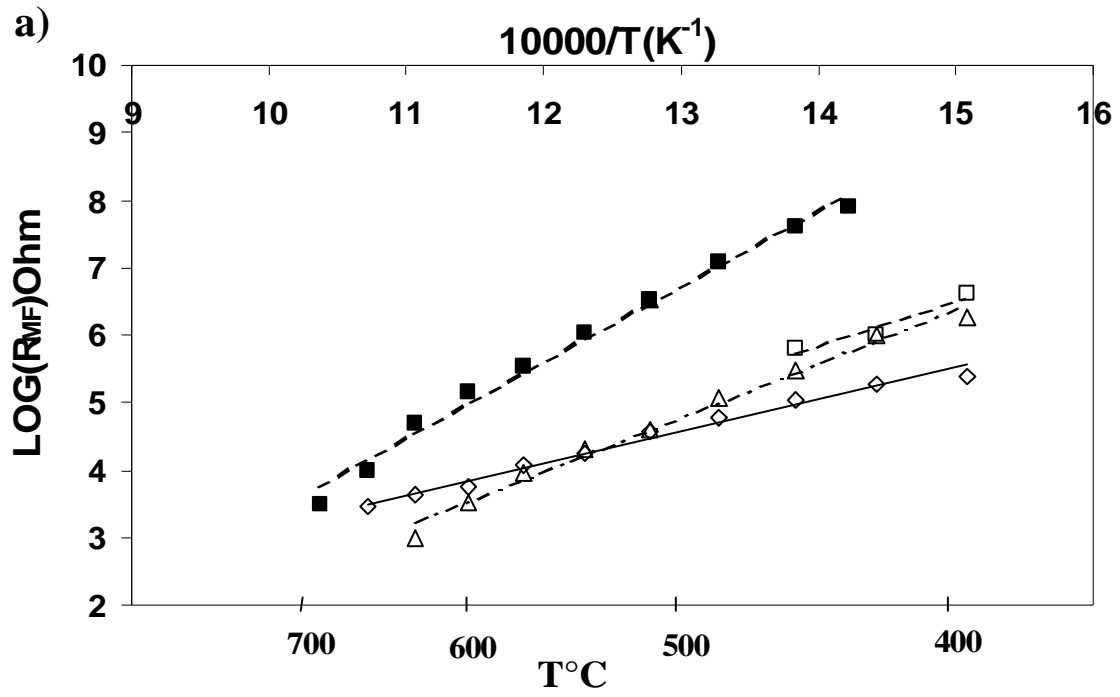


Fig.9

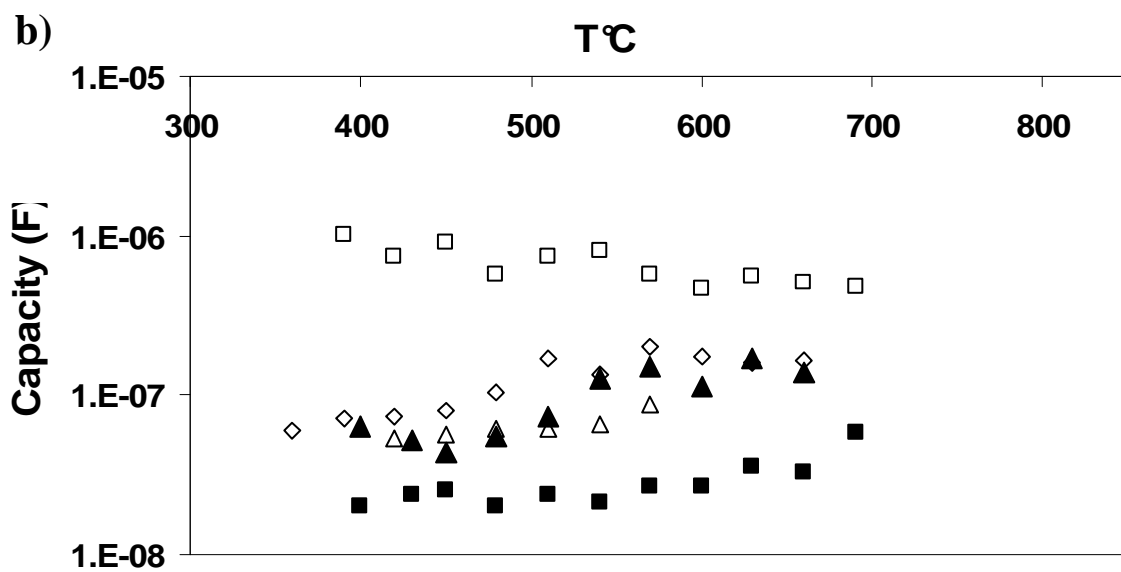
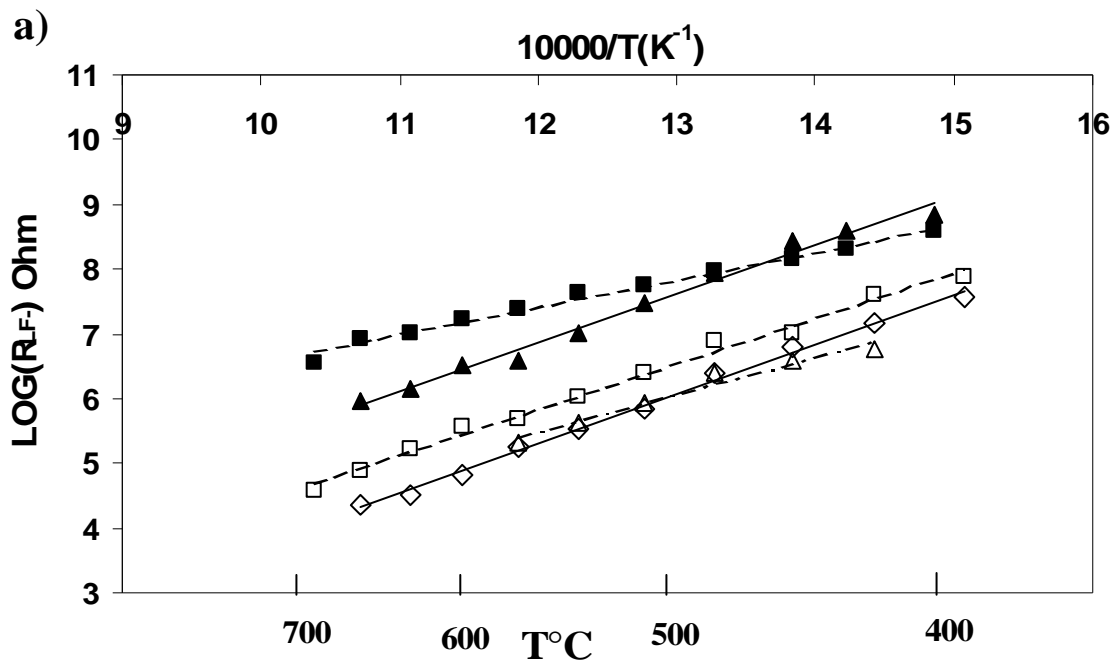


Fig.10

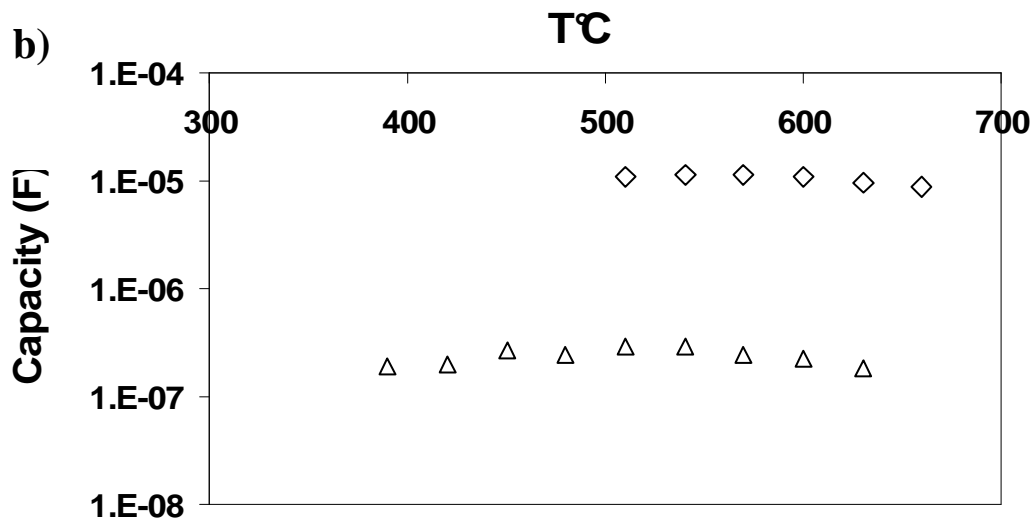
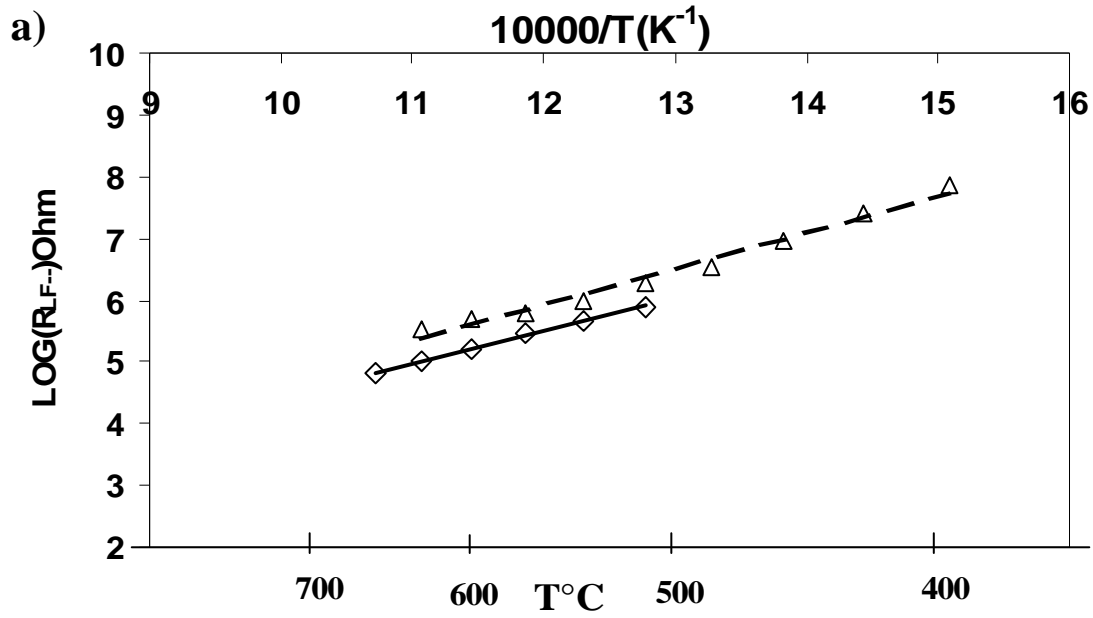


Fig.11

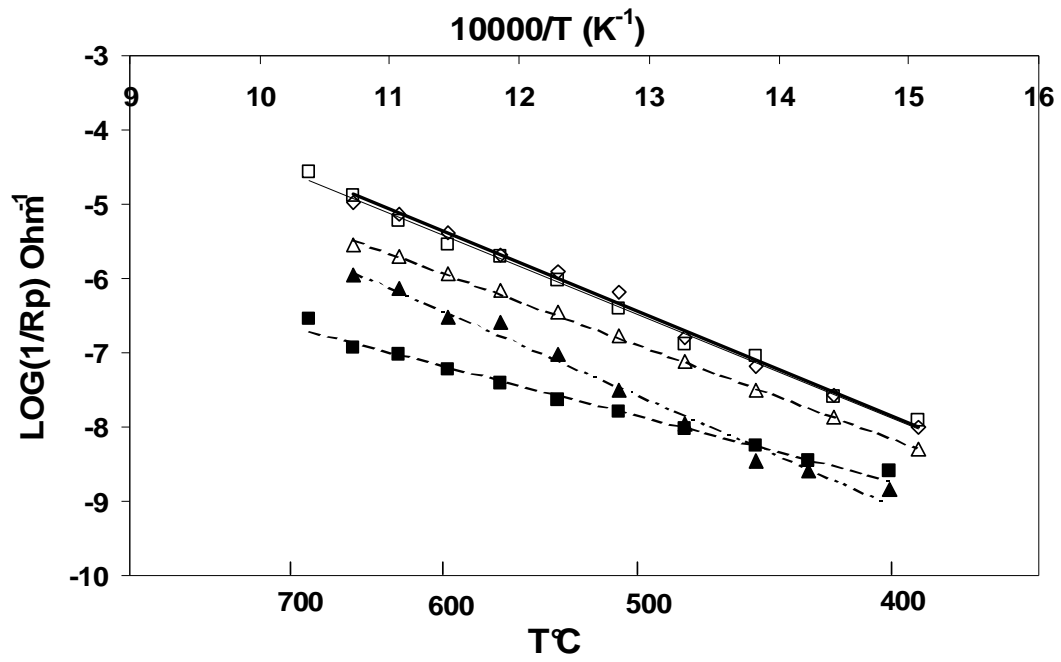
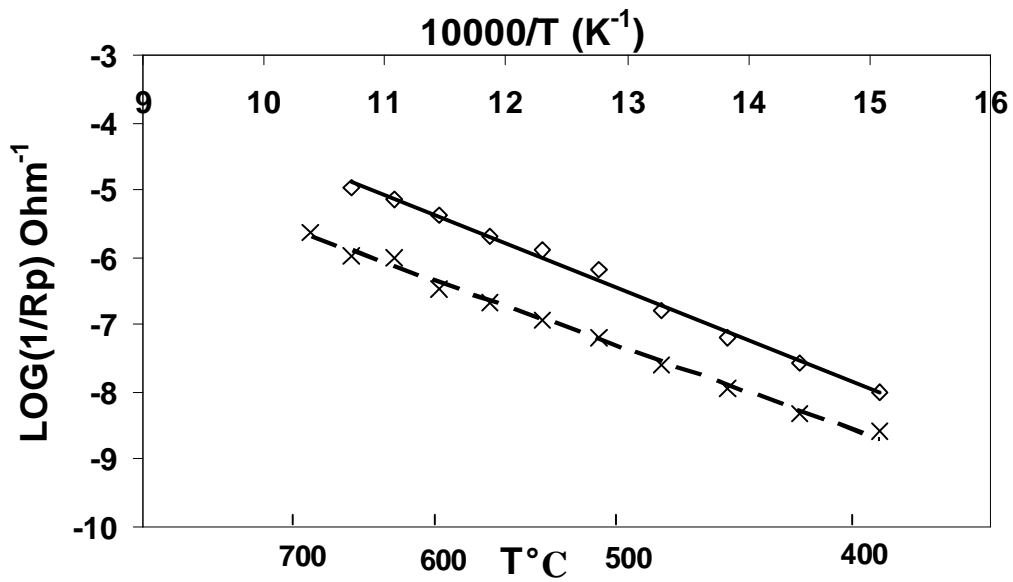


Fig.12



Chapitre III :

Elaboration d'un gradient d'oxyde de
zirconium substitué à l'oxyde d'indium par
ALD

Chapitre III

Elaboration d'un gradient d'oxyde de zirconium substitué à l'oxyde d'indium par ALD

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et les caractérisations physico-chimiques et électriques d'un matériau du système ZrO_2 - In_2O_3 sous forme de couche mince par la technique de dépôt de couches atomiques (ALD) passant progressivement d'une conductivité ionique à une conductivité électronique en augmentant la teneur en oxyde d'indium. L'intérêt que présente une telle architecture, basé sur un gradient de composition, ainsi que les propriétés de conduction ionique et les perspectives d'utilisation envisagées de ce matériau seront discutés.

Notations	66
Abréviations.....	66
III.1. Introduction.....	67
III.2.Elaboration de couches minces par ALD	67
III.3. Synthèse de couches minces de IDZ à gradient de composition	70
III.4. Caractérisations électrochimiques des couches minces de IDZ par spectroscopie d'impédance.....	84
III.5. Conclusion	101
Références	103

Notations

E_a	Energie d'activation / eV
σ	Conductivité / S.cm ⁻¹
T	Température / K, °C
Z'	Partie réelle de l'impédance / Ohm
Z''	Partie imaginaire de l'impédance / Ohm

Abréviations

ALD	<i>Atomic layer deposition</i> (dépôt de couches atomiques)
ALE	<i>Atomic layer epitaxy</i>
AL-CVD	<i>Atomic layer - Chemical vapor deposition</i>
Cp	Cyclopentadienyl, C ₅ H ₅
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (dépôt chimique en phase vapeur)
EDS	<i>Energy Dispersion Spectroscopy</i> – Spectroscopie par dispersion d'énergie
EPD	<i>Electrophoretic deposition</i> (dépôt électrophorétique)
EVD	<i>Electrochemical Vapor Deposition</i> (dépôt électrochimique en phase vapeur)
GDC	<i>Gadolinium-doped ceria</i> (oxyde de cérium dopé au gadolinium)
IDZ	<i>India-doped Zirconia</i> (oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium)
IT-SOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i> (pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire)
LSF	<i>Lanthanum Strontium Ferrite</i> – Ferrite de lanthane substitué au strontium
LSM	La _{1-x} Sr _x MnO ₃ Manganite de lanthane substitué au strontium
MEB	Microscopie électronique à balayage
PICS	Programme International de coopération Scientifique
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> (pile à combustible à oxyde solide)
TFEL	<i>Thin film electroluminescent</i>
Thd	2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedione
YSZ	<i>Yttria-stabilized zirconia</i> (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium)

III. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et l'étude des propriétés structurales et électrochimiques d'un ensemble de matériaux du système oxyde de zirconium substitué à l'oxyde d'indium (IDZ). Ces matériaux sont préparés sous forme de couches minces par la technique de dépôt de couches atomiques (ALD) et peuvent être utilisés comme électrolyte ou cathode selon la teneur en oxyde d'indium. Un gradient de composition allant d'une conductivité ionique à une conductivité électronique est déposé sur des substrats conducteurs électroniques tels que l'acier inoxydable et la cathode $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LSF), ainsi que sur des substrats de verre et de silicium pour la détermination des conditions de synthèse.

Le but de ce travail est de construire un matériau IDZ constitué de plusieurs couches avec un gradient de composition, en passant progressivement d'un matériau conducteur ionique pur vers un matériau conducteur électronique par augmentation de la teneur en oxyde d'indium. L'objectif lié à ce gradient est de s'affranchir des problèmes de compatibilités chimiques et thermiques entre les différents matériaux.

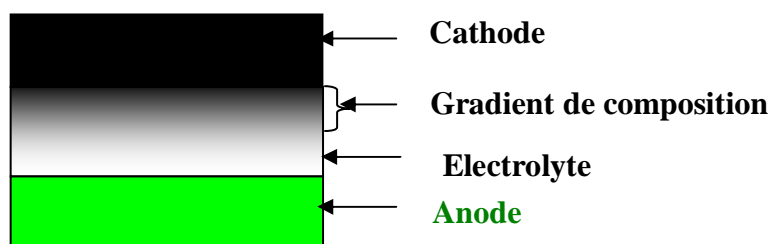


Fig. III.1. Représentation d'une cellule élémentaire avec un gradient de composition du système $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

III.2. Elaboration de couches minces par ALD

III.2.1. Synthèse d'oxydes par ALD

De nombreux composés inorganiques ont été élaborés par ALD, cependant les oxydes restent les plus étudiés [1]. Les premiers dépôts de couches minces d'oxydes par ALD sont Al_2O_3 , Ta_2O_5 et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [2-4]. La majeure partie des oxydes élaborés par ALD ont été synthétisés à partir des alcalino-terreux, des lanthanides et des métaux de transition (Co, Ni ou

Mn) [1,5-6]. Les travaux relatifs au dépôt de couches minces d'oxydes ont été principalement centrés sur l'étude des composés binaires, mais des études concernant des oxydes ternaires, quaternaires et mixtes ont aussi été publiées plus récemment [7-9]. Notons que des oxydes de type pérovskite tels que LaMnO_3 [10], LaCoO_3 [11], LaNiO_3 [12], LaGaO_3 [13], ont été synthétisés à partir de précurseurs de type β -dicétonates et en utilisant l'ozone comme oxydant.

Ces dernières années, cette technique a été utilisée pour des applications de type SOFC. Des matériaux d'électrolyte tels que l'oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium (YSZ) [8-9-14] et l'oxyde de cérium dopé au gadolinium (GDC) [15], mais également des matériaux de cathodes tels que LSM [7] ont été élaborés.

III.2.2. Les précurseurs utilisés pour la synthèse d'oxydes

La qualité des dépôts et leur vitesse de croissance dépendent largement de la nature des précurseurs utilisés. Un précurseur doit être réactif et volatil à la température de la chambre de dépôt. Il doit être chimiquement stable dans une large gamme de température afin d'éviter la décomposition et la formation de composés secondaires susceptibles de modifier la qualité et la composition de la couche déposée. Les précurseurs utilisés en ALD peuvent être classés en deux groupes : les précurseurs inorganiques et les précurseurs organiques. On distingue deux catégories de précurseurs organiques : les composés comportant au moins une liaison métal-carbone directe, les organométalliques [16], et ceux contenant une liaison métal-carbone indirecte. Les précurseurs organiques comprennent les éléments simples et les halogénures. Les alkyls et les cyclopentadienyls font partie de la famille des précurseurs organométalliques. Les alcoxydes, les amides et les β -dicétonates font partie du deuxième groupe de précurseurs organiques [1].

III.2.2.1. Les halogénures

Les halogénures sont les plus anciens réactifs utilisés en ALD [2]. Récemment, ils étaient largement utilisés pour la fabrication des matériaux d'oxydes diélectriques [17-18]. Les pressions de vapeur sont généralement très élevées. Ces composés sont volatils et très réactifs, thermiquement stables sur une gamme de température allant jusqu'à 800°C [19]. Ces

précurseurs présentent des températures de dégradation très élevées ($ZrCl_4 > 1100^\circ C$). Les ligands des halogénures sont de tailles moyennes et les vitesses de croissance obtenues avec ces précurseurs sont importantes étant donné la diminution de l'effet de l'encombrement stérique.

Cependant, ces précurseurs présentent plusieurs inconvénients. La plupart des halogénures sont solides et nécessitent des températures de vaporisation élevées. Les gaz de réaction sont généralement corrosifs ce qui influe sur la qualité du dépôt et même sur le réacteur. Un autre inconvénient est la présence d'impuretés de chlore et d'hydrogène dans les couches synthétisées. A titre d'exemple, un film de HfO_2 déposé à partir de $HfCl_4$ et H_2O à $300^\circ C$ contient 0,3 at% de chlore et 1,6 at% d'hydrogène [1,20].

III.2.2.2. Les précurseurs de type β -dicétonates

Les β -dicétonates sont des composés volatils utilisés comme précurseurs en ALD depuis la fin des années 1980 [21-22]. Seuls les composés possédant le ligand thd (2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedione, $(C_{11}H_{20}O_2)$) ont été utilisés en ALD [23]. Ces composés sont volatils, thermiquement stables et faciles à synthétiser [24-26].

Cependant, ces précurseurs présentent quelques inconvénients. Leur faible réactivité ne permet pas l'utilisation de l'eau mais exige l'utilisation d'un oxydant plus puissant tel que l'ozone. Les ligands volumineux de ces précurseurs présentent un important encombrement stérique ce qui diminue la vitesse de croissance des films. Un autre inconvénient est la présence d'impuretés de carbone et d'hydrogène dans les couches synthétisées, comme dans le cas de la croissance de Y_2O_3 à partir de $Y(thd)_3$ et de l'ozone à $300^\circ C$ où le taux d'impuretés de carbone et d'hydrogène s'élève à 2 at% [27]. Néanmoins, le système β -dicétonate/ozone reste le plus utilisé dans la synthèse d'oxydes.

III.2.2.3. Les précurseurs de type cyclopentadienyl ($Cp=C_5H_5$)

Les précurseurs de type cyclopentadienyl ont été utilisés afin d'accroître la vitesse de croissance des films. Ces composés ont été utilisés comme précurseurs pour l'ALD au début des années 1990 [28-29]. Ils présentent une forte réactivité avec l'eau qui les rend adaptés pour le dépôt par ALD. Les ligands cyclopentadienyls sont de taille moyenne et les vitesses de croissance obtenues avec ces précurseurs sont le plus souvent supérieures à celles obtenues pour des ligands plus volumineux tels que les β -dicétonates [1]. Dans le cas du dépôt d'un

film de Y_2O_3 à partir des systèmes $YCpMe_3/H_2O$ et $Y(thd)_3/O_3$, à $300^\circ C$, ils présentent des vitesses de croissance par cycle de $1,3 \text{ \AA}$ [30] et $0,23 \text{ \AA}$ [27], respectivement.

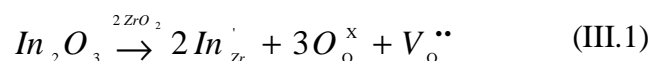
Le dépôt à $350^\circ C$ de ZrO_2 par le système $ZrCp_2Me_2/H_2O$ contient moins de 0,1 at% de carbone et d'hydrogène, ce taux d'impuretés augmente lorsque la température de dépôt est augmentée ou diminuée [31].

III.3. Synthèse de couches minces de IDZ à gradient de composition

III.3.1. Intérêt de la solution solide ZrO_2 - In_2O_3

L'oxyde de zirconium, ZrO_2 , dopé, a été largement étudié comme matériau d'électrolyte pour les piles SOFC. Les oxydes métalliques utilisés comme dopant doivent permettre de stabiliser la phase cubique de ZrO_2 avec une haute conductivité ionique. Cependant, la substitution de l'oxyde de zirconium par l'oxyde d'indium, In_2O_3 , présente l'avantage d'avoir soit une forte conductivité ionique soit une forte conductivité électronique en fonction de la teneur en oxyde d'indium [32-35]. L'ion indium (In^{3+}) avec un rayon ionique de $0,77 \text{ \AA}$ est plus proche de Zr^{4+} ($R_{Zr^{4+}} = 0,79 \text{ \AA}$) que tous les autres dopants usuels à l'exception de Sc^{3+} ($R_{Sc^{3+}} = 0,81 \text{ \AA}$). Les matériaux à conductivité mixte sont particulièrement intéressants dans les applications SOFC. Ils pourraient donc être utilisés comme matériaux d'électrode et d'électrolyte en variant leur composition. Ce qui permettrait de palier les problèmes de compatibilités chimiques et thermo-mécanique entre les matériaux d'électrode et d'électrolyte, voire réduire la polarisation non-ohmique aux interfaces [35-36].

La Figure III.2.a présente l'évolution de la conductivité électrique totale en fonction du pourcentage molaire en oxyde d'indium à $1000^\circ C$. Pour des pourcentages molaires inférieurs à 45 % en oxyde d'indium, la conductivité est de type ionique pur. En effet, l'ajout de In_2O_3 dans la matrice d'oxyde de zirconium induit la formation de lacunes d'oxygène comme le montre la réaction de substitution III.1 suivant la notation de Kröger-Vink [34]:



Pour des pourcentages molaires en $InO_{1,5}$ supérieurs à 45 %, la conductivité est de caractère mixte puis électronique.

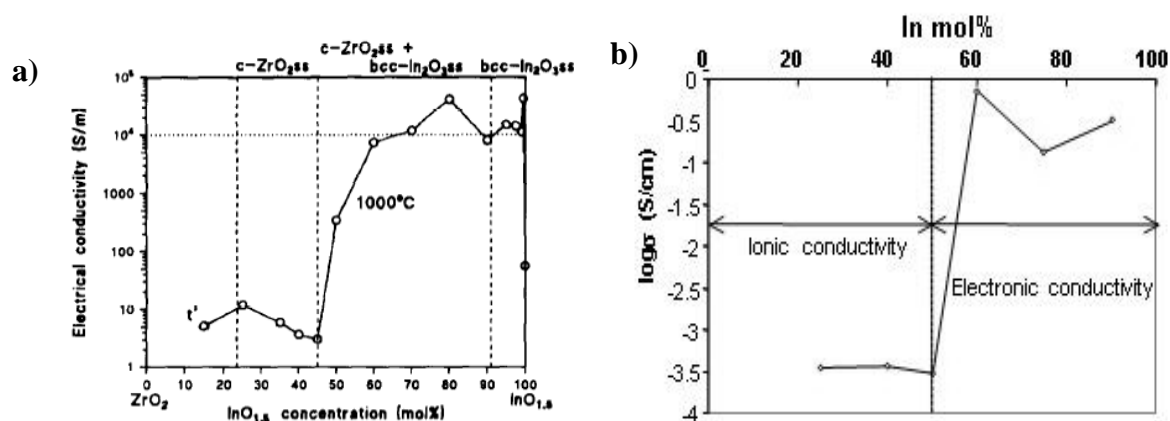


Fig. III.2. Conductivité électrique du système ZrO_2 - In_2O_3 en fonction de la teneur en indium à : a) $1000^\circ C$ [35] et b) $600^\circ C$ [43].

La courbe de la conductivité électrique permet de relever trois maxima. Le premier à environ 25 mol% en $InO_{1.5}$, le second est à 80 mol% et se place dans la zone cubique de ZrO_2 et In_2O_3 et le troisième correspond à la phase cubique de l'oxyde d'indium pour 99,5 mol%. Une étude récente de Ringuedé et al. [43] a montré qu'à $600^\circ C$ (Fig. III.2.b) le domaine où la conductivité ionique est prédominante, est plus étendu (jusqu'à 50 mol% en $InO_{1.5}$).

Les travaux de Sasaki et al. [35] ont permis de montrer que dans la zone de conductivité mixte, correspondant à la région bi-phasées, coexistent la solution solide de ZrO_2 cubique et la solution solide de In_2O_3 cubique. La phase cubique majoritaire en ZrO_2 assure la conductivité ionique des ions oxyde alors que la conductivité électronique est assurée par la phase cubique de l'oxyde d'indium.

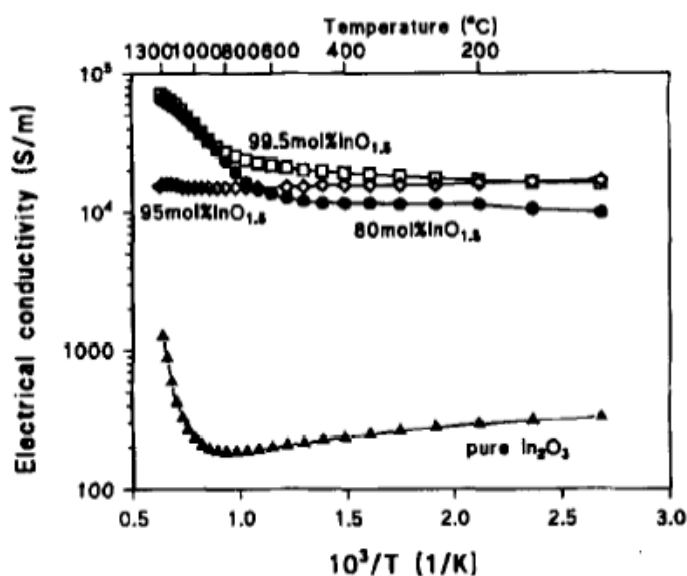


Fig. III.3. Conductivités électriques de In_2O_3 pur et dopé avec ZrO_2 en fonction de la température [34].

La conductivité électronique de l'oxyde d'indium dopé à l'oxyde de zirconium est supérieure à celle de l'oxyde d'indium pur (Fig. III.3) [34]. Par conséquent, l'augmentation de la conductivité de l'oxyde d'indium est une propriété extrinsèque du matériau ; elle est introduite par l'ajout de la phase de ZrO_2 .

III.3.2. Les couches minces de ZrO_2 et In_2O_3

Peu de travaux concernant le dépôt de In_2O_3 [37-38] et In_2O_3 dopé avec ZrO_2 (jusqu'à 30 mol% de ZrO_2) [40] par ALD ont été reportés dans la littérature. La référence aux couches minces de ZrO_2 déposées par ALD a déjà été reportée au paragraphe II.3.3.1.

Des films minces d'oxyde d'indium ont été déposés sur des substrats en verre à des températures entre 300 et 500°C en utilisant $InCl_3$ et H_2O ou H_2O_2 comme précurseurs [37,40]. Des vitesses de croissance de dépôt de l'ordre de 0,25-0,4 Å/cycle ont été obtenues. Les films fabriqués ne présentent pas de défauts structuraux et sont cristallisés dans la phase cubique. Récemment, Elam et al. [38] ont élaboré des couches minces de In_2O_3 en utilisant un nouveau précurseur de cyclopentadienyl d'indium et l'ozone comme source oxydante, ce qui a permis d'atteindre des vitesses de croissance de 1,3-2,0 Å/cycle avec des températures de dépôt moins élevées, comprises entre 200 et 450°C.

Asikainen et al. [39] ont synthétisé des couches minces de structure cubique d'oxyde d'indium dopé à l'oxyde de zirconium (IDZ) à 500°C sur des substrats de verre en utilisant $InCl_3$, $ZrCl_4$ et H_2O comme précurseurs. La vitesse de dépôt est proche de celle obtenue pour l'oxyde d'indium (0,27 Å/cycle). La première élaboration de couches minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium destinée à des applications SOFC a été réalisée au sein de notre laboratoire par C. Brahim [41]. Les premiers résultats concernant les caractérisations structurale et électrique de ces couches minces ont été prometteurs. Le travail qui sera présenté dans cette étude est la suite de ces premiers travaux. L'objectif est d'une part, la confirmation et la vérification de ces résultats par de nouvelles études expérimentales et d'autre part, la construction d'une demi-cellule électrolyte/cathode.

III.3.3. Elaboration de couches minces de IDZ à gradient de composition

L'élaboration des couches de IDZ par ALD a été menée au sein de l'équipe du Professeur Niinistö au Laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de

Technologie d'Helsinki, dans le cadre d'un programme d'échange PICS (Programme International de Coopération Scientifique). Au cours de ce travail nous avons repris et adapté les paramètres de dépôts établis par C. Brahim [41] et F. Chauvaut [55] lors d'une étude préliminaire sur le système $\text{In}(\text{thd})_3/\text{O}_3\text{-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{O}_3$. Le choix de Cp_2ZrCl_2 comme précurseur du zirconium est lié au faible taux d'impuretés (carbone, hydrogène, chlore) qu'il génère à une plus grande vitesse de croissance, comme déjà reporté dans la littérature. Des essais préliminaires ont été réalisés afin de déterminer une courbe d'étalonnage reliant la composition des dépôts de IDZ au rapport de pulses des précurseurs.

Les couches minces d'oxyde de zirconium substitué par l'oxyde d'indium ont été déposées sur des substrats de silicium Si(100), de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LSF, Praxair, 99,9%) et acier inoxydable (Goodfellow 430, Fe81/Cr17/Mn/Si/C/S/P : 1 x 1 cm²). Le dépôt du gradient de composition IDZ a été mené en trois étapes correspondant à trois compositions différentes successives (Fig. III.4). Le substrat utilisé est une pastille de LSF. Afin de pouvoir mieux analyser la contribution des différentes couches, chacune d'entre elles a ainsi été déposée séparément sur un substrat de LSF et d'acier inoxydable.

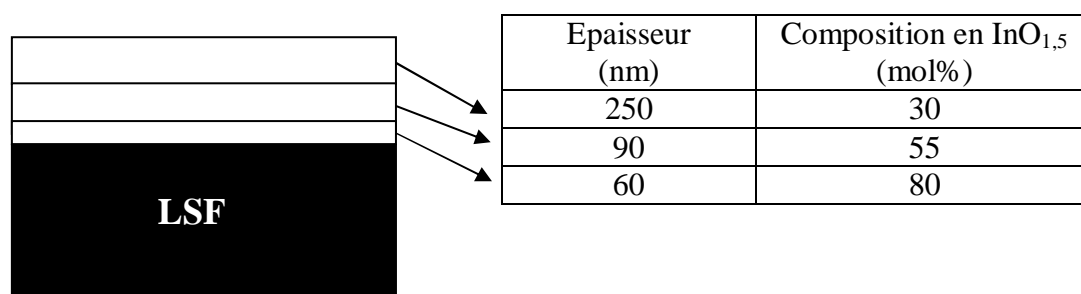


Fig. III.4. Représentation schématique du dépôt à gradient de composition de IDZ.

L'appareillage utilisé est identique à celui décrit dans le chapitre II (réacteur F-120) pour la synthèse de YSZ par ALD avec un changement au niveau de la chambre de réaction en utilisant une configuration qui offre plus de liberté en ce qui concerne la taille, la forme et le nombre de substrats.

III.3.3.1. Conditions expérimentales

III.3.3.1.1. Les précurseurs utilisés pour la synthèse de IDZ

Le précurseur Cp_2ZrCl_2 (*Strem Chemical*, #93-4002, 99%) a été utilisé comme précurseur du zirconium et $\text{In}(\text{thd})_3$ comme précurseur de l'indium. Ce dernier a été synthétisé au sein du laboratoire d'accueil selon la procédure établie par Eisentraut et Sievers [42] et l'ozone, comme source oxydante, a été produit à partir de O_2 (99,999%) via un générateur d'ozone (Fischer model 502).

III.3.3.1.2. Réglage du réacteur

La vitesse de croissance du film est constante dans la plage de température 300-375°C [41]. Afin de déposer des films de IDZ présentant la composition désirée, il est nécessaire de déterminer l'évolution de la composition en fonction du nombre de pulses de $\text{In}(\text{thd})_3$ par rapport au nombre total de pulses de $\text{In}(\text{thd})_3$ et Cp_2ZrCl_2 . L'objectif était dans un premier temps de déposer des couches minces de IDZ en utilisant les paramètres de pulses déterminés auparavant [41]. L'analyse de la composition des dépôts obtenus par spectroscopie de fluorescence X a montré que la composition des films n'était pas celle escomptée. Un nouvel étalonnage a été réalisé comme reporté sur la Figure III.5.

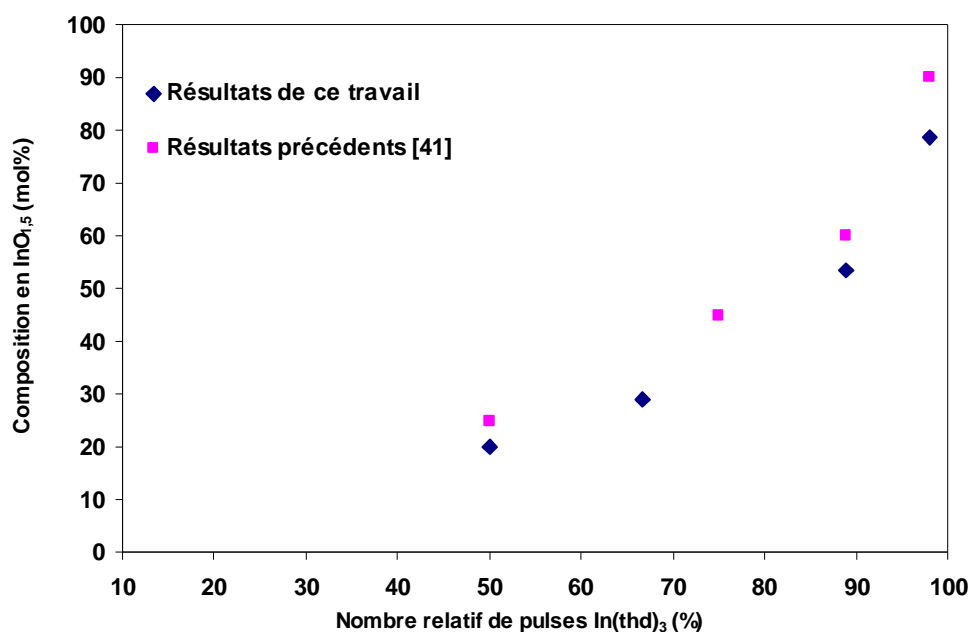


Fig. III.5. Composition du dépôt de IDZ en fonction du nombre relatif de pulses d' $\text{In}(\text{thd})_3$.

Les rapports de pulses utilisés ont été déterminés à partir des résultats obtenus sur la Figure III.5 et sont présentés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Rapports de pulses utilisés pour le dépôt avec gradient de composition.

Composition désirée en InO _{1,5} (mol %)	30	55	80
Rapport de pulses In:Zr	2:1	8:1	50:1

III.3.3.1.3. Paramètres de dépôt

Les essais réalisés au Laboratoire de Chimie Inorganique et Analytique de l'Université de Technologie d'Helsinki ont permis de déterminer la vitesse de croissance des films de In₂O₃ en fonction de la température du substrat. En effet, cette vitesse de croissance est constante dans la plage de température 300-375°C (fenêtre ALD) [42]. Pour le système Cp₂ZrCl₂/O₃, la fenêtre ALD est de 310-365°C [9]. La pression de travail est de l'ordre de 1-3 mbar. La température de vaporisation des précurseurs est de 122°C pour le In(thd)₃ et 132°C pour le Cp₂ZrCl₂. La température de dépôt a été fixée à 300°C.

Les temps de pulses ont été optimisés de façon à donner les meilleurs résultats. Le Tableau III.2 représente les durées de pulses utilisées pour réaliser le dépôt des couche minces de IDZ. La séquence relative à l'indium est répétée x fois en fonction de la composition en InO_{1,5} souhaitée. Ainsi, pour une composition de 30 mol%, x vaut 2 (Tableau III.1).

Tableau III.2. Séquençage utilisé pour un cycle de dépôt de IDZ par ALD. x= nombre de pulses de In(thd)₃.

