



# Réactivité interfaciale des composés à base de $\text{CeO}_2$ dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température

André Grishin

## ► To cite this version:

André Grishin. Réactivité interfaciale des composés à base de  $\text{CeO}_2$  dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLEC002 . tel-03203106

**HAL Id: tel-03203106**

**<https://pastel.hal.science/tel-03203106>**

Submitted on 20 Apr 2021

**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 PSL**

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Réactivité interfaciale des composés à base de  $\text{CeO}_2$  dans  
des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à  
haute température**

Soutenue par

**André GRISHIN**

Le 19 février 2019

École doctorale n°388

**Chimie physique et chimie  
analytique de Paris centre**

Spécialité

**Physico-chimie**

Composition du jury :

|                                                                          |                                  |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Christel LABERTY-ROBERT<br>Professeur, Sorbonne Université               | <i>Présidente</i>                |
| Fabrice MAUVY<br>Professeur, Université de Bordeaux                      | <i>Rapporteur</i>                |
| Gilles TAILLADES<br>Professeur, Université de Montpellier                | <i>Rapporteur</i>                |
| Caroline PIROVANO<br>Maître de conférences, ENSC de Lille                | <i>Examinatrice</i>              |
| Michel CASSIR<br>Professeur, ENSCP Chimie ParisTech                      | <i>Co-directeur<br/>de thèse</i> |
| Armelle RINGUÉDÉ<br>Directrice de recherche, ENSCP Chimie Paris-<br>Tech | <i>Directrice de<br/>thèse</i>   |





# Remerciements

À Monsieur Michel MORTIER, directeur de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, pour son accueil au sein de ce laboratoire,

À Madame Armelle RINGUÉDÉ, directrice de thèse, pour sa confiance absolue dès notre première rencontre ; pour sa parfaite rigueur scientifique ainsi que ses connaissances en électrochimie du solide qu'elle a su me transmettre ; pour sa patience, sa disponibilité et ses conseils judicieux, qui ont alimenté ma réflexion ; enfin, pour sa générosité hors du commun,

Au Professeur Michel CASSIR, co-directeur de thèse, pour m'avoir guidé dans mon travail et fidèlement aidé à trouver les solutions pour avancer ; pour sa sérénité mêlée de détermination ; pour ses nombreuses relectures et ses précieuses suggestions, qui ont grandement contribué à la naissance du présent manuscrit ; enfin, pour m'avoir offert l'opportunité de découvrir ce merveilleux pays qu'est le Mexique,

À Madame Valérie ALBAN, assistante d'ingénieur, et à Madame Marie-Hélène CHAVANNE, ingénieur d'études au sein de l'équipe Interfaces, Électrochimie, Énergie (I2E) de l'IRCP, pour leur expertise et leur savoir-faire, qui étaient essentiels à la réalisation de la plupart des expérimentations, ainsi que pour leur soutien sur tous les plans,

À Virginie LAIR, maître de conférence à l'ENSCP, pour son apport précieux et indispensable quant à l'aspect thermodynamique, ainsi que pour son soutien constant et ses encouragements,

À Manel BEN OSMAN, post-doctorante au sein de l'I2E, et à Chiara RICCA, doctorante au sein de l'équipe Chimie Théorique et Modélisation, sans la collaboration et le travail acharné desquelles l'étude relative aux électrolytes composites se serait vue amputée d'une grande part de sa dimension expérimentale, et qui m'ont également beaucoup apporté sur le plan théorique,

À Moussa MEZHOUD, stagiaire, et à Haitam MESKINE, doctorant au sein de l'équipe I2E, pour leur importante contribution à la réalisation de l'étude des performances électrochimiques des cellules complètes,

Aux ingénieurs de recherche de l'équipe Physico-Chimie des Surfaces de l'IRCP, Madame Sandrine ZANNA et Monsieur Antoine SEYEUX, pour avoir réalisé des analyses XPS et ToF-SIMS des couches minces d'oxyde,

À Madame Nathanaelle SCHNEIDER, chargée de recherche à l'IPVF, pour ses analyses

---

des couches minces par réflectométrie des rayons X et pour ses nombreux conseils concernant la technique ALD,