Répétition	Précurseur	Source d'oxygène	Temps de pulse (ms)	Purge avec N ₂ (ms)
1	Cp ₂ ZrCl ₂		1500	1500
		O ₃	1500	2000
x	In(thd) ₃		1500	1500
		O ₃	1500	2000

Dans ces conditions, la vitesse de croissance de la couche est de 2,2 Å/cycle. Cette vitesse de croissance décroît avec l'augmentation de la composition en $\text{InO}_{1,5}$. Elle est de 0,7 Å/cycle pour une composition de 80 mol%. Cela peut être expliqué par le type de précurseur utilisé. En effet, le précurseur $\text{In}(\text{thd})_3$, possédant des ligands volumineux, présente un important encombrement stérique ce qui diminue la vitesse de croissance du film, contrairement au précurseur de zirconium.

IDZ est déposé sur des substrats de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ (LSF), des plaques de 5x5 cm² de monocristaux de silicium polies selon la direction (100) (Si (100)) et d'acier inoxydable (Goodfellow 430, Fe 81/Cr17/Mn/Si/C/S/P). Le dépôt de IDZ sur des substrats de Si (100) permet de déterminer facilement l'épaisseur des films déposés. En effet, le Si (100) présente l'avantage d'être réfléchissant et grâce à un spectrophotomètre double faisceau Hitachi U-2000 on peut mesurer l'épaisseur de dépôt. Les pastilles frittées de LSF utilisées pour le dépôt avec gradient de composition ont été réalisées à partir d'une poudre (Praxair) et frittées à 1000°C pendant deux heures avec une rampe de 2 °C/min. Tous les substrats ont été préalablement lavés à l'acétone et à l'eau dans un bain à ultra-sons pendant 10 minutes, puis séchés à l'air comprimé.

III.3.3.2. Propriétés structurales et microstructurales des couches minces de IDZ

III.3.3.2.1. Caractérisation des dépôts par diffraction des rayons X

La Figure III.6 montre les diffractogrammes X obtenus pour différentes compositions en $\text{InO}_{1,5}$ déposées à 300°C par ALD sur acier inoxydable. Les deux pics les plus intenses correspondent au substrat. Il est important de remarquer que les dépôts obtenus sont bien cristallisés sans qu'aucun recuit ultérieur n'ait été réalisé. Ceci est d'autant plus intéressant que ces mêmes composés synthétisés par voie solide doivent subir des recuits à des températures élevées, supérieures à 1200°C [43], encourageant le risque de perte d'indium par volatilisation. Cette caractéristique est à souligner car les couches élaborées par ALD ne sont souvent que faiblement cristallisées en raison de la faible température de dépôt. Le dépôt de IDZ présente des pics de diffraction dont l'intensité augmente lorsque l'épaisseur de IDZ augmente. La formule de Scherrer appliquée au pic le plus intense (200) a permis de calculer la taille des cristallites, une valeur moyenne de 40 nm a été ainsi déterminée.

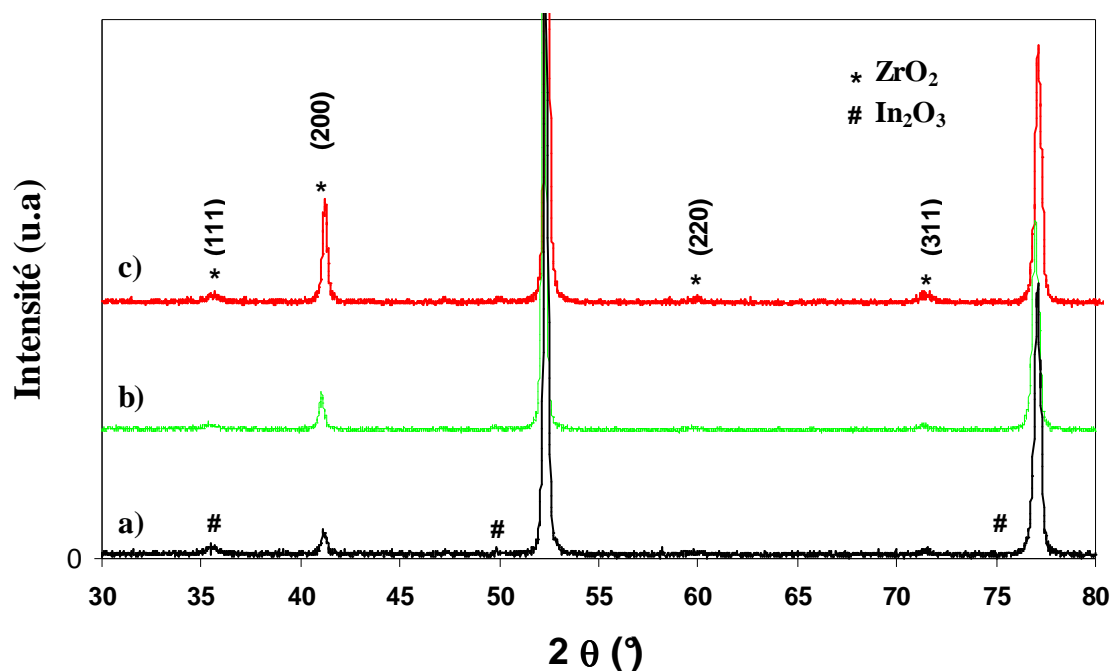


Fig. III.6. Diffractogrammes de couches minces de IDZ déposées par ALD à 300°C sur acier inoxydable. a) 60 nm d'épaisseur et 80 mol% de $\text{InO}_{1,5}$, b) 90 nm d'épaisseur et 55 mol% de $\text{InO}_{1,5}$, c) 250 nm d'épaisseur et 30 mol% de $\text{InO}_{1,5}$.

Pour les deux compositions moins riches en indium, 30 et 55 mol%, on observe que les raies de l'oxyde de zirconium (111), (200), (220) et (311) sont très proches de la fiche JCPDS, numéro 27-0997. Cependant, aucune raie correspondant à de l'oxyde d'indium n'est visible conformément au diagramme de phases du système $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ [34] montrant que la composition en In_2O_3 des deux couches minces de IDZ sont situées dans le domaine où seule la phase cubique du ZrO_2 est présente. Contrairement à la fiche de référence du ZrO_2 cubique, la raie la plus intense du dépôt de IDZ est obtenue pour la direction (200) ce qui indique une orientation préférentielle des grains selon cette direction. Malheureusement, l'épaisseur de dépôt est trop faible pour la composition riche en indium 80 mol %, l'intensité des raies est très faible.

Les diffractogrammes des dépôts de IDZ sur le matériau de cathode LSF sont présentés sur la Figure III.7. Comme cela a déjà été observé pour les couches minces de IDZ déposées sur inox, les dépôts obtenus sont tous cristallins sans passer par l'étape de recuit à haute température. Pour les compositions à faible taux d'indium (Fig. III.7.b et c), on observe les mêmes caractéristiques que pour les dépôts sur inox. Les raies correspondant au substrat LSF

sont clairement observables. En revanche, le diffractogramme du dépôt contenant le plus d'indium avec une épaisseur de dépôt plus importante, 200 nm au lieu de 60 nm dans le premier cas (Fig. III.6.a), présente des raies caractéristiques de In_2O_3 qui correspondent à la fiche JCPDS 06-0416 (Fig. III.7.a). Les deux fiches JCPDS des deux composés In_2O_3 et ZrO_2 montrent que les 4 raies les plus intenses de ZrO_2 sont proches des raies de In_2O_3 ce qui peut avoir un effet sur l'intensité et l'épaulement des pics. Contrairement à la fiche de référence JCPDS 06-0416 du composé In_2O_3 , la raie la plus intense observée dans le diffractogramme Figure III.7.a est obtenue selon la direction (440). Cette différence peut s'expliquer par une orientation préférentielle des grains selon cette direction.

La taille des cristallites constituant le dépôt sur LSF montre une variation par rapport à l'inox. En effet, la taille moyenne des cristallites sur LSF est de 26 nm alors qu'elle est de 40 nm sur inox, ce qui reflète une influence de substrat.

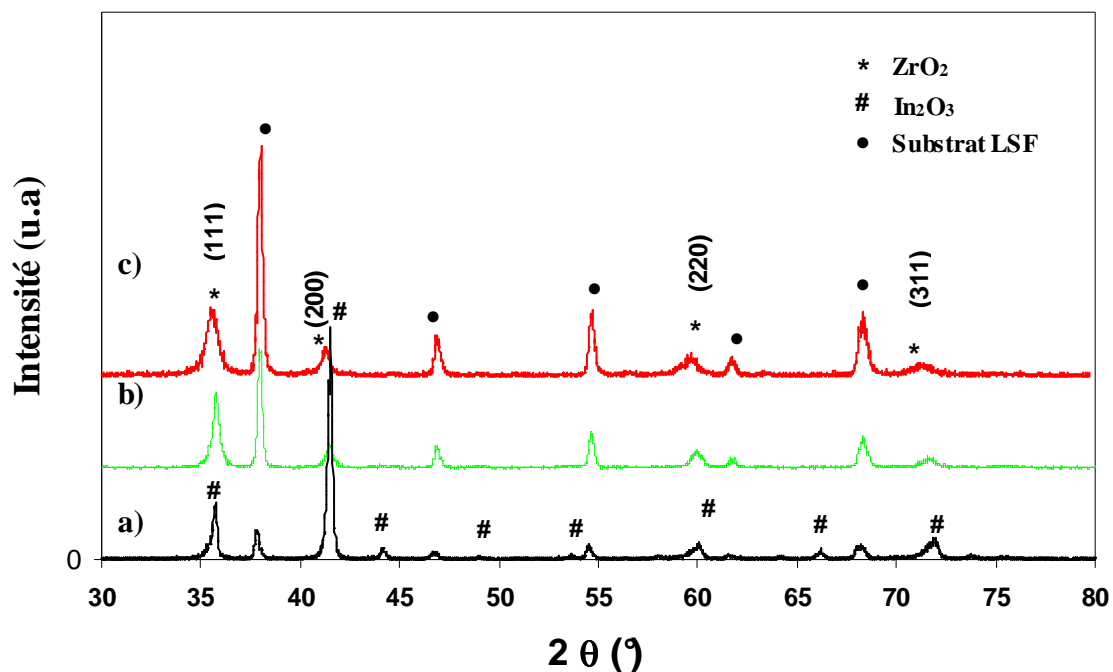


Fig. III.7. Diffractogrammes de couches minces de IDZ déposées par ALD à 300°C sur LSF. (a) 200 nm d'épaisseur et 83 mol% de $\text{InO}_{1,5}$, b) 90 nm d'épaisseur et 55 mol% de $\text{InO}_{1,5}$, c) 250 nm d'épaisseur et 30 mol% de $\text{InO}_{1,5}$.

III.3.3.2.2. Caractérisation des dépôts par MEB

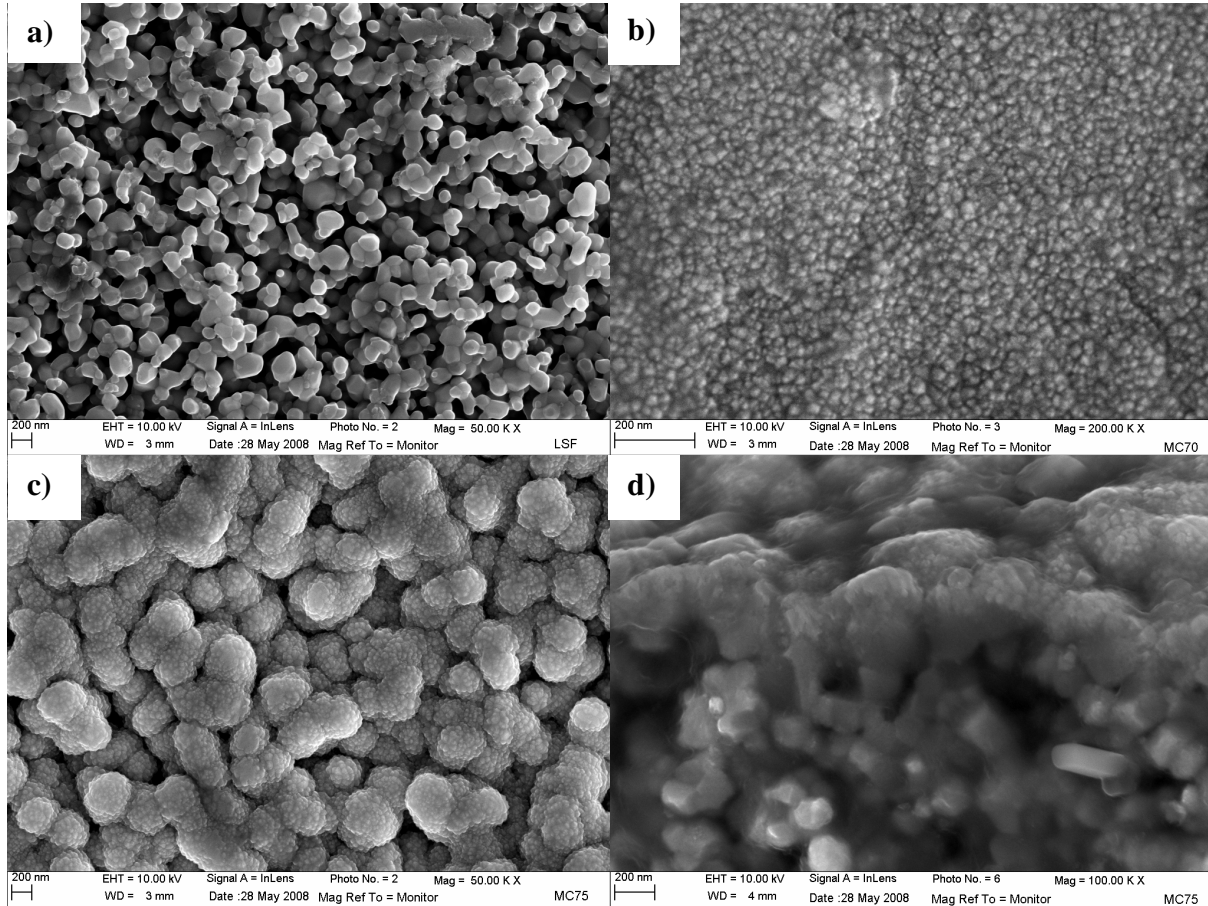
a. Couches minces de IDZ à 30 mol% de $InO_{1,5}$ 

Fig. III.8 Micrographies MEB de couches minces de IDZ conductrices ioniques déposées par ALD à 300°C. a) surface de LSF sans dépôt, b) surface d'une couche de 250 nm de IDZ (30 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur Si(100) c) surface d'une couche de 250 nm de IDZ (30 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur LSF, d) vue transversale sur fracture de c).

La morphologie des couches minces de IDZ élaborées par ALD a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure III.8.a montre la micrographie de la surface de la cathode poreuse LSF sans dépôt. Les Figures III.8.b et III.8.c montrent les micrographies MEB de la surface d'une couche de 250 nm de IDZ (30 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur Si(100) et LSF à 300°C par ALD. Les films de la zircone substituée à l'indium sont compacts, couvrants et très uniformes. Le dépôt de IDZ réalisé sur le substrat dense et plan de Si (100) présente une taille de grains plus petite que celle obtenue sur la cathode

poreuse de LSF. En effet, le dépôt sur LSF est constitué de petites particules de taille nanométrique agglomérées pour former des grains de taille plus importante. La vue sur fracture du dépôt de IDZ élaboré sur LSF (Fig. III.8.d) montre que le dépôt suit parfaitement la rugosité et les dénivellations de la surface du substrat poreux sans pénétrer à l'intérieur des pores. Ainsi, la porosité initiale de la cathode n'est plus visible sur la surface du dépôt de IDZ, ce qui constitue une caractéristique importante pour l'application SOFC.

b. Couches minces de IDZ à 55 mol% de $InO_{1,5}$

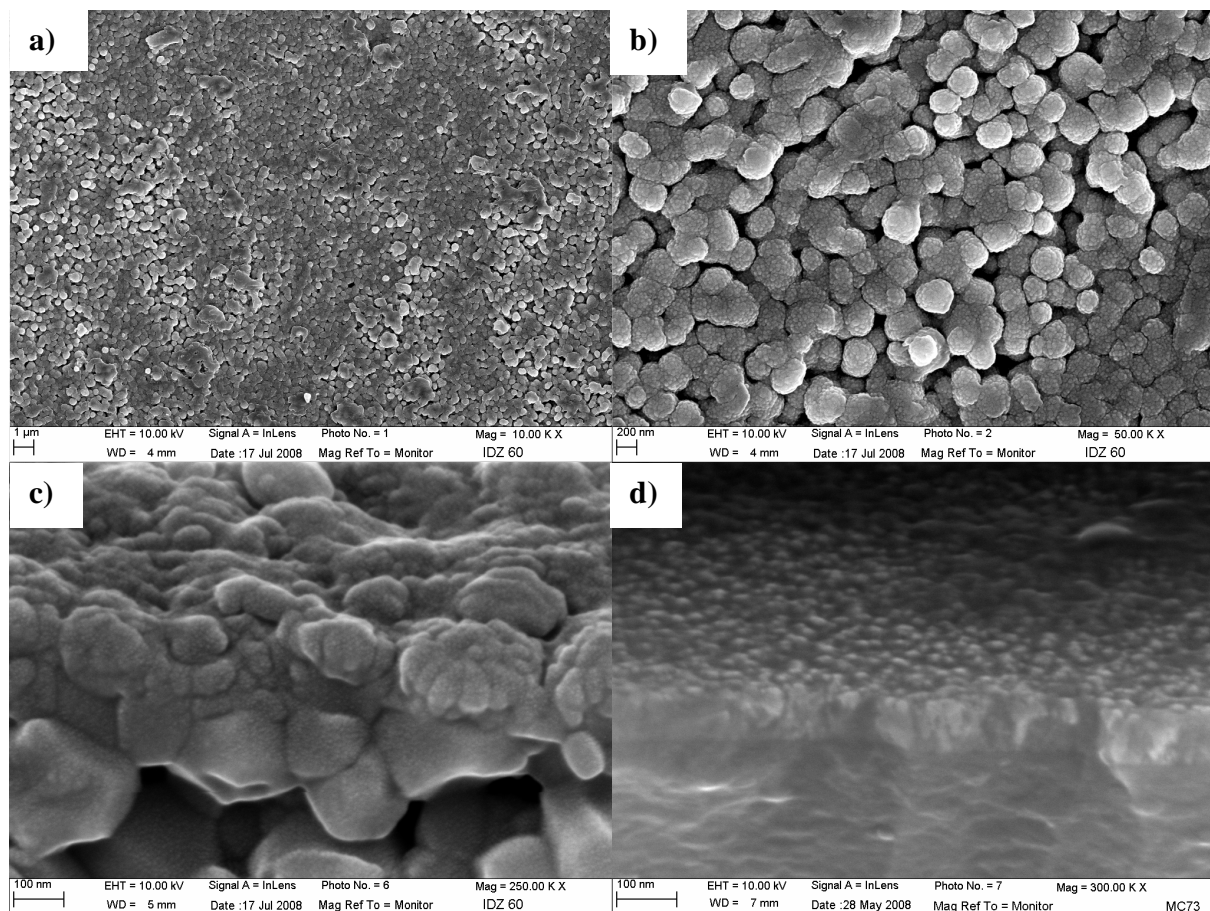


Fig. III.9 Micrographies MEB de couches minces de IDZ déposées par ALD à 300°C. a) surface d'une couche de 90 nm de IDZ (55 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur LSF, b) grossissement de (a), c) vue sur fracture, d) vue sur fracture de la même couche de 90 nm de IDZ (55 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur Si(100).

Les Figures III.9.a et III.9.b montrent les micrographies de la surface d'une couche de 90 nm de IDZ (55 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur LSF à 300°C par ALD. Les mêmes observations faites pour la couche mince de IDZ conductrice ionique sont valables ici : les

films obtenus sont uniformes, couvrants et compacts. Les grains pour 55 mol% (200 nm) semblent plus petits que pour 30 mol%.

Les Figures III.9.c et III.9.d correspondent à la vue sur fracture de la couche IDZ déposée sur LSF et Si(100), respectivement. La couche de IDZ déposée sur silicium présente une structure colonnaire alors que celle réalisée sur LSF semble plutôt granulaire malgré sa faible épaisseur. D'autre part, la couche de IDZ déposée sur LSF est dense et suit parfaitement la rugosité du substrat. La microstructure des dépôts semble donc modifiée par la morphologie du substrat. L'épaisseur du film déposé a été évaluée par spectrophotomètre sur le substrat de silicium. Elle est de l'ordre de $85,0 \pm 3,5$ nm. Cette valeur d'épaisseur a été réévaluée et confirmée par MEB sur les tranches de dépôt.

c. Couches minces de IDZ à 80 mol% de $InO_{1,5}$

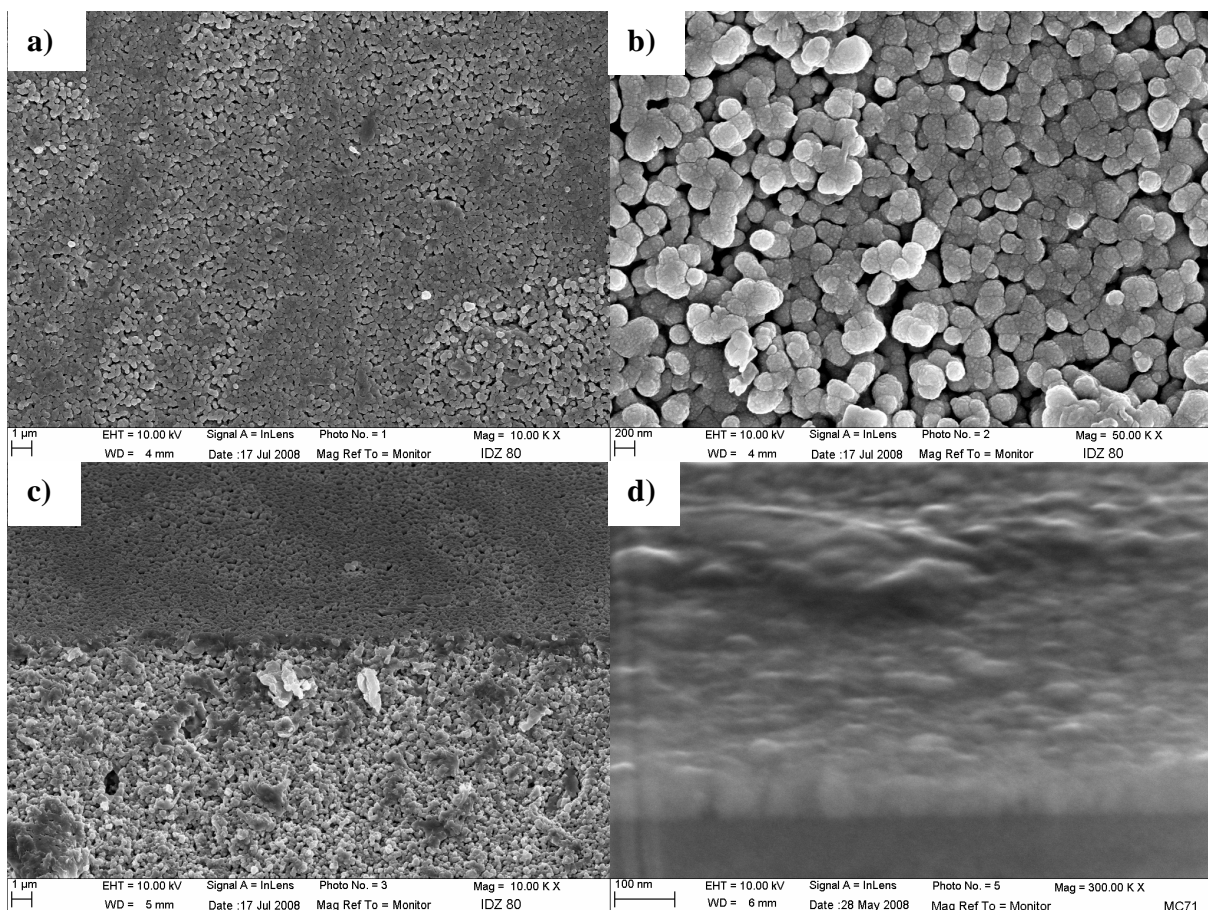


Fig. III.10 Micrographies MEB de couches minces de IDZ déposées par ALD à 300°C. a) surface d'une couche de 60 nm de IDZ (80 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur LSF, b) grossissement de (a), c) vue sur fracture, d) vue sur fracture de la même couche de 60 nm de IDZ (80 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur Si(100).

Les deux micrographies de la surface de couche mince de IDZ (80 mol% de $\text{InO}_{1,5}$) déposée sur LSF à 300°C par ALD (Fig. III.10.a et b) montrent que le dépôt est couvrant malgré la faible épaisseur de la couche déposée. La taille des grains est légèrement plus faible que pour les deux autres dépôts moins riches en indium. En effet, la taille des grains décroît avec l'augmentation du taux d'indium. Le dépôt présenté sur la Figure III.10.d a été réalisé sur un substrat dense et plan ($\text{Si}(100)$). Ce dépôt est uniforme en épaisseur et adhérent. Le dépôt ALD effectué sur le matériau poreux de cathode (Fig. III.10.c) épouse la rugosité de la surface du substrat. Le dépôt est uniforme, couvre parfaitement le substrat et est adhérent. En augmentant la quantité d'indium, les couches deviennent moins compactes d'après les vues de surface, ce qui présente une caractéristique très importante pour un conducteur électronique qui doit être poreux afin de faciliter les phénomènes d'adsorption et de diffusion à travers l'électrode. L'épaisseur évaluée par MEB sur la tranche de dépôt est de 55 nm.

d. Couches minces de IDZ à gradient de composition

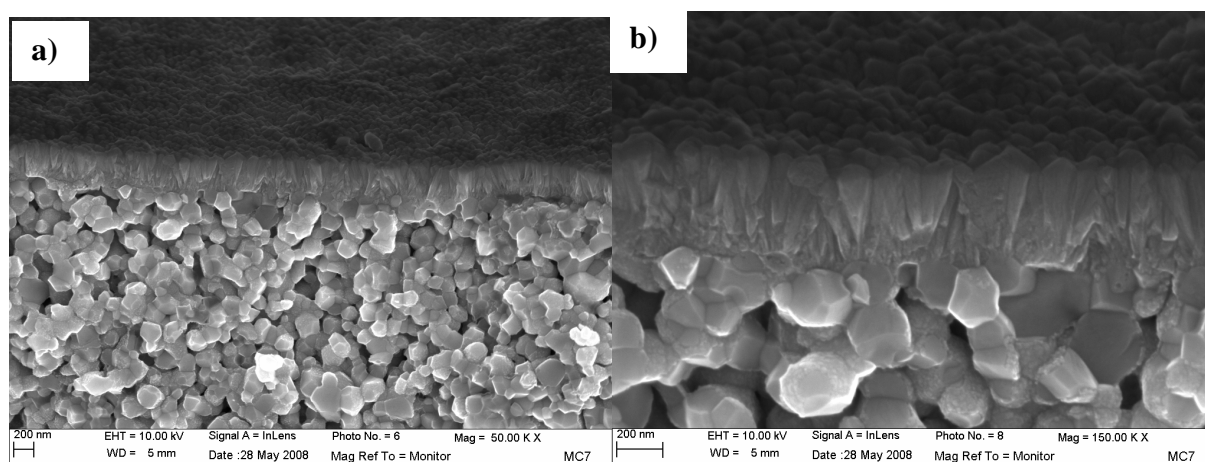


Fig. III.11. Micrographies MEB de couches minces du gradient IDZ déposé sur LSF par ALD à 300°C. a) vue sur fracture, b) grossissement de (a).

La vue sur fracture (Fig. III.11) du gradient de composition des couches minces de IDZ élaborées par ALD montre que le dépôt recouvre la totalité du substrat de façon homogène. Le dépôt IDZ présente une structure fortement colonnaire et très compacte. La surface du dépôt est recouverte par des cristaux de taille nanométrique. Ce dépôt est couvrant, adhérent et très uniforme. On peut distinguer facilement le substrat poreux de LSF et le gradient de composition de IDZ déposé par ALD qui présente une structure très dense. Ainsi, la porosité

initiale de la cathode n'est plus visible sur la surface du gradient. Cette caractéristique de l'ALD est due au mode de croissance des couches par cette technique. Le temps suffisamment court de mise en contact des précurseurs avec le substrat prévient la diffusion dans ses pores, les précurseurs réagissant avec les premiers sites disponibles à la surface du substrat seront purgés sans pénétrer à l'intérieur de celui-ci. Ainsi, le dépôt n'a lieu qu'en surface et permet de combler progressivement les pores superficiels. L'épaisseur du gradient déterminée à partir de la vue sur fracture est de 410 nm qui est en bon accord avec l'épaisseur finale visée qui est de 400 nm (Fig. III.11.b).

III.3.3.2.3. Composition des dépôts IDZ- Analyse EDS

Afin de déterminer la composition des couches minces de IDZ, des mesures par EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy* ; Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie) ont été effectuées. Un exemple de spectre obtenu pour une couche mince de IDZ conductrice ionique élaboré par ALD sur LSF est présenté sur la Figure III.12.

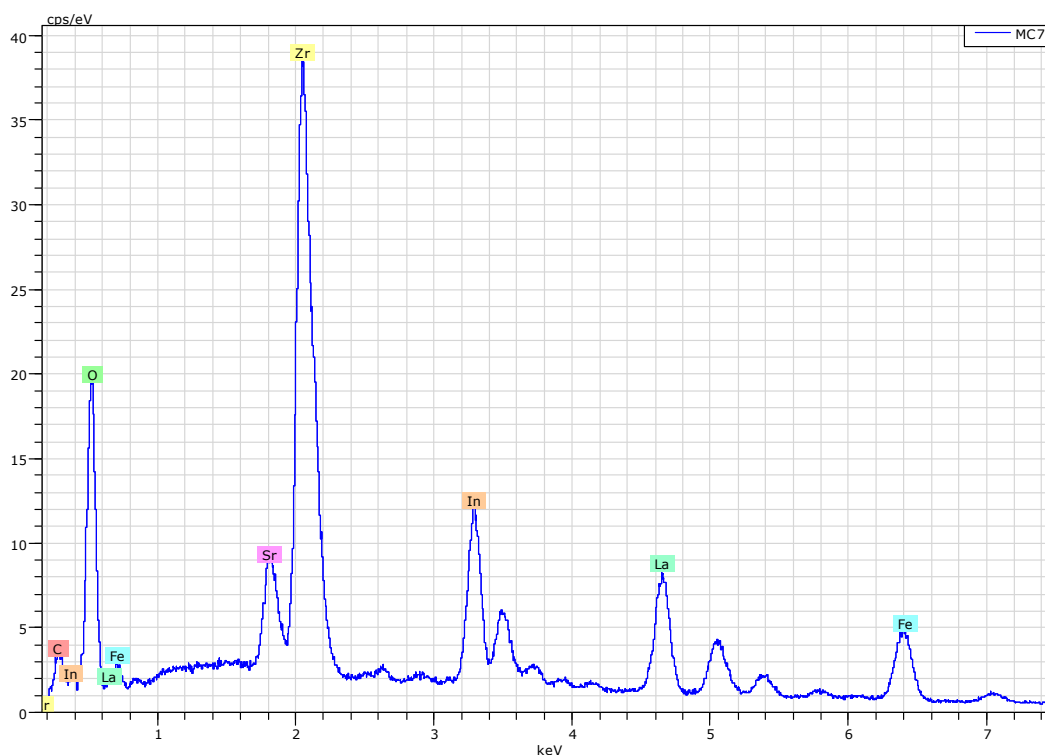


Fig. III.12. Spectre EDS (15 keV) d'une couche mince de 250 nm de IDZ déposée sur LSF par ALD à 300°C.

D'après le spectre ci-dessus, la teneur en indium dans le dépôt est de $31,4 \pm 0,1$ mol%. Les taux d'impuretés sont faibles : ≤ 2 at% pour le carbone et 0 at% pour le chlore. Le tableau suivant résume les épaisseurs et les compositions en indium des couches étudiées correspondant au gradient de composition.

Tableau III.3. Caractéristiques des échantillons étudiés.

Epaisseur visée (nm)	Epaisseur mesurée (nm)	Composition en $\text{InO}_{1,5}$ visée (mol%)	Composition en $\text{InO}_{1,5}$ mesurée (mol%)
60	55	80	77,3
90	85	55	54,7
250	270	30	31,4
400 (gradient)	410	-	-

III.3.4. Conclusion

La technique ALD nous a permis d'obtenir des couches minces de IDZ adhérentes, denses et couvrantes cristallisées à température de dépôt 300°C , sans recuit ultérieur. Elle permet aussi de contrôler de manière assez précise la composition du dépôt. Un faible écart est déterminé entre la composition désirée et la composition mesurée (2,7 %). De plus, les dépôts de IDZ sont cristallins à des températures relativement basses (300°C). Ceci est particulièrement intéressant dans le cas de l'indium qui présente une volatilité importante, à des températures de frittage bien supérieures.

Dans la suite de ce chapitre, nous aborderons la caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance des couches minces de IDZ élaborées par ALD.

III.4. Caractérisations électrochimiques des couches minces de IDZ par spectroscopie d'impédance

III.4.1. Mesures de conductivité pour les couches minces

Le but de cette étude est de caractériser les couches minces élaborées par ALD, et de déterminer l'intérêt du gradient de composition. L'élaboration de ces films minces donne lieu à une microstructure complexe avec des propriétés électriques différentes de celles des matériaux massifs. La caractérisation électrique de ces couches minces par spectroscopie d'impédance est beaucoup plus complexe que celle des matériaux sous forme massive. En effet, l'élaboration de couches minces nécessite l'utilisation d'un substrat pour lequel, selon sa nature électrique, la géométrie de la cellule de mesure diffère.

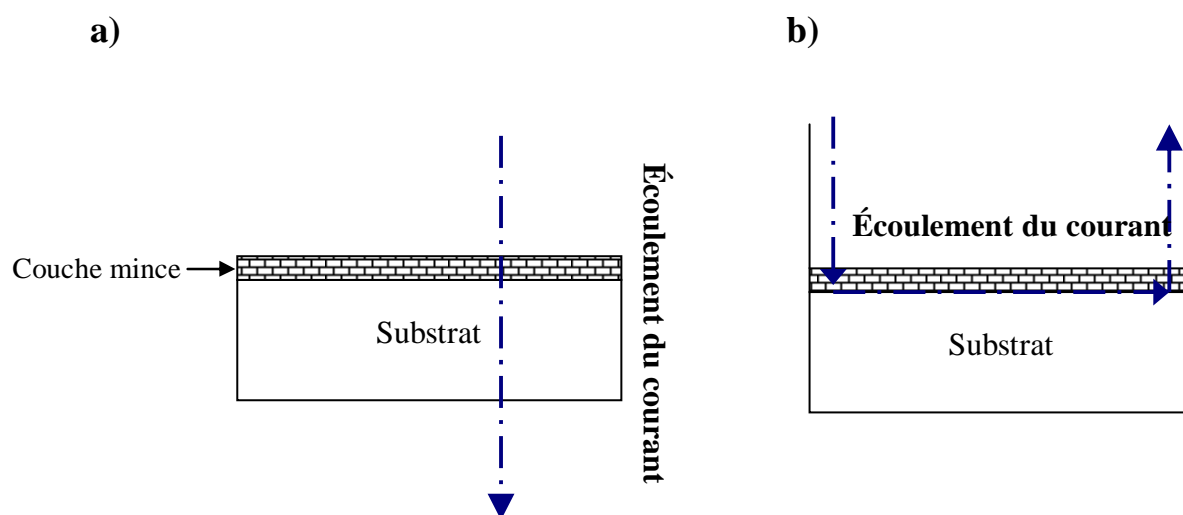


Fig. III.13. Les deux configurations pour la caractérisation électrique des couches minces. a) configuration transversale, b) configuration longitudinale.

Deux méthodes de mesure peuvent être utilisées. La première consiste à mesurer la conductivité perpendiculairement au plan de la couche mince en utilisant une configuration transversale (Fig. III.13.a). Dans ce type de configuration, des problèmes de contact peuvent perturber la mesure de conductivité. La seconde méthode est fondée sur une mesure longitudinale de la conductivité (Fig. III.13.b) et nécessite l'emploi de substrats isolants. Pour ce type de configuration, la grande résistivité du substrat ne permet pas de séparer la contribution des grains de celle des joints de grains [44]. Elle fait cependant l'objet de nombreux travaux.

La configuration transversale est la technique la plus largement utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques des matériaux massifs car c'est la représentation qui correspond au fonctionnement réelle de la cellule SOFC. De plus, cette configuration de mesure permet d'étudier l'interface électrode/électrolyte. Très peu de données concernant la caractérisation des propriétés électriques des couches minces utilisées comme matériau d'électrolyte pour les

SOFC sont présentées dans la littérature, notamment pour la configuration transversale [15,45-49].

La plupart des mesures de conductivité des couches minces d'électrolyte concerne YSZ. Zhang et al. [50] ont étudié les propriétés électriques de couches minces de YSZ d'épaisseur de 580 nm préparée par sol-gel. La conductivité du film mince est 10 fois plus élevée que celle du matériau massif. Cependant, Wanzenberg et al. [51] ont reporté que la conductivité mesurée pour les couches minces (3-9 μm) élaborées par pulvérisation cathodique en condition réactive est inférieure à celle du matériau massif, ce qui est dû à l'influence du contact des électrodes. Dans une étude récente, Brahim et al. [49] ont étudié la conductivité de couches minces de YSZ (0,3-1,0 μm) déposées par ALD. Les films minces ont été déposés sur un matériau de cathode $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ conducteur électronique. Les valeurs de conductivités déterminées en utilisant la configuration transversale sont cependant deux fois moins élevées que celle du matériau massif.

III.4.2. Conditions expérimentales

III.4.2.1. Introduction

Généralement, l'étude par spectroscopie d'impédance d'un matériau d'électrolyte est réalisée sur des échantillons sous forme de pastilles massives de plusieurs millimètres d'épaisseur. Une couche métallique (or, argent, platine) jouant le rôle d'électrode est déposée sur les deux faces de la pastille. La nature de cette électrode dépend de la gamme de température de mesure et de ses propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène ou de l'oxydation du combustible (méthane, hydrogène).

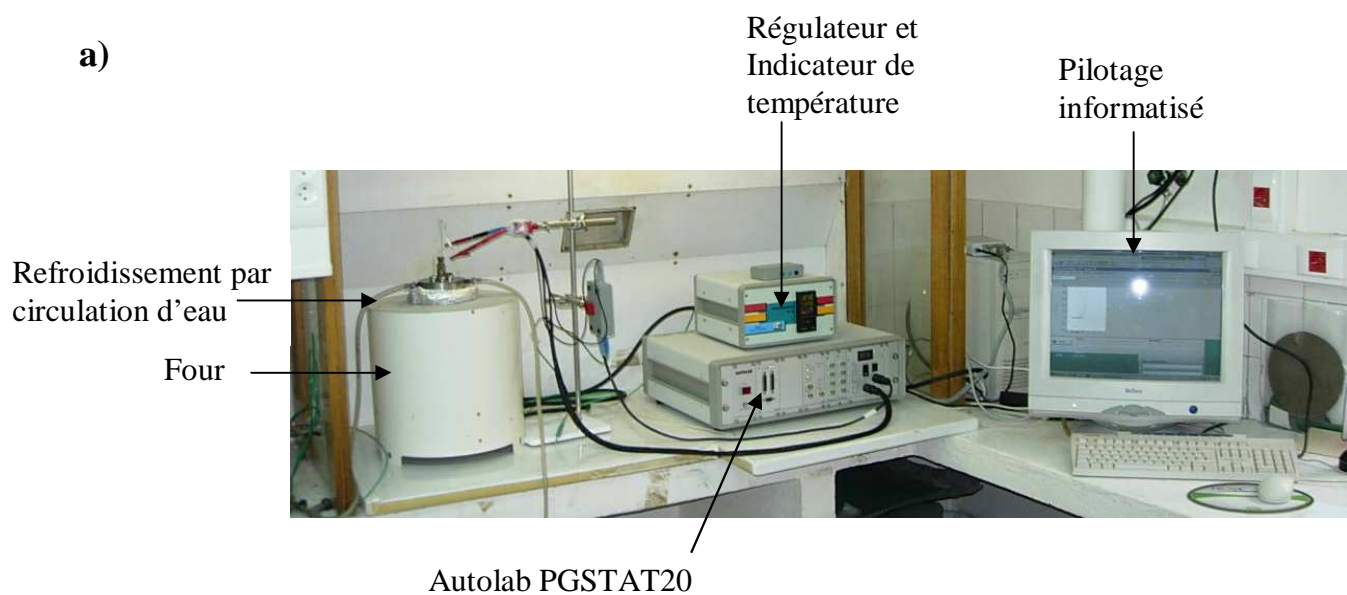
Les premières caractérisations des couches minces d'électrolyte menées au sein de notre laboratoire ont été réalisées par le dépôt d'une couche de laque de platine sur la couche mince d'électrolyte élaborée par ALD. L'ensemble couche mince-laque de platine est recuit pendant une heure à 900°C sous air. Tous les diagrammes d'impédance obtenus pour ce type de dispositif de mesure ne présentent qu'une boucle inductive caractéristique d'un système en court-circuit. Au vu de ces résultats, l'utilisation d'une laque de platine comme électrode a été écartée et nous avons choisi une électrode de platine ponctuelle (boule de platine) en contact direct avec le film mince. Cette électrode sert aussi de collecteur de courant et a été utilisée pour l'ensemble des mesures présentées dans cette étude.

III.4.2.2. Présentation du montage expérimental : montage à deux électrodes

Pour caractériser les échantillons préparés par ALD, la demi-cellule constituée du substrat de cathode conducteur électronique et du dépôt IDZ est placée au centre d'un four permettant de réaliser des mesures dans une gamme de température allant de l'ambiante à 900°C. Les tubes porteurs sont en alumine et les collecteurs de courant sont en platine. Un montage à deux électrodes est utilisé pour caractériser les différents échantillons, nous avons court-circuité l'électrode de référence et la contre-électrode du potentiostat.

Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été effectuées en utilisant un Autolab Ecochemie B.V PGSTAT20, capable de fonctionner dans la gamme de fréquences 10^{-3} Hz-1MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 350 mV. Toutes les mesures sont réalisées sans polarisation continue.

La Figure III.14 montre le montage expérimental et les électrodes utilisées.



b)

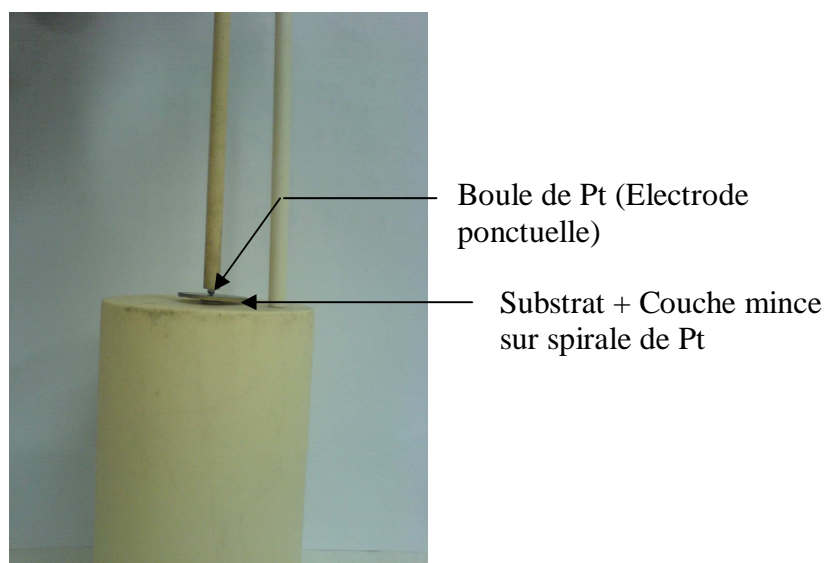


Fig. III.14. a) Photographie du montage expérimental, b) Photographie des électrodes utilisées.

Les échantillons sont analysés dans une cellule de mesure à chambre unique (air). La polarisation appliquée lors des mesures est faible : le courant qui circule à travers la cellule est globalement nul. La cellule de mesure, représentée schématiquement sur la Figure III.15, consiste en une électrode ponctuelle de platine (1 mm de diamètre) en contact avec l'échantillon à étudier et une spirale de platine (6 mm de diamètre avec un fil de platine de 0,5 mm de diamètre) pressée contre la cathode (LSF). La pointe de platine agit comme électrode de travail et collecteur de courant, alors que la spirale de platine sert uniquement de collecteur de courant (relié à la contre électrode et l'électrode de référence du potentiostat).

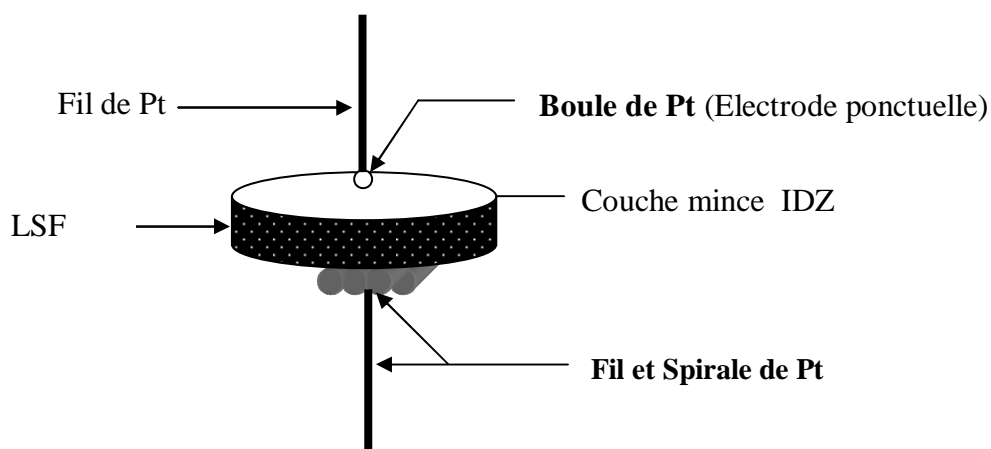


Fig. III.15. Représentation schématique de la cellule de mesure.

Les mesures sont effectuées entre 10^{+6} Hz et 10^{-2} Hz en prenant 11 points par décade de fréquence sous air, à pression atmosphérique. L'amplitude du signal alternatif de tension utilisée varie entre 50 et 350 mV. La décomposition des diagrammes d'impédance a été effectuée à l'aide du logiciel EQUIVCRT, commercialisé par B.A. Boukamp [52].

Le montage à deux électrodes le plus simple pour remonter facilement de la résistance expérimentale d'une céramique massive à la conductivité est l'utilisation de deux électrodes symétriques, de même nature chimique, de même surface et parfaitement parallèles. La relation suivante est utilisée pour calculé sa conductivité :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S} \quad \text{III.2}$$

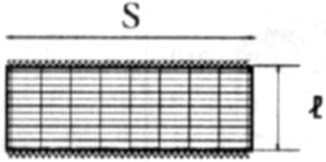
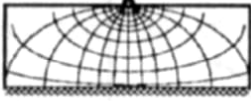
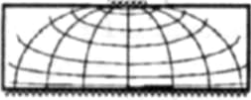
où R est la résistance mesurée par spectroscopie d'impédance, ℓ l'épaisseur du matériau et S la surface des électrodes.

Le montage utilisé pour les caractérisations électriques des couches minces d'électrolyte dans notre cas est constitué d'une électrode ponctuelle de platine en contact avec la couche mince et du substrat conducteur électronique, ce dispositif est donc dissymétrique. Cette forte dissymétrie de notre cellule de mesure entraîne alors une distorsion des lignes de courant et nous éloigne du cas simple où la distribution des équipotentielles est parfaitement définie ce qui complique la détermination de la conductivité du matériau étudié.

Le Tableau III.4 présente les formules reliant la conductivité d'un matériau massif d'électrolyte et la résistance mesurée expérimentalement. Chaque relation a été déterminée pour une géométrie précise des électrodes. Dans le cas des montages dissymétriques, la conductivité est fonction de la surface de l'électrode de travail, l'épaisseur de l'échantillon n'intervenant pas.

En tenant compte du montage expérimental utilisé pour réaliser les mesures par spectroscopie d'impédance des matériaux déposés en couches minces et, afin de relier la résistance déduite des diagrammes d'impédance à la conductivité, une étude théorique et numérique a été menée dans le cadre du travail de thèse d'Emmanuel Gourba [54] au sein du laboratoire dans le but de trouver la relation la plus adéquate entre la résistance et la conductivité des couches minces.

Tableau III.4. Expressions de la résistance due à l'électrolyte solide suivant différentes géométries d'électrodes dans un montage qui en comporte deux. (S : surface de l'électrode, ℓ : épaisseur de l'électrolyte, σ : conductivité électrique de l'électrolyte) [53].

Montage	Distribution des équipotentiels	Résistance due à l'électrolyte
	Rectiligne	$R = \frac{1}{\sigma} \frac{\ell}{S}$
$S = 1/2 (4\pi r^2)$  Electrode assimilée à 1/2 sphère de rayon r	Hémisphérique au voisinage de l'électrode ponctuelle	$R = \frac{1}{\sigma} \frac{1}{\sqrt{2\pi S}}$
$S = \pi r^2$  Electrode assimilée à un disque de rayon r	Ellipsoïdale au voisinage de l'électrode ponctuelle	$R = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{2 S}}$

Dans cette étude, il a été montré que les relations reliant la conductivité à la résistance proposées dans la littérature pour les matériaux massifs en fonction de la géométrie des électrodes ne sont pas transposables aux couches minces. Cette étude numérique a aussi permis de montrer que dans le cas des couches d'épaisseur inférieure à 10 μm , la relation $\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S}$ (où R est la résistance mesurée, ℓ l'épaisseur de la couche mince et S la surface de l'électrode) était la plus adaptée. En effet, dans cette configuration, les cartographies des champs de potentiel suggèrent que la distribution des équipotentiels est quasiment rectiligne.

III.4.3. Etude des couches minces de IDZ déposées par ALD

III.4.3.1. Les couches minces de IDZ à 31,4 mol% de $\text{InO}_{1,5}$

L'étude par spectroscopie d'impédance des propriétés électriques des couches minces de IDZ déposées par ALD a été menée en utilisant le montage expérimental présenté dans la Figure III.15 avec l'électrode ponctuelle de platine. Les diagrammes ont été analysés afin de séparer les différentes contributions et de tenter d'identifier les divers phénomènes se produisant au sein de la demi-cellule.

L'allure typique des diagrammes d'impédance d'une couche mince de IDZ conductrice ionique déposée par ALD enregistré à 270°C pour différentes amplitudes de tension sinusoïdale est représentée sur la Figure III.16.

Une large et prédominante contribution est observée à hautes fréquences (supérieures à $5 \cdot 10^2$ Hz) sur tous les diagrammes d'impédances obtenus à 270°C et une petite contribution mal définie apparaissant aux très basses fréquences. Bien que la partie basses fréquences des diagrammes évolue légèrement, mais de façon aléatoire, avec l'amplitude du signal alternatif, la décomposition à l'aide du logiciel EQUIVCRT n'a pas permis d'isoler cette seconde contribution. Le diagramme de Nyquist obtenu est mal défini, ce phénomène peut être attribué aux basses températures de mesure (270°C dans ce cas) et à l'appareillage utilisé (Autolab Ecochemie BV- PGSTAT20) qui ne permet pas d'obtenir une bonne résolution pour les très basses fréquences. La contribution à très basses fréquences devient plus importante et prédominante avec l'augmentation de la température (Fig. III.17). Les deux contributions observées à hautes et basses fréquences sont bien définies et facilement séparables pour des températures supérieures à 390°C.

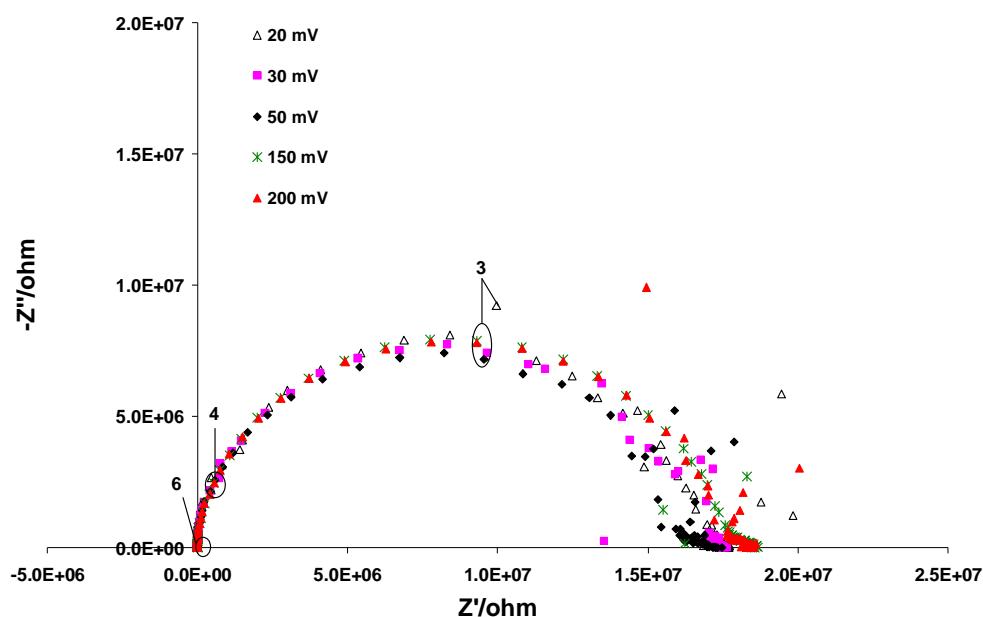


Fig. III.16. Diagrammes d'impédance d'une couche mince de IDZ (31.4 mol% de $InO_{1,5}$, 270 nm) déposée sur LSF par ALD, enregistré à 270°C sous air pour différentes amplitudes de signal. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

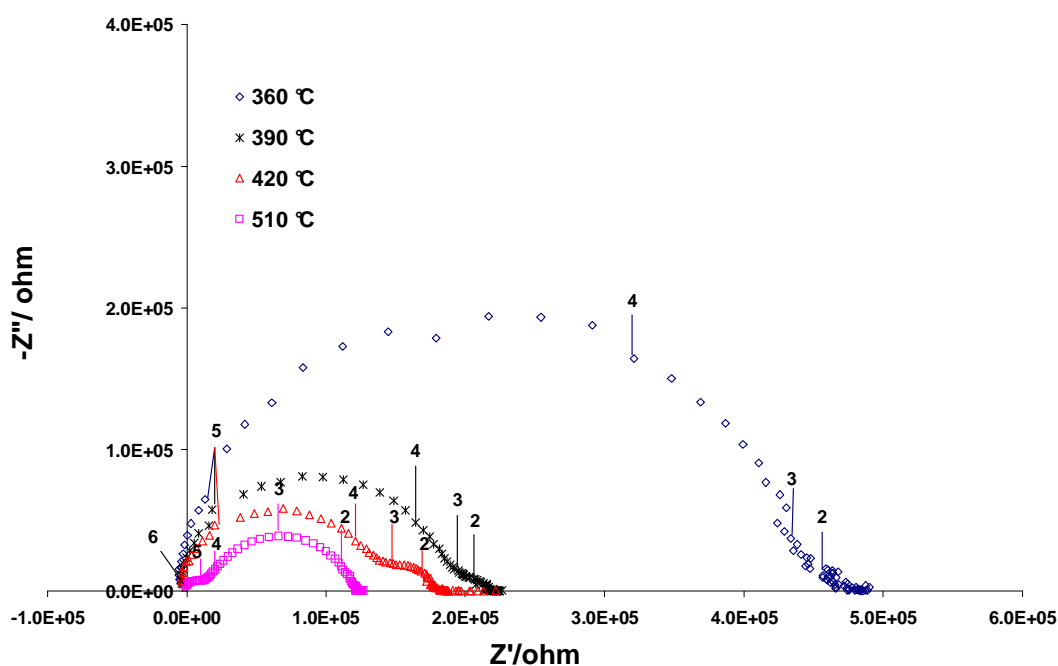


Fig. III.17. Diagrammes d'impédance d'une couche mince de IDZ (31,4 mol% de $InO_{1,5}$, 270 nm) déposée sur LSF par ALD, enregistré sous air pour différentes températures. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

Afin d'identifier les deux contributions observées sur les diagrammes d'impédance, un nouveau test d'amplitude est réalisé à 480°C. D'après la Figure III. 18, on distingue deux contributions, une à haute fréquence (1 MHz- 10 kHz) pour laquelle la résistance diminue quand la température augmente (Fig. III.17), et reste inchangée avec la variation de l'amplitude du signal alternatif à une température donnée. Cette contribution observée aux hautes fréquences serait donc *a priori* attribuable uniquement à la réponse de la couche mince de IDZ conductrice ionique. Dans le cas de la deuxième contribution, observée à basse fréquence, la résistance évolue avec la variation de l'amplitude du signal alternatif à une température donnée. Elle est attribuée aux phénomènes d'électrode.

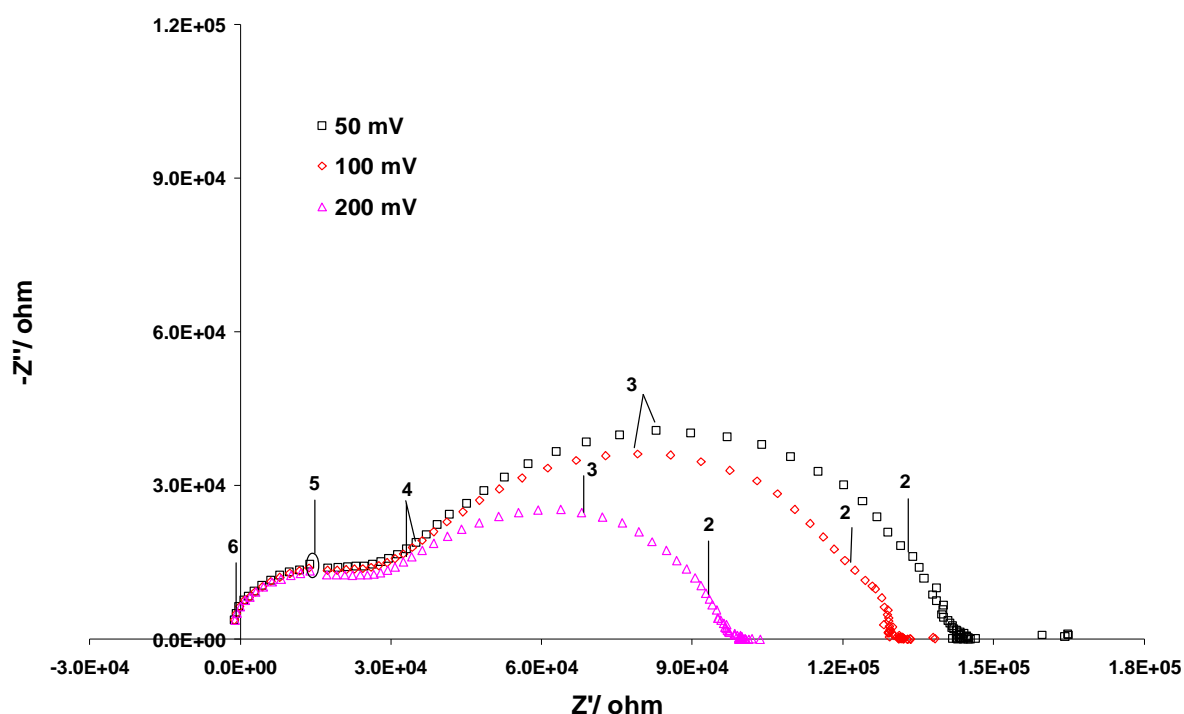


Fig. III.18. Diagrammes d'impédance d'une couche mince de IDZ (31.4 mol% de $\text{InO}_{1.5}$, 270 nm) déposée sur LSF par ALD, enregistré à 480°C sous air pour différentes amplitudes de signal. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

Les diagrammes d'Arrhenius des résistances (normalisées par rapport à l'épaisseur de l'échantillon) correspondant à la réponse de la couche mince de IDZ déposée par ALD sont reportées sur la Figure III.19.

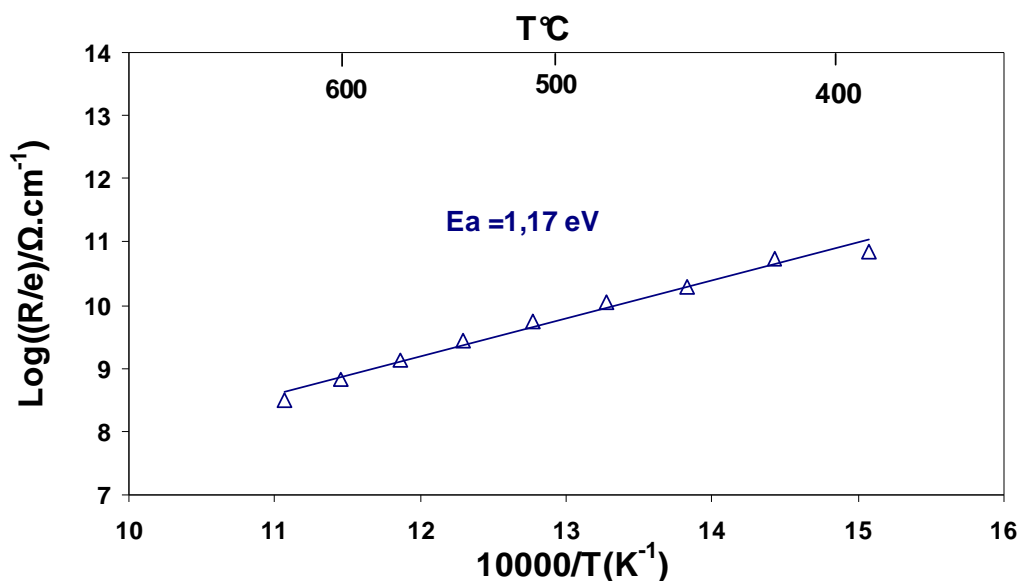


Fig. III.19. Diagramme d'Arrhenius des résistances de la contribution relative à la couche mince de IDZ (31,4 mol% de $\text{InO}_{1,5}$, 270 nm) déposée par ALD.

L'énergie d'activation obtenue pour la couche mince de IDZ vaut 1,17 eV. Cette valeur est proche de celle trouvée dans la littérature pour l'oxyde de zirconium dopé à 30 mol% de $\text{InO}_{1,5}$ sous forme massive, 1,18 eV [35] et celle obtenue par C. Brahim [41] pour IDZ à 29 mol% de $\text{InO}_{1,5}$ sous forme de couche mince (470 nm) déposée par ALD, 1,25 eV.

III.4.3.2. Les couches minces de IDZ à 54,7 mol% de $\text{InO}_{1,5}$

La Figure III.20 représente le diagramme d'impédance typique obtenu pour une couche mince de IDZ à 54,7 mol% de $\text{InO}_{1,5}$ (85 nm), déposée par ALD, enregistré à 420°C pour une amplitude du signal alternatif de 50 mV. Deux demi-cercles peuvent être identifiés. Le premier demi-cercle est observé à hautes fréquences (1 MHz- 1 kHz). Le deuxième demi-cercle observé à basses fréquences est bien défini et s'étend sur une large gamme de fréquence (1 kHz-10 mHz).

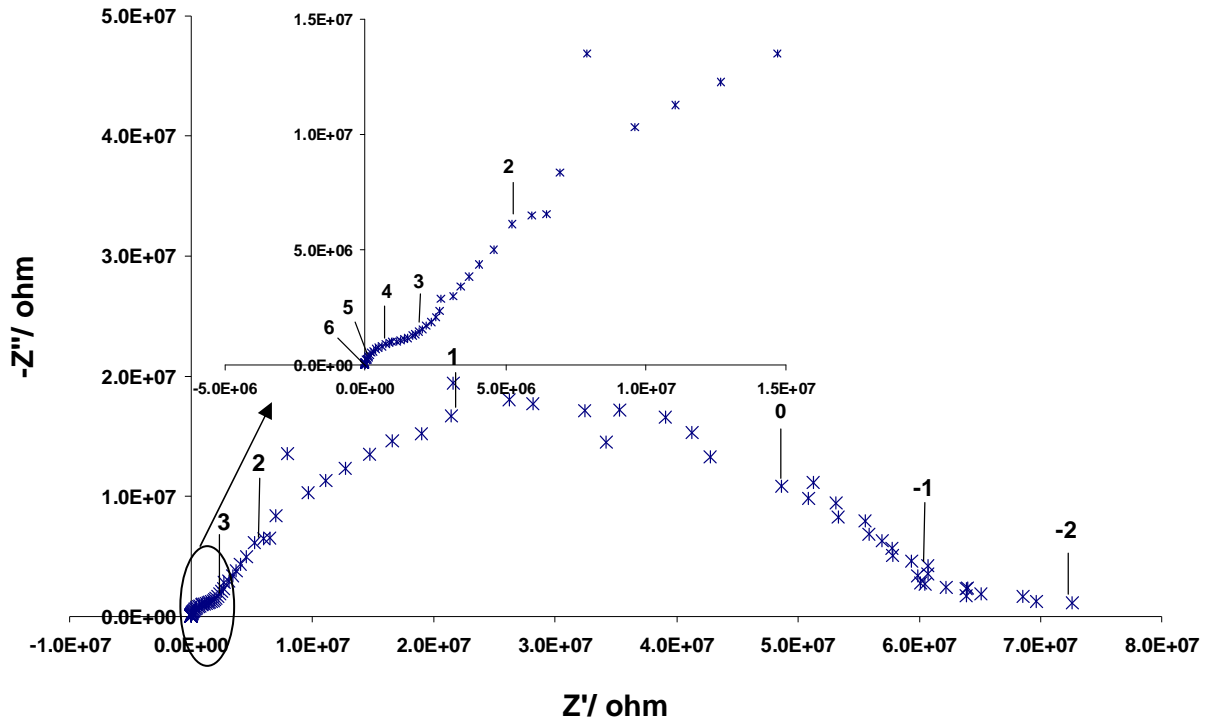


Fig. III.20. Diagramme d'impédance d'une couche mince de IDZ de 85 nm (54,7 mol% de $InO_{1,5}$) déposée sur LSF par ALD, enregistré à 420°C sous air $\Delta V= 50$ mV. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

La variation de l'amplitude du signal imposé permet d'attribuer ces deux contributions. Les diagrammes de Nyquist et de Bode enregistrés à 510°C pour différentes amplitudes du signal alternatif sont représentés sur les Figure III.21.a et Figure III.21.b, respectivement.

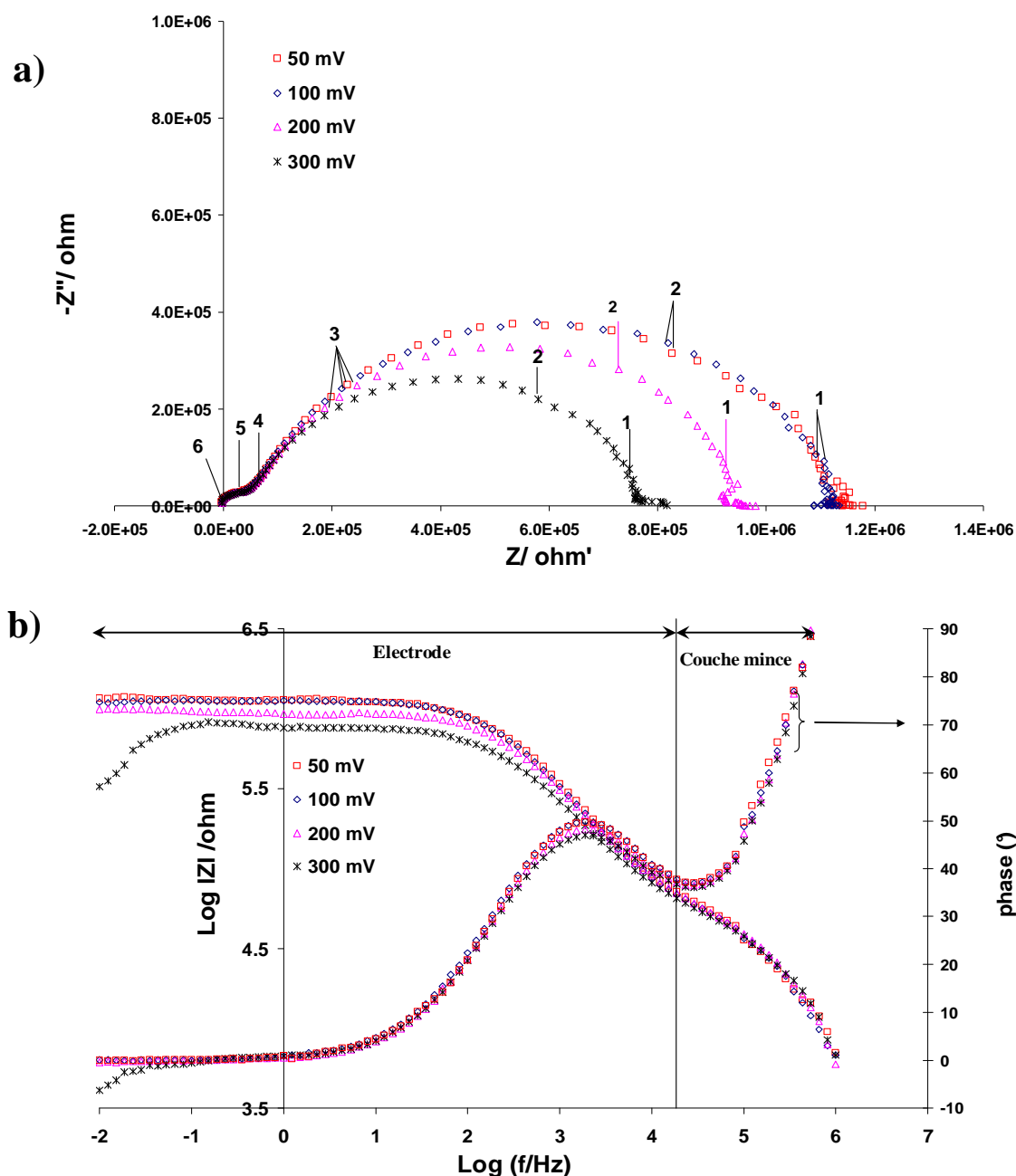


Fig. III.21. Diagrammes d'impédance d'une couche mince de IDZ de 85 nm (54,74 mol% de $InO_{1.5}$) déposée sur LSF par ALD, enregistré à 510°C sous air pour différentes amplitudes de signal. a) diagrammes de Nyquist, b) diagrammes de Bode.

On observe comme précédemment les deux contributions à plus haute température. La première à des fréquences supérieures à 20 kHz, n'est pas modifiée par la tension appliquée. La réponse de la deuxième contribution, aux basses fréquences, varie avec l'amplitude du signal. Le premier demi-cercle est associé à la réponse du matériau d'électrolyte (la couche

mince de IDZ) et le second correspond aux phénomènes d'électrode. L'évolution en fonction de la température de la résistance (normalisées par rapport à l'épaisseur de l'échantillon) relative à la contribution ionique observée à haute fréquence est reportée sur la Figure III.22. L'énergie d'activation déduite est de 1,61 eV. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue pour la couche mince à 31,4 mol% de $\text{InO}_{1,5}$ (1,17 eV). L'énergie d'activation augmente avec la concentration en $\text{InO}_{1,5}$. Ceci peut être expliqué par le fait que jusqu'à une teneur en indium de 55,4%, le système est conducteur ionique mais la conduction est freinée par la proportion plus importante d'oxyde d'indium.

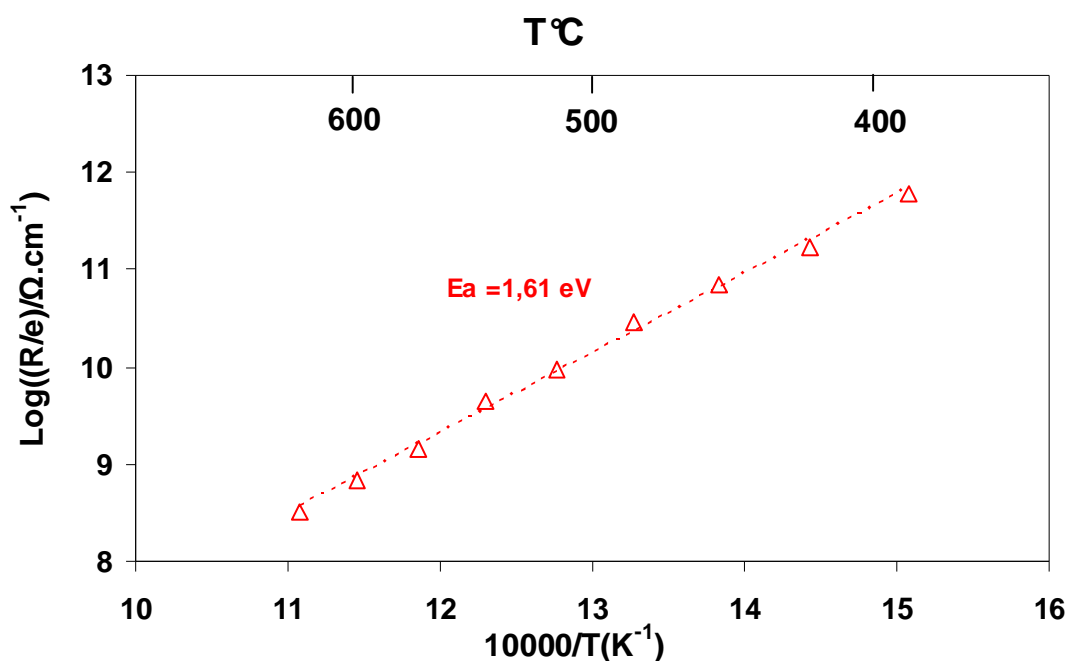


Fig. III.22. Diagramme d'Arrhenius des résistances relatif à une couche mince de IDZ (54,74 mol% de $\text{InO}_{1,5}$, 85 nm) déposée par ALD.

III.4.3.3. La couche mince de IDZ à gradient de composition

L'échantillon avec les trois couches minces à trois compositions différentes de IDZ déposées sur substrat de LSF a été caractérisé par spectroscopie d'impédance. La Figure III.23 représente un exemple de diagramme d'impédance de la couche mince de IDZ à gradient de composition enregistré sous air. Comme dans le cas des couches minces à 31,4 et 54,7 mol% $\text{InO}_{1,5}$, deux contributions sont observées. Le demi-cercle bien défini à haute fréquence correspond aux propriétés de conduction des couches minces de IDZ. La contribution localisée aux basses fréquences est la signature de l'électrode. A la différence des matériaux massifs où la réponse globale de l'électrolyte peut être décomposée en deux demi-cercles

attribués à la réponse des grains et joints de grains [43,56], un seul demi-cercle attribuable à l'électrolyte est présent sur les diagrammes de Nyquist enregistrés sur des couches minces de IDZ. Afin de mieux comprendre le comportement de la contribution ionique à haute fréquence, nous avons eu recours aux diagrammes de Schouler. Schouler et al. [57] ont montré que l'évolution de la fréquence de relaxation F_0 en fonction de la température est indépendante des caractéristiques géométriques de l'échantillon et peut constituer une signature des différentes contributions observées.

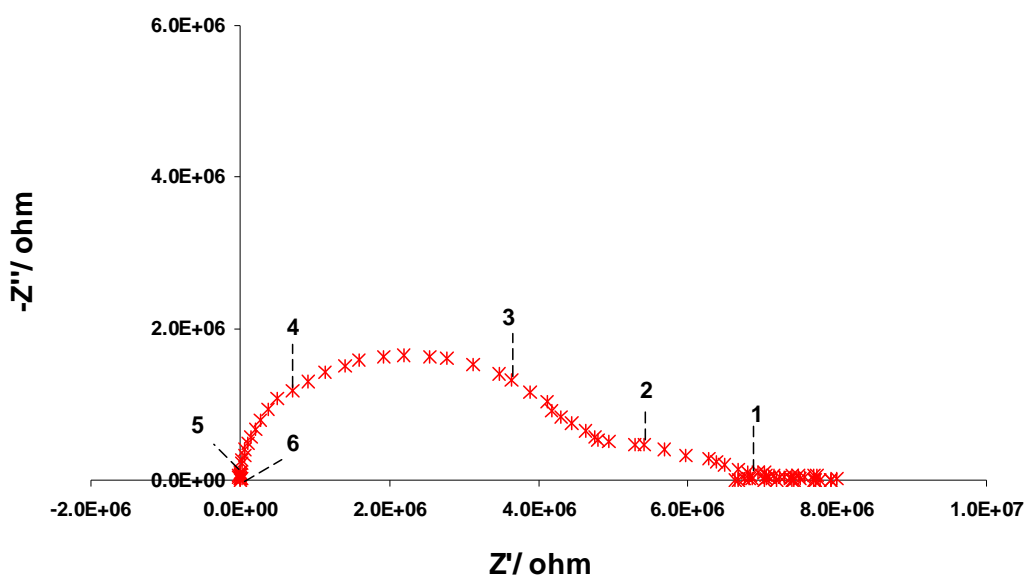


Fig.III.23. Diagramme d'impédance du gradient de composition (410 nm) de IDZ déposé sur LSF par ALD, enregistré à 390°C sous air, $\Delta V = 50\text{ mV}$. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

La Figure III.24 compare les fréquences de relaxation F_0 obtenues pour la contribution haute fréquence des différentes couches minces de IDZ aux différentes contributions présentes sur les diagrammes d'impédance d'une pastille de IDZ (40 mol% de $\text{InO}_{0,5}$) [56].

Les valeurs des fréquences de relaxation des électrolytes des couches minces de IDZ étudiés sont situées entre celles correspondant aux joints de grains et celles des grains d'une pastille de IDZ. La taille des grains a une grande influence sur les propriétés électriques des matériaux, plus la taille des grains est faible, plus la contribution relative aux joints de grains prend de l'importance par rapport à celle associée aux grains. La taille moyenne des grains des couches minces de IDZ déposées sur LSF obtenue à partir des diffractogrammes est de l'ordre de 26 nm. Avec une telle taille de grains, il est difficile de penser que la résistance de la couche mince est uniquement contrôlée par les grains. Les valeurs des fréquences de

relaxation des couches minces de IDZ étudiées sont plus proches de celles correspondant aux joints de grains que celles des grains de la pastille de IDZ. La résistance globale des couches minces de IDZ serait principalement contrôlée par celle des joints grains.

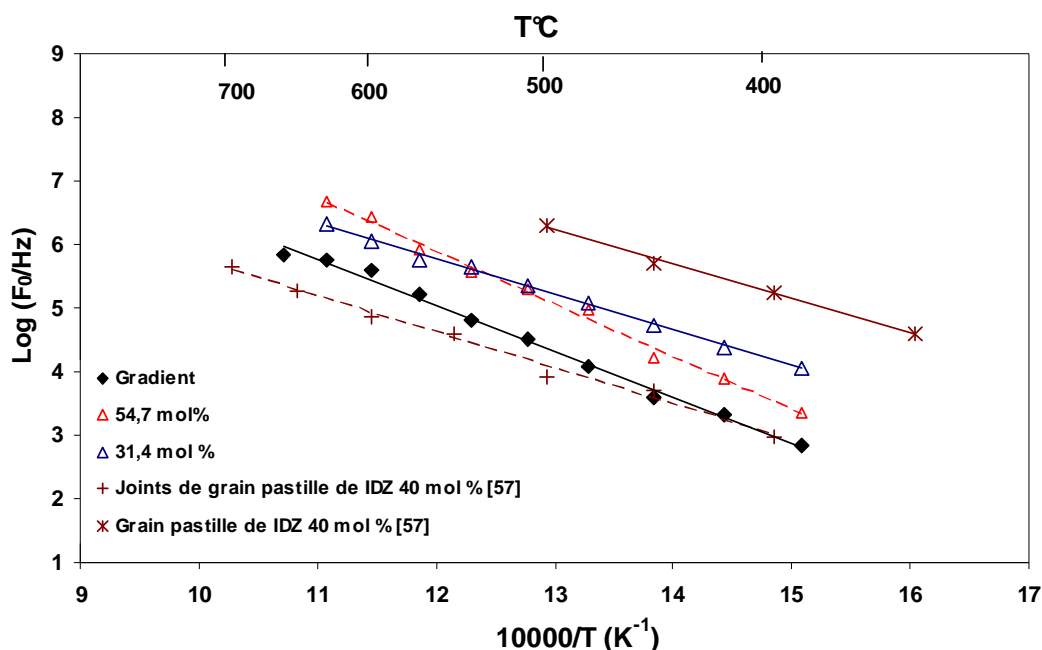


Fig. III.24. Superposition des diagrammes de Schouler des fréquences de relaxation de la contribution haute fréquence des couches minces de IDZ déposées sur LSF par ALD et des diagrammes de Schouler des fréquences de relaxation des propriétés spécifiques et de la réponse additionnelle associée aux joints de grains pour une pastille de IDZ à 40 mol% de $\text{InO}_{1,5}$ [56].

Comme on peut le voir sur la Figure III.25, les résistances (normalisées par rapport à l'épaisseur de l'échantillon) des différentes couches minces de IDZ étudiées semblent converger aux hautes températures. De plus, la résistance augmente avec le taux d'indium. Le même comportement est observé pour les énergies d'activation. Dans le cas de l'échantillon avec le gradient de composition, l'énergie d'activation observée est plus faible que celle de l'échantillon contenant 54,7 mol% de $\text{InO}_{1,5}$. Une explication serait que cet échantillon peut être considéré comme une demi-pile et que le gradient favoriserait le passage des porteurs de charge au sein des couches intermédiaires du matériau.

Le système $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ a déjà été étudié par Gauckler et al. [35] à 1000°C (Fig. III.2). Ils ont montré que pour des pourcentages d'indium au delà de 45%, la conductivité devenait principalement électronique en passant par une zone de conductivité mixte. Plus récemment,

Ringuedé et al. [43] ont montré qu'à 600°C le domaine de conduction ionique de l'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium est plus important et s'étend jusqu'à 50 mol% de $\text{InO}_{1,5}$. Il apparaît dans cette étude que dans le cas des films minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium, la zone de conduction ionique est encore plus étendue que dans le cas des pastilles frittées.

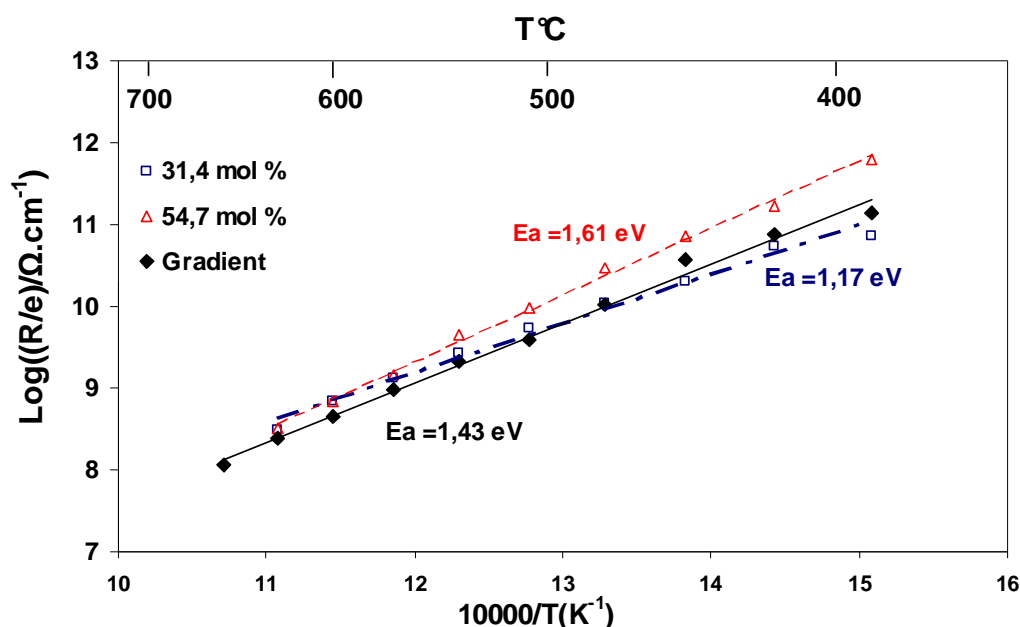


Fig. III.25. Diagrammes d'Arrhenius des résistances des contributions ioniques relative aux couches minces pour différentes compositions de IDZ déposées par ALD sur un substrat de LSF.