À mes collaborateurs à l'Institut de recherche en matériaux de l'Université nationale autonome du Mexique, Dr. José Gonzalo GONZÁLEZ REYES, Dr. José Álvaro CHÁVEZ CARVAYAR, Dr. Paola RAMOS ALVAREZ, Dr. Adriana TEJEDA CRUZ et Dr. Lázaro HUERTA ARCOS, ainsi qu'aux ingénieurs Josué Esau ROMERO IBARRA et Carlos FLORES MORALES, pour m'avoir fourni les outils nécessaires au parachèvement des études de la microstructure des couches minces d'oxyde, ainsi que pour leurs accueils inoubliables et leur bienveillance,

Au Professeur de l'Université de Bordeaux Fabrice MAUVY et au Professeur de l'Université de Montpellier Gilles TAILLADES pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de la présente thèse,

Au Professeur de Sorbonne Université Madame Christel LABERTY-ROBERT et au maître de conférence à l'ENSC de Lille Madame Caroline PIROVANO pour avoir accepté d'être les examinatrices de ce travail,

À mes collègues de l'équipe MPOE de l'IRCP, Messieurs Alban FERRIER, Alexandre TALLAIRE et Pascal LOISEAU, pour leur collaboration et les nombreuses discussions que nous avons eues sur le sujet,

Au Professeur Gilles WALLEZ de l'équipe PCMTH de l'IRCP pour les précieux échanges portant sur l'affinement de la structure cristallographique,

À Monsieur Pascal ROUSSEL, directeur de recherche au sein de l'UCCS à l'ENSC de Lille, pour sa précieuse contribution en matière de diffraction des rayons X et de texture cristallographique,

À Monsieur Philippe VERMAUT, maître de conférences au sein de l'équipe MS de l'IRCP, et à Monsieur David MONTERO, ingénieur d'études à Sorbonne Université, pour leur vif intérêt pour nos travaux, leur aide et leur contribution aux observations et aux analyses par microscopie électronique à balayage,

Aux stagiaires de l'équipe I2E, Anna KRASNOVA et Ryan IGHILAHIZ, pour leur importante contribution à certains travaux expérimentaux,

À tous les doctorants et post-doctorants présents en même temps que moi au sein de l'équipe d'accueil — Amandine CALMET, Dorra DALLEL, Oumaïma GHARBI, Arturo MELÉNDEZ-CEBALLOS, Junsoo HAN, Alina MALTSEVA, Perrine TANGUY, Cyril NICARD, Aurélie GOURON, Diego Armando MENDOZAMUÑIZ, Moussa DIAWARA, Xuejie LI, Mélisande CHEVAUCHERIE, Thomas SANCHEZ, Dimitri KURCHAVOV — pour leur contribution, leur aide, leur soutien et leurs encouragements ; pour la bonne humeur qu'ils ont su créer au laboratoire ; enfin, pour leur implication et l'organisation de la magnifique soirée qui a suivi la soutenance de thèse,

Au corps administratif, représenté par Mesdames Élisabeth BROCHET, Marjorie SADAQUI-EUDIER, Nelly LECQUYER et Agnès PAILLOUX, pour la gestion, d'une efficacité redoutable, de nombreuses tâches administratives et logistiques ; ainsi qu'à Monsieur

---

Ali ESKANDARI pour sa considération et son aide, même indirecte, au bon déroulement des travaux expérimentaux,

À Olivier pour ses multiples relectures, à mes proches et à mes amis pour m'avoir indéfectiblement soutenu et permis à ce grand projet d'aboutir,

J'exprime toute ma gratitude.



# Table des matières

|                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Préambule</b>                                                                | <b>xix</b> |
| <b>I État de l'art</b>                                                          | <b>1</b>   |
| I.1 Piles à combustible fonctionnant à haute température . . . . .              | 2          |
| I.1.1 Efficacité d'une pile à combustible . . . . .                             | 3          |
| I.1.2 Piles à combustible à oxyde solide (SOFC) . . . . .                       | 5          |
| I.1.3 Piles à combustible à carbonates fondus (MCFC) . . . . .                  | 6          |
| I.1.4 Principaux composants des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)       | 6          |
| I.1.4.1 Anode . . . . .                                                         | 6          |
| I.1.4.2 Cathodes . . . . .                                                      | 8          |
| I.1.4.3 Électrolytes . . . . .                                                  | 9          |
| I.1.4.4 Interconnecteurs et joints . . . . .                                    | 10         |
| I.2 Problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des      |            |
| SOFC . . . . .                                                                  | 11         |
| I.3 Matériaux d'électrolyte pour les IT-SOFC . . . . .                          | 12         |
| I.3.1 Électrolytes de structure de type fluorine . . . . .                      | 12         |
| I.3.1.1 $\text{ZrO}_2$ dopé . . . . .                                           | 14         |
| I.3.1.2 $\text{CeO}_2$ dopé . . . . .                                           | 14         |
| I.3.2 Électrolytes de structure de type pérovskite . . . . .                    | 15         |
| I.3.2.1 $\text{LaGaO}_3$ substitué . . . . .                                    | 16         |
| I.3.2.2 Phase de type brownmillerite . . . . .                                  | 16         |
| I.3.3 LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) . . . . .                    | 17         |
| I.3.4 Apatites . . . . .                                                        | 18         |
| I.3.5 Électrolytes composites . . . . .                                         | 18         |
| I.4 Couches minces pour des applications dans des piles à combustible . . . . . | 20         |
| I.4.1 Rôles des couches minces . . . . .                                        | 20         |
| I.4.2 Électrolytes en couches minces . . . . .                                  | 21         |
| I.4.3 Couches minces interfaciales . . . . .                                    | 22         |
| I.4.4 Couches minces modèles . . . . .                                          | 26         |
| I.5 Électrolytes composites oxyde-carbonate . . . . .                           | 29         |
| I.5.1 Propriétés et performances électrochimiques . . . . .                     | 33         |

## Table des matières

|            |                                                                                                                       |           |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| I.5.2      | Stabilité des composites oxyde-carbonate . . . . .                                                                    | 37        |
| I.5.3      | Électrodes associées . . . . .                                                                                        | 38        |
| I.5.3.1    | Anodes . . . . .                                                                                                      | 38        |
| I.5.3.2    | Cathodes . . . . .                                                                                                    | 39        |
| I.5.4      | Mécanismes de conduction au sein des électrolytes oxyde-carbonate                                                     | 41        |
| I.6        | Objectifs du présent travail et méthodologie . . . . .                                                                | 47        |
| <b>II</b>  | <b>Techniques et dispositifs expérimentaux</b>                                                                        | <b>51</b> |
| II.1       | Dépôt par couche atomique (ALD — <i>Atomic Layer Deposition</i> ) . . . . .                                           | 52        |
| II.1.1     | Principe fondamental du dépôt par ALD . . . . .                                                                       | 52        |
| II.1.2     | Influence de la température de dépôt — fenêtre ALD . . . . .                                                          | 53        |
| II.1.3     | Équipement ALD . . . . .                                                                                              | 54        |
| II.2       | Synthèse des électrolytes composites . . . . .                                                                        | 56        |
| II.3       | Méthodes de caractérisation physico-chimique . . . . .                                                                | 57        |
| II.3.1     | Diffraction des rayons X . . . . .                                                                                    | 57        |
| II.3.1.1   | Appareillage utilisé pour la méthode des poudres et condi-<br>tions d'acquisition . . . . .                           | 58        |
| II.3.1.2   | Méthode par diffraction rasante (GIXRD) . . . . .                                                                     | 59        |
| II.3.1.3   | Réflexométrie X (XRR) . . . . .                                                                                       | 63        |
| II.3.2     | Techniques de microscopie . . . . .                                                                                   | 64        |
| II.3.2.1   | Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .                                                                   | 64        |
| II.3.2.2   | Microscopie électronique en transmission de haute réso-<br>lution (METHR) . . . . .                                   | 65        |
| II.3.2.3   | Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .                                                                          | 66        |
| II.4       | Analyse thermogravimétrique . . . . .                                                                                 | 67        |
| II.4.1     | Analyse simultanée TG-DSC . . . . .                                                                                   | 68        |
| II.4.2     | Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de<br>masse (GC-MS) . . . . .                             | 70        |
| II.4.3     | Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) . . . . .                                                  | 71        |
| II.5       | Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .                                                                   | 71        |
| II.5.1     | Principe général de la spectroscopie d'impédance . . . . .                                                            | 72        |
| II.5.2     | Configurations électrochimiques adoptées . . . . .                                                                    | 75        |
| II.5.3     | Banc d'essai en cellule à chambre unique . . . . .                                                                    | 77        |
| II.6       | Banc d'essai en cellule complète . . . . .                                                                            | 78        |
| <b>III</b> | <b>Couches minces à base de CeO<sub>2</sub> dopé sous atmosphère réductrice</b>                                       | <b>83</b> |
| III.1      | Dépôt des couches minces à base de CeO <sub>2</sub> par ALD . . . . .                                                 | 85        |
| III.1.1    | Principe d'un dépôt ternaire par ALD . . . . .                                                                        | 85        |
| III.1.2    | Dépôt de couches ALD de CeO <sub>2</sub> dopé à Y <sup>3+</sup> . Optimisation des pa-<br>ramètres de dépôt . . . . . | 86        |
| III.1.2.1  | Précurseurs et substrats utilisés . . . . .                                                                           | 86        |
| III.1.2.2  | Détermination de la fenêtre ALD pour le dépôt de YDC . . . . .                                                        | 88        |