Les conductivités relatives aux couches minces de IDZ préparées par ALD ont été évaluées à partir des résistances correspondantes en utilisant la formule III.3 établie par Emmanuel Gourba [54] relative aux couches minces:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S} \quad \text{III.3}$$

Les diagrammes d'Arrhenius des conductivités des trois échantillons sont présentés sur la Figure III. 26. Les valeurs de conductivité déterminées sont moins élevées que celles obtenues pour le matériau IDZ massif au sein de notre laboratoire par Ringuedé et al. [43], d'un facteur de 1000. Cette différence reste difficile à expliquer et nécessite une nouvelle étude théorique et numérique de la configuration de mesure afin d'établir la relation entre la résistance de la couche mince, mesurée par spectroscopie d'impédance, et la conductivité ionique du matériau.

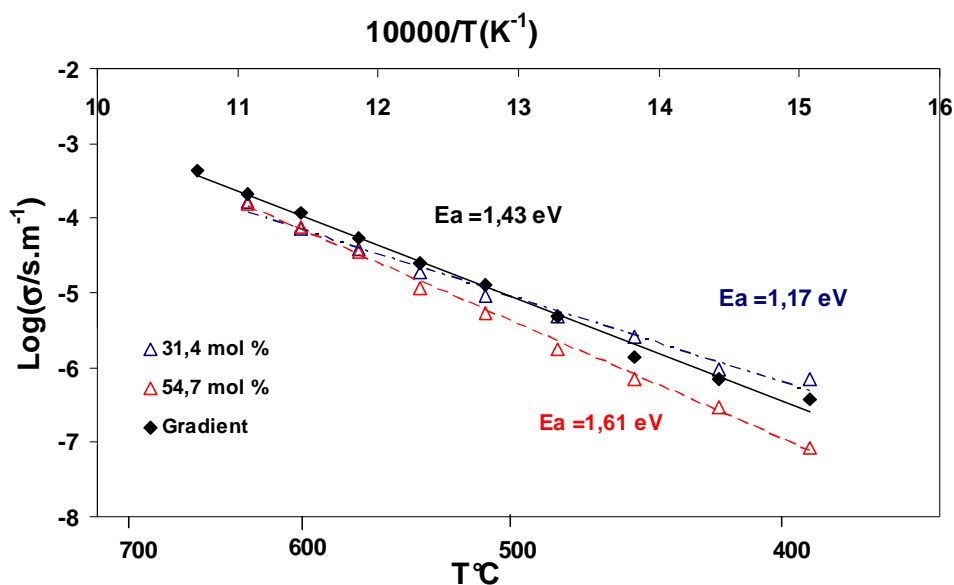


Fig. III. 26. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives aux couches minces de IDZ pour différentes compositions déposées par ALD sur un substrat de LSF.

III.5. Conclusion

Des couches minces d'oxyde de zirconium substitué avec différents teneurs en oxyde d'indium ont pu être élaborées par ALD sur des substrats poreux (LSF) et denses (inox, Si (100), plaques de verre). L'ALD permet de déposer des couches minces et même ultraminces (<100 nm) uniformes, adhérentes, denses, couvrantes, de très grande qualité microstructurale et directement cristallisées à basse température (300°C), contrairement à celles obtenues par la synthèse par voie solide qui nécessite un recuit à haute température. L'un des principaux avantages de la technique ALD par rapport aux techniques plus conventionnelles de CVD est l'élimination des réactions entre précurseurs en phase gazeuse, grâce au séquençage. Néanmoins, le séquençage suivi de la phase de purge est à l'origine des faibles vitesses de croissance.

La première partie de ce chapitre a eu pour but l'élaboration d'un matériau du système $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ présentant un gradient de composition permettant de passer progressivement d'une conductivité ionique à une conductivité électronique en augmentant la teneur en indium. Pour cela, trois couches minces de compositions allant de 31,4 à 77,3 mol% de $\text{InO}_{1,5}$ ont été déposées successivement sur un substrat de LSF. Chacune des compositions a aussi

été synthétisée séparément sur différents substrats afin d'étudier leur structure et/ou leur comportement électrique. Les techniques suivantes : analyse par diffraction des rayons X, MEB-FEG et EDS ont été utilisées afin de caractériser les dépôts de couches minces de IDZ obtenus.

La seconde partie a été dédiée à l'étude des propriétés électriques des couches minces élaborées par ALD par spectroscopie d'impédance en utilisant une électrode ponctuelle de platine en configuration transversale. Les diagrammes d'impédance obtenus présentent une contribution à haute fréquence attribuée à la réponse du matériau d'électrolyte conducteur ionique et une deuxième contribution à basse fréquence attribuée à la réponse des électrodes. La caractérisation électrique de ces échantillons a permis de montrer que les deux dépôts les moins concentrés en oxyde d'indium (31,4 et 54,7 mol%) présentent un caractère ionique avec une énergie d'activation qui croît avec le taux d'indium. D'autre part, les résistances (normalisées par rapport à l'épaisseur de l'échantillon) mesurées à haute température pour l'échantillon présentant un gradient de composition se sont avérées inférieures à celles des couches minces à conductivité ionique qui le composent. Le gradient de composition favoriserait donc le passage des porteurs de charge au sein des couches intermédiaires le constituant. Ce qui montrerait l'intérêt d'un système conducteur mixte tel que le $ZrO_2-In_2O_3$, notamment lorsqu'il est élaboré sous forme de couches minces à gradient de composition par ALD, pour améliorer les performances des IT-SOFC en diminuant les chutes ohmiques et les surtensions du côté cathodique.

Références

1. R. Puurunen, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 121301
2. T. S. Suntola, A. J. Pakkala, S. G. Lindfors, U.S. Patent No. 4,413,022, 1983
3. T. S. Suntola, J. Antson, A. Pakkala, S. Lindfors, *SID International symposium Digest of Technical Papers*, 10 (1982) 108
4. J. Antson, *SID International symposium Digest of Technical Papers*, 13 (1982) 124
5. M. Utrianen, K. Kovács, J. M. Compbell, L. Niinistö, F. Réti, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 189
6. T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3538
7. T. P. Holme, C. Lee, F. B. Prinz, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1540
8. C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 3962
9. M. Putkonen, T. Sajavaara, J. Niinistö, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 442
10. O. Nilsen, M. Peussa, H. Fjellvåg, L. Niinistö, A. Kjekshus, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 1781
11. H. Seim, H. Mölsä, M. Nieminen, H. Fjellvåg, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 449
12. H. Seim, M. Nieminen, L. Niinistö, H. Fjellvåg, L.-S. Johansson, *Appl. Surf. Sci.*, 112 (1997) 243
13. M. Nieminen, S. Lehto, L. Niinistö, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 3148
14. C. Bernay, A. Ringuedé, P. Colombari, D. Lincot, M. Cassir, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003) 1761
15. E. Gourba, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, J. Päiväsaari, J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, *Ionics*, 9 (2003) 15
16. . Salzer, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 1557
17. R. M. Wallace, G. D. Wilk, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 28 (2003) 231
18. J. Robertson, *Euro. Phys. J. Appl. Phys.*, 28 (2004) 265
19. J. Aarik, A. Aidla, H. Mander, V. Sammelselg, T. Uustare, *J. Cryst. Growth*, 220 (2000) 105
20. K. Kukli, Jaan Aarik, M. Ritala, T. Uustare, T. Sajavaara, J. Lu, J. Sundqvist, A. Aidla, L. Pung, A. Härsta, M. Leskelä, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 5298

21. M. Tammenmaa, H. Antson, M. Asplund, L. Hiltunen, M. Leskelä, L. Niinistö, E. Ristolainen, *J. Cryst. Growth*, 84 (1987) 151
22. J. Aarik, A. Aidla, A. Jaek, M. Leskelä, L. Niinistö, *Appl. Surf. Sci.*, 75 (1994) 33
23. J. Päiväsaari, Thèse, Helsinki University of Technology, Finlande, (2006)
24. M. Tiitta, L. Niinistö, *Chem Vap. Deposition*, 3 (1997) 167
25. M. Leskelä, L. Niinistö, E. Nykänen, P. Soininen, M. Tiitta, *Thermochim. Acta*, 175 (1991) 91
26. T. Ozawa, *Thermochim. Acta*, 174 (1991) 185
27. M. Putkonen, T. Sajavaara, L.-S. Johansson, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition*, 7 (2001) 44
28. R. Huang, A.H. Kitai, *J. Mater. Sci. Lett.*, 12 (1993) 1444
29. R. Huang, A.H. Kitai, *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1992) 1450
30. J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2953
31. M. Putkonen, J. Niinistö, K. Kukli, T. Sajavaara, M. Karppinen, H. Yamauchi, L. Niinistö, *Chem. Vap. Deposition*, 9 (2003) 207
32. K. Sasaki, Ph.D. Thesis (Swiss Federal Institute of Technology, ETH-Zürich, Switzerland, (1993)
33. K. Sasaki, P. Bohac, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (3) (1993) 689
34. K. Sasaki, H. P. Seifert, L. J. Gauckler, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (10) (1994) 2759
35. L. J. Gauckler, K. Sasaki, *Solid State Ionics*, 75 (1995) 203
36. Y. Takeda, R. Kanno, M. Nda, Y. Tomida, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2656
37. T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 3210
38. J. W. Elam, A. B. Martinson, M. J. Pellin, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3571
39. T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskelä, *Thin Solid Films*, 440 (2003) 152
40. M. Ritala, T. Asikainen, H. Leskela, *Electrochem. Solid State Lett.* 1 (1998) 156
41. C. Brahim, Thèse, ENSCP, Paris VI, (2006)
42. K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5254
43. A. Ringuedé, P. Mourrot, C. Alvarez Lugano, J. -C. Badot, M. Cassir, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 9 (3) (2006) 201
44. T. Petrovsky, H. U. Anderson, V. Petrovsky, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 756 (2003) EE4.7.1

45. E. Gourba, A. Ringuedé, M. Cassir, 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Luzern (Suisse), 2 (2004) 1020
46. E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 633
47. C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 45
48. J. H. Joo, G. M. Choi, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1053
49. C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, L. Niinistö, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 3962
50. Y. W. Zhang, S. Jin, Y. Yang, G. B. Li, S. J. Tian, J. T. Jia, C. S. Liao, C. H. Yan, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 3409
51. E. Wanzenberg, F. Tietz, D. Kek, P. Panjan, D. Stöver, *Solid State Ionics*, 164 (2003) 121
52. B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 20 (1986) 31
53. *Electrochimie des solides*, C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. L. Souquet, Eds. : Presses Universitaires de Grenoble, 1994
54. E. Gourba, Thèse, ENSCP, Paris VI, (2004)
55. F. Chauvaut, Microthèse ENSCP, Paris VI, (2006)
56. P. Mourot, Microthèse ENSCP, Paris VI, (2005)
57. E. J. L. Schouler, N. Mesbahi, G. Vitter, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 989

Chapitre IV :

Matériaux Composites GDC-Carbonates

Chapitre IV

Matériaux Composites GDC-Carbonates

Toujours dans la perspective de l'abaissement de la température d'utilisation des SOFC, ce chapitre relate les travaux concernant la synthèse par voie solide et la caractérisation de poudres d'un matériau d'électrolyte, potentiellement intéressant : un composite formé d'un mélange de carbonates et d'une phase oxyde (cérine dopée au gadolinium, GDC). Le but de cette étude est de caractériser ce matériau composite sous forme de pastilles denses, et mettre en évidence les propriétés électrochimiques par spectroscopie d'impédance en relation avec les analyses microstructurales.

Notations	107
Abréviations	107
IV.1. Généralités sur les oxydes de cérium dopés	108
IV.2. Etude bibliographique sur les composites à base de Cérine dopée	108
IV.3. Caractéristiques des mélanges de carbonates alcalins	113
IV.4. Synthèse du composite GDC-carbonates	115
IV.5. Caractérisation électrochimique du composite GDC-carbonate par spectroscopie d'impédance	130
IV.6. Etude du cyclage et vieillissement du composite GDC-carbonates (Li/K)	151
IV.7. Conclusion	156
Références	159

Notations

Ea	Energie d'activation / eV
σ	Conductivité ionique /S.cm ⁻¹
R _{el}	Résistance de l'électrolyte /Ohm
T	Température / K, °C
wt%	<i>weight percent</i> (pourcentage massique)

Abréviations

ASR	<i>Area specific resistivity</i> (résistance normalisée de la cellule)
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BCY	Cérate de baryum dopé à l'yttrium
GDC	Oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium
IT-SOFC	<i>Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell</i> (pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire)
LSM	La _{1-x} Sr _x MnO ₃
MIEC	<i>Mixed Ionic Electronic Conductor</i> (conducteur mixte : électronique et ionique)
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i> (pile à combustible à carbonates fondus)
SDC	<i>Samarium-doped ceria</i> (oxyde de cérium dopé à l'oxyde de samarium)
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> (pile à combustible à oxyde solide)
TEC	<i>Thermal expansion coefficient</i> (coefficient de dilatation thermique)
YDC	<i>Ytria-doped ceria</i> (oxyde de cérium dopé à l'oxyde d'yttrium)
YSZ	<i>Ytria-stabilized zirconia</i> (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium)

IV.1. Généralités sur les oxydes de cérium dopés

La cérine dopée avec des terres rares présente des propriétés de conduction ionique supérieures à celles des composés à base de zirconne dans le domaine des températures intermédiaires (500-800°C) des SOFC (IT-SOFC) [1-3]. Dans cette famille, la cérine dopée au samarium (SDC) et la cérine dopée au gadolinium (GDC) présentent les plus hautes valeurs de conductivité ionique. Cependant, le problème majeur de ce type de composé réside dans leur tendance à se réduire en milieu réducteur sous faible pression partielle d'oxygène, ce qui reste un frein à leur utilisation. Plusieurs travaux ont été réalisés afin d'étudier la réduction de la cérine dopée au gadolinium en fonction du taux de dopage ; ils désignent $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ comme étant l'électrolyte ayant la conductivité ionique la plus élevée et le domaine d'ionité le plus étendu pour les IT-SOFC [4-6], et donc une réductibilité moindre. L'addition de YSZ (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium) ou de dopants tels que des métaux au degré d'oxydation +III (Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , La^{3+}) dans la structure des oxydes de cérium dopés permet d'étendre ce domaine d'ionité [6-7]. Par ailleurs des études ont montré que l'ajout de petites quantités de YSZ peut supprimer la conduction électronique. En effet, dans cet électrolyte composite, les grains de cérine dopée sont dispersés dans une matrice YSZ, de telle sorte que la conduction électronique éventuellement causée par la cérine dopée puisse être effectivement bloquée par la matrice YSZ.

IV.2. Etude bibliographique sur les composites à base de Cérine dopée

Les électrolytes à base de cérine dopée tels que GDC ou SDC sont considérés comme les candidats les plus prometteurs pour le développement de piles à combustible à oxyde solide (SOFC) à des températures intermédiaires (500-800°C). Leur conductivité ionique atteint $10^{-1} S.cm^{-1}$ à 800°C ; elle est supérieure à celle du matériau classiquement utilisé pour les SOFC à haute température, YSZ, qui présente une conductivité ionique de $10^{-1} S.cm^{-1}$ à 1000°C.

Ces dernières années, un nouveau type de matériau composite composé de deux phases, la cérine dopée et un autre composé à base de sels, a été proposé comme matériau d'électrolyte pour les IT-SOFC. Des composés, tels que SDC (cérine dopée au samarium), GDC (cérine dopée au gadolinium) et YDC (cérine dopée à l'yttrium) sont mélangés à des

chlorures [8-11], fluorures [8-9], carbonates [9-14] et sulfates [15]. Ces nouveaux matériaux composites présentent une nouvelle voie de recherche et développement des IT-SOFC. Non seulement des sels ont été mélangés à la cérine mais également des hydroxydes et des matériaux conducteurs protoniques.

IV.2.1. Composites cérine dopée-hydroxydes

Liu et al. [16] ont étudié des composites à base de cérine dopée et d'hydroxydes (tels que NaOH et KOH). Selon ces auteurs, ce type de composite présente une conduction mixte : une conduction par les ions oxyde (O^{2-}) de la phase de la cérine dopée et une conduction protonique assurée par la phase hydroxyde. Lorsque la température de fonctionnement est supérieure à celle du point de fusion des hydroxydes, les ions OH^- sont alors mobiles et peuvent contribuer significativement à la conduction ionique totale. Une densité de puissance de l'ordre de 800 mW.cm^{-2} est obtenue à 600°C [16].

IV.2.2. Composites cérine dopée-pérovskite protoniques

Des oxydes de structure pérovskite, conducteurs protoniques, ont été aussi utilisés comme deuxième phase avec la cérine dopée. Un composite de SDC-BCY (cérate de baryum dopé à l'yttrium) permet d'obtenir des performances électrochimiques supérieures à 300 W.cm^{-2} [17]. Une amélioration significative des performances est observée pour des températures supérieures à 550°C . Ce même phénomène est observé par Schober et al. [18-19] qui montrent une discontinuité de la conductivité ionique à 550°C avec une augmentation rapide de la conductivité comme le montre la Figure IV.1. Cette augmentation de la conductivité du composite GDC-BCY est attribuée *a priori* à un mécanisme de conduction interfaciale super-ionique, présentant des conductivités ioniques plus élevées que la conductivité de chaque composé pris séparément.

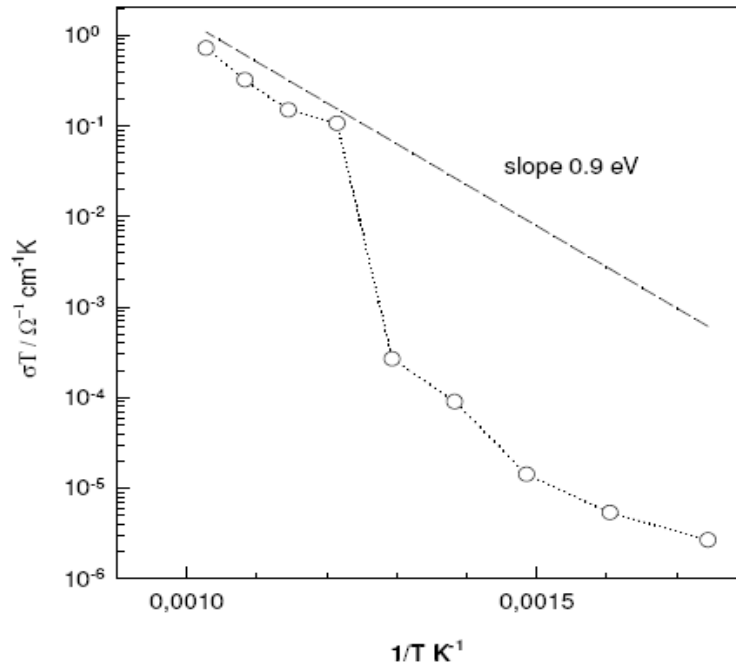


Fig. IV.1 Diagramme d'Arrhenius de la conductivité de 75 wt% GDC-25 wt% BCY15 [19].

IV.2.3. Composites cérine dopée-carbonates

Les composites cérine dopée-carbonates ont été étudiés comme électrolyte pour les IT-SOFC pour la première fois en 1994 par Zhu et al. [20]. Le composite cérine dopée au samarium et carbonates ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$) présente une conductivité de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C . Les valeurs élevées de conductivité liées à ce type de composite ont été associées à la stabilité chimique et à la forte résistance mécanique des oxydes. En effet, ces composites combinent les avantages des SOFC et MCFC (pile à combustible à carbonates fondus). Ces auteurs expliquent aussi ce phénomène par le fait qu'une partie de la phase « carbonates » fonde à des températures intermédiaires de fonctionnement et crée un chemin de conduction interfaciale. Les ions oxyde (O^{2-}) assurent la conductivité dans la phase solide de la cérine dopée. La conductivité dans la phase des carbonates et à l'interface cérine dopée/carbonate est attribuée aux protons (H^+) mais cela reste difficile à prouver encore à ce jour.

La figure ci-dessous (Fig. IV.2) présente le diagramme d'Arrhenius des conductivités pour des composites de cérine dopée et de carbonates alcalino-terreux, MCO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) comparées à celles de GDC et YSZ dans l'intervalle de température $400\text{-}700^\circ\text{C}$. Les valeurs de conductivité ionique de ces matériaux composites (*samarium ceria composite*, SCC) sont de l'ordre de 10^{-3} à $0,25 \text{ S.cm}^{-1}$ [21]. Ces carbonates présentent l'avantage d'avoir

des points de fusion élevés et donc restent solides à des températures intermédiaires. Leurs points de fusion : 1339°C pour CaCO_3 , 1740°C pour BaCO_3 , 1497°C pour SrCO_3 , sont bien au-dessus de la température de fonctionnement des piles, comprise entre 600 et 800°C.

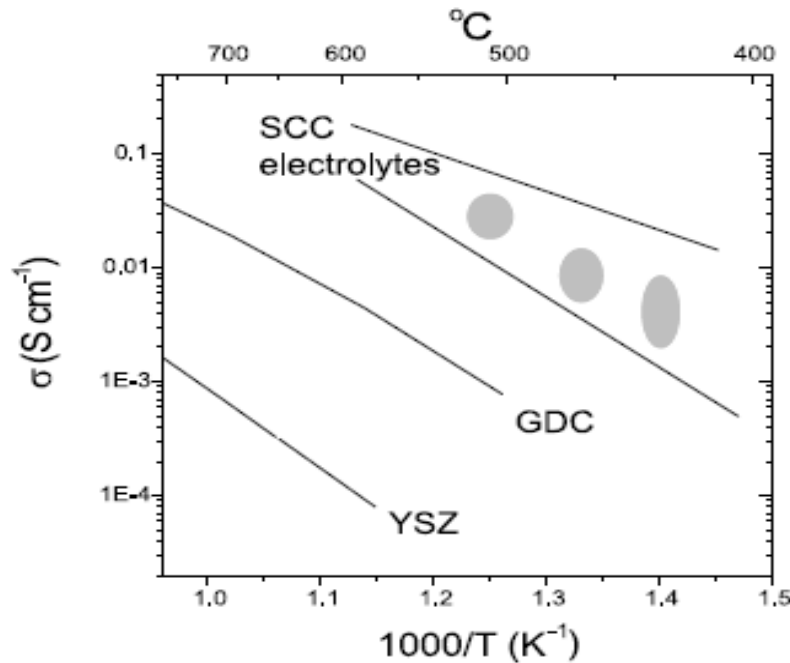


Fig. IV.2. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité des composites cérique dopée- MCO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (SCC) [21].

Huang et al. [11] ont, quant à eux, montré que l'augmentation de la fraction massique de carbonates dans le composite SDC- $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3)$ permet d'augmenter la conductivité ionique. Les meilleures performances sont obtenues pour une composition massique de 45 % d'eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$. D'après leur étude, les carbonates sont dans un état amorphe ce qui explique l'absence de pics sur les diffractogrammes des rayons X du composite. Le saut de conductivité observé dans le diagramme d'Arrhenius est dû à la création d'une zone de conduction super-ionique à l'interface des deux phases avec une conduction protonique. De plus, le test de stabilité d'une cellule constituée de cet électrolyte, réalisé à 600°C durant 3 h sous condition réelle de fonctionnement d'une pile SOFC, donne une densité de puissance de 490 mW.cm^{-2} . Cependant, cette courte durée n'est pas suffisante pour apporter une conclusion finale sur la stabilité de ce composite.

Deux raisons principales ont motivé nos travaux sur ces matériaux composites :

- ✓ Tout d'abord, la plupart des travaux publiés ont été fondés sur les performances électrochimiques de ces composites et peu de données sont disponibles sur leurs caractérisations structurales, notamment leurs comportements en température, et sur les mécanismes réactionnels impliqués dans ce type de matériaux d'électrolyte. Les premiers travaux de B. Zhu [9-10,21] n'ont jamais mentionné le phénomène de discontinuité dans le tracé de la conductivité. C'est à partir des travaux de T. Schober [18] que ce phénomène est observé et il est attribué à la création d'une phase superconductrice/super-protonique à l'interface des deux phases. L'originalité de notre travail réside dans les analyses réalisées au cours des différentes étapes de synthèse du matériau jusqu'aux performances électrochimiques sous conditions anodiques et cathodiques, et aussi dans l'étude de cyclage et vieillissement du matériau. Un autre point fort de cette étude est la réalisation, en parallèle, des analyses par spectroscopie d'impédance dans notre laboratoire et dans un laboratoire extérieur (KTH, Suède) avec deux montages expérimentaux différents afin de confirmer les résultats obtenus.

- ✓ D'autre part, le laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (LECA) dans lequel cette thèse a été réalisée est reconnu pour ces travaux dans le domaine des piles à combustible à carbonates fondus. Cette connaissance du milieu carbonates fondus présente un grand intérêt dans l'étude de ce type de composite et permet de mieux appréhender le comportement des carbonates dans la gamme de températures intermédiaires. En effet, les températures de travail des MCFC sont comprises entre 600 et 700°C, ce qui correspond aux températures visées pour ces matériaux composites.

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau matériau composite de cériine dopée au gadolinium ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) et de carbonates, à la caractérisation structurale, microstructurale et électrochimique de ce matériau d'électrolyte sous différentes conditions afin d'élucider les phénomènes de transport qui seraient réellement à l'origine des performances de ce type de matériau.

IV.3. Caractéristiques des mélanges de carbonates alcalins

La connaissance des propriétés des carbonates alcalins et notamment leurs mélanges est indispensable pour une meilleure compréhension de notre milieu d'étude. Les principaux carbonates alcalins fondus sont Li_2CO_3 , K_2CO_3 et Na_2CO_3 . Ces carbonates fondent à des températures relativement élevées : 730, 901 et 858°C, respectivement [22,35]. Leurs mélanges eutectiques sont utilisés comme électrolytes pour les piles à combustible à carbonates fondus. Les diagrammes de phase des deux mélanges utilisés dans notre étude (Li_2CO_3 - K_2CO_3 et Li_2CO_3 - Na_2CO_3) sont reportés sur la Figure IV.3 et IV.4. Ces diagrammes montrent l'existence de deux eutectiques dans le cas du mélange Li/K et un seul pour le mélange Li/Na. Les compositions de ces eutectiques ainsi que les températures de fusion correspondantes sont résumées dans le Tableau IV.1.

L'étude de C. Moynihan et al. [37] a permis de montrer que les carbonates de lithium présentent les meilleures valeurs de conductivité, suivis par Na_2CO_3 et K_2CO_3 ($\sigma(\text{Li}_2\text{CO}_3) > \sigma(\text{Na}_2\text{CO}_3) > \sigma(\text{K}_2\text{CO}_3)$). A titre d'exemple, les valeurs de conductivité ionique mesurées à 900°C sont : 5,4 S.cm^{-1} pour Li_2CO_3 , 2,8 S.cm^{-1} pour Na_2CO_3 et 2 S.cm^{-1} pour K_2CO_3 [38]. S. Tanase et al. [38] ont réalisé des mesures de conductivité sur des mélanges de carbonates alcalins à 900°C pour différentes compositions et, en fonction de la température, pour deux compositions du mélange Li_2CO_3 - K_2CO_3 (80:20 et 62:38). Cette étude a montré que les valeurs de conductivité de Li_2CO_3 - Na_2CO_3 sont plus élevées que celles obtenues avec Li_2CO_3 - K_2CO_3 et que les valeurs de conductivité augmentent avec l'augmentation de la fraction molaire du composé Li_2CO_3 dans le mélange Li_2CO_3 - K_2CO_3 . Les valeurs d'énergie d'activation pour ces mélanges sont comprises entre 0,16 et 0,26 eV. En se basant sur ces résultats, nous avons choisi deux compositions du mélange carbonates pour préparer notre matériau d'électrolyte GDC-carbonates.

Le premier composite étudié est constitué de GDC mélangé à Li_2CO_3 - K_2CO_3 , en utilisant les proportions molaires suivantes : 72,7 mol% Li_2CO_3 et 27,3 mol% K_2CO_3 . Cette composition en carbonates a une teneur en lithium supérieure à celle de la composition de l'eutectique. Pour une gamme de températures de 500-600°C, le mélange comporte l'eutectique à l'état fondu avec un excès de carbonate de lithium à l'état solide. En choisissant cette composition, on pouvait espérer une meilleure tenue mécanique des pastilles et une stabilité chimique des différentes phases du composite GDC-carbonates (Li/K) par rapport à

la composition de l'eutectique. En fait, après avoir utilisé ce mélange dans un très grand nombre de conditions expérimentales, nous l'avons comparé à l'eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62:38), dont la tenue mécanique était malgré tout acceptable. Les performances électrochimiques obtenues étant similaires, nous nous sommes limités à ce mélange particulier pour le restant de l'étude. Le deuxième composite préparé est GDC avec, cette fois-ci, le mélange eutectique : 52 mol% Li_2CO_3 et 48 mol% Na_2CO_3 . L'utilisation de ces deux types de carbonates permettra de comparer leur effet sur les performances du composite GDC-carbonates.

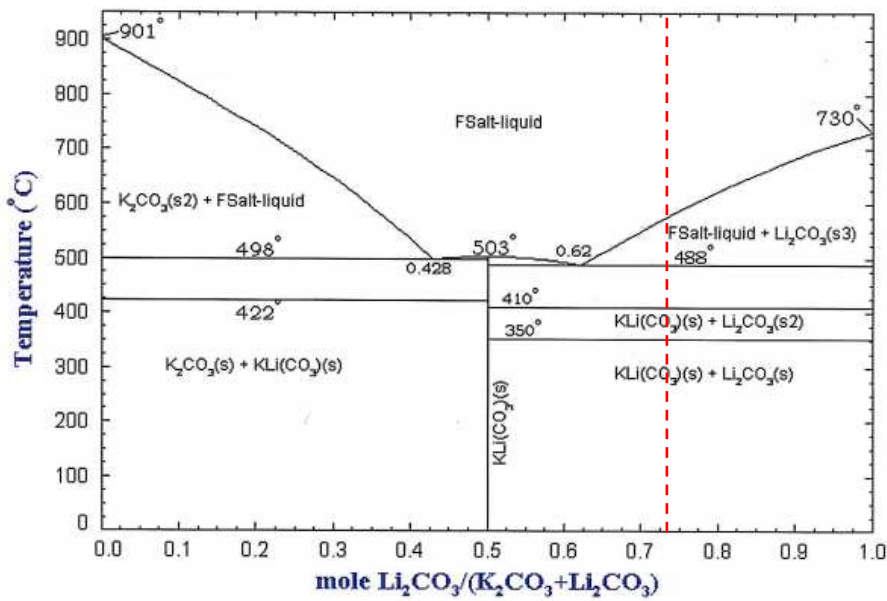


Fig. IV.3. Diagramme de phase du mélange $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ [22].

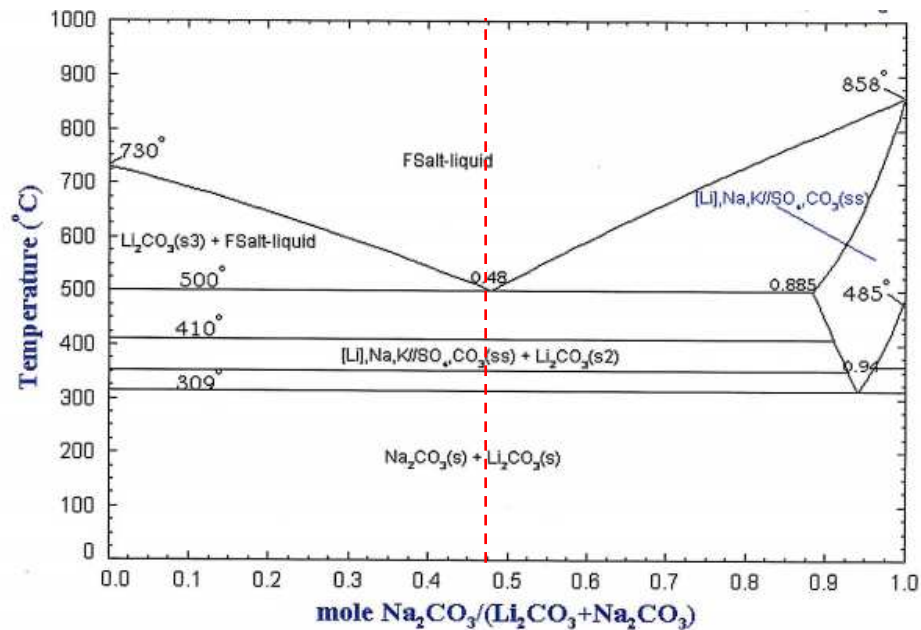


Fig. IV.4. Diagramme de phase du mélange $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ [35].

Tableau IV.1. Propriétés des eutectiques de carbonates alcalins.

Systèmes	Composition molaire (mole%)			Température de fusion (°C)	Réf
	Li ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃		
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	42,8	57,2	-	498	[35-36]
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	62	38	-	488	[35-36]
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	52	-	48	500	[35-36]

IV.4. Synthèse du composite GDC-carbonates

IV.4.1. Méthode de synthèse pour la préparation du composite GDC-carbonates

La voie solide a été utilisée pour la préparation des poudres. La première étape consiste à préparer l'eutectique de carbonates. Pour cela, deux mélanges de carbonates ont été testés afin d'étudier l'influence de la nature des carbonates sur les performances électrochimiques du composite. Le premier mélange correspond à Li₂CO₃-K₂CO₃ : les carbonates de départ Li₂CO₃ et K₂CO₃ (Sigma-Aldrich, pureté ≥99%) sont mélangés en utilisant les proportions molaires suivantes : 72,7 mol% Li₂CO₃ et 27,3 mol% K₂CO₃ et manuellement broyés dans un mortier en agate. Le mélange est traité thermiquement à 650°C sous air/CO₂ (30/70) durant 60 min avec une montée et une descente en température de 2 °C min⁻¹. Le mélange formé est ensuite broyé afin d'homogénéiser et de réduire leur granulométrie.

La poudre obtenue est analysée par diffraction des rayons X, l'appareillage utilisé est de type Philips PW1050 en configuration Bragg Brentano θ -2 θ , équipé d'un monochromateur graphique. L'anti-cathode est en cobalt, la tension de travail est de 40 kV et l'intensité de 40 mA. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure IV.5. Le diffractogramme du mélange préparé présente les raies caractéristiques des composés (Li_{0,5}K_{0,5})₂CO₃ (fiche JCPDS 87-0731) et Li₂CO₃ (fiche JCPDS 22-1141), une orientation préférentielle suivant les plans (1 2 0) ($2\theta=32,65^\circ$) pour l'eutectique et (2 0 0) ($2\theta=37,09^\circ$) pour le carbonate de lithium est observée, elle a été créée lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse (Fig. IV.5.c).

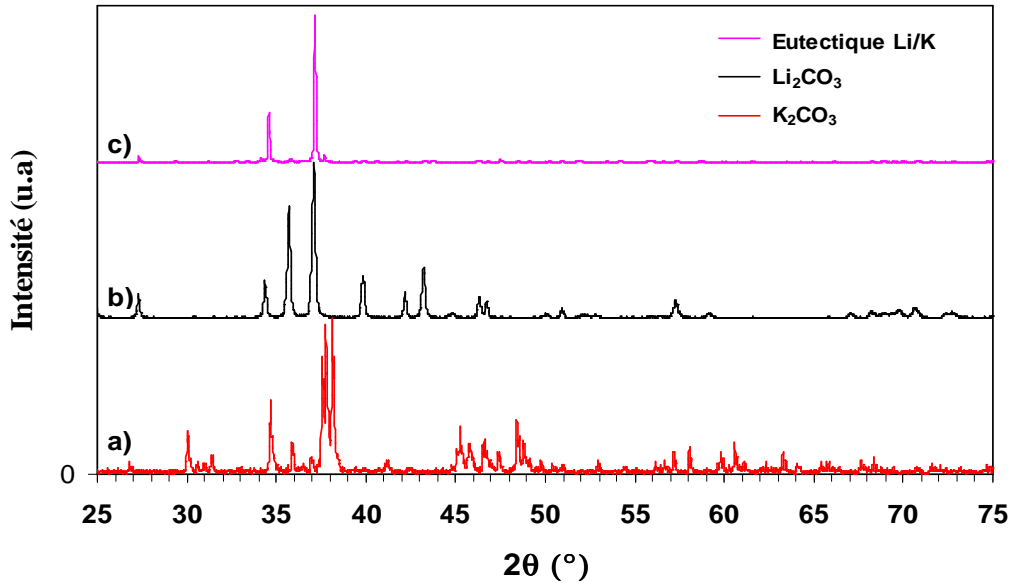


Fig. IV.5. Diffractogramme Rayons X de a) K_2CO_3 , b) Li_2CO_3 et c) 72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3 ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$).

Le mélange d'eutectique et de carbonate de lithium formé est ensuite mélangé à la cérine dopée au gadolinium ($Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$, GDC) (99,9 % de pureté, Rhodia, France) en utilisant les fractions massiques suivantes : 80 % GDC-20 % carbonates. Le mélange ainsi obtenu est traité à 650°C durant 40 min sous air/ CO_2 (30/70) avec une montée en température de 2°C min⁻¹ et refroidi sous air à température ambiante.

Le deuxième mélange préparé est Li_2CO_3 - Na_2CO_3 . Les carbonates de départ Li_2CO_3 et Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, pureté $\geq 99,8\%$) sont mélangés en utilisant les proportions molaires de l'eutectique : 52 mol% Li_2CO_3 et 48 mol% Na_2CO_3 et traité thermiquement à 510°C sous air/ CO_2 (30/70) durant 60 min avec une montée et une descente en température de 2 °C min⁻¹. Le mélange formé est ensuite broyé afin d'homogénéiser et de réduire leur granulométrie. Le composite GDC-(Li_2CO_3 - Na_2CO_3) est préparé en suivant les mêmes étapes que pour préparer le composite GDC- (Li_2CO_3 - K_2CO_3).

Des analyses microstructurales ont été réalisées sur l'ensemble des poudres : mesure de densité par pycnométrie hélium (MICROMERITICS Accupyc 1330), et analyses thermogravimétriques (ATG, Setaram 92) et thermique différentielle (ATD, Setaram 92) couplées à la spectrométrie de masse (Omnistar, Pfeiffer), sous argon à 5°C min⁻¹ de l'ambiante à 700°C, afin d'étudier le comportement en température des matériaux. Ces analyses ont été réalisées à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), UMR 8181 du CNRS (Villeneuve d'Ascq, France), lors d'un séjour de travail.

Les mélanges GDC-carbonates ont été étudiés par diffraction des rayons X en température (DXHT). L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée avec un diffractomètre D8 Bruker Advance, équipé d'un détecteur Vantec, sous flux d'air avec un débit de 5 L.h⁻¹, de 25 à 650°C, avec acquisition d'un diffractogramme tous les 25°C (anticathode : K α du cuivre, $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ = 1,54056 Å, 2θ variant de 20 à 75°, $\Delta 2\theta$ = 0,0146°, avec un temps de mesure de 0,2 s par pas). Pour éviter la diffusion du carbonate liquide dans le support en alumine, le mélange a été déposé sur une feuille de platine, pour la composition 70 masse% GDC –30 masse% (72,7 mol% Li₂CO₃-27,3 mol% K₂CO₃), et une feuille d'or pour les autres, un noircissement de la feuille de platine, au contact du carbonate, ayant été observé.

IV.4.2. Analyses ATG-ATD et spectrométrie de masse

IV.4.2.1. Le composite : GDC-carbonates (Li/K)

Des analyses par ATD et ATG couplées à des analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées sur le mélange de poudres afin de déterminer les différentes transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique et vérifier la stabilité des carbonates et des composites.

Les premières analyses ont été réalisées sur le mélange de carbonates obtenu après traitement thermique de 650°C/60 min et qui sera utilisé comme référence pour analyser les autres mesures obtenues sur la poudre de composite GDC- (Li₂CO₃- K₂CO₃). La connaissance des propriétés physico-chimiques des carbonates et de leurs mélanges est indispensable pour une meilleure compréhension de ce milieu dans notre étude.