|           |                                                                                                                            |            |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| III.1.2.3 | Ajustement des temps de pulse et de purge . . . . .                                                                        | 92         |
| III.1.2.4 | Dépôt des couches minces de YDC . . . . .                                                                                  | 93         |
| III.2     | Caractérisations physico-chimiques des couches de YDC15 . . . . .                                                          | 95         |
| III.2.1   | Caractérisation cristallographique et de texture par DRX . . . . .                                                         | 95         |
| III.2.1.1 | DRX en configuration de Bragg-Brentano . . . . .                                                                           | 95         |
| III.2.1.2 | DRX en configuration <i>in-plane</i> . . . . .                                                                             | 95         |
| III.2.2   | Caractérisation morphologique de la couche de YDC . . . . .                                                                | 98         |
| III.2.2.1 | Observation par MEB . . . . .                                                                                              | 98         |
| III.2.2.2 | Analyse par AFM . . . . .                                                                                                  | 101        |
| III.2.3   | Caractérisation microstructurale par METHR. Résultats préliminaires                                                        | 101        |
| III.3     | Réductibilité des couches minces sous H <sub>2</sub> . . . . .                                                             | 105        |
| III.3.1   | Méthodologie adoptée . . . . .                                                                                             | 105        |
| III.3.2   | Protocole expérimental . . . . .                                                                                           | 107        |
| III.3.3   | Présentation et discussion des résultats . . . . .                                                                         | 108        |
| III.3.4   | Analyses des profils ioniques des couches minces par ToF-SIMS .                                                            | 114        |
| III.4     | Conclusion . . . . .                                                                                                       | 116        |
| <b>IV</b> | <b>Électrolytes composites. Étude du système SDC–(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>                                     | <b>119</b> |
| IV.1      | Travaux antérieurs au sein du laboratoire d'accueil . . . . .                                                              | 120        |
| IV.2      | Choix de la composition et objectifs de l'étude . . . . .                                                                  | 123        |
| IV.3      | Caractérisations physico-chimiques de l'électrolyte synthétisé . . . . .                                                   | 124        |
| IV.3.1    | Caractérisation structurale par DRX . . . . .                                                                              | 124        |
| IV.3.2    | Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .                                   | 126        |
| IV.3.3    | Analyse thermogravimétrique couplée à la DSC . . . . .                                                                     | 127        |
| IV.4      | Caractérisations électriques par spectroscopie d'impédance . . . . .                                                       | 129        |
| IV.4.1    | Rôle de la température . . . . .                                                                                           | 129        |
| IV.4.2    | Étude du comportement électrique sous air . . . . .                                                                        | 131        |
| IV.4.3    | Rôle de la teneur en H <sub>2</sub> . . . . .                                                                              | 133        |
| IV.4.4    | Influence de H <sub>2</sub> O sur le comportement électrique . . . . .                                                     | 142        |
| IV.4.5    | Comportement électrique du composite SDC–LiNaK en présence de CO <sub>2</sub> . . . . .                                    | 147        |
| IV.5      | Caractérisations microstructurales <i>ex situ</i> par DRX et par MEB . . . . .                                             | 155        |
| IV.6      | Performances électrochimiques d'une cellule complète avec l'électrolyte SDC–(LiNaK) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . . | 161        |
| IV.7      | Conclusion . . . . .                                                                                                       | 164        |
|           | <b>Conclusion et perspectives</b>                                                                                          | <b>167</b> |
| <b>A</b>  | <b>Techniques expérimentales</b>                                                                                           | <b>171</b> |
| A.1       | Méthode des poudres . . . . .                                                                                              | 171        |
| A.2       | Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .                                                                        | 172        |