La courbe ATD (Fig. IV.6) est en bon accord avec le diagramme de phases (Fig. IV.3). Au chauffage, le diagramme thermo-différentiel révèle un pic intense à 485°C, en bon accord avec le point de fusion de l'eutectique (LiK)CO₃, 488 °C. Un signal plus diffus est ensuite observé, il correspond à la fusion progressive de Li₂CO₃ jusqu'à 590°C, d'après le diagramme de phases. Au refroidissement, deux pics exothermiques sont observés, à 547°C et 440°C, en bon accord avec le début de cristallisation de Li₂CO₃ et la fin de la formation de l'eutectique (LiK)₂CO₃. Le signal relatif à la perte de masse est très faible. Il correspond globalement à une variation de masse inférieure à 0,1%, indiquant une bonne stabilité du mélange de

carbonates. Cependant, deux accidents sont à noter sur la courbe : (1) situé vers 140°C et (2) au-dessus de 490°C. Ces deux accidents correspondent à des signaux pour les masses 18 (H₂O) et 44 (CO₂) dans l'analyse des gaz, enregistrés par spectrométrie de masse (Fig. IV7). Au delà de 490°C, une perte progressive de CO₂ est donc à noter, elle est de l'ordre de 0,03% d'après l'ATG. Vers 140°C, le phénomène correspond au départ de traces d'eau, probablement de l'eau adsorbée en surface. Des traces de CO₂ sont également observées à cette température. Il est difficile de quantifier les quantités de H₂O et CO₂ par spectrométrie de masse, les échelles des signaux donnés étant différentes d'un composé à l'autre mais la hauteur du signal observé à 140°C pour la masse 44 peut être comparée à celle du signal observé au-delà de 490°C. Elle est 10 fois plus faible et on peut conclure qu'à cette température, essentiellement de l'eau est formée; la désorption de l'eau entraînant le dégagement de traces de CO₂.

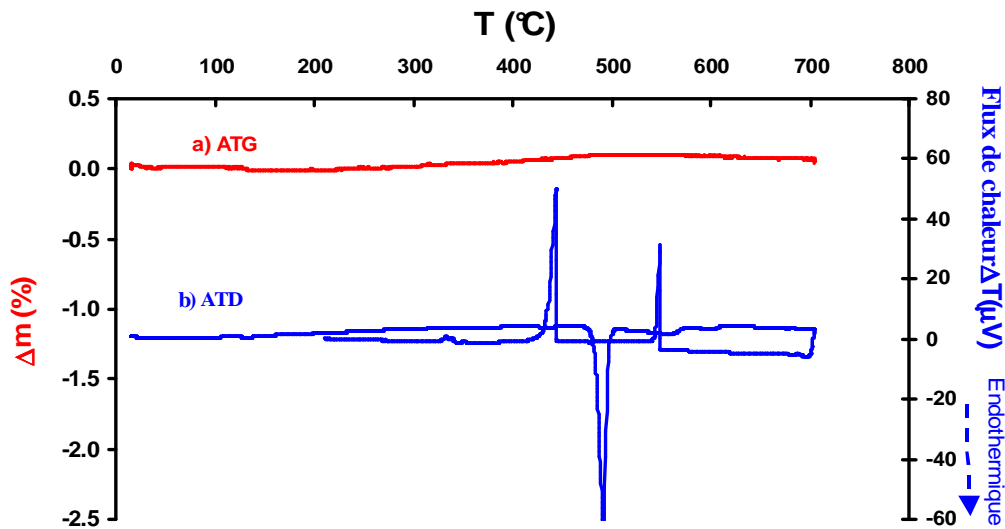


Fig. IV.6. a) Analyse thermogravimétrique (ATG) et b) Analyse thermique différentielle (ATD) d'un mélange de 72,7 mol% Li₂CO₃-27,3 mol% K₂CO₃ traité à 650°C/60 min sous air/CO₂.

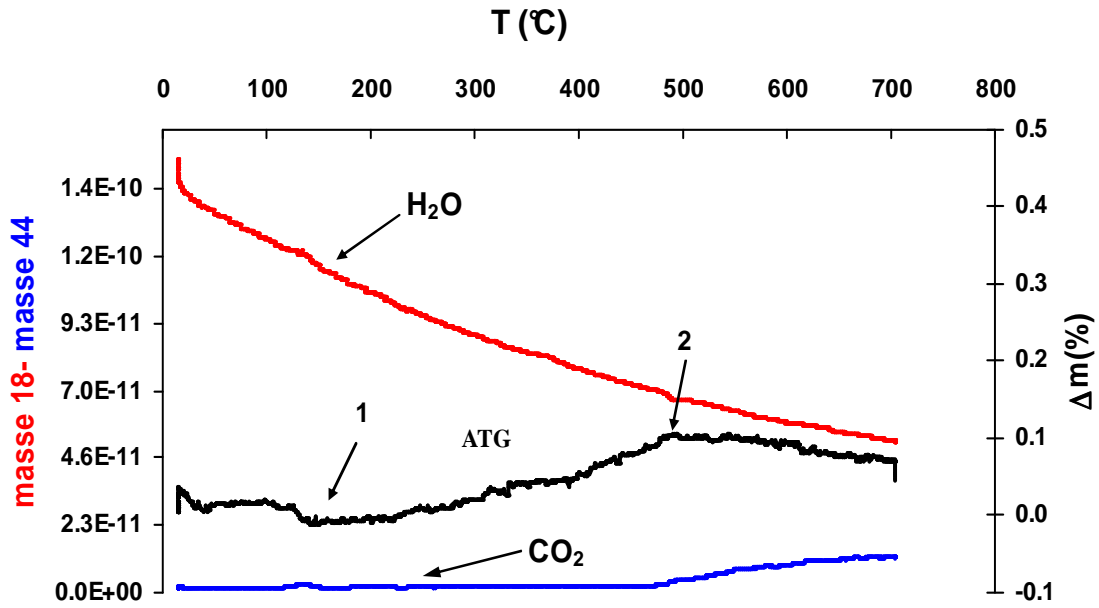


Fig. IV.7. Analyse par spectrométrie de masse et thermogravimétrie (ATG) d'un mélange de 72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3 traité à 650°C/60 min sous air/ CO_2 .

Les analyses par spectrométrie de masse et thermogravimétrie (ATG) du composite GDC-carbonates sont présentées dans la Figure IV.8. Dans ce cas, la perte de masse vers 140°C est plus importante (de l'ordre de 0,4%). Cette perte correspond à un départ de CO_2 et H_2O (Fig. IV.8a et b). Le rapport des signaux $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ est égal à 1,2. On peut estimer la quantité de CO_2 qui part à 140°C, en comparant la hauteur du signal de la masse 44 (CO_2) à cette température avec celle observée au-delà de 500°C. La perte de masse au-dessus de 500°C est de l'ordre de 0,05%. En conclusion, la perte de masse observée à 140°C correspond essentiellement à de l'eau.

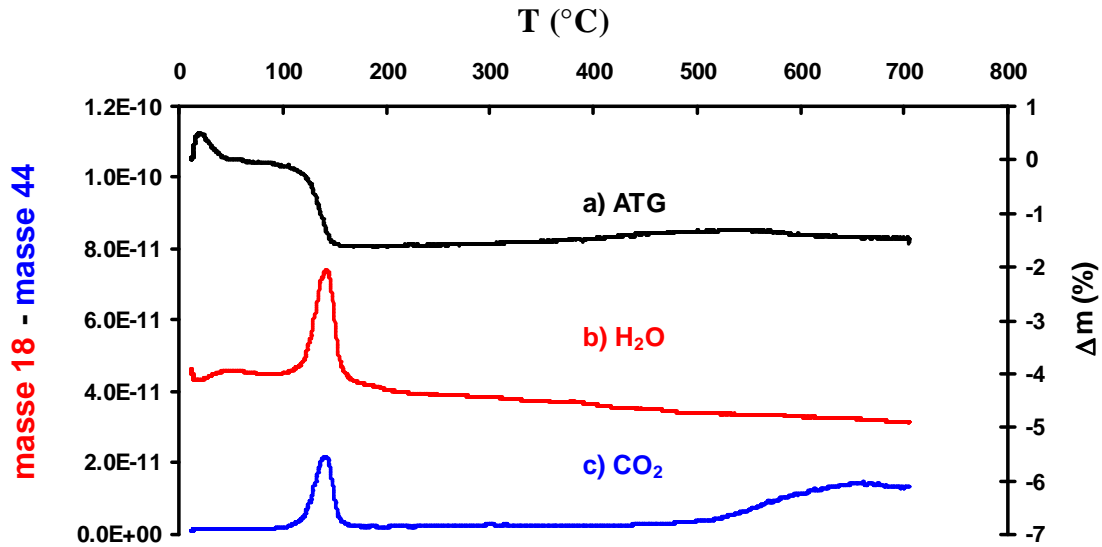


Fig. IV.8. Analyse par spectrométrie de masse et thermogravimétrie (ATG) du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3).

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques du composite sont comparées à celles obtenues pour le mélange de carbonates (Fig. IV.9). La perte de masse est plus importante dans le cas du composite, cela peut être expliqué par un départ d'eau adsorbée sur la surface de la poudre GDC. Les pics endothermiques observés à haute température se superposent avec ceux du mélange de carbonates. Ce qui confirme leur attribution à la phase de carbonates et aux différents changements de phase du mélange qui se produisent au cours du chauffage ou du refroidissement du mélange Li_2CO_3 - K_2CO_3 . En ce qui concerne l'intensité des pics, le composite contient une fraction massique de 20 % de carbonates ce qui explique la faible intensité des pics par rapport à celles obtenues dans le cas du mélange de carbonates seul.

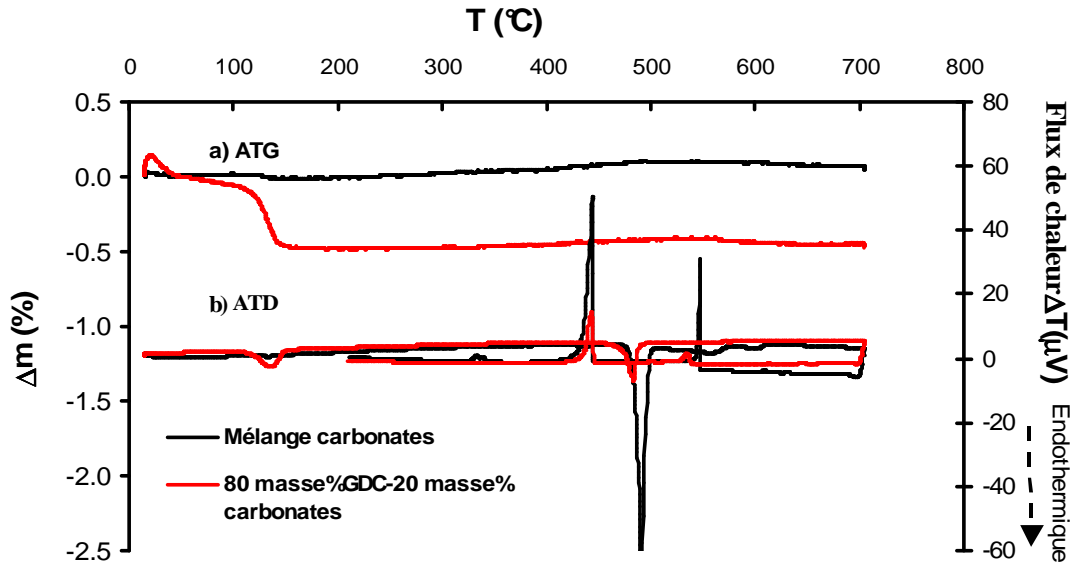


Fig. IV.9. a) Analyse thermogravimétrique (ATG) et b) Analyse thermique différentielle (ATD) du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) comparée à celle du mélange 72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3 .

Afin d'étudier l'influence du pourcentage massique des carbonates, deux autres compositions (30 et 40 masse% de carbonates dans le mélange total) ont été étudiées. L'effet de la température et la durée du traitement thermique sur la microstructure et les performances électrochimiques a également été exploré : le composite est traité thermiquement à 600 et 680°C durant 40 min ou 60 min sous air/ CO_2 (30/70).

Les analyses ATG/ATD présentées dans la suite de ce travail sont réalisées sous air. La Figure IV.10 présente les courbes ATG/ATD du composite traité à trois températures différentes (600, 650 et 680°C). Ces analyses montrent que les trois composites ont la même allure en terme de diagrammes thermo-différentiels et thermogravimétriques avec une perte de masse vers 140°C liée à la déshydratation de la cérine et des pics endothermiques caractéristiques du point de fusion des carbonates. Les pics caractéristiques des carbonates sont les mêmes quelle que soit la température de recuit du mélange. Par contre, on remarque que la perte d'eau diffère d'une composition à l'autre, elle est due à une hydratation de la cérine, probablement fonction de son interaction avec l'air ambiant et donc susceptible de varier suivant le lot étudié.

L'effet de la composition est présenté dans la Figure IV.11. La perte de masse vers 140°C est plus importante dans le cas du mélange avec 20 masse% de carbonate (2%). Ce qui confirme l'attribution de cette perte au départ d'eau de la phase GDC. La différence

d'intensité des pics endothermiques observés à 490°C sur les courbes ATD peut être expliquée par la composition de chaque mélange. Le mélange avec 30 masse % de carbonates contient plus de carbonates, ce qui conduit à un pic de fusion des carbonates plus intense.

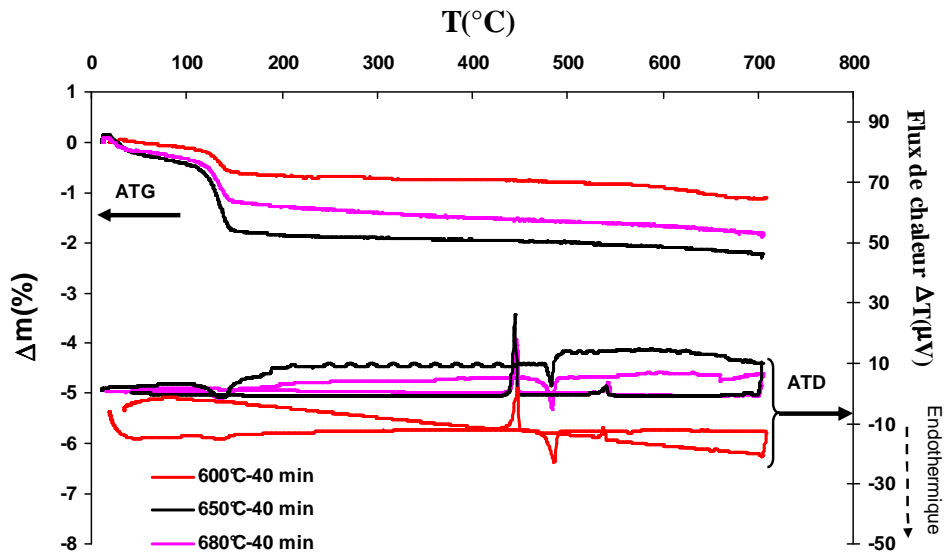


Fig. IV.10. Analyses thermo-différentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG) du composite 80 masse%GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à différentes températures (600, 650 et 680°C).

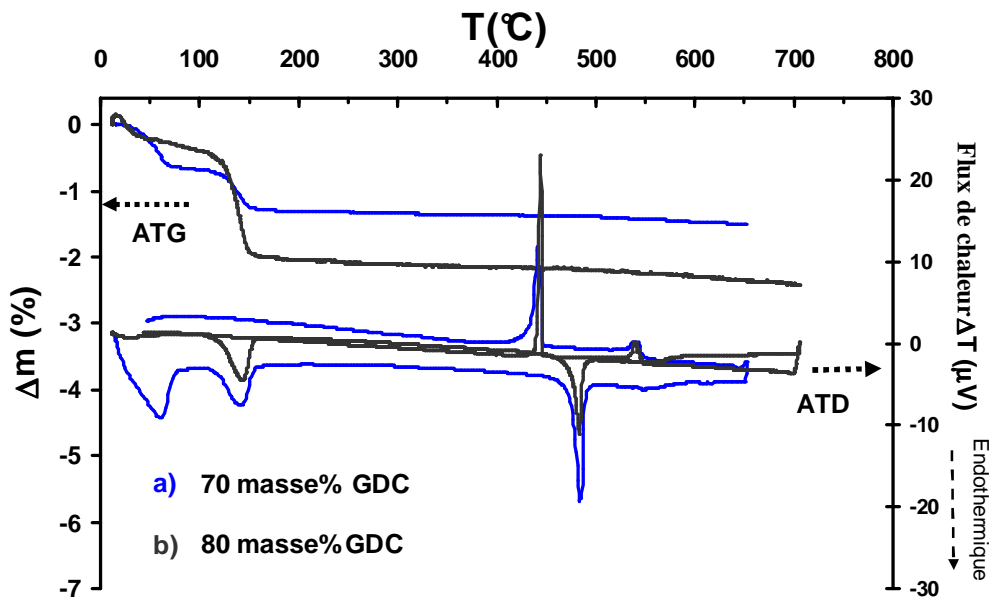


Fig. IV.11. Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG) du composite GDC-carbonates traité à 650°C durant 60 min pour deux compositions : a) 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3), b) 70 masse% GDC-30 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3).

IV.4.2.2. Le composite : GDC-carbonates (Li/Na)

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques du composite 80 masse% GDC-20 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3) sont comparées à celles obtenues pour le mélange de carbonates (Fig. IV.12). La perte de masse dans le cas du composite est de l'ordre de 2%. Cette faible perte de masse peut être attribuée au départ d'eau adsorbée à la surface de la poudre GDC. Le point de fusion du carbonate seul est en bon accord avec la température de l'eutectique situé à 500°C d'après le diagramme de phase (Fig. IV.4). Un point de fusion à une température légèrement inférieure est observé pour le composite.

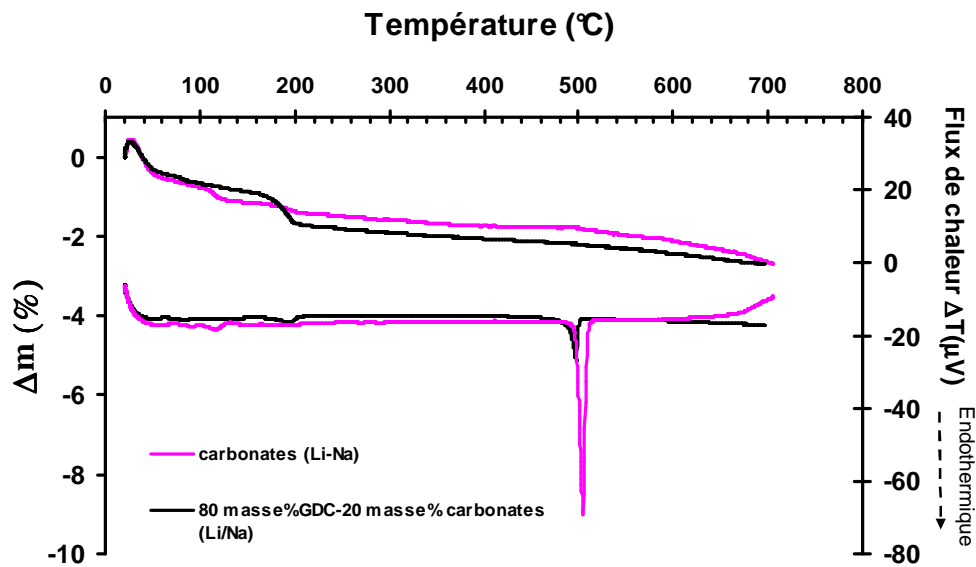


Fig. IV.12. a) Analyse thermogravimétrique (ATG) et b) Analyse thermique différentielle (ATD) du composite 80 masse% GDC-20 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3) comparée à celle du mélange 52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3 .

IV.4.3. Analyse par diffraction des Rayons X en température

IV.4.3.1. Le composite : 80 masse% GDC-20 masse% carbonates (Li/K)

La Figure IV.13 montre le diffractogramme des rayons X obtenu à température ambiante (25°C) pour le composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3), traité à 650°C durant 40 min. Les pics les plus intenses correspondent à la cérine dopée au gadolinium (GDC), de structure cubique à faces centrées [23]. Les pics des carbonates (Li_2CO_3 et $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})_2\text{CO}_3$) sont également observés, ils sont de faibles intensités et nettement moins visibles.

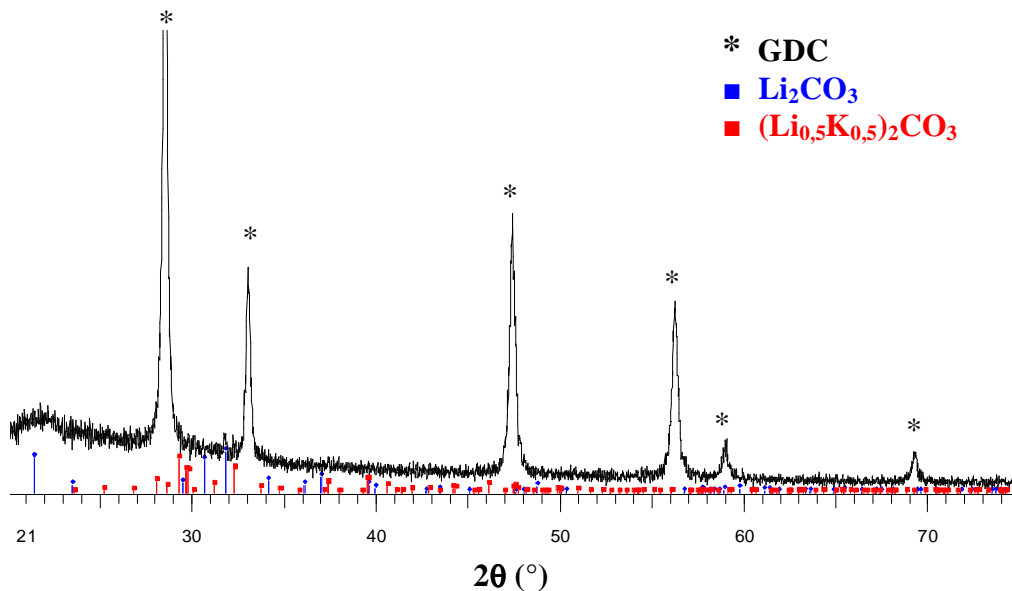


Fig. IV.13. Diffractogramme des rayons X à 25°C d'une poudre du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min.

L'évolution du composite en température a été étudiée par diffraction des rayons X entre 25 et 650°C, tous les 25°C, au chauffage et refroidissement. Sur la Figure IV.14, il est possible de distinguer les pics correspondant à la phase GDC ainsi que l'apparition et la disparition des pics relatifs aux carbonates. On peut noter aussi, qu'à partir de 475 °C, au chauffage, il y a un déplacement des pics des diffractogrammes vers la droite, ceci étant dû à un abaissement de la ligne de base de mesure ce qui pourrait correspondre au début de fusion des carbonates. Au cours du refroidissement, à partir de 475°C, les pics des diffractogrammes reviennent à leurs positions initiales et se superposent avec le diffractogramme initial, mesuré à température ambiante (25°C) avant le chauffage comme le montre la Figure IV.15 Ce

phénomène peut être expliqué par la recristallisation de la phase carbonates et permet d'exclure le phénomène d'évaporation des carbonates. En effet, ce phénomène devrait avoir lieu au cours du chauffage expliquant le décalage des pics vers la droite, au cours de refroidissement.

Le même comportement en diffraction des rayons X en fonction de la température est observé pour tous les mélanges à 20 masse% de carbonate traités à 600 ou 680°C durant 40 ou 60 min.

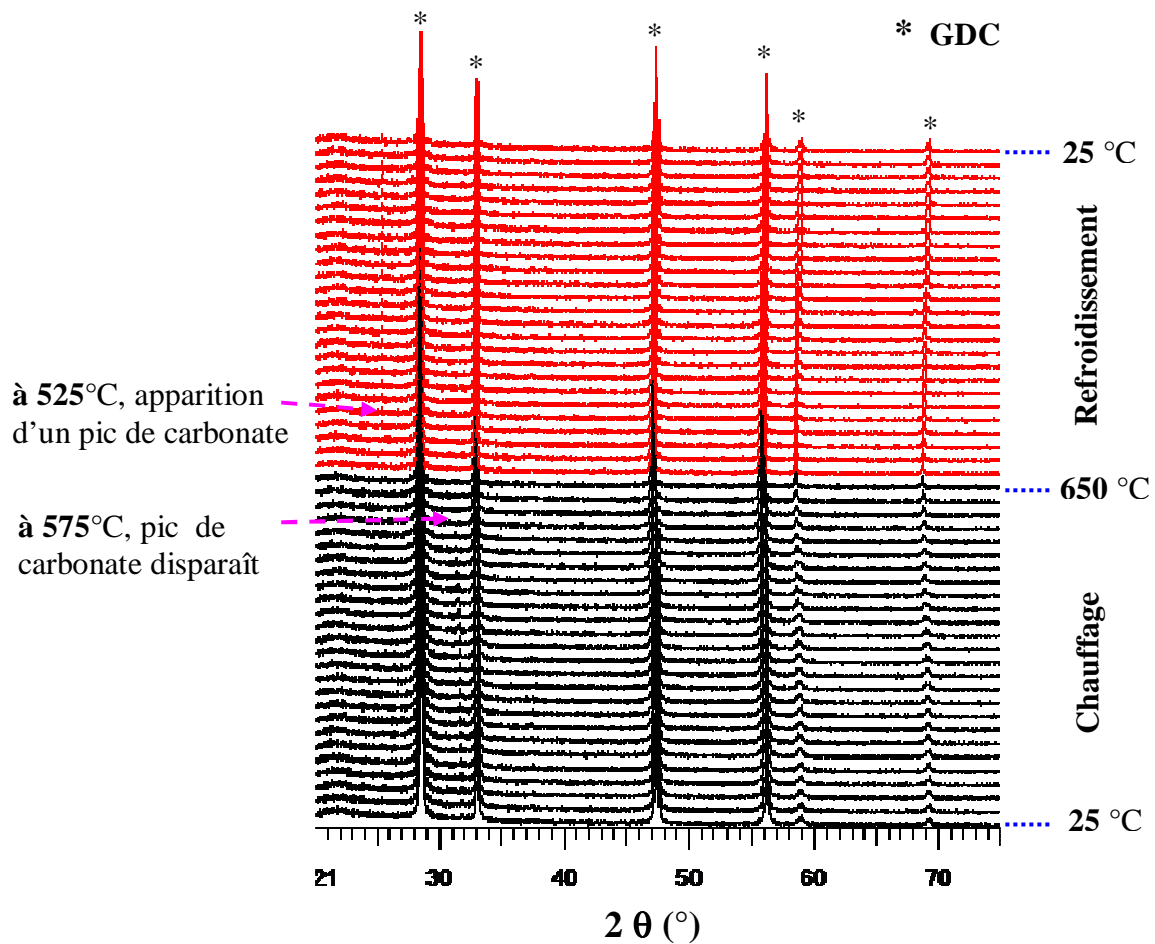
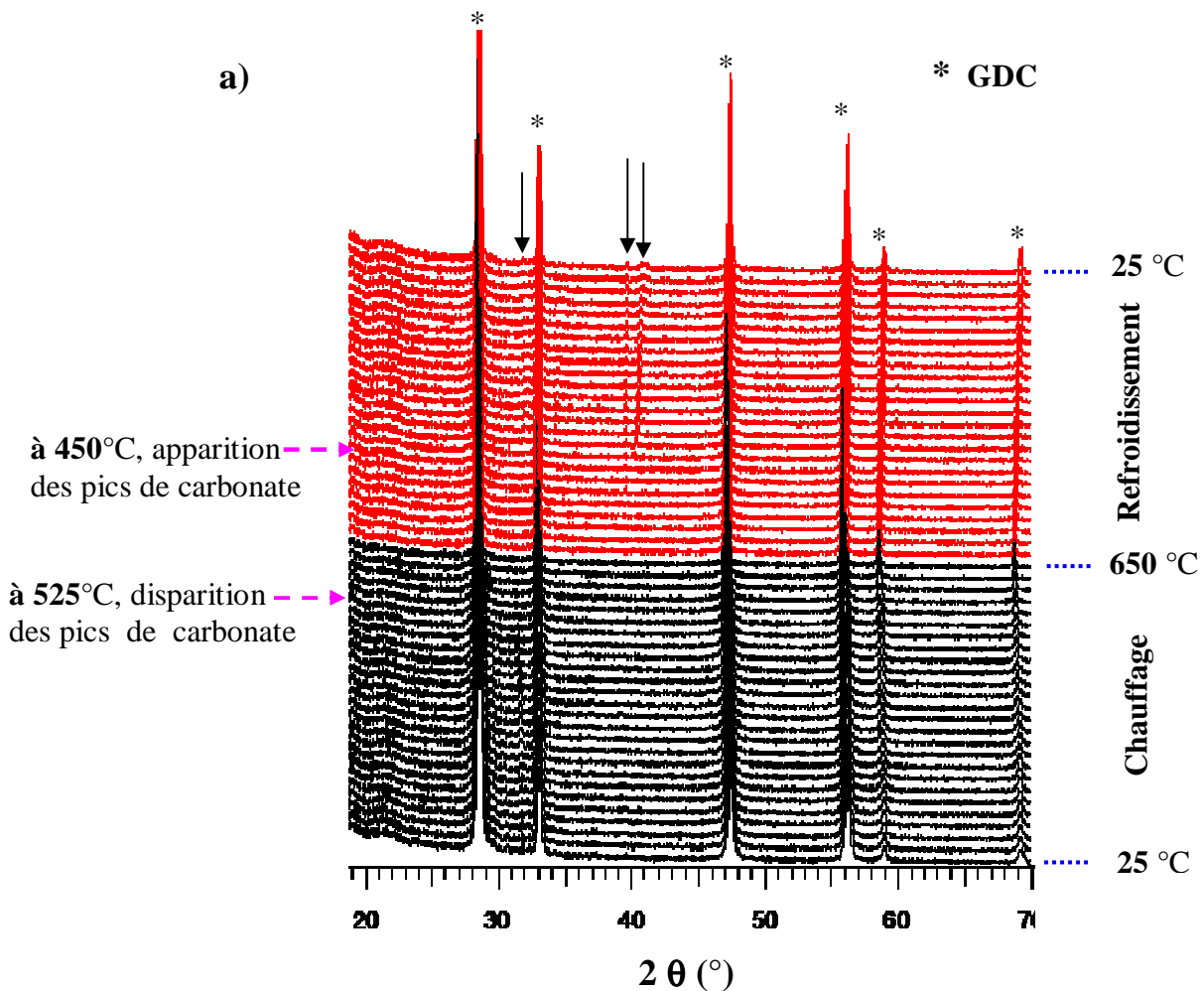


Fig. IV.14. Diffractogrammes des rayons X en fonction de la température du composite 80 masse% GDC-20 masse% ($72,7 \text{ mol}\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ - $27,3 \text{ mol}\% \text{K}_2\text{CO}_3$) traité à 650°C -40 min.

IV.4.3.2. Le composite 70 masse% GDC-30 masse% carbonates (Li/K)

L'analyse par diffraction des rayons X des composites à 20 masse% de carbonates a montré que seules les raies caractéristiques de la phase cubique de l'oxyde de cérium dopé au

gadolinium (GDC) pouvaient être clairement identifiés après analyse. Aussi, nous avons procédé à une étude de la structure du composite en température pour un pourcentage massique en carbonate plus important (30%). On peut voir clairement sur la Figure IV.15.a. Les pics caractéristiques de la phase GDC ainsi que plusieurs pics caractéristiques des carbonates. Les pics de carbonates disparaissent vers 525°C et réapparaissent au cours de refroidissement à partir de 450°C. Les diffractogrammes enregistrés à 25°C avant chauffage et après refroidissement sont présentés sur la Figure IV.15.b. Les pics de la phase de carbonates sont parfaitement superposables et leurs largeurs deviennent plus étroites après refroidissement. Les pics moins intenses peuvent être attribués aux carbonates de lithium Li_2CO_3 [24] et aux carbonates de lithium potassium $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})_2\text{CO}_3$ [25].



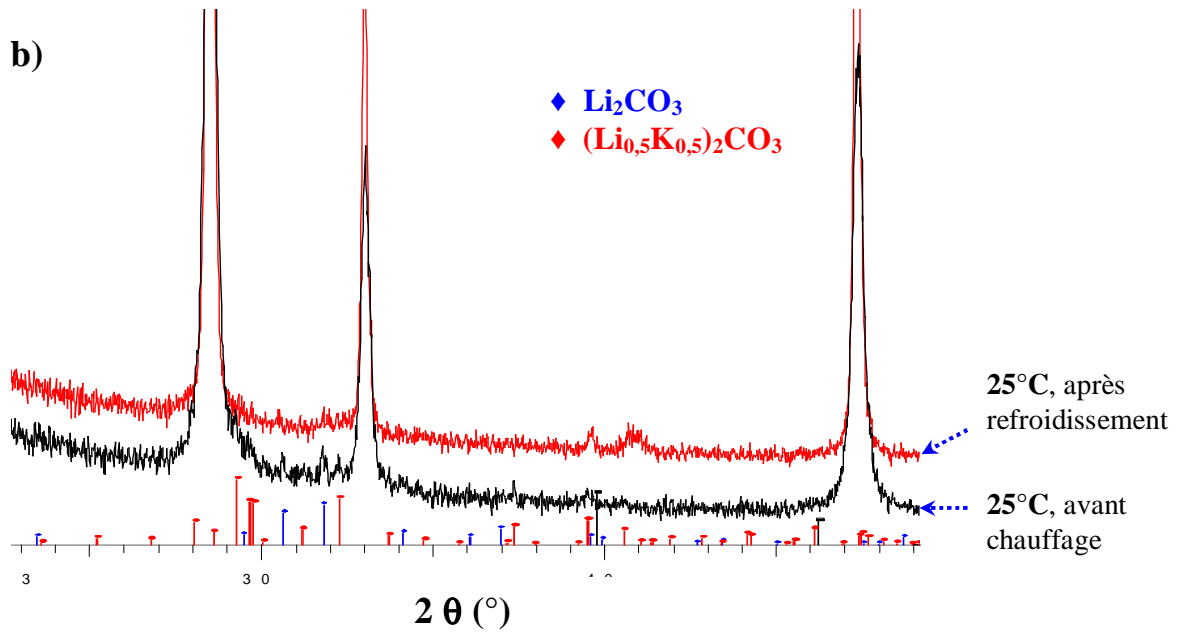


Fig. IV.15. a) Diffractogrammes des rayons X en fonction de la température du composite 70 masse% GDC-30 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min. b) comparaison entre diffractogramme mesuré à 25°C avant chauffage et après refroidissement.

IV.4.4. Elaboration des pastilles

La poudre du composite est compactée dans un moule en acier inoxydable de 20 mm de diamètre en la pressant uniaxialement à 30 MPa. Les pastilles ainsi obtenues sont placées dans une nacelle en alumine et frittées à 600°C pendant 1 heure sous air avec une vitesse pour le chauffage et le refroidissement de 5°C/min. Les pastilles obtenues après frittage présentent un diamètre de $19,7 \pm 0,2$ mm et une épaisseur de $1,2 \pm 0,3$ mm.

Afin de déterminer la compacité des pastilles, la densité des mélanges de poudre de chaque échantillon a été mesurée par pycnométrie hélium. Les mesures sont effectuées avec un pycnomètre hélium de type MICROMERITICS Accupyc 1330 sur des poudres sèches. Cet appareil détermine la densité et le volume réel d'un échantillon pulvérulent placé dans un volume calibré par la mesure d'une variation de pression d'hélium. 5 mesures sont réalisées pour affiner la précision des résultats. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Mesures de densité des différents composites étudiés.

Composite	80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3)	70 masse% GDC- 30 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 - 27,3 mol% K_2CO_3)
Densité (g/cm^3)	4,287	4,626
Compacité (%)	95	93

IV.4.5. Caractérisation du composite GDC-carbonate (Li/K et Li/Na) par MEB

La morphologie du composite a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) en mode « électrons rétrodiffusés » afin de mettre en évidence un contraste de phase. La Figure IV.16 montre les micrographies MEB d'une pastille de composite GDC-carbonates avant et après frittage. La localisation des carbonates et de la cérine dopée au gadolinium est déterminée par la méthode de contraste de phase. En effet, les atomes les plus lourds (cérium et gadolinium) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers (le lithium est très léger et ne peut pas être observé par MEB). Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront donc plus brillantes.

Les deux phases du mélange sont bien séparées et présentent des granulométries différentes. La phase blanche et la plus fine est la cérine dopée au gadolinium, la phase grise et la plus grossière correspond au mélange de carbonates de lithium/potassium. Une partie des carbonates du composite avant frittage (Fig. IV.16 a) est dans un état fondu et présente une distribution par agglomérat. La micrographie MEB de la pastille après frittage (Fig. IV.16 c) montre que la phase de carbonates est dans un état fondu et que la distribution de cette phase est plus uniforme qu'avant le frittage. Sur le grossissement de la micrographie MEB (Fig. IV.16 d) on peut distinguer facilement les deux phases (carbonate et GDC). On remarque une densification du matériau composite, notamment la phase GDC où on peut observer des particules bien séparées de taille nanométrique. De ce fait, les agglomérats visibles sur la Figure IV.16 b peuvent être donc attribués à la phase de carbonates.

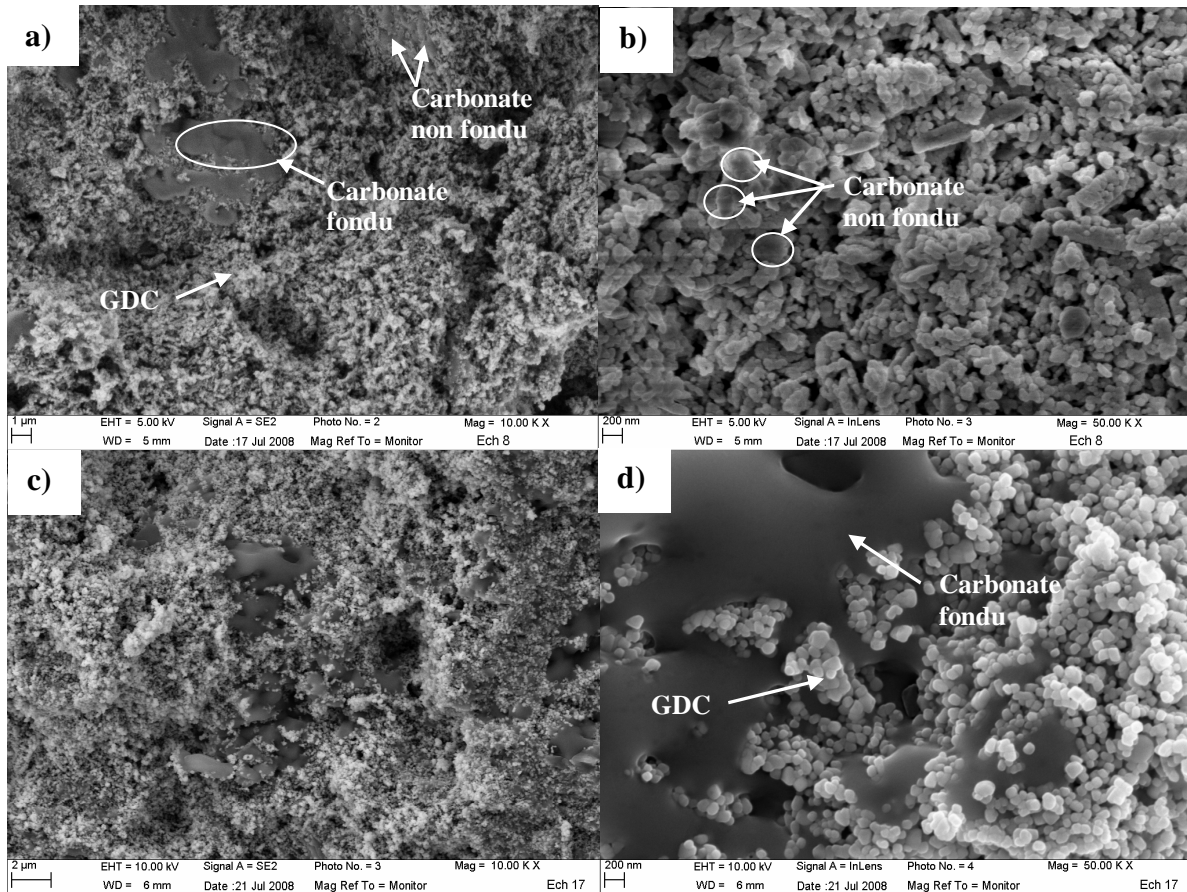


Fig. IV.16. Micrographies MEB d'une pastille de composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min. a) vue transversale sur fracture avant frittage, b) grossissement avant frittage, c) vue transversale sur fracture après frittage, d) grossissement.

La vue transversale sur fracture après frittage d'une pastille de composite 80 masse%GDC-20 masse%(52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3) traité à 650°C-40 min est présentée sur la Figure IV.17 Les micrographies MEB montrent que les deux phases du mélange présentent des granulométries différentes. Une phase grise avec une distribution par agglomérat attribué au mélange de carbonate (Li/Na) et une phase blanche qui correspond à GDC. Le grossissement de la zone 1 et 2 (Fig. IV.17. b et c) montre que la phase de carbonate est dans un état fondu, les deux phases sont plus visibles et on peut les séparer facilement. On remarque aussi que le matériau est plus dense que celui de GDC- carbonate (Li/K) et la phase GDC présente des particules bien séparées de taille nanométrique.

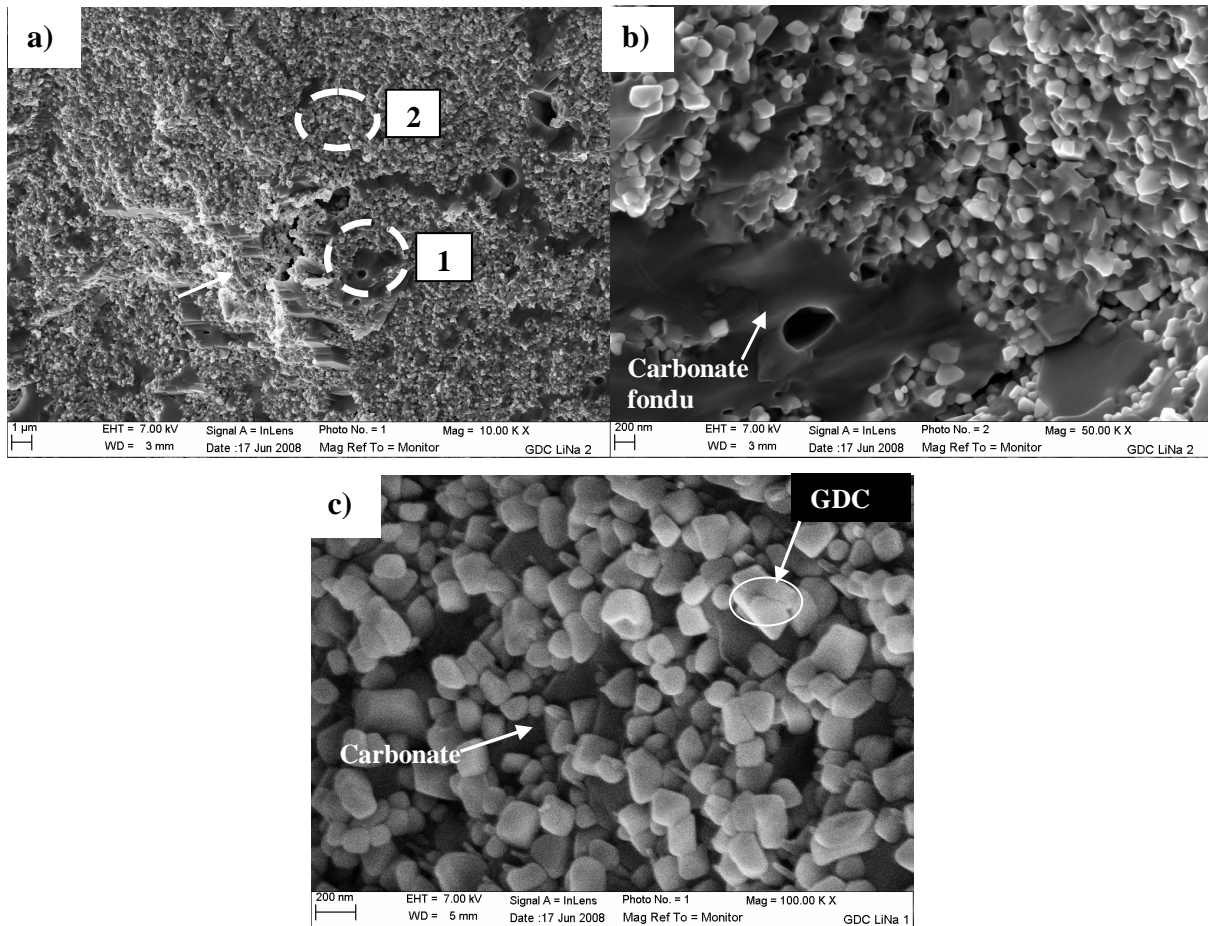


Fig. IV.17. Micrographies MEB d'une pastille de composite 80 masse% GDC-20 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3) traité à 650°C-40 min. a) vue transversale sur fracture après frittage, b) grossissement de la zone 1, c) grossissement de la zone 2.

IV.5. Caractérisation électrochimique du composite GDC-carbonate par spectroscopie d'impédance

IV.5.1. Conditions expérimentales

L'étude par spectroscopie d'impédance des propriétés électriques d'un matériau d'électrolyte massif est réalisée en utilisant un montage expérimental à deux électrodes (l'électrode de référence et la contre électrode sont court-circuitées).

Au début de notre étude sur les caractérisations électrochimiques du matériau composite GDC-carbonate, nous avons utilisé un montage dissymétrique. Ce montage est constitué,

d'une part, d'une électrode ponctuelle de platine en contact avec l'électrolyte à étudier et, d'autre part, d'une spirale de platine (6 mm de diamètre pour un fil de platine de 0,5 mm de diamètre) pressée contre la deuxième face de l'électrolyte (Fig. IV.18). Le choix de cette configuration a été motivé par les problèmes liés aux dépôts de la laque de platine sur les deux surfaces (montage symétrique) qui nécessite une température de recuit élevée (supérieure à 900°C) et par l'avantage d'avoir un contact mécanique entre l'électrode de travail et l'électrolyte ce qui réduit les pertes liées à l'interface électrode/électrolyte.

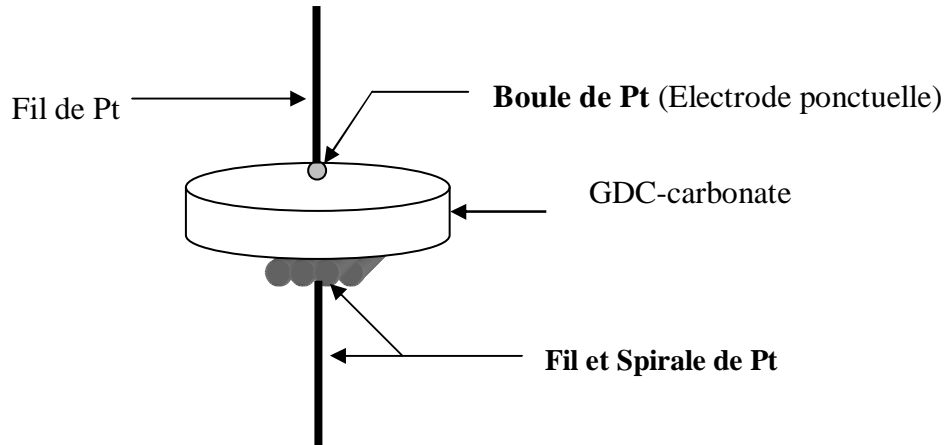


Fig. IV.18. Représentation schématique de la cellule dissymétrique de mesure.

En adoptant cette configuration de mesure, on peut calculer la conductivité du matériau à partir de la résistance mesurée en utilisant la relation de Newman [26]:

$$\sigma = \frac{1}{4R} \sqrt{\frac{\pi}{S}} = \frac{1}{4R r}$$

Avec :

S : la surface de l'électrode qui est assimilée à un disque de rayon r.

$$S = \pi r^2$$

Un deuxième montage symétrique a été utilisé par la suite. En effet, afin de surmonter le problème de recuit à haute température lors de l'utilisation de platine, de la laque d'or qui nécessite une température de recuit relativement faible (600°C), a été utilisée. Ainsi, une couche de laque d'or (réf #Engelhart-Clal) a été déposée sur les deux faces de la pastille du matériau d'électrolyte. L'ensemble électrolyte-laque d'or est recuit à 600°C durant une heure. La cellule de mesure utilisée est représentée sur la Figure IV.19. L'utilisation d'un tel montage (des électrodes de même nature chimique, de même surface et parfaitement

parallèles) pour l'étude des propriétés électriques du matériau composite permet de calculer la conductivité à partir de la mesure de résistance en appliquant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{\ell}{S}$$

Où R est la résistance mesurée par spectroscopie d'impédance, ℓ l'épaisseur du matériau et S la surface des électrodes.

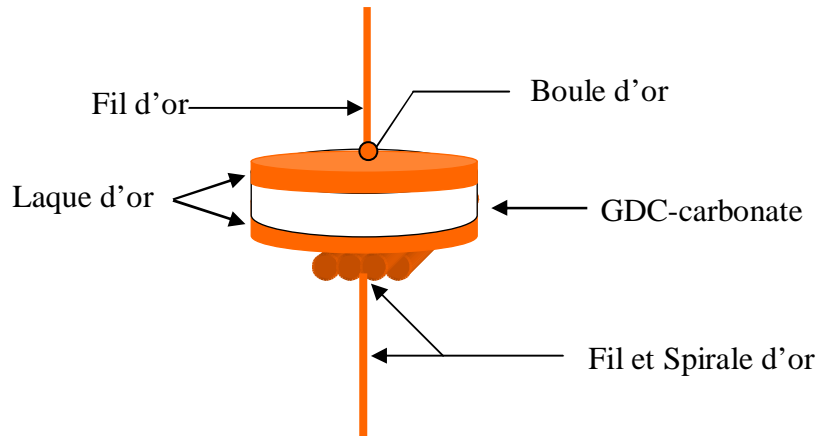


Fig. IV.19. Représentation schématique de la cellule symétrique de mesure.

IV.5.2. Etude du composite GDC-carbonates (Li/K)

IV.5.2.1. Composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min

L'allure typique des diagrammes d'impédance du composite GDC-carbonates enregistrés à basses et hautes températures pour une amplitude de tension sinusoïdale de 200 mV en utilisant le montage expérimental dissymétrique de la Figure. IV.18, est représentée sur la Figure IV.20.

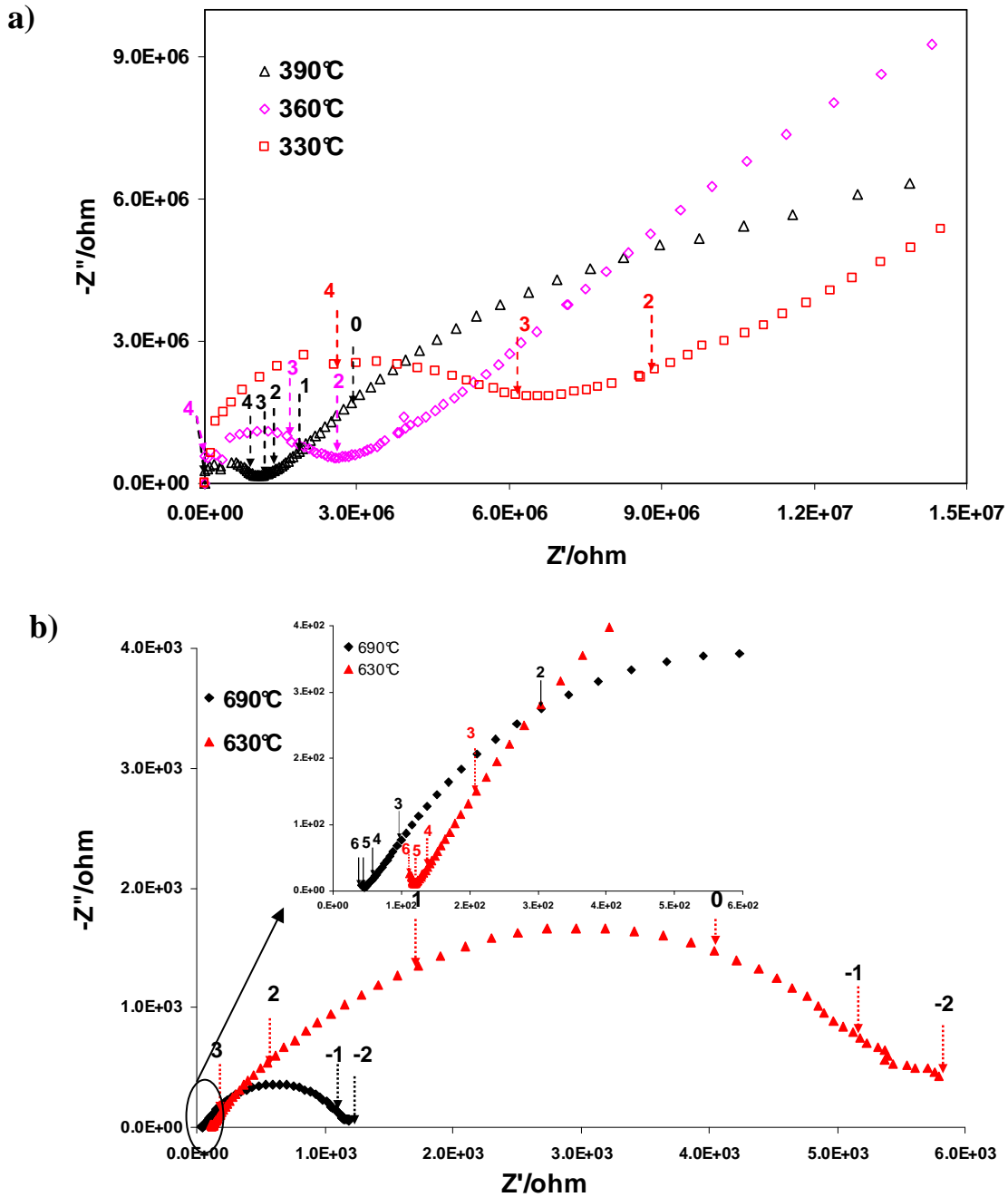


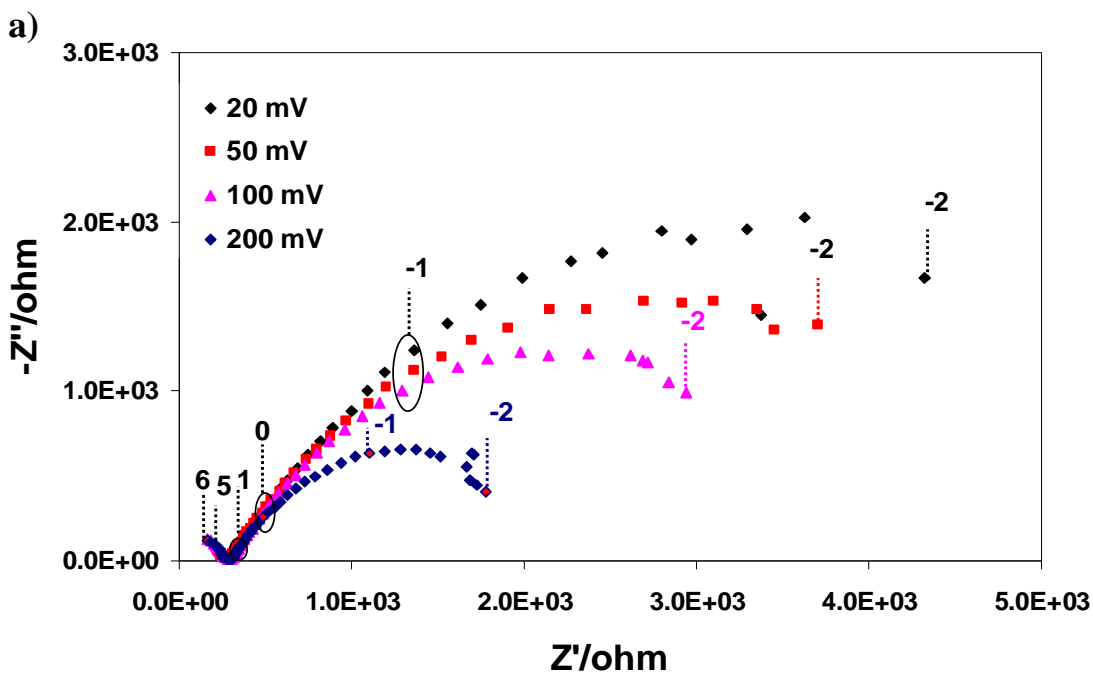
Fig. IV.20. Diagramme d'impédance du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min, enregistré sous air avec une amplitude de 200 mV en utilisant un montage expérimental dissymétrique (Fig. IV.18) : a) à basses températures, b) à hautes températures. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme [14].

On notera que la décomposition des diagrammes d'impédance a été effectuée à l'aide du logiciel EQUIVCRT [27] afin de séparer les différents phénomènes mis en évidence par spectroscopie d'impédance. Deux contributions peuvent être identifiées. La première observée

à haute fréquence est attribuée à la réponse du matériau massif. Celle obtenue à basse fréquence correspond aux phénomènes d'électrodes.

A basse température, jusqu'à 450°C, les deux contributions sont clairement observées. La résistance de l'électrolyte diminue lorsque la température augmente. Au-delà, la contribution de l'électrolyte est limitée à quelques points dans la gamme de fréquence utilisée, alors que le second phénomène est prédominant à moyennes et basses fréquences, et complètement défini.

Le diagramme de Nyquist de la Figure IV.21 a été obtenu à 390°C sous air pour différentes amplitudes de signal en utilisant le montage expérimental symétrique (Fig. IV.19). Deux contributions sont observées aux plus hautes fréquences et restent inchangées avec la variation de l'amplitude du signal alternatif. Ces deux contributions peuvent être attribuées à la réponse du matériau GDC-carbonate. Cependant, l'arc de cercle observé aux plus basses fréquences évolue avec la variation de l'amplitude du signal alternatif. Elle est attribuée aux phénomènes d'électrode.



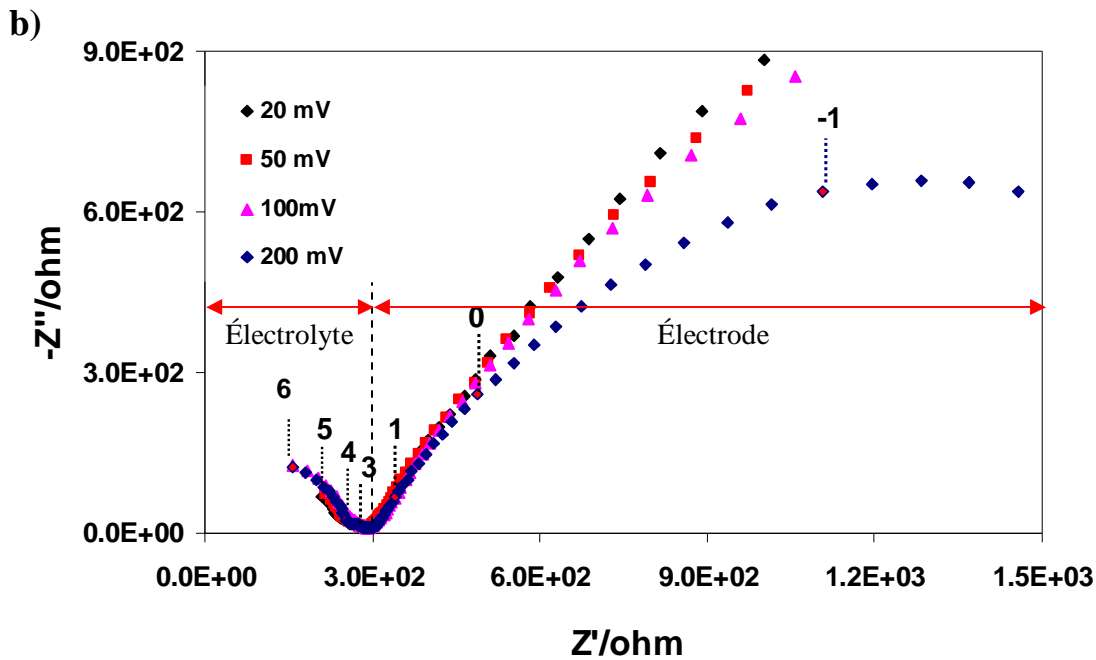


Fig. IV.21. a) Diagramme d'impédance du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C -40 min, enregistré à 390°C sous air pour différentes amplitudes de signal en utilisant un montage expérimental symétrique (Fig. IV.19). b) Agrandissement de la partie haute fréquence. Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

Comme le montrent les Figures IV.21 et IV.22, l'allure des diagrammes d'impédance relatifs au composite GDC-carbonate évolue en fonction du collecteur de courant utilisé pour la mesure. La distribution en fréquence varie avec le collecteur du courant. Dans le cas de l'électrode ponctuelle, on observe une seule contribution relative à l'électrolyte, la décomposition à l'aide du logiciel EQUIVCRT n'ayant pas permis d'isoler une seconde contribution. La contribution caractéristique des processus interfaciaux est plus importante dans le cas de l'électrode ponctuelle, la surface de l'électrode étant plus petite. On remarquera ainsi que la contribution représentative des phénomènes aux électrodes s'étend sur une large gamme de fréquence dans le cas de l'électrode ponctuelle. En effet, le début de la contribution basse fréquence se trouve entre 10^4 et 10^3 Hz. Par contre, quand la laque d'or est utilisée, la réponse relative aux processus interfaciaux est faible ; elle n'est observée que pour des fréquences inférieures à 10^2 Hz.

Les valeurs de résistance mesurées à partir de l'électrode ponctuelle sont plus élevées que celles mesurées avec la laque d'or. Ces différences observées peuvent s'expliquer par la plus faible aire de contact entre la pastille et l'électrode dans le cas de l'électrode ponctuelle.

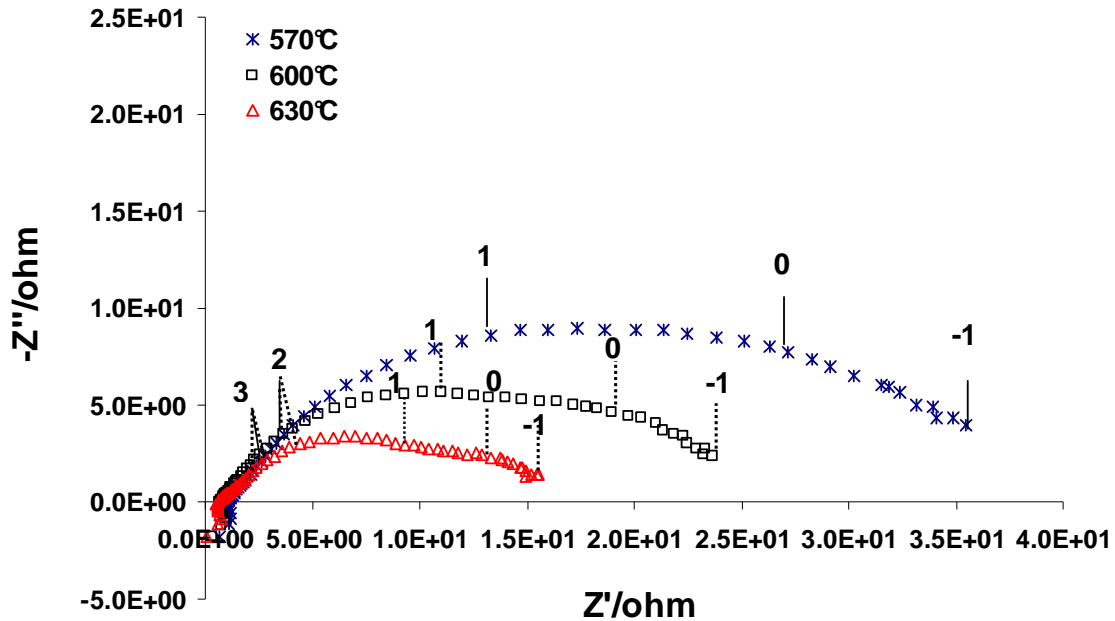


Fig. IV.22. Diagramme d'impédance du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min, enregistré sous air avec une amplitude de 20 mV pour différentes températures en utilisant un montage expérimental symétrique (Fig. IV.19). Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

La Figure IV.22 présente les diagrammes d'impédance mesurés à haute température avec le montage symétrique. L'allure des diagrammes est complètement différente de celle obtenue à basse température, une réponse selfique est observée à haute fréquence. Afin d'identifier les différentes contributions observées dans les diagrammes d'impédance, un nouveau test d'amplitude est réalisé à 540°C (Fig. IV.23). Les différentes contributions évoluent avec la variation de l'amplitude du signal alternatif à une température donnée. Elles ne peuvent donc pas être attribuées à la réponse de l'électrolyte. A haute température le matériau composite devient tellement conducteur qu'on n'observe que la réponse de l'électrode. La réponse de l'électrolyte, dans ce cas, correspond à la résistance pure lue sur l'axe des abscisses.

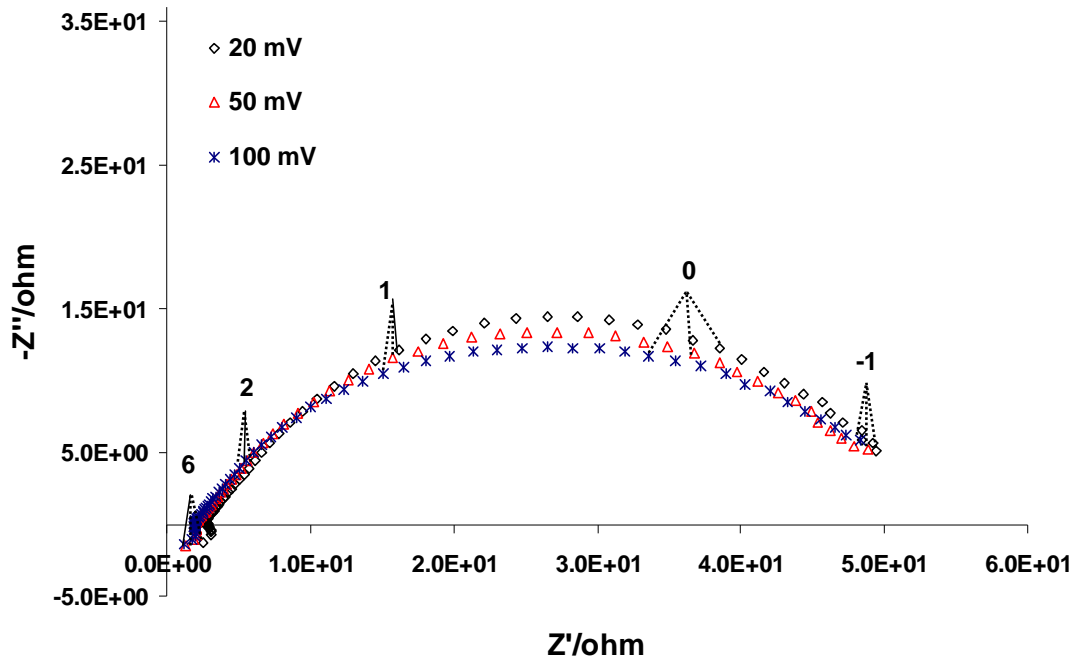


Fig. IV.23. Diagramme d'impédance du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min, enregistré à 540°C sous air pour différentes amplitudes de signal en utilisant un montage expérimental symétrique (Fig. IV.19). Le logarithme de la fréquence a été reporté sur le diagramme.

Les diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte GDC-carbonates obtenues avec le montage symétrique et dissymétrique sont représentés sur la Figure IV.24. Les valeurs de conductivité d'une pastille de GDC obtenues en utilisant un montage symétrique sont présentées à titre de comparaison.

Les valeurs des conductivités déterminées à l'aide de l'électrode ponctuelle de platine sont plus faibles que celles mesurées avec la laque d'or et notamment à basse température. Ce phénomène peut être expliqué d'une part, par un mauvais contact entre l'électrode ponctuelle et l'électrolyte. D'autre part, la surface de l'électrode ponctuelle utilisée dans ce travail a été estimée par microscopie optique et peut être entachée d'erreur. Ce type de comportement a déjà été observé dans les travaux de C. Brahim [28]. Cependant, l'écart entre les valeurs de conductivités des deux montages observé à basse température est moindre à haute température. La surface de contact n'est donc pas la seule origine de ces écarts en conductivité. La qualité du contact est peut-être améliorée aux plus hautes températures de mesure, probablement aussi suite à la fusion des carbonates.

L'énergie d'activation correspondant au système employant l'électrode ponctuelle (0,99 eV) est relativement inférieure à celle calculée pour la laque d'or (1,19 eV) à basses températures. L'inverse est observé à haute température avec une énergie d'activation plus faible dans le cas du montage symétrique (0,47 eV) en comparaison avec celle obtenue avec le montage dissymétrique (1,44 eV).

Une discontinuité dans la conductivité ionique autour de la température de fusion du mélange des carbonates est observée dans les deux diagrammes. La courbe de conductivité peut être divisée en trois régions:

1. Avant la discontinuité, les valeurs des conductivités de l'électrolyte GDC-carbonates sont inférieures à celles de GDC. L'énergie d'activation correspondant à la pastille de GDC est de 1 eV. Les carbonates sont à l'état solide à basses températures et leur conductivité est extrêmement faible. La phase carbonates peut inhiber partiellement le transport des ions oxyde à faible température, ce qui induit des valeurs de conductivités plus faibles que celles obtenus pour un électrolyte composé uniquement de la phase de GDC. La conduction est donc assurée majoritairement par les ions oxyde de la phase oxyde solide (GDC), avec un effet de blocage de la phase carbonates.
2. 490-510°C, une augmentation rapide des valeurs de la conductivité avec un changement de pente est observée, ce début de changement correspond au point de fusion des carbonates, déterminé auparavant par les analyses ATG/ATD conformément au diagramme de phase du mélange Li_2CO_3 - K_2CO_3 de la Figure IV.3.
3. Après la discontinuité, des valeurs de conductivités élevées proches de 1 S.cm^{-1} sont obtenues. Les carbonates à ces températures commencent à fondre et un autre chemin de conductivité pourrait être favorisé via la phase carbonates. J. Maier [29] attribue cette augmentation de la conductivité à l'effet de la création d'un chemin de conduction super-ionique à l'interface des deux phases (GDC, carbonates) avec la formation d'une zone de charges d'espace avec plus de défauts microstructuraux permettant aux ions de se déplacer plus facilement que dans les deux phases. Bien sûr, cette hypothèse reste difficile à prouver ; néanmoins, la transformation partielle ou totale des carbonates solides a une influence sur la conductivité. L'énergie d'activation dans cette région est de 0,47 eV pour le montage symétrique, ce qui ne peut pas correspondre à une conduction par les ions oxydes à travers la phase GDC (1 eV).

D'autres ions, provenant de la phase carbonates tels que : Li^+ , CO_3^{2-} , K^+ , HCO_3^- , pourraient être impliqués. La conductivité ionique est assurée majoritairement dans cette zone par la phase de carbonates. En effet, le mélange de carbonate (Li/K, 80:20) présente une énergie d'activation de 0,23 eV et une conductivité ionique de l'ordre de $1,8 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C [39]. La composition (Li/K, 62 :38) a une énergie d'activation de 0,26 eV et une valeur de conductivité de l'ordre de $1,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C [39]. La faible énergie d'activation obtenue pour le composite GDC-carbonate (0,47 eV) à haute température après la discontinuité peut être donc attribuée à la phase de carbonate qui participe majoritairement au phénomène de conduction et explique aussi les valeurs de conductivité élevées obtenues à haute température.

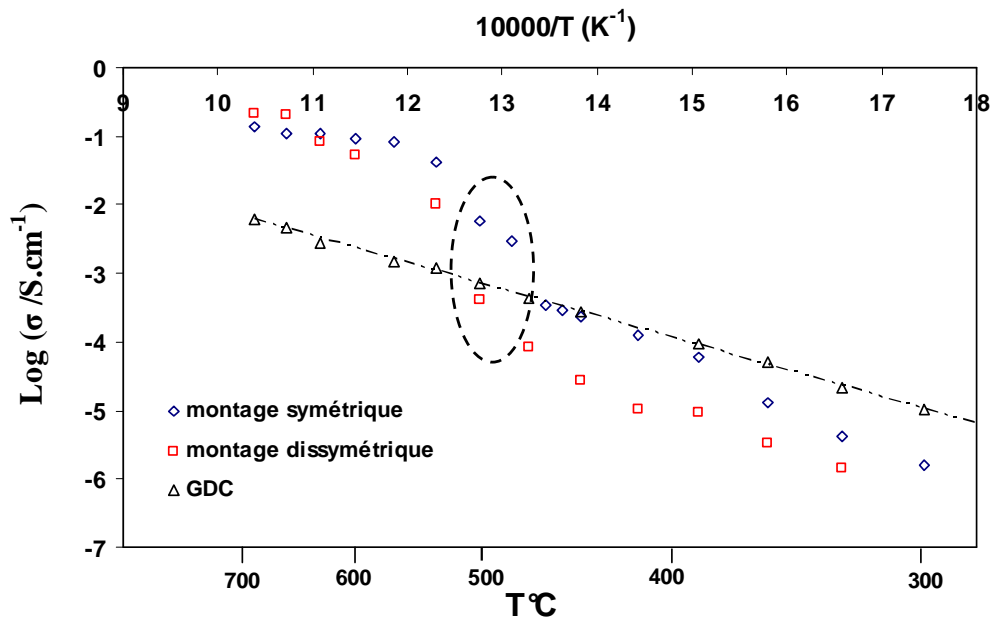


Fig. IV.24. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C -40 min obtenues avec un montage : (\diamond) Symétrique (électrode ponctuelle de Pt) et (\square) Dissymétrique (laque d'or).

IV.5.2.2. Influence de la température du traitement

Afin d'étudier l'influence de la température du traitement thermique de la poudre du composite GDC-carbonates sur les performances électrochimiques, des mesures par

spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur le mélange traité thermiquement à 600 et 680°C durant 40 min.

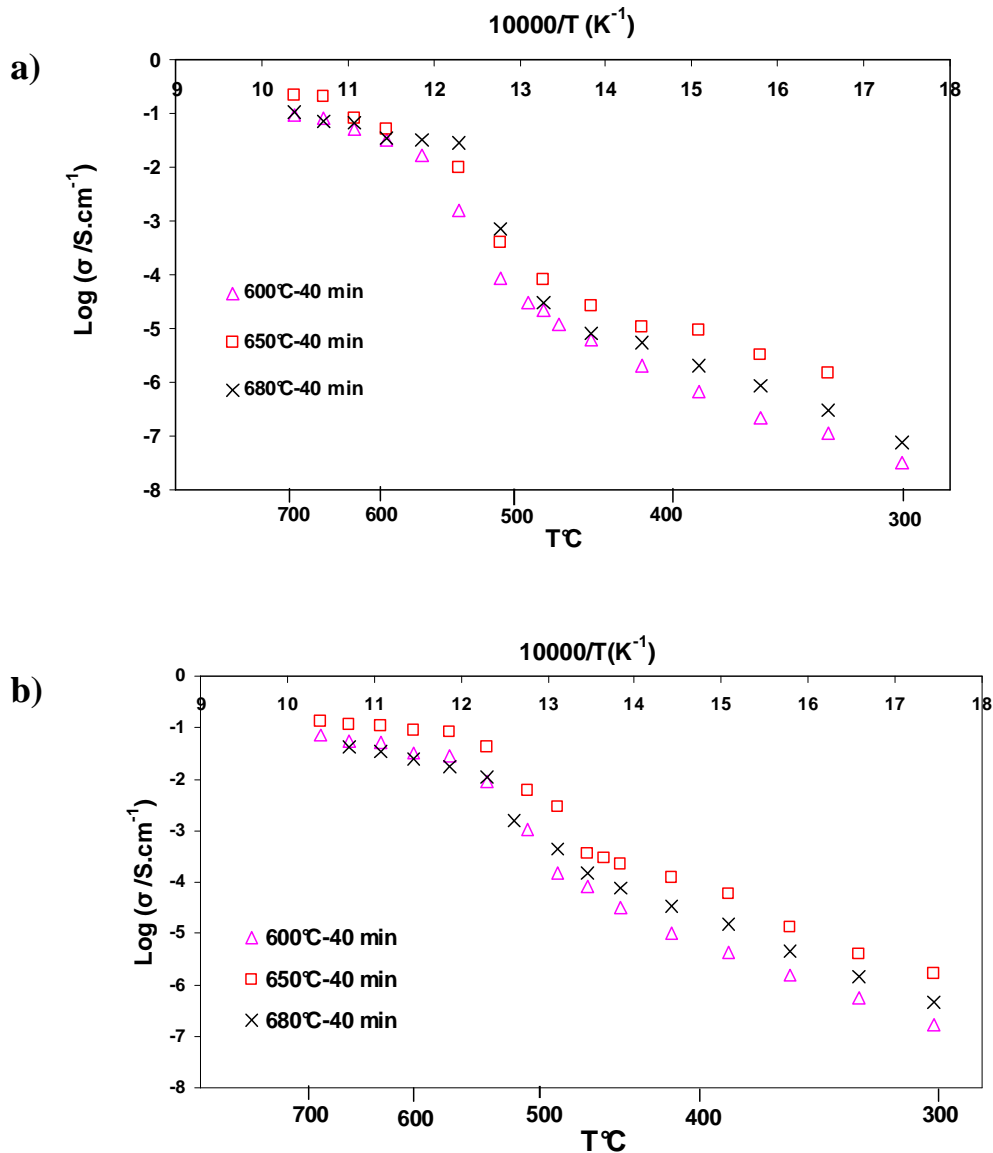


Fig. IV.25. Superposition des diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à : Δ) 600°C, \square) 650°C et \times) 680°C obtenus avec un montage : a) Dissymétrique, b) Symétrique.

La Figure IV.25 compare les diagrammes d'Arrhenius des conductivités du composite GDC-carbonates en fonction de la température du traitement, selon le montage expérimental utilisé. Globalement, les valeurs de conductivités mesurées avec l'électrode ponctuelle sont relativement inférieures avant la discontinuité (basses températures) à celles mesurées avec le montage symétrique. Pour les températures supérieures, on obtient des valeurs du même ordre de grandeur. On peut observer aussi sur les diagrammes des conductivités, que quelle que soit

le montage expérimental utilisé, que les valeurs de conductivité les plus élevées sont obtenues pour le mélange traité à 650°C. Néanmoins cette différence reste relativement faible, notamment à haute température. L'effet de la température est plus visible à basse température qu'à haute température. Les valeurs des énergies d'activations obtenues à haute et basse température en utilisant le montage symétrique sont regroupées dans le Tableau IV.3.

À basse température, les valeurs d'énergie d'activation obtenues pour les différentes températures du traitement sont légèrement différentes. Notons que ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour une pastille de GDC (1 eV). À haute température, après la discontinuité, de faibles valeurs d'énergie d'activation sont obtenues. Ceci s'explique par le fait que la contribution ionique est assurée majoritairement par les ions de la phase carbonates qui sont plus mobiles que les ions oxyde de la phase GDC.

Tableau IV.3. Les différents échantillons 80 masse% GDC-20 masse%(72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) préparés :

Echantillon GDC-carbonates		Energies d'activation (eV)	
Echantillon	Température du traitement	E_a basse température	E_a haute température
1	600°C	1,29	0,55
2	650°C	1,19	0,47
3	680°C	1,21	0,70

IV.5.2.3. Influence de la composition

Les diagrammes d'Arrhenius des conductivités de différentes compositions de composite GDC-(72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) sont représentés sur la Figure IV.26. On observe deux phénomènes, le premier à basse température où les valeurs des conductivités augmentent avec l'augmentation de la quantité de phase GDC dans le mélange total. Le deuxième phénomène est observé à haute température où les valeurs de conductivité augmentent avec l'augmentation de la quantité de carbonates. Ceci confirme l'hypothèse annoncée auparavant en ce qui concerne le mode de conduction dans ce type de composite. En effet, la phase GDC assure la conduction à basse température et la phase carbonates assure majoritairement la conduction à haute température

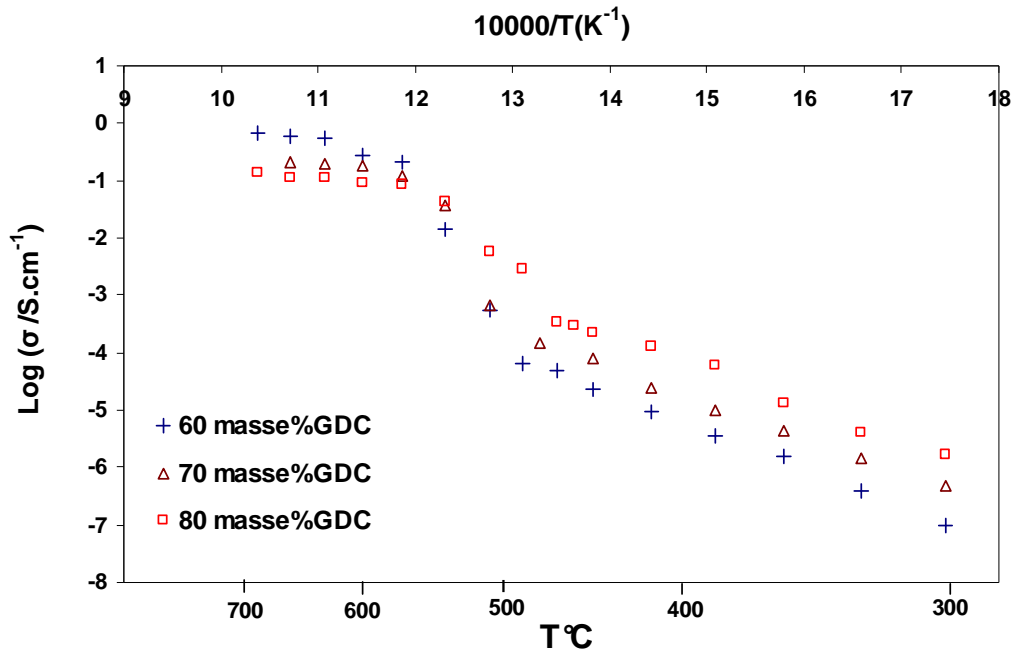


Fig. IV.26. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte GDC-carbonates obtenus pour différentes compositions : +) 60 masse% GDC-40 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3), Δ) 70 masse% GDC-30 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) et \square) 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3).

IV.5.2.4. Les performances électrochimiques du composite GDC-carbonates (Li/K) sous atmosphère cathodique et anodique

IV.5.2.4.1. Montage expérimental et appareillage utilisés

Les travaux présentés dans cette partie sont particulièrement innovants car il s'agit de tests réalisés avec le matériau composite GDC-carbonates sous différentes conditions de fonctionnement d'une pile SOFC. Il s'agissait de l'un des objectifs de cette étude afin de déterminer les différents ions impliqués dans le mécanisme de conduction. Ce travail est mené en collaboration avec l'équipe de Carina Lagergren au laboratoire *Chemical Engineering and Technology* du *Royal Institute of Technology* (KTH, Suède).

Ces tests ont été réalisés dans le cadre des microthèses de Fabien Joly [30] et Toomichand Seeram [31]. La cellule de mesure est représentée sur la Figure IV.27. Les deux faces de la pastille d'électrolyte sont recouvertes de laque d'or (G3535, Agar Scientific Ltd.,

England). L'échantillon est ensuite placé entre deux collecteurs de courant fabriqués à partir d'acier inoxydable (SS316), dans le cas des expériences effectuées sous gaz contenant de l'oxygène (conditions cathodique), et en nickel pour les mesures réalisées sous condition anodique (H_2). L'ensemble est placé à l'intérieur d'un tube céramique. Afin de réduire les résistances de contact, une charge de 1 kg a été appliquée sur la cellule de mesure. Les deux compartiments de la cellule sont alimentés en continu par le gaz. Le flux est contrôlé manuellement et fixé à 10 mL min^{-1} . Les différentes compositions de gaz utilisées sont regroupées dans le Tableau IV.4. Néanmoins, la lourdeur de la mise en œuvre de telles expériences : mise en forme des échantillons, durée des mesures, gestion des gaz et disponibilité de tel équipement ont limité le nombre de tests que nous avons pu réalisés. Ces résultats devront être complétés prochainement par d'autres études plus approfondies.