|          |                                                                                                              |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>B</b> | <b>Projection stéréographique standard 001 en symétrie cubique</b>                                           | <b>175</b> |
| <b>C</b> | <b>Représentation de la texture par la fonction de distribution des orientations</b>                         | <b>177</b> |
| <b>D</b> | <b>Comportement des couches minces à base de <math>\text{CeO}_2</math> sous atmosphère réductrice</b>        | <b>179</b> |
| D.1      | Conductivité de substrat YSZ monocristallin sous $\text{N}_2$ . . . . .                                      | 179        |
| D.2      | Échantillon de référence : YSZ monocristallin sans couche mince . . . . .                                    | 180        |
| D.3      | Réductibilité des couches minces à base de $\text{CeO}_2$ sous hydrogène . . . . .                           | 182        |
| <b>E</b> | <b>Diagrammes d'Arrhenius pour les trois cycles thermiques de SDC–LiNaK sous <math>\text{H}_2</math> pur</b> | <b>185</b> |
| <b>F</b> | <b>Résultats d'analyses EDS pour certains échantillons de l'électrolyte composite SDC–LiNaK</b>              | <b>187</b> |
| <b>G</b> | <b>Diagrammes d'impédance enregistrés lors des tests électrochimiques des cellules complètes</b>             | <b>193</b> |

# Table des figures

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1  | Principe de fonctionnement des piles à combustible à haute température : MCFC, SOFC et PCFC . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                            | 2  |
| I.2  | Courbe tension–densité de courant typique pour les piles à combustible . .                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 3  |
| I.3  | Représentation schématique de la structure de l’anode des SOFC à base de cermet Ni-YSZ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                 | 7  |
| I.4  | Comparaison de la conductivité entre les différents composés conducteurs d’ions oxyde . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                  | 13 |
| I.5  | Structure cristallographique de type fluorine d’oxyde de cérium $\text{CeO}_2$ . . .                                                                                                                                                                                                                                                                             | 13 |
| I.6  | Structure cristalline des pérovskites $\text{ABO}_{3-\delta}$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 15 |
| I.7  | Conductivité ionique totale mesurée sous air de certains gallates de lanthane substitués par différents dopants . . . . .                                                                                                                                                                                                                                        | 16 |
| I.8  | Arrangement des défauts de structure et mécanisme de conduction possible suivant l’axe $c$ au sein de l’apatite $\text{La}_{9,52}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,28}$ . . . . .                                                                                                                                                                                      | 18 |
| I.9  | Fonction des couches minces employées dans les dispositifs SOFC . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 20 |
| I.10 | Micrographie MET d’une vue transversale de huit couches alternées de $\text{ZrO}_2$ –GDC déposées sur le substrat de $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; leur conductivité est représentée dans les coordonnées d’Arrhenius. . . . .                                                                                                                                       | 22 |
| I.11 | Illustration schématique de l’effet d’uniformité d’une couche interfaciale en SDC. Couche dense uniforme (a) et couche poreuse (b) . . . . .                                                                                                                                                                                                                     | 25 |
| I.12 | Micrographies MEB de la coupe transversale et de vue en surface (a, b) d’une couche SDC déposée sur le substrat de MgO par PLD après le recuit postérieur d’une heure à $800^\circ\text{C}$ . Les mêmes vues après quelques jours de cyclage thermique ( $400$ – $775^\circ\text{C}$ ) sous atmosphères oxydante et réductrice ( $\text{H}_2$ ) (c, d) . . . . . | 28 |
| I.13 | Micrographie MEB de la coupe transversale d’une couche épitaxiée de GDC déposée sur le substrat $\text{SrTiO}_3(100)/\text{MgO}$ recuite à $800^\circ\text{C}$ pendant une heure après plusieurs semaines de cyclage thermique ( $400$ – $775^\circ\text{C}$ ) sous atmosphères oxydante et réductrice ( $\text{H}_2$ ) . . . . .                                | 28 |
| I.14 | Conductivité des composites à base de cérine contenant des sels variés (CSCs — <i>Ceria-salt Ceramic Composites</i> ) comparée à celle des électrolytes conventionnels des SOFC, tels que YSZ et GDC . . . . .                                                                                                                                                   | 30 |

## Table des figures

|       |                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.15  | Diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ . . . . .                                                                                                                 | 31 |
| I.16  | Micrographie TEM (a) et TEMHR (b) du composite SDC– $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (ratio massique 4 :1), issu de la synthèse . . . . .                                                                                               | 32 |
| I.17  | Diagramme d'Arrhenius typique d'un électrolyte composite, reliant sa conductivité à la température . . . . .                                                                                                                    | 33 |
| I.18  | Deux phases percolantes attribuées à un oxyde conducteur par ions oxyde et à un sel de carbonate conducteur de protons . . . . .                                                                                                | 41 |
| I.19  | Illustration de la zone de déplétion à l'interface oxyde–carbonate, se traduisant par la formation des chemins de « conduction superionique » . . . . .                                                                         | 42 |
| I.20  | Représentation schématique de la conduction hybride par $\text{H}^+/\text{O}^{2-}$ à l'interface oxyde–carbonate proposée par Zhu et Mat . . . . .                                                                              | 44 |
| I.21  | Représentation schématique du « modèle de balancement » (" <i>Swing Model</i> ") décrivant la conduction par proton au sein des électrolytes oxyde–carbonate . . . . .                                                          | 44 |
| I.22  | Représentation schématique du mécanisme de conduction triple par $\text{O}^{2-}/\text{H}^+/\text{CO}_3^{2-}$ dans le cas où l'atmosphère oxydante est constituée de $\text{O}_2/\text{CO}_2$ selon le groupe de Y. Li . . . . . | 45 |
| I.23  | Représentation schématique de la conduction au sein de l'électrolyte composite SDC– $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ . . . . .                                                                                                     | 46 |
| II.1  | Représentation schématique des différentes étapes dans un cycle ALD comprenant deux demi-réactions . . . . .                                                                                                                    | 53 |
| II.2  | Fenêtre ALD idéalisée . . . . .                                                                                                                                                                                                 | 54 |
| II.3  | Équipement ALD utilisé . . . . .                                                                                                                                                                                                | 55 |
| II.4  | Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires . . . . .                                                                                                                                              | 57 |
| II.5  | Schéma de la géométrie dans le plan ( <i>in-plane</i> ) du diffractomètre Ultima IV (RIGAKU) . . . . .                                                                                                                          | 60 |
| II.6  | Construction du pôle P d'un plan réticulaire (hkl) par projection stéréographique . . . . .                                                                                                                                     | 61 |
| II.7  | Principe d'acquisition d'une figure de pôle et sa représentation graphique . . . . .                                                                                                                                            | 62 |
| II.8  | Schéma de réflexion et de réfraction des rayons X sur une surface . . . . .                                                                                                                                                     | 64 |
| II.9  | Extraction d'une lame fine par usinage à faisceau d'ions (FIB) . . . . .                                                                                                                                                        | 66 |
| II.10 | Vue d'ensemble du banc d'analyse thermogravimétrique couplée à la FTIR et GC-MS . . . . .                                                                                                                                       | 67 |
| II.11 | Principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et canne utilisée . . . . .                                                                                                                                         | 69 |
| II.12 | Représentation schématique du bloc d'analyse TG-DSC . . . . .                                                                                                                                                                   | 69 |
| II.13 | Schéma du couplage d'un chromatographe à une colonne capillaire et d'un spectromètre de masse . . . . .                                                                                                                         | 70 |
| II.14 | Représentation de Nyquist d'un circuit $\text{R}  \text{C}$ . . . . .                                                                                                                                                           | 73 |
| II.15 | Représentation dans les plans de Nyquist et de Bode de l'impédance d'un circuit $\text{R}  \text{C} - \text{R}  \text{C}$ . . . . .                                                                                             | 74 |
| II.16 | Allure caractéristique du spectre d'impédance obtenu pour une céramique . . . . .                                                                                                                                               | 74 |