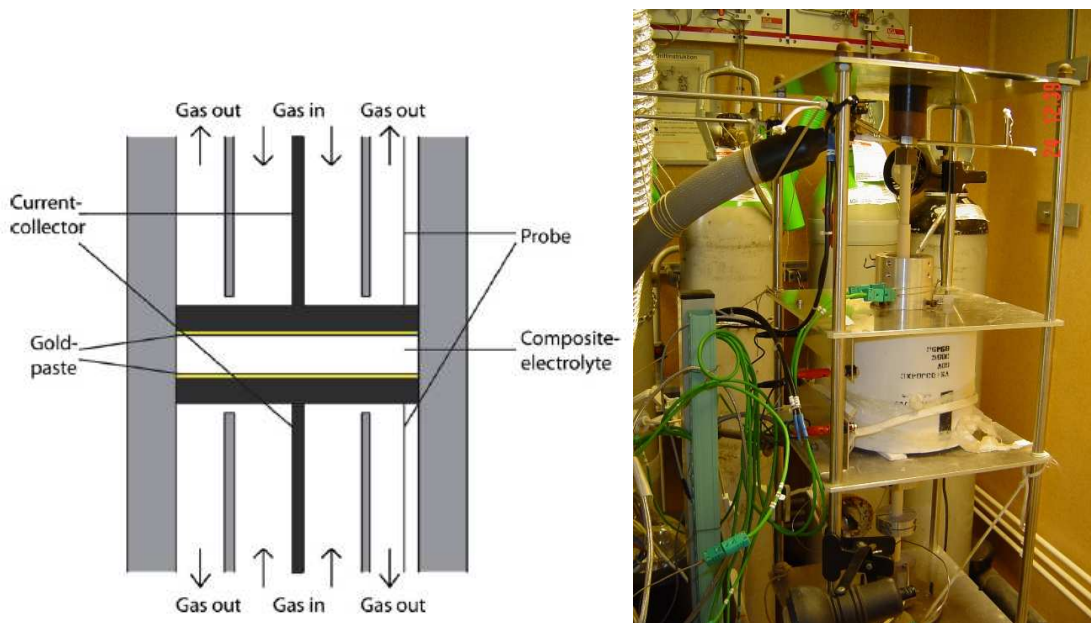


Fig. IV.27. Représentation schématique de la cellule de mesure et le montage réel (KTH, Suède).

Tableau IV.4. Différentes compositions de gaz testées :

Gaz	O_2	CO_2	N_2	H_2	H_2O
Air sec	21	-	79	-	-
Air humidifié	21	-	69	-	10
Oxygène	100	-	-	-	-
	33	-	67	-	-
Cathode gaz	15	10	75	-	-
Anode gaz	-	20	-	80	-

Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été effectuées en utilisant un Solartron 1287 (Schlumberger). Les mesures ont été effectuées entre 500 kHz et 0,5 Hz en prenant 10 points par décade de fréquence. L'amplitude du signal alternatif appliqué est de 20 mV.

Des mesures d'impédance sous air ont été réalisées en utilisant le montage expérimental décrit ci-dessus afin de les comparer avec ceux obtenus dans notre laboratoire. La Figure IV.28 présente une comparaison entre les diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité thermiquement à 650 et 680°C, en utilisant les deux montages symétriques des deux laboratoires partenaires. Les valeurs de conductivité des deux montages se superposent parfaitement à hautes et basses températures. La seule différence se situe autour de la zone de discontinuité avec des valeurs plus faibles obtenues par notre montage expérimental.

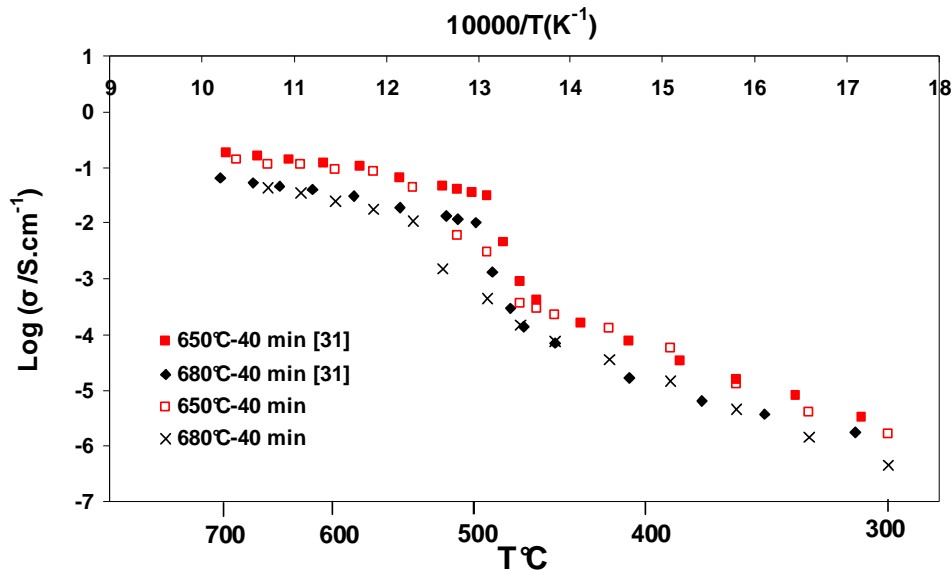


Fig. IV.28. Comparaison entre diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) obtenus en utilisant un montage symétrique : au sein de notre laboratoire et du laboratoire suédois [30].

IV.5.2.4.2 Influence de l'air humidifié

La Figure IV.29 présente l'influence de l'humidification de l'air sur la réponse des différents composites GDC-carbonate. À l'exception du composite traité à 650°C-60 min, pour lequel on n'observe aucune différence entre les valeurs de conductivité obtenues sous air

sec et sous air humidifié, les valeurs de conductivité des deux autres composites obtenues sous air humidifié sont relativement faibles par rapport à celles déterminées sous air sec. La présence d'eau n'a pas d'effet positif sur la conductivité. On s'attendrait à une amélioration sous air humide, notamment avec la présence des ions OH^- dans la phase carbonate lorsqu'on travaille dans ces conditions. En effet, l'humidification permet la formation d'hydroxydes de lithium et de potassium. Cette formation d'hydroxydes dépend largement de l'équilibre entre les différentes espèces présent dans l'électrolyte et dans le gaz cathodique [32-33].

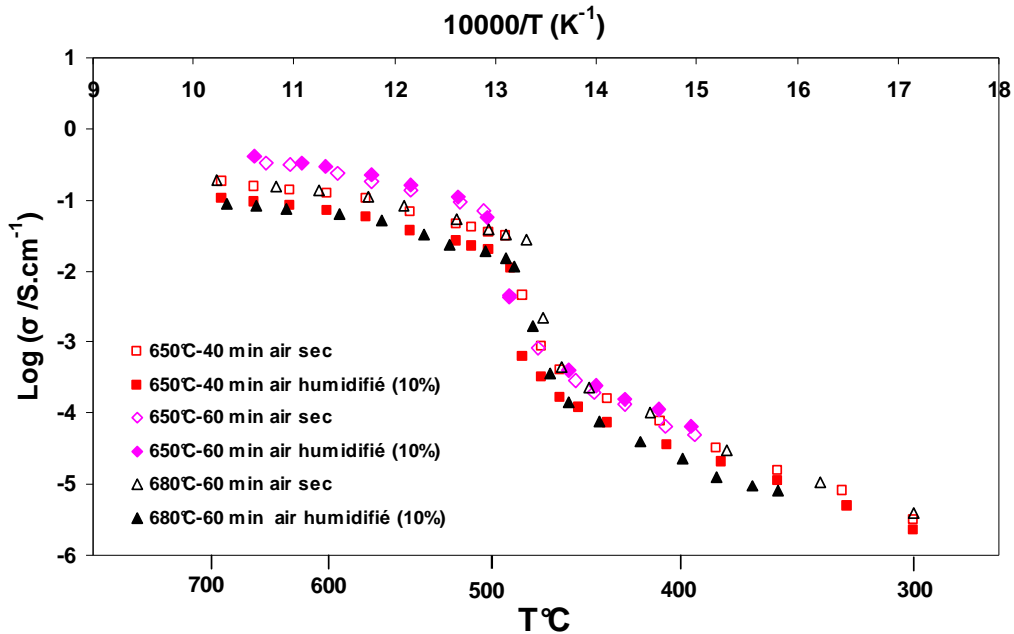


Fig. IV.29. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C durant 40 min, 650°C durant 60 min et 680°C durant 60 min obtenus sous air sec et sous air humide.

IV.5.2.4.3. Tests réalisés sous gaz anodique et cathodique

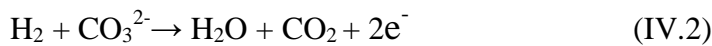
La Figure IV.30 présente les valeurs des conductivités du composite GDC-carbonates obtenues sous conditions anodique et cathodique. Les résultats obtenus sous air sec ont été reportés pour comparaison. Aucune différence n'est à relever entre les mesures effectuées sous air sec et sous gaz cathodique (O_2 (15%), CO_2 (10%) et N_2 (75%)) et cela pour les deux composites (Figure IV.30.a et b). Une faible augmentation est obtenue pour le composite traité à 650°C durant 60 min (Figure IV.31.c). Il est à noter que la présence de CO_2 permet d'éviter le phénomène de décarbonatation ($\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$). Ainsi, le dioxyde de carbone (CO_2) permet la formation et le renouvellement des ions CO_3^{2-} qui peuvent disparaître par

évaporation. Par conséquent, on s'attendrait à des valeurs de conductivité plus élevées. Cependant, les résultats obtenus dans cette étude peuvent être attribués aux faibles pourcentages de CO₂ utilisés au cours de ces expériences (10%).

En ce qui concerne l'effet du gaz anodique, on peut relever les points suivants :

- ✓ Une diminution rapide des valeurs de conductivité est observée vers 600°C pour le composite traité à 680°C-40 min (Fig. IV.30.a) ; ce phénomène est survenu lorsque l'échantillon est resté dans le four à 600°C durant une nuit sous gaz anodique (H₂ (80 %) ; CO₂ (20 %)). Ainsi, la présence d'hydrogène peut être à l'origine de cette diminution. En effet, à la fin de l'expérience et après vérification du montage expérimental, les collecteurs de courant en nickel étaient dégradés. Ceci explique cette chute de conductivité. Les mesures effectuées sur les deux autres composites (Fig. IV.30.b et c) montrent l'absence de cette chute de conductivité à 600°C.

- ✓ Les valeurs de conductivité sont relativement supérieures à celles obtenues sous air sec. En travaillant sous gaz anodique, les réactions chimiques suivantes peuvent avoir lieu :



Ainsi que les réactions de formation des hydroxydes :



Les hydroxydes présentent des points de fusion inférieurs à ceux des carbonates (KOH, 360°C, LiOH, 471°C) [33-34]. Si la réaction IV.4 a lieu, la fusion des hydroxydes formés permet alors une meilleure mobilité des différents ions impliqués dans le mécanisme de conduction, ce qui se traduira par une augmentation des valeurs de conductivité ainsi qu'un point de fusion de l'eutectique moins élevé. En effet, l'apparition de la zone de discontinuité sur les diagrammes d'Arrhenius des conductivités de la Figure IV.30 sous gaz anodique est obtenue à des températures inférieures que celles mesurées sous air sec et sous gaz cathodique. Des valeurs de conductivité de l'ordre de 0,02 à 0,15 S.cm⁻¹ sont obtenues à partir de 475°C.

B. Zhu et al. [12] attribuent ces conductivités élevées à la réduction de la cérine sous atmosphère réductrice (réduction partielle de Ce⁴⁺ en Ce³⁺), ce qui peut induire une conduction électronique. Par conséquent, des ions négatifs tels que : O₂⁻, O⁻ et O²⁻ peuvent s'adsorber, couvrant la surface de la cérine et créant ainsi un nouveau chemin de conduction interfaciale.

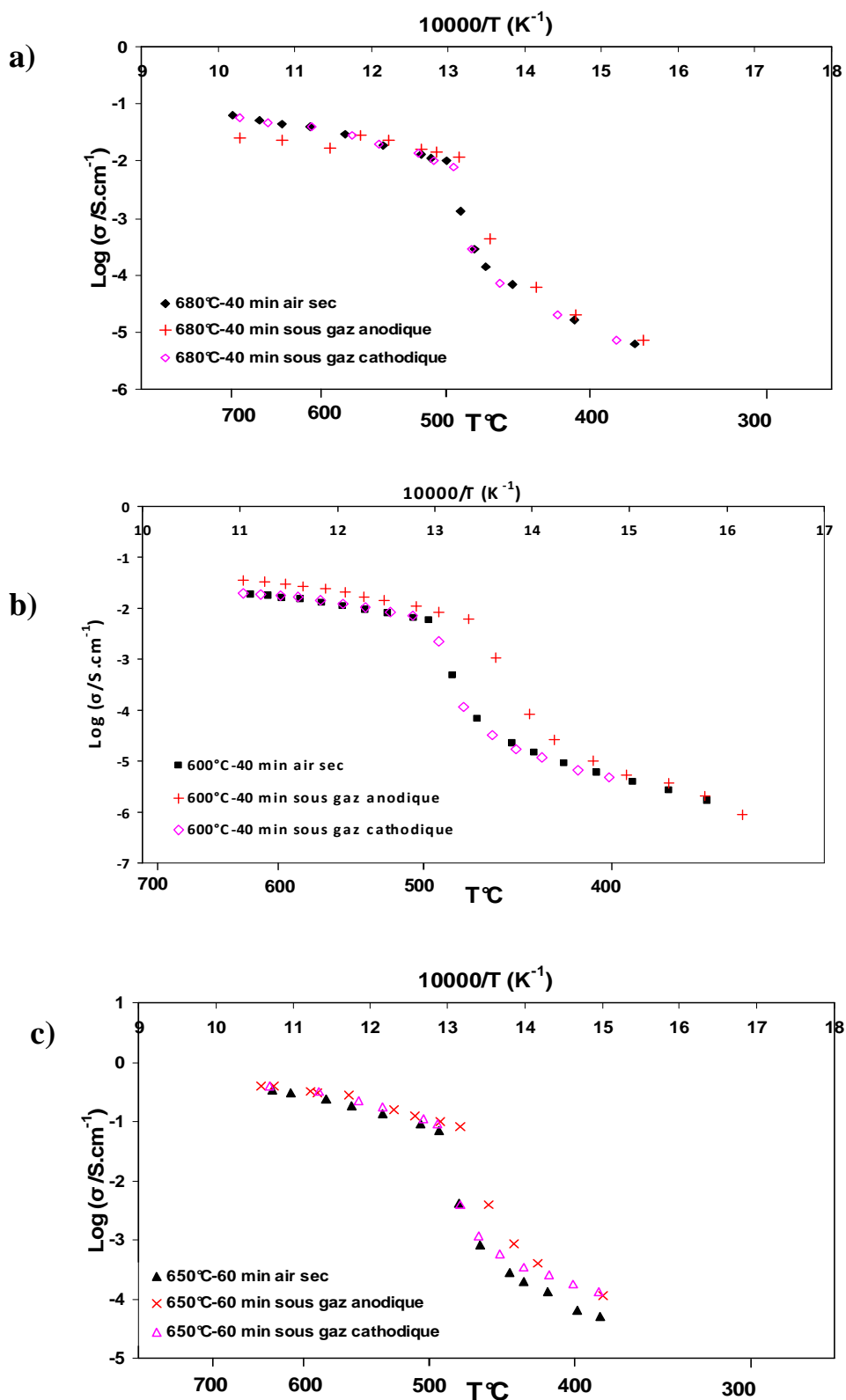


Fig. IV.30. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à : a) 680°C durant 40 min, b) 600°C durant 40 min et c) 650°C durant 60 min obtenus sous air sec, sous gaz anodique et sous gaz cathodique.

IV.5.2.4.4. Composite 70 masse% GDC-30 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3)

L'influence des différentes atmosphères considérées sur le composite 80 masse% GDC-20 masse% (Li/K), traité à différentes températures, a aussi été analysée dans le cas du composite 70 masse% GDC-30 masse% (Li/K) traité à 650°C durant 60 min. Les conductivités mesurées sont reportées sur la Figure IV.31. Le comportement du composite sous conditions réelles de fonctionnement d'une pile SOFC a également été étudié. Le montage expérimental utilisé est le même que celui décrit précédemment (paragraphe IV.5.2.4.1). Contrairement aux précédentes mesures, la composition du gaz n'est pas la même dans les compartiments anodique et cathodique. Les compositions suivantes (H_2 (80%), CO_2 (20%)) et (CO_2 (10%), O_2 (15%), N_2 (75%)) sont utilisées côtés anodique et cathodique, respectivement.

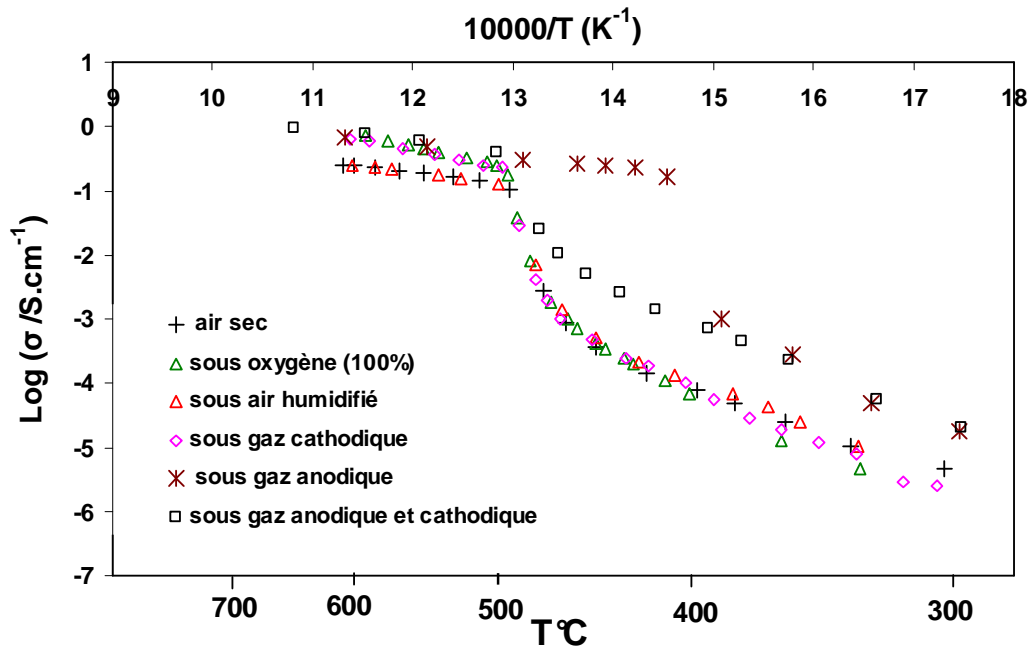


Fig. IV.31. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 70 masse% GDC-30 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) obtenus sous air sec, sous oxygène, sous gaz anodique, sous gaz cathodique et sous gaz anodique et cathodique.

On n'observe aucune différence entre les valeurs de conductivité obtenues sous air sec et sous air humidifié, ce même comportement est déjà observé avec le composite à 20 masse% de carbonate traité à la même température 650°C-60 min (Fig. IV.29). La présence d'eau n'a aucun effet sur le composite. Opérer sous oxygène (100%) n'a pas d'effet à basse température ; en revanche, à haute température, les valeurs de conductivité sont au moins

quatre fois plus élevées que la conductivité obtenue sous air sec. En effet, la présence d'oxygène favorise la réaction de dissociation et la contribution des ions O^{2-} devient non négligeable à haute température par rapport à celle des carbonates :



Le même phénomène est observé sous gaz cathodique avec des valeurs de conductivité du même ordre de grandeur que celles obtenues sous air sec à basse température et une amélioration après la discontinuité. La proportion de carbonates dans ce composite est plus importante (30 masse%) que dans les composites testés auparavant (20 masse%). Ainsi, la réaction de formation des ions CO_3^{2-} est dans ce cas favorisée.

Une nette amélioration est obtenue sous gaz anodique avec une température de transition de $415^\circ C$ qui est inférieure au point de fusion de l'eutectique (Li/K) et même à celui de l'hydroxyde LiOH. Cette température de transition est inférieure à celle obtenue pour le composite 80 masse% GDC-20 masse% (Li/K) ($475^\circ C$). Afin de confirmer ce résultat une autre expérience est réalisée sur la même pastille et les mêmes valeurs de conductivité sont observées (Fig. IV.32).

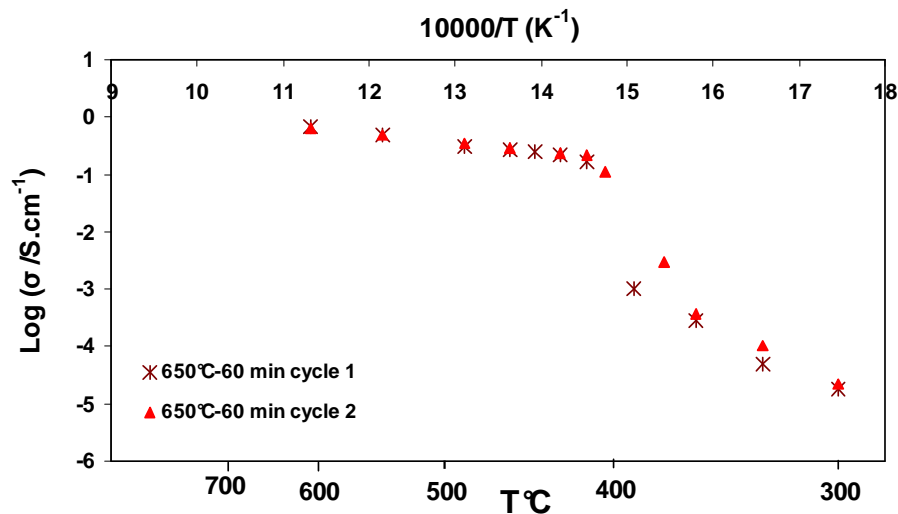


Fig. IV.32. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 70 masse% GDC-30 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) obtenus sous gaz anodique.

En ce qui concerne le test réalisé sous les conditions usuelles des piles à combustible, les valeurs de conductivité déterminées sont plus importantes (5 à 10 fois plus élevées). Cependant, en se basant sur les valeurs de conductivité obtenues en conditions anodique et cathodiques, on s'attendait à ce résultat.

IV.5.2.5. Les performances électrochimiques du composite GDC-carbonates (Li/Na) sous différents conditions expérimentales

IV.5.2.5.1. Composite 80 masse% GDC-20 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3)

Le composite GDC- (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3) a été soumis à une série de tests. Les résultats sont montrés sur la Figure IV.33.

Les valeurs de conductivité obtenues sous air sec et sous air humidifié sont pratiquement les mêmes, ce qui confirme les résultats obtenus auparavant sur le composite GDC-Li/K. La discontinuité est observée vers 500°C, légèrement supérieure à celle obtenue pour GDC-Li/K (490°C). D'après le diagramme de phase du mélange Li_2CO_3 - Na_2CO_3 (Fig. IV.4) [35], le point de fusion de l'eutectique Li/Na est de 500°C ; la discontinuité correspond donc bien au début de la fusion du mélange de carbonates. Un autre phénomène de discontinuité est observé à des températures inférieures (360-400°C) et qui peut être attribué aux différentes transformations de phase du mélange Li_2CO_3 - Na_2CO_3 observé sur le diagramme de phase de la Figure IV.3. Le test réalisé sous gaz anodique montre une augmentation des valeurs de conductivité, notamment à basse température avec un abaissement de la zone de discontinuité vers de plus faibles valeurs (480°C).

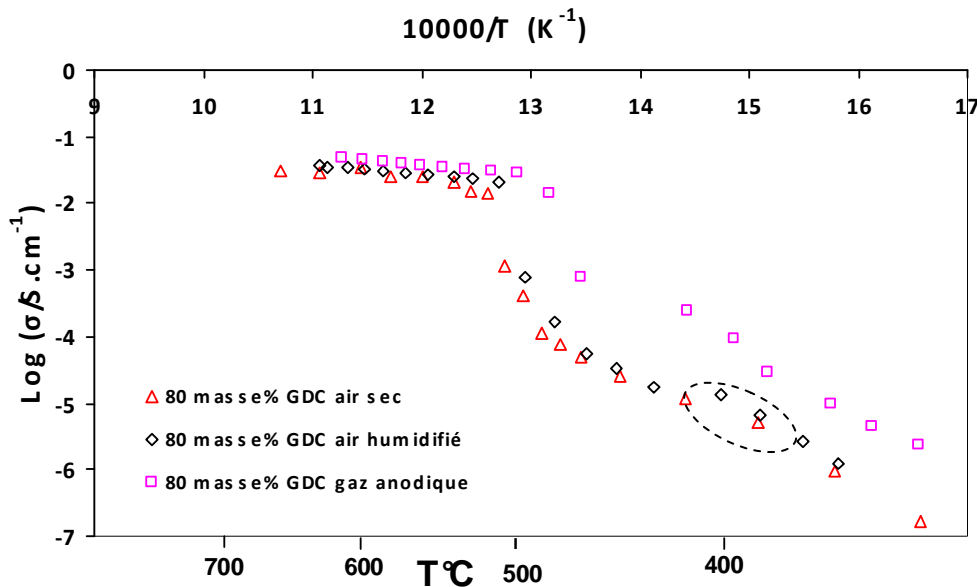


Fig. IV.33. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 80 masse% GDC-20 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3) obtenus sous air sec, sous air humidifié et sous gaz anodique.

IV.5.2.5.2. Composite 70 masse% GDC-30 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3)

La Figure IV.34 présente les diagrammes d'Arrhenius des conductivités du composite 70 masse% GDC-30 masse% (Li/Na) obtenus sous air sec et sous gaz anodique. Les valeurs de conductivité du composite 80 masse% GDC-20 masse% (Li/Na) obtenues sous air sec ont été reportées pour comparaison. La conductivité augmente avec la quantité de carbonates dans le mélange. Cette augmentation est plus visible à haute température après le point de fusion des carbonates. Quel que soit le type de mélange de carbonates utilisé (Li/K ou Li/Na), les valeurs de conductivité obtenues sous gaz anodique sont toujours supérieures à celles obtenues sous air sec, et la zone de transition est observée pour des températures inférieures.

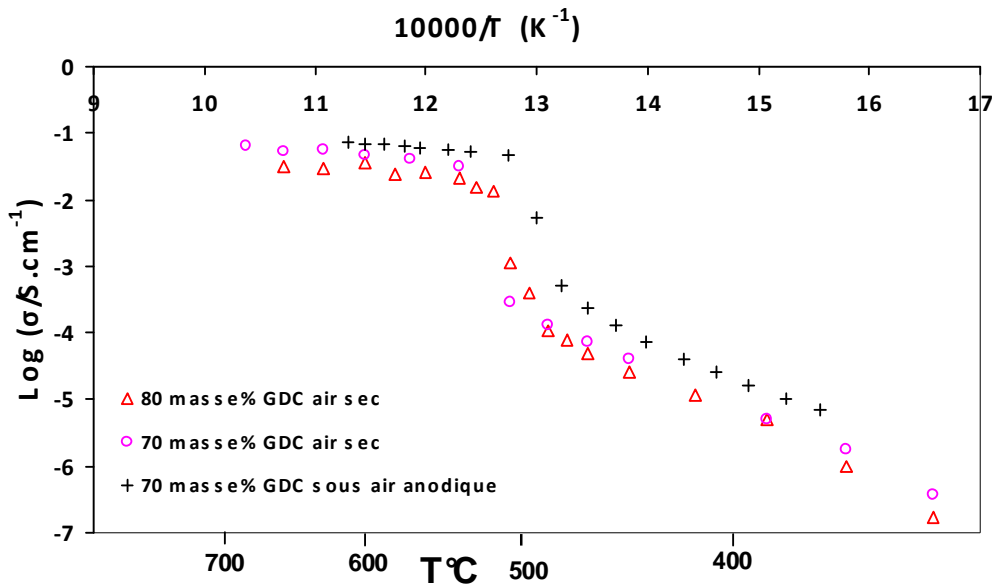


Fig. IV.34. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 70 masse% GDC-30 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3) obtenus sous air sec et sous gaz anodique. Les valeurs de conductivité du composite 80 masse% GDC-20 masse% (52 mol% Li_2CO_3 -48 mol% Na_2CO_3) obtenues sous air sec ont été reportées pour comparaison.

IV.6. Etude du cyclage et vieillissement du composite GDC-carbonates (Li/K)

Afin de compléter l'étude de ces matériaux composite, des tests de cyclage et de vieillissement ont été réalisés. Ils permettent de vérifier la stabilité des carbonates, de suivre et

d'analyser le comportement du matériau en fonction de la température et en particulier à températures intermédiaires (500-700°C) pour lesquelles ce type de composite est destiné.

L'effet de cyclage sur le composite GDC-carbonate (Li/K) a été étudié par des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques. Un test de deux cycles est réalisé sur une poudre de composite 80 masse% GDC-20 masse% (Li_2CO_3 - K_2CO_3) traitée à 650°C/40 min (Fig. IV.35). Chaque cycle comporte une montée et une descente. En effet, le signal relatif à la perte de masse (ATG) des deux cycles est faible. Il correspond globalement à une variation de masse inférieure à 3%, montrant la bonne stabilité du mélange de carbonates. En effet, après le départ d'eau adsorbée en surface vers 140°C (cycle 1), une très faible variation de masse est observée lors du deuxième cycle. La courbe ATD des deux cycles se superpose parfaitement révélant un pic intense à 484°C, en bon accord avec la fusion de l'eutectique $(\text{LiK})\text{CO}_3$ attendue à 488°C. Au refroidissement, deux pics exothermiques sont observés, à 537°C et 444°C, ils correspondent au début de cristallisation de Li_2CO_3 et la fin de la formation de l'eutectique (Li/K).

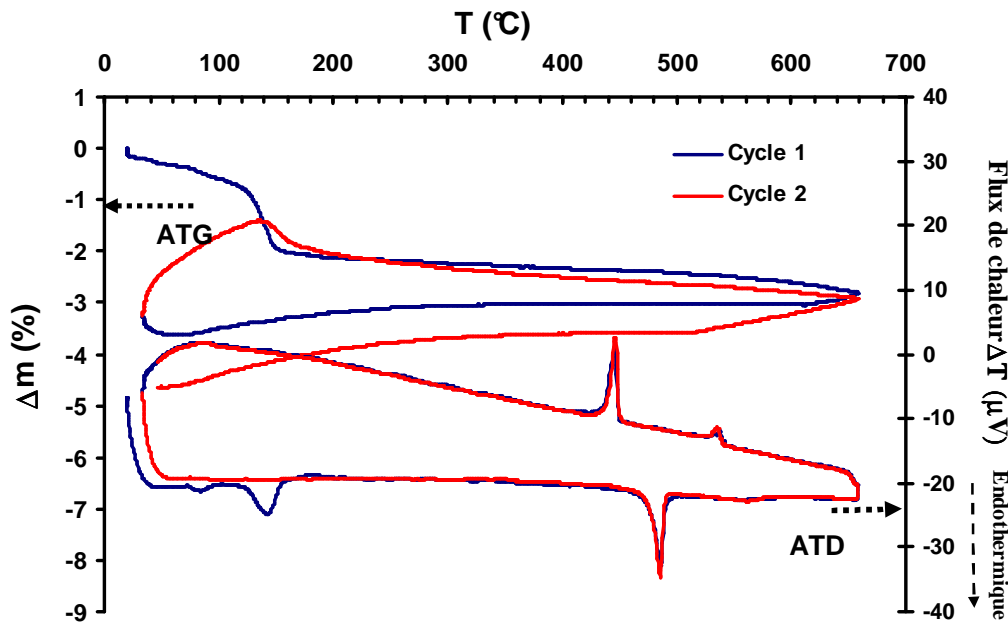


Fig. IV.35. Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min.

L'effet de cyclage sur le composite GDC-carbonates (Li/K) a été suivi par spectroscopie d'impédance. Des mesures ont été réalisées au cours de plusieurs montées et descentes, sur différents échantillons, sous différentes conditions. La durée moyenne d'un tel test est de

deux semaines. La Figure IV.36 montre les diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 80 masse% GDC-20 masse% (Li/K) mesurés sous air humidifié et sec. Peu de différence dans les valeurs de conductivité sont à relever. Le matériau d'électrolyte présente une bonne stabilité au cours de cyclage.

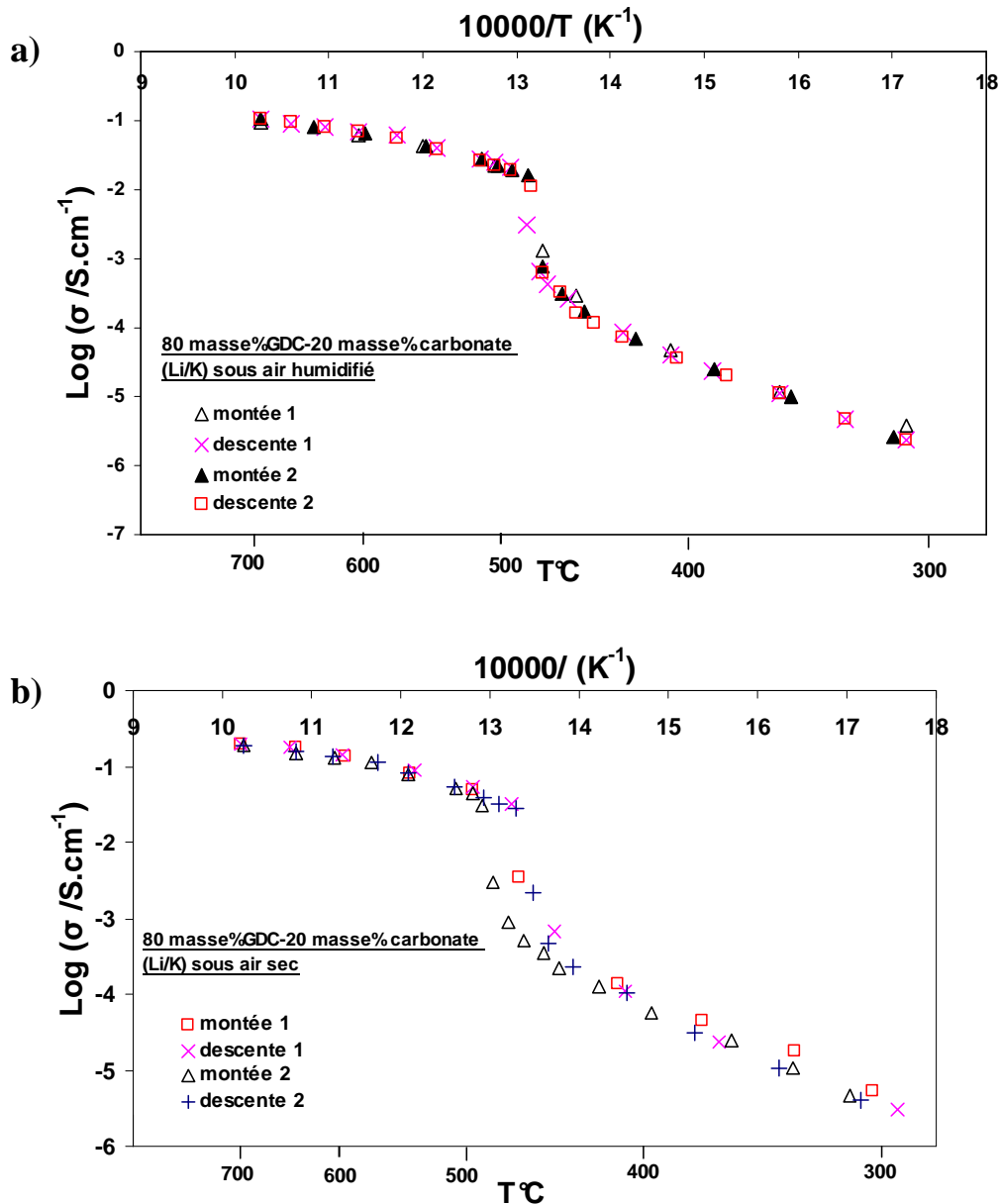


Fig. IV.36. Diagrammes d'Arrhenius des conductivités relatives à l'électrolyte 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à : a) 650 $^{\circ}C$ durant 40 min obtenus sous air humidifié, b) 680 $^{\circ}C$ durant 60 min et obtenus sous air sec.

Une étude de vieillissement a été réalisée pendant 168 heures à une température de 500 $^{\circ}C$ sur des pastilles de composite masse% GDC-20 masse% (Li_2CO_3 - K_2CO_3) traité à

650°C/40 min. Les pastilles ont été retirées du four au fur et à mesure avant d'être analysées par diffraction des rayons X. La Figure IV.37 montre les diffractogrammes des rayons X obtenus à température ambiante (25°C). Avant 96 heures de vieillissement, on n'observe que des pics intenses attribués à la cérine dopée au gadolinium (GDC). Les pics des carbonates (Li_2CO_3 et $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})_2\text{CO}_3$) sont observés après 96 heures, ils sont de faible intensité et nettement moins visibles (Fig. IV.37). On ne peut pas exclure la présence d'autres composés, mais la faible intensité des pics rend difficile le traitement de ces diffractogrammes.

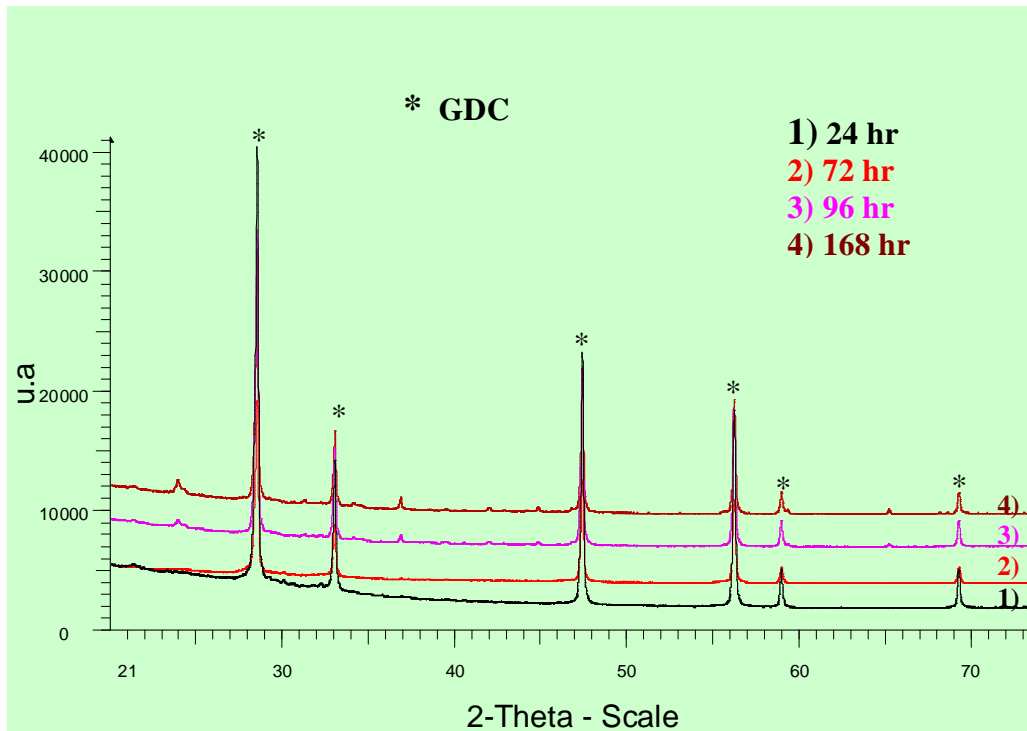


Fig. IV.37. Diffractogrammes des rayons X à 25°C du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) traité à 650°C-40 min. Différents temps de vieillissement sont utilisés ($\lambda=1.54056\text{\AA}$).

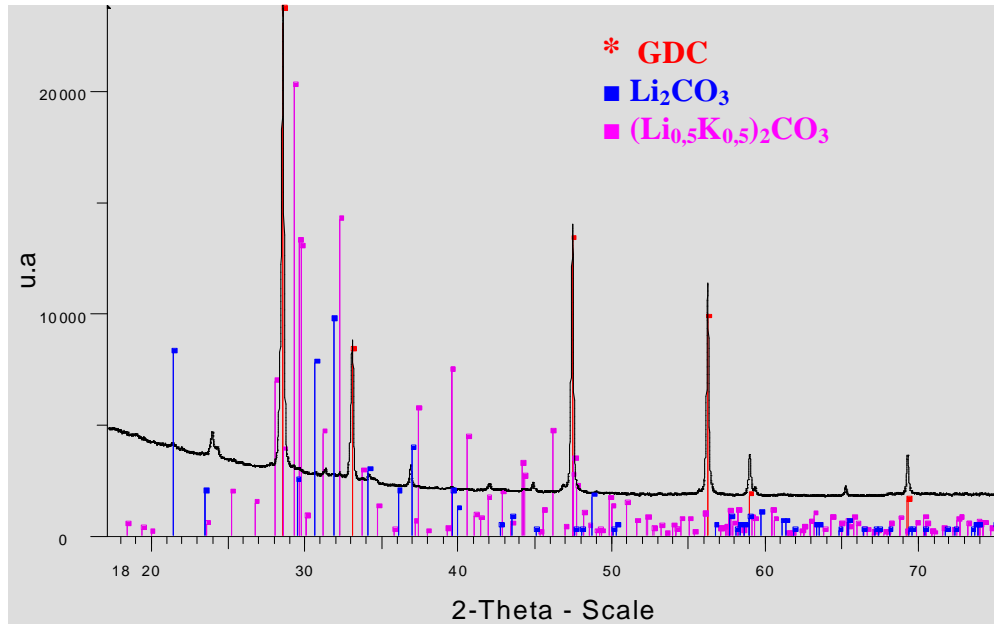


Fig. IV.38. Diffractogrammes des rayons X à 25°C du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) après un vieillissement de 168 heures.