|                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| II.17 Configurations symétrique (a) et asymétrique (b) adoptées pour les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .                                                                | 75  |
| II.18 Schéma du dispositif à chambre unique . . . . .                                                                                                                                                    | 78  |
| II.19 Banc d'essai en cellule complète . . . . .                                                                                                                                                         | 79  |
| II.20 Schéma principal du banc d'essai en cellule complète . . . . .                                                                                                                                     | 80  |
| III.1 Diagramme illustrant le principe d'un dépôt d'un composé ternaire $A_{1-x}B_xO_y$ . . . . .                                                                                                        | 86  |
| III.2 Précurseurs organométalliques utilisés pour le dépôt de couches minces . . . . .                                                                                                                   | 87  |
| III.3 Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (TG–DSC) des précurseurs organométalliques utilisés pour les dépôts ALD . . . . .                                  | 89  |
| III.4 Dépendances de la vitesse de croissance en fonction de la température du dépôt pour les oxydes $CeO_2$ et $Y_2O_3$ . . . . .                                                                       | 91  |
| III.5 Vitesse de croissance de la couche de $Y_2O_3$ sur le substrat de Si représenté en fonction du temps de pulse du précurseur $Y(tmhd)_3$ . . . . .                                                  | 92  |
| III.6 Épaisseurs des couches de YDC déposées sur un substrat monocristallin YSZ(100) . . . . .                                                                                                           | 94  |
| III.7 Diffractogrammes X des couches de YDC15 d'une épaisseur de 100 nm déposées par ALD sur les substrats YSZ polycristallin et orienté (100), enregistrés en configuration de Bragg-Brentano . . . . . | 96  |
| III.8 $\phi$ -scan à $47,68^\circ$ correspondant au plan (220) de la couche de YDC15 de 100 nm d'épaisseur et celui de substrat orienté YSZ(100) à $50,08^\circ$ pour son plan (220) . . . . .           | 97  |
| III.9 Figures de pôle mettant en évidence la texture cristalline de la couche de YDC15 de 100 nm déposée sur le substrat orienté de YSZ(100) par ALD . . . . .                                           | 99  |
| III.10 Figures de pôle inverses obtenues par calcul de la fonction de distribution des orientations à l'aide de l'outil MTEX . . . . .                                                                   | 100 |
| III.11 Micrographies obtenues pour des échantillons de couches minces d'oxyde de cérium dopé à l' $Y^{3+}$ à 15 at.% sur des substrats de YSZ polycristallin et orienté (100) . . . . .                  | 100 |
| III.12 Images 3D obtenues par AFM provenant de la surface de la couche de YDC texturée déposée par ALD sur le substrat YSZ orienté (100) et distribution de taille de grains . . . . .                   | 102 |
| III.13 Micrographies METHR de la couche YDC15 déposée sur le substrat orienté YSZ(100) par ALD lors de 5000 cycles . . . . .                                                                             | 103 |
| III.14 Micrographie d'une partie de la couche YDC15 au voisinage de l'interface avec le substrat YSZ(100), suivie d'un cliché de diffraction obtenu par FFT . . . . .                                    | 104 |
| III.15 Analyse par EDS locale de la composition élémentaire de la couche de YDC15 de 100 nm suivant son épaisseur . . . . .                                                                              | 105 |