Afin de s'assurer de la présence des carbonates après vieillissement et en particulier de l'eutectique (Li/K), une analyse thermique différentielle et thermogravimétrie a été réalisée sur l'échantillon resté au four pendant 168 heures (Fig. IV.39). L'allure des courbes ATG/ATD est la même que celle obtenue avant vieillissement avec une très faible perte de masse vers 140°C et la présence d'un pic intense endothermique à 485°C, en bon accord avec la fusion de l'eutectique (LiK) CO_3 , de 488°C.

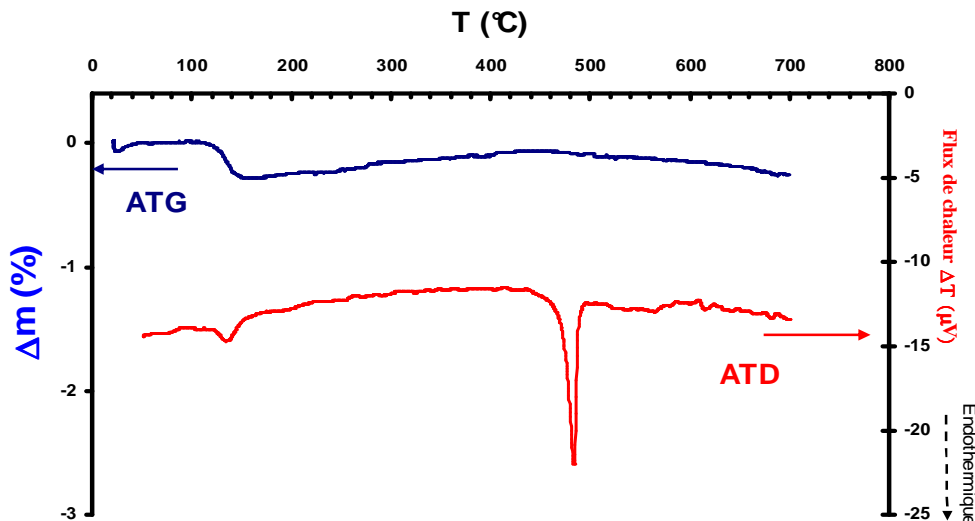


Fig. IV.39. Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD) du composite 80 masse% GDC-20 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3) après vieillissement, 168 heures.

Par ailleurs, une autre étude de vieillissement est en cours de réalisation à une température de 600°C sous air. Le but est de tester la stabilité du composite 70 masse% GDC-30 masse% (Li/K) pendant 4000 heures. La conductivité est mesurée chaque jour. La Figure VI.40 montre l'évolution de la courbe de conductivité au cours du temps. Après 1528 heures, la valeur de conductivité mesurée est élevée ($0,66 \text{ S.cm}^{-1}$) et demeure particulièrement stable. Ce résultat est très encourageant et montre en particulier la stabilité chimique du composite au cours du temps et notamment de la phase carbonates. Après 500 heures, on peut observer une rupture. Cela est dû à un problème survenu au niveau de contrôleur de température. La cellule est refroidie à température ambiante. Après le remplacement du contrôleur, une légère augmentation de la conductivité est observée suivie d'une stabilisation au cours du temps.

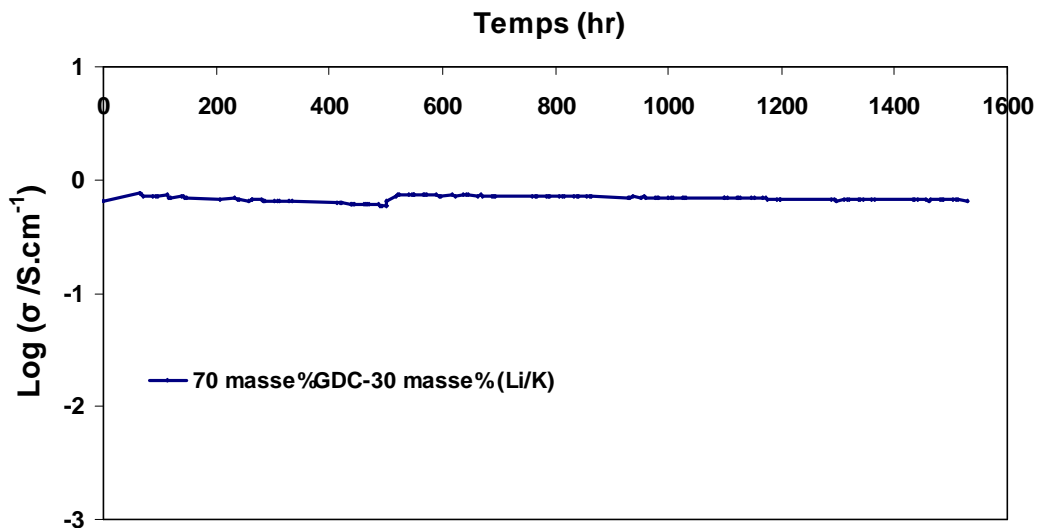


Fig. IV.40. Étude du vieillissement du composite 70 masse% GDC-30 masse% (72,7 mol% Li_2CO_3 -27,3 mol% K_2CO_3)

IV.7. Conclusion

La première partie de cette étude a eu pour objectif la synthèse du matériau composite et sa caractérisation structurale et microstructurale. Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermique différentielle (ATD) couplées à la spectrométrie de masse réalisées pour différentes compositions et températures de traitement du composite ont permis de montrer que les pics

endothermiques observés à haute température se superposent parfaitement à ceux du mélange de carbonates ; ils correspondent aux points de fusion de l'eutectique, d'après les diagrammes de phase. La perte de masse vers 140°C correspond à un départ d'eau, probablement de l'eau adsorbée en surface. L'analyse par diffraction des rayons X en température (DXHT) montre que seuls les pics correspondant à la cérine dopée au gadolinium (GDC) sont clairement visibles. Les pics relatifs aux carbonates (Li_2CO_3 et $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})_2\text{CO}_3$) sont de faible intensité et nettement moins visibles. La morphologie du composite a été observée par microscopie électronique à balayage, les deux phases du composite étant bien séparées et présentant des granulométries différentes. Une phase blanche et plus fine correspond à la cérine dopée au gadolinium (GDC) et une phase grise et plus grossière aux carbonates.

La seconde partie a été consacrée à l'étude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance en configuration symétrique et dissymétrique sous différentes conditions afin d'élucider les phénomènes de transport qui seraient réellement à l'origine des performances de ce type de matériau. La caractérisation électrique des différents échantillons a permis de montrer une discontinuité dans les diagrammes de conductivité ionique autour de la température de fusion du mélange de carbonates avec une augmentation rapide dans les valeurs de conductivité. Les valeurs d'énergie d'activation obtenues à basse température sont supérieures à celles mesurées pour une pastille de GDC (1 eV). À haute température, de faibles valeurs d'énergie d'activation sont obtenues par rapport à GDC ; néanmoins, elles sont plus élevées que celles relatives à une phase pure de l'eutectique de carbonates. La conductivité dans cette zone est donc assurée majoritairement par les ions de la phase carbonates qui sont plus mobiles que les ions O^{2-} de la phase GDC. Les valeurs de conductivité obtenues sous air sec et sous air humidifié sont pratiquement les mêmes. La présence d'eau n'a aucun effet sur les différents composites. Le travail sous gaz cathodique n'a pas d'effet à basse température ; par contre, à haute température, les valeurs de conductivité sont plus élevées que celles obtenues sous air sec pour des composites à 30 masse% de carbonates. La réaction de formation des ions CO_3^{2-} dans ce cas est favorisée. Une amélioration significative des valeurs de conductivité est obtenue sous gaz anodique avec des températures de transition inférieures aux valeurs attendues pour la fusion des carbonates (Li/K, Li/Na). Cet abaissement de la température de discontinuité est attribué à la formation d'hydroxydes qui présentent des points de fusion inférieurs.

La troisième et dernière partie a été dédiée à l'étude du cyclage et du vieillissement du composite GDC-carbonates (Li/K). Une grande stabilité chimique du mélange de carbonates a été observée. Le premier test de vieillissement réalisé à 600°C sous air sur le composite 70 masse% GDC-30 masse% (Li/K) pendant 1528 heures tend à montrer la bonne stabilité chimique du composite avec une valeur de conductivité élevée ($0,66 \text{ S.cm}^{-1}$). Des mesures de caractérisations structurales et morphologiques sont néanmoins nécessaires dans ces conditions pour pouvoir conclure de façon plus tranchée

Références

1. B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 134 (2000) 3
2. V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135
3. H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 1
4. B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 95
5. B. Liu, Y. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 458 (2008) 383
6. N.M. Sammes, Z. Cai, *Solid State Ionics*, 100 (1997) 39
7. Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 133
8. B. Zhu, M. D. Mat, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1 (2006) 383
9. B. Zhu and B.-E. Mellander, in S. C. Singhal and M. Dokiya (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells-VI* (The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, (1999) 244
10. B. Zhu, *J. Power Sources*, 93 (2001) 82
11. J. Huang, Z. Mao, L. Yang, R. Peng, *Electroch. and Solid-State Letters*, 8 (2005) A437
12. B. Zhu, X. T. Yang, J. Xu, Z. G. Zhu, S. J. Ji, M. T. Sun, J. C. Sun, *J. Power Sources*, 118 (2003) 47
13. Q.X. Fu, G.Y. Meng and B. Zhu, *J. Power Sources*, 104 (2002) 73
14. M. Benamira, V. Albin, A. Ringuedé, R-N. Vannier, A. Bodén, C. Lagergren, M. Cassir, *Electrochemical Society Trans.*, 7 (2007) 2261
15. B. Zhu, X.R. Liu, M.T. Sun, S.J. Ji and J.C. Sun, *Solid State Sciences*, 5 (2003)112
16. X.R. Liu, B. Zhu, J. Xu, J. C. Sun and Z. Q. Mao, *Key Eng. Mater.*, 280-283 (2004) 425
17. B. Zhu , X. Liu, T. Schober, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 378
18. T. Schober, *Electrochemical and Solid State Letters*, 8 (2005) A199
19. T. Schober, H. Ringel, *Ionics*, 10 (2004) 391
20. B. Zhu, B. -E. Mellander, *Solid State Ionics*, 70/71 (1994) 285
21. B. Zhu, X.R. Liu, P. Zhou, X.T. Yang, Z.G. Zhu and W. Zhu. *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 566
22. M. Sangster, A. D. Pelton, *Special Report to the Phase Equilibria Program*, American Ceramic Society; Westerville, Ohio, pp. 4-231 (1987)
23. Base de données JCPDS, fiche n° 75-0161
24. Base de données JCPDS, fiche n° 22-1141

25. Base de données JCPDS, fiche n° 87-0731
26. J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 501
27. B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 20 (1986) 31
28. C. Brahim, Thèse, ENSCP, Paris VI, (2006)
29. J. Maier, *Prog. Solid State Chem.*, 23 (1995) 171
30. F. Joly, Microthèse Royal Institute of Technology, Stockholm, (2007)
31. T. Seeram, Microthèse Royal Institute of Technology, Stockholm, (2008)
32. K. Suguira, T. Yodo, M. Yamauchi, K. Tanimoto, *J. Power Sources*, 157 (2006) 739
33. J.R. Selman, H.C. Maru, *Physical Chemistry and Electrochemistry of Alkali Carbonate Melts in Advances in Molten-Salt Chemistry*, vol. 4, Plenum Press, New York, 1981, pp. 159
34. B. Cleaver; Y. Ito, H.C. Maru, J.R. Selman, W.W. Warren Jr., S. Yoshizawa, *Advances in molten Salt Chemistry*, Volume 4, Plenum Press New York and London, (1981), 197
35. J. M. Sangster and A. D. Pelton, Special Report to the Phase Equilibria Program, American Ceramic Society; Westerville, Ohio, pp. 4-231 (1987)
36. G.J. Janz, M. R. Lorentz, *J. Chem. Engng. Data*, 6 (1961) 321
37. C. T. Moynihan, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 2144
38. S. Tanase, Y. Miyazaki, M. Yanagida, K. Tanimoto, T. Kodama, *Progress in Batteries & Solar Cells*, Vol., 6 (1987)

Conclusion

Conclusion

L'ensemble des travaux réalisés dans cette étude s'est centré sur la résolution des problèmes liés à la chute ohmique au sein de l'électrolyte et la réduction des cinétiques réactionnelles à la cathode engendrées par l'abaissement de la température de fonctionnement des piles SOFC.

Notre étude s'est focalisée sur la recherche de nouveaux matériaux et de nouvelles architectures pour les piles SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires. En effet, ce domaine a pris de l'ampleur avec le développement de techniques performantes de dépôt de couches minces qui sont de plus en plus utilisées pour résoudre des problèmes de pertes de performance liés aux interfaces électrolyte/électrodes, en insérant une couche mince du matériau d'électrode ou d'électrolyte. C'est dans ce contexte que s'inscrit la première partie de ce travail.

Des demi-cellules cathode/électrolyte avec des couches minces interfaciales de YSZ, LSM et La_2NiO_4 ont été élaborées sur des substrats denses de YSZ par différentes techniques (ALD, PVD et *dip-coating*). Les couches épaisses de cathode, LSM ou La_2NiO_4 , ont été élaborées par peinture ou sérigraphie. Cette étude nous a permis de comparer ces techniques dans différentes configurations. Les performances électriques des demi-cellules ont été évaluées par spectroscopie d'impédance en utilisant une configuration dissymétrique à deux électrodes. Il a été montré le bénéfice apporté par une couche épaisse poreuse déposée sur une couche mince interfaciale de 80 nm et l'intérêt du choix de la technique de synthèse utilisée sur la qualité de l'interface. La présence d'une couche mince de YSZ déposée par ALD améliore la résistance de polarisation de l'interface en comparaison avec une couche déposée par *dip-coating* ou PVD. Cependant, la présence d'une couche mince du même matériau de cathode présente les meilleures performances électrochimiques. Cette étude a confirmé que le matériau de cathode, La_2NiO_4 , était plus performant que la perovskite LSM classiquement utilisée. En effet, la réduction de l'oxygène dans le cas d'un conducteur essentiellement électronique (LSM) peut avoir lieu aux points TPB à l'interface électrolyte/cathode ; à

l'inverse d'un matériau conducteur mixte tel que le La_2NiO_4 où les électrons et les molécules d'oxygène peuvent réagir sur tout le volume de la cathode. Ce travail a montré la complexité du rôle des couches minces interfaciales d'électrolyte ou d'électrode qui apparaît essentiel pour les SOFC à température intermédiaire.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'élaboration par ALD sur un substrat de cathode poreux (LSF) d'un matériau en couches minces d'oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium présentant un gradient de composition permettant de passer progressivement d'une conductivité ionique à une conductivité électronique en augmentant la teneur en indium. Ce matériau présente des propriétés de conduction mixte selon le taux de dopant incorporé. Pour cela, trois couches minces de compositions allant de 31,4 à 77,3 mol% de $\text{InO}_{1,5}$ ont été déposées successivement sur un substrat de LSF. Chacune des compositions a aussi été synthétisée séparément sur différents substrats afin d'étudier leur structure et/ou leur comportement électrique. L'ALD a permis de déposer des couches minces et même ultraminces (<100 nm) uniformes, adhérentes, couvrantes, de très grande qualité microstructurale et directement cristallisées à basse température (300°C). L'étude des propriétés électriques de ces couches minces élaborées par ALD a été réalisée par spectroscopie d'impédance en utilisant une électrode ponctuelle de platine en configuration transversale. En effet, l'emploi d'une géométrie transversale est très importante car il permet d'étudier l'interface électrode/électrolyte. De plus, cette configuration de mesure correspond au fonctionnement réel de la cellule SOFC. La caractérisation électrique de ces échantillons a montré un comportement électrique très différent de celui des matériaux massifs. Les deux dépôts les moins concentrés en oxyde d'indium (31,4 et 54,7 mol%) présentent un caractère ionique avec une énergie d'activation qui croît avec le taux d'indium. D'autre part, la résistance (normalisée par rapport à l'épaisseur de l'échantillon) mesurée à haute température pour l'échantillon présentant un gradient de composition s'est avérée inférieure à celles des couches minces à conduction ionique qui le composent. En effet, le gradient de composition favoriserait le passage des porteurs de charge à travers les couches intermédiaires le constituant. Cela montre l'intérêt que présente un conducteur mixte tel que $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, notamment lorsqu'il est élaboré par ALD sous forme de couches minces à gradient de composition afin d'améliorer les performances des IT-SOFC en diminuant les chutes ohmiques et les surtensions du côté cathodique.

La dernière partie de ce travail a été dédiée à l'étude d'un nouveau matériau composite d'électrolyte, GDC-carbonates. Le but est de caractériser ce matériau composite et de mettre en évidence ses propriétés électrochimiques par spectroscopie d'impédance. Des analyses thermogravimétriques (ATG) et thermique différentielle (ATD) couplées à la spectrométrie de masse nous ont permis de montrer que les pics endothermiques observés à haute température se superposent parfaitement à ceux du mélange de carbonates ; ils correspondent aux points de fusion de l'eutectique, d'après les diagrammes de phase. L'analyse par diffraction des rayons X en température (DXHT) montre que seuls les pics correspondant à la cérine dopée au gadolinium (GDC) sont clairement visibles. Les pics relatifs aux carbonates sont de faible intensité et nettement moins visibles. L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré la présence de deux phases bien séparées et présentant des granulométries différentes. Une phase grise avec une distribution par agglomérats est attribuée au mélange de carbonates et une phase blanche et plus fine correspond à la cérine dopée au gadolinium (GDC). L'étude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance en configurations symétrique et dissymétrique sous différentes conditions a permis de montrer une discontinuité dans les diagrammes de conductivité ionique autour de la température de fusion du mélange de carbonates avec une augmentation rapide des valeurs de conductivité. De faibles valeurs d'énergie d'activation sont obtenues à haute température. La conductivité dans cette zone est assurée majoritairement par les ions de la phase carbonates qui sont plus mobiles que les ions O^{2-} de la phase GDC. L'étude du cyclage et du vieillissement du composite GDC-carbonates (Li/K) montre une grande stabilité chimique du mélange de carbonates. Cette étude constitue le premier test approfondi jamais réalisé sur ce composite. Le test de vieillissement réalisé à 600°C sous air pendant 1528 heures présente des résultats particulièrement encourageants ; ils tendent à montrer la stabilité du composite et une valeur de conductivité élevée ($0,66 \text{ S.cm}^{-1}$).

Ce travail ouvre ainsi plusieurs perspectives. La première partie de ce travail a clairement montré l'ampleur de l'étude qui allie connaissances fondamentales pointues à des aspects de savoir faire technologique. Le but final est de fabriquer une cellule complète à support anodique, incluant un électrolyte de l'ordre du μm élaboré par ALD et qui sera recouvert par une couche mince interfaciale de cathode par *dip-coating* ou PVD suivie par une couche épaisse de cathode par peinture.

L'étude de la zircone indinée sous forme de couche mince avec un gradient de composition mérite une étude plus approfondie des propriétés électrochimiques associées afin de confirmer l'apport bénéfique d'un tel système pour les SOFC.

En ce qui concerne le matériau composite GDC-Carbonates, l'ensemble des résultats obtenus tend à montrer l'intérêt que présente ce matériau comme électrolyte de pile à combustible SOFC. La collaboration développée avec l'équipe de Carina Lagergren du laboratoire *Chemical Engineering and Technology* du *Royal Institute of Technology* (KTH, Suède) est toujours en cours et d'autres tests de vieillissement sous différentes atmosphères sont envisageables.

Annexes

Annexe I : Les techniques de dépôts

I.1. Sérigraphie (*Screen printing*)

La sérigraphie est une technique qui permet de préparer des matériaux de cathode d'une épaisseur pouvant aller d'une dizaine de microns à environ 200 μm . Cette technique est caractérisée par son faible coût de production. Le principe de la méthode est le suivant : une pâte fortement visqueuse correspondant à un mélange de poudres céramiques mélangées en proportions stoechiométriques, de liants organiques et de plastifiants, est pressée à travers les mailles d'un masque. Le film ainsi obtenu est ensuite séché puis recuit à haute température.

I.1.1. Synthèse de La_2NiO_4 (ICMCB- Bordeaux)

Un travail sur la détermination de la composition d'encre de sérigraphie adaptée à la poudre de nickelate a été réalisé ; il a conduit à utiliser les constituants suivants : mélange de X grammes de poudre avec 85% X g de solvant (terpinéol) + 4% X g de dispersant (Dolapix) + 14% X g de liant (PVB). L'encre a dans ce cas une viscosité adéquate pour le dépôt par sérigraphie. L'utilisation d'un liant minéral n'a pas été envisagée afin de conserver les propriétés du matériau de cathode. En effet, l'ajout d'un composé vitreux isolant électronique peut dégrader les propriétés de conduction de la cathode. Le mélange de ces différents constituants se fait au mortier pendant une heure afin d'assurer une bonne homogénéité et de désagglomérer totalement les amas de particules. Les couches déposées ont une épaisseur de 10 à 15 μm .

I.1.2. Synthèse de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LPMG-Saint-Etienne)

La poudre LSM utilisée, de composition $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, est un produit commercial de la société Superconductive (USA) . Les caractérisations physico-chimiques montrent que cette poudre ayant une surface spécifique de 4 m^2/g est fortement agglomérée (agglomérat de 1-10 μm). Ces agglomérats sont constitués de grains de l'ordre de 250 nm de diamètre.

Les encres de sérigraphie réalisées pour cette étude sont constituées de la poudre LSM et d'un liant organique commercial. Les essais de réalisation de demi-cellules ont été réalisées

ave une encre à proportion massique poudre/liant de 40% et qui présente une rhéologie bien adaptée. Les couches épaisses de LSM ont été déposées sur des substrats de YSZ recouverts soit d'une couche mince de YSZ, soit d'une couche mince de LSM. Ces couches minces ont été produites par *dip-coating* par le CIRIMAT. Elles sont recuites à 1000°C. Aussi, pour la première série d'essais, le recuit de couches épaisses de LSM a lui aussi été limité à 1000°C pendant 2 heures afin d'éviter une détérioration possible des couches minces et une réactivité possible entre les couches minces de LSM et le substrat YSZ. Malheureusement, la température de 1000°C s'est avérée insuffisante car les couches épaisses ainsi recuites présentent une mauvaise adhésion liée à un mauvais frittage des couches à cette température. Des demi-cellules analogues seront donc refaites, mais avec une recuit à 1200°C pendant 2 heures de couches épaisses de LSM.

I.2. Peinture (ICMCB- Bordeaux)

Les demi-cellules dissymétriques à électrodes poreuses ont été préparées par dépôt d'une peinture de $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ou LSM sur des substrats de YSZ recouverts d'une couche mince. L'encre utilisée est composée de la poudre à déposer mélangée avec de l'éthanol ou de l'éthylène glycol (une goutte d'éthylène glycol pour 100 mg de poudre). Le mélange est déposé le plus uniformément possible sur la couche mince interfaciale à l'aide d'un pinceau fin. L'ensemble est ensuite recuit à température variable ($1000 < T^\circ\text{C} < 1200$) afin d'obtenir une bonne adhérence de la couche sur le substrat. Les couches ainsi préparées présentent une épaisseur moyenne de 12 à 30 μm . Des spectres mesurés par diffraction des rayons X ont montré qu'aucune phase parasite ne se formait lors du traitement thermique.

I.3. Procédés Sol-gel (*dip-coating*, CIRIMAT-Toulouse)

La voie polymère, dérivée du procédé Pechini et la voie alcoxyde ont été mises en œuvre pour synthétiser les oxydes LSM, La_2NiO_4 et YSZ respectivement.

Les oxydes LSM et La_2NiO_4 ont été synthétisés au CIRIMAT par voie sol-gel et plus précisément par une voie polymère dérivée du procédé Pechini. Les précurseurs, des nitrates de cations métalliques, sont préalablement dissous dans une solution aqueuse. L'hexaméthylènetétramine (HMTA) et l'acétylacétone (acac) sont utilisés respectivement comme agent polymérisant et complexant dans le milieu. L'acide acétique en tant que solvant,

permet de fixer la concentration initiale des sols. Après évaporation des composés organiques à basse température, le résidu de combustion est calciné à 1000°C afin d'obtenir l'oxyde manganite de lanthane dopé au strontium de formulation choisie.

En ce qui concerne la zircone yttrée (YSZ), la voie alcoxyde a été retenue. L'alcoxyde de zirconium étant très réactif vis-à-vis de l'eau, les sols sont réalisés sous atmosphère neutre. Il convient néanmoins de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation afin d'éviter l'obtention d'un précipité. C'est le rôle de l'acétylacétone qui en tant qu'agent complexant limite la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau. Un sol homogène, clair et transparent est obtenu. Après gélification, le gel est séché conventionnellement à l'air conduisant à la formation d'un xérogel précurseur de zircone. Un traitement thermique à basse température permet d'obtenir la zircone yttrée cristallisée dans une structure de type fluorine.

La technique utilisée pour le dépôt de films minces sur substrat est le procédé sol-gel : trempage du substrat dans la solution (dip-coating), le substrat se recouvre d'un film mince lors de son retrait du sol. Le film mince ainsi obtenu s'apparente à un gel sec et reste un précurseur amorphe. Un traitement thermique est appliqué afin d'obtenir la phase oxyde recherchée. Que ce soit pour les films minces LSM et YSZ, le traitement thermique appliqué est identique ; une augmentation linéaire de la température de 100°C/h jusqu'à 1000°C suivie d'un palier de 2h à cette même température. L'épaisseur souhaitée pour les couches interfaciales LSM et YSZ est d'environ 80 nm.

I.4. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive (PVD, LSGS-NANCY)

La pulvérisation cathodique résulte de l'interaction entre un flux d'ions et une surface. La condensation des diverses particules éjectées (atomes ou agrégats d'atomes) à la surface du substrat est à l'origine de la croissance d'une couche mince. Dans une atmosphère raréfiée, une polarisation suffisamment élevée de la cible conduit à l'ionisation d'un gaz plasmagène qui peut être, en particulier, l'argon. Le plasma ainsi créé sera la source d'ions qui permettront la pulvérisation de la cathode. Une pompe à vide permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-6} Torr dans la chambre de réaction. Ensuite, un gaz plasmagène (argon par exemple) est introduit jusqu'à l'obtention d'une pression d'environ $5 \cdot 10^{-2}$ Torr. Dès lors, sous l'effet d'une tension imposée entre la cible et le substrat, il se produit une décharge électrique qui est à l'origine d'un plasma stable. Les ions positifs du plasma vont être accélérés à cause de la

différence de potentiel entre la cible et le substrat et vont venir bombarder la cible. Les atomes de la cible sont alors éjectés grâce à un processus de transfert de moment pour enfin s'adsorber sur le substrat.

La pulvérisation cathodique magnétron consiste à créer un champ magnétique parallèle à la surface de la cible qui confine les électrons secondaires émis au voisinage de la cathode, augmentant le taux d'ionisation du gaz plasmagène dans cette région. Ce fort taux d'ionisation induit de plus importantes vitesses de pulvérisation et une augmentation de la vitesse de croissance sur le substrat.

L'introduction dans l'enceinte de réaction d'un gaz réactif (l'oxygène dans le cas de la synthèse d'oxydes) correspond au procédé de pulvérisation cathodique en condition réactive. Les atomes pulvérisés (éjectés) d'une cathode métallique se combinent avec les molécules d'un gaz réactif ajouté au gaz porteur. La pulvérisation réactive permet la synthèse de composés dans des gammes de pression et de températures inaccessibles à l'équilibre thermodynamique. On notera que l'introduction du gaz réactif induit une modification de l'état de surface de la cible résultant de l'interaction des espèces réactives sur la partie métallique de la cible.

La pulvérisation en atmosphère réactive oxydante de cibles Zr-Y conduit à la synthèse de films dont le ratio en éléments métalliques est très proche de celui des cibles. Par conséquent et par souci de simplicité et de reproductibilité, des cibles Zr-16 at.%Y ont été utilisées respectivement pour la synthèse des revêtements YSZ. Une étude préliminaire en conditions fixes (pas de rotation du porte-substrats) a permis de montrer que la zircone cubique peut être synthétisée à température ambiante lorsque le débit d'oxygène est supérieur à 2,6-2,7 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) pour un débit d'argon de 30 sccm. Le passage à un système dynamique (rotation du porte substrat) permet de réduire la distance de tir pour augmenter la vitesse de dépôt. Les évolutions microstructurales et morphologiques décrites précédemment restent qualitativement valables avec un léger décalage vers les fortes valeurs de pression.

Une étude préliminaire basée sur la co-pulvérisation en atmosphère Ar+O₂ de cibles de lanthane et de manganèse a permis de déterminer les paramètres de décharge permettant de synthétiser des films de stoechiométrie LaMnO₃. Les paramètres électriques définis sont directement transposables à la synthèse de LSM puisque le rapport La/Sr des films est sensiblement équivalent à celui de la cible utilisée. Ainsi, le rapport La/Sr est géré par la composition de la cible et le rapport La/Mn (ou Sr/Mn) par les intensités relatives appliquées

lors de la co-pulvérisation. Les films, amorphes à l'état brut d'élaboration, cristallisent au dessus de 600°C.

Le principe de synthèse des films La_2NiO_4 est très similaire à ce qui a été décrit précédemment pour LSM. Des rapports La/Ni très proches de 2 ont pu être obtenus en co-pulvérisant une cible de lanthane (distance de tir de 5 cm, courant de décharge de 1 A) et une cible de nickel (distance de tir de 8 cm, courant de décharge de 0.1 A). La cristallisation des films amorphes débute autour de 700°C et une structure bien définie de type K_2NiF_4 est effective à 800°C.

Références

1. P. Briois, Thèse, INPL, Nancy, (2005)
2. A. Billard, P. Briois, F. Perry,

Annexe II : La spectroscopie d'impédance

II.1 Principe

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

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un système est le rapport entre la tension alternative appliquée $E(\omega) = E_0 \exp(j\omega t)$ et le courant résultant $I(\omega) = I_0 \exp(j(\omega t + \varphi))$. E_0 et I_0 sont, dans ces expressions, l'amplitude de la tension et du courant respectivement. ω est la pulsation du, φ est le déphasage du courant par rapport à la tension, et j le nombre complexe défini par $j^2 = -1$.

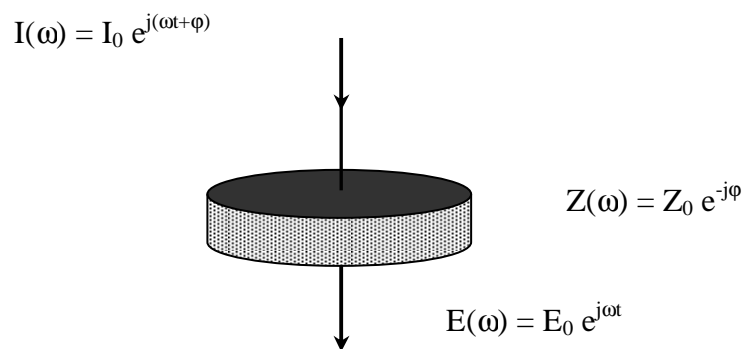


Fig.A2.1. Schéma de principe de la spectroscopie d'impédance.

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

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

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

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

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

De nombreuses études ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur des matériaux céramiques ou pour l'étude de l'interface entre un électrolyte et une électrode. En général, le diagramme d'impédance peut se décomposer en trois grandes parties selon l'intervalle de fréquences considéré (Fig.A4.2).

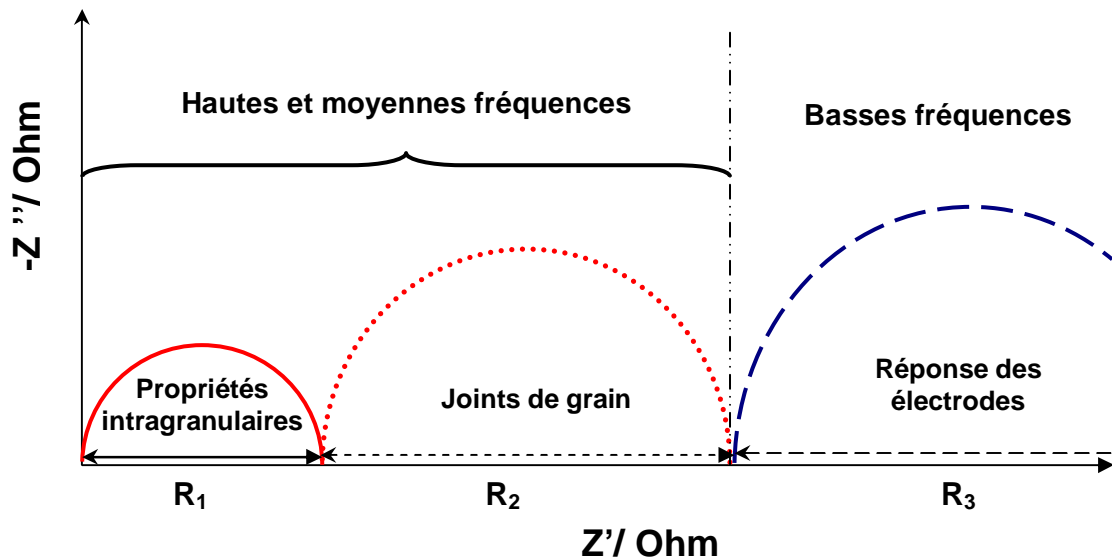


Fig. A4.2. Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

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

- l'amplitude du signal.
- le facteur géométrique f de l'échantillon, c'est-à-dire le rapport entre S la surface des électrodes et e l'épaisseur de l'échantillon.
- la composition de l'échantillon : nature et concentration de l'oxyde dopant.
- la microstructure du matériau étudié : taille des grains, nature et répartition des phases susceptibles de précipiter aux joints de grains, monocristal ou polycristal.

- la nature et la texture du matériau d'électrode : métal, semi-conducteur, conducteur mixte.
- la pression partielle de l'oxygène.

Ainsi on en déduit, par rapport à la Fig. A4.2, que les différents arcs correspondent à :

- Le premier, aux plus hautes fréquences atteintes, est représentatif des propriétés massiques de la céramique, en particulier de la conductivité et de la permittivité. R_1 , étant donné que le spectre commence à $Z=0$, représente la résistance intragranulaire appelée résistance du grain (résistance intrinsèque du matériau).
- Le deuxième, à fréquence inférieure, représente la contribution des joints de grains. La valeur de R_2 correspond à la contribution des bloqueurs (qui inclut les joints de grains) à la résistance totale : c'est la résistance intergranulaire.
- Le dernier, aux plus basses fréquences et avec une résistance R_3 , est représentatif des phénomènes aux électrodes (transfert de charge à l'interface, processus diffusionnel...).

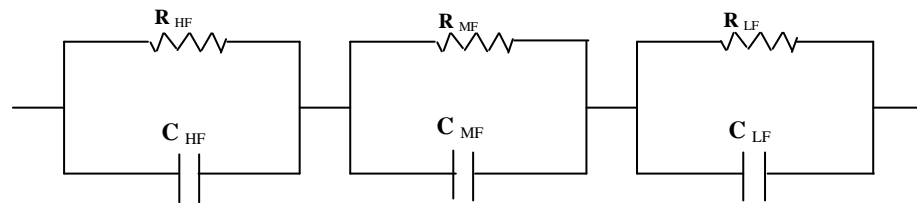


Fig. A4.3. Circuit équivalent pour la réponse de la Fig. A4.2.

Le diagramme de Nyquist de la Fig. A4.2 peut être décomposé en série de trois résistances en parallèles avec trois capacités comme on peut le voir sur la Fig. A4.3.

Dans le chapitre II nous nous sommes intéressés à l'ensemble du diagramme de Nyquist mais plus particulièrement à la partie basses fréquences, caractéristique de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode (cathode).

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

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

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

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

Par combinaison de ces deux expressions, on obtient :

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

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

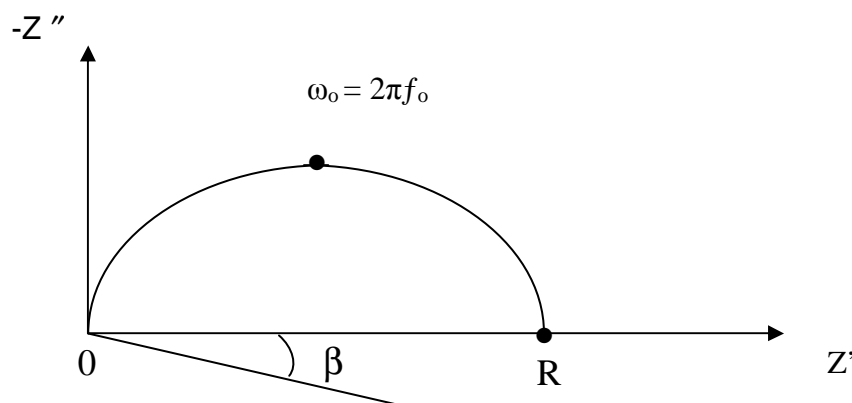


Fig. A2.4. Caractéristiques d'un arc de cercle obtenu sur un diagramme de Nyquist.

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

- La résistance R : le terme résistif R est obtenu en effectuant la différence entre les valeurs des deux points d'intersection du demi-cercle considéré avec l'axe des réels (Fig. A2.4).
- La fréquence de relaxation f_0 : la fréquence de relaxation $f_0 = \omega_0/2\pi$, où ω_0 représente la pulsation de résonance, est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré.

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

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

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

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

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

- L'angle de décentrage β : dans la pratique, les demi-cercles sont plus ou moins décentrés par rapport à l'axe des réels. Nous noterons b , l'angle qui mesure ce décentrage. Ce paramètre traduit l'inhomogénéité du matériau céramique étudié, en terme notamment de distribution des grains et taille de grains et par conséquent de propriétés électriques et diélectriques à l'échelle macroscopique [1]. L'expression de l'impédance devient donc :

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

La décomposition des diagrammes est effectuée à l'aide d'un logiciel commercial, Equivcrt [2], qui associe à la distribution en fréquence un élément mathématique, l'élément à phase constante (CPE pour *Constant Phase Element*). Il est défini par un module Y_0 et un exposant n , eux-mêmes reliés à une capacité moyenne et un angle de décentrage par les relations suivantes :

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

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

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

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

Références

- [1] L. Dessemond, Thèse, INPG-Grenoble, (1992)
- [2] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 169, (2004) 65

Conducteurs Mixtes Nanostructurés pour les Piles à Combustible à Oxyde Solide (SOFC): Élaboration et Performances de Nouvelles Architectures

Résumé

La réduction de la température de fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide, de 1000°C à moins de 700°C, est la meilleure solution pour en diminuer les coûts de fabrication et augmenter la durée de vie. Néanmoins, l'abaissement de la température de fonctionnement s'accompagne d'une chute ohmique au sein de l'électrolyte et une augmentation des surtensions aux électrodes entraînant une diminution des performances de la pile.

Dans cette optique, notre étude est centrée sur la recherche de nouveaux matériaux et de nouvelles architectures pour les piles SOFC. Des demi-cellules cathode/électrolyte avec des couches minces interfaciales de YSZ, LSM et La_2NiO_4 ont été élaborées sur des substrats denses de YSZ par différentes techniques (ALD, PVD et sol-gel). Ces demi-cellules ont été caractérisées par plusieurs techniques physico-chimiques (microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X); leurs propriétés électriques ont été étudiées par spectroscopie d'impédance. Une deuxième étude a été menée sur l'élaboration par ALD et les caractérisations physico-chimiques et électriques de couche minces d'oxyde zirconium dopé à l'oxyde d'indium (IDZ) présentant un gradient de composition, permettant de passer d'une conduction ionique à une conduction électronique. La dernière partie de ce travail a été dédiée à un nouveau matériau composite d'électrolyte, GDC-carbonates, dont l'étude des propriétés électriques et de vieillissement a montré des résultats encourageants.

Mots clés : SOFC, couche mince, ALD, IDZ, électrolyte GDC-carbonate, spectroscopie d'impédance.

Nanostructured Mixed Conductor for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC): Elaboration and Electrochemical Performances of new architectures

Abstract

The reduction of the working temperature of solid oxide fuel cells, from around 1000°C to less than 700°C, is one of the best ways to decrease the fabrication costs and to increase significantly their lifetime. Nevertheless, lower operating temperature causes an increase in the electrode and electrolyte resistances; thus, the overall power output of the cell decreases.

Our study is focused on the search of new materials and new architectures for SOFC. Half-cell of cathode/electrolyte with interfacial thin layers of YSZ, LSM and La_2NiO_4 were developed on YSZ dense substrates by different techniques (ALD, PVD and dip-coating). Several techniques were used to characterize the physico-chemical properties of these half-cells (scanning electron microscopy, X-ray diffraction); their electrical properties were studied by impedance spectroscopy. Another study was carried out on the ALD elaboration and the physico-chemical and electrical characterizations of thin layers of Indium-doped zirconia (IDZ) with a composition gradient, allowing to pass from an ionic conductor to an electronic one. The last part of this work was dedicated to a new GDC-carbonate electrolyte; the study of its electrical properties and ageing shows particularly promising results.

Keywords: SOFC, thin layer, ALD, IDZ, electrolyte GDC-carbonate, impedance spectroscopy.