|        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.16 | Représentation schématique (a) et vue (b) de la cellule de mesure de configuration asymétrique avec une électrode ponctuelle (pointe de Pt) utilisée lors des caractérisations des couches minces par spectroscopie d'impédance électrochimique. . . . .                                                                                                               | 106 |
| III.17 | Diagrammes d'impédance représentés sur le plan complexe de Nyquist enregistrés à $430 \pm 1$ °C à différents moments de réduction des couches minces de CeO <sub>2</sub> déposées sur le substrat de YSZ(100) orienté (a) et polycristallin (b); et de YDC15 déposées sur YSZ(100) (c) et YSZ(poly) (d) . . . . .                                                      | 109 |
| III.18 | Diagrammes d'impédance enregistrés sous azote pur à 430 °C pour l'échantillon comportant une couche épitaxiée de YDC15 à différentes amplitudes de signal $V_0$ . . . . .                                                                                                                                                                                              | 110 |
| III.19 | Diagrammes d'impédance enregistrés à la fin de l'exposition de l'échantillon comportant une couche épitaxiée de YDC15 à 10%vol. d'hydrogène (4 h) à 430 °C à différentes amplitudes de signal $V_0$ . . . . .                                                                                                                                                          | 111 |
| III.20 | Changement de résistance des systèmes comportant des couches minces de CeO <sub>2</sub> (a) et de YDC (b) épitaxiées et polycristallines en fonction du temps d'exposition à 10% d'hydrogène à 430 °C. Les valeurs de résistance correspondent à celles prises sur l'axe des réels ( $Z'$ ) aux interceptions avec le demi-cercle à hautes fréquences . . . . .        | 112 |
| III.21 | Évolution de la distribution des valeurs de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de fréquence du signal appliqué à différents temps de l'exposition à 10% d'hydrogène à 430 °C pour les systèmes étudiés : couches minces de CeO <sub>2</sub> épitaxiée (a) et polycristalline (b) et de YDC15 épitaxiée (c) et polycristalline (d) . . . . . | 113 |
| III.22 | Profils de concentrations ioniques obtenus par ToF-SIMS pour les couches minces de CeO <sub>2</sub> pur (a, b) et de YDC15 (c, d) déposées sur les substrats de YSZ monocristallin et polycristallin après les mesures sous atmosphère d'hydrogène par spectroscopie d'impédance . . . . .                                                                             | 115 |
| IV.1   | Conductivité ionique totale de certains oxydes de cérium dopés et des électrolytes composites GDC-carbonates sous air . . . . .                                                                                                                                                                                                                                        | 124 |
| IV.2   | Diffractionogrammes de poudre de Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> , de l'eutectique Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : (43,5-31,5-25) %mol. et du composite SDC-LiNaK : (30-70) %mass. . . . .                                                                                     | 125 |
| IV.3   | Micrographies de l'échantillon d'électrolyte composite SDC-LiNaK synthétisé . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 126 |
| IV.4   | Résultats des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du mélange eutectique (LiNaK) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et du composite SDC-LiNaK sous atmosphère d'argon sec . . . . .                                                                                                                                                                     | 128 |
| IV.5   | Diagrammes d'impédance représentés sur le plan complexe de Nyquist enregistrés à différentes températures en configuration symétrique pour le système Au SDC-LiNaK Au . . . . .                                                                                                                                                                                        | 130 |

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.6  | Diagramme d'Arrhenius du composite SDC–LiNaK au cours de deux cycles thermiques sous atmosphère d'azote sec . . . . .                                                                                                                                                                  | 131 |
| IV.7  | Diagramme d'Arrhenius du composite SDC–LiNaK au cours de deux cycles thermiques sous air sec . . . . .                                                                                                                                                                                 | 132 |
| IV.8  | Diagrammes d'Arrhenius issus des mesures de la conductivité de l'électrolyte SDC–LiNaK au cours de deux cycles thermiques sous 23 %vol. de H <sub>2</sub> dans l'azote . . . . .                                                                                                       | 134 |
| IV.9  | Évolution de la conductivité du composite SDC–LiNaK en fonction de la température et de la teneur en H <sub>2</sub> représentée en coordonnées d'Arrhenius .                                                                                                                           | 138 |
| IV.10 | Signal provenant du flux de chaleur en fonction de la température de l'échantillon lors des analyses des poudres du composite SDC–(LiNaK) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous atmosphères à différents taux en H <sub>2</sub> . . . . . | 139 |
| IV.11 | Résultats de la calorimétrie différentielle à balayage de l'eutectique (LiNaK) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> lors des deux cycles thermiques sous atmosphère réductrice contenant 23 %vol. de H <sub>2</sub> dans Ar . . . . .                                                          | 140 |
| IV.12 | Influence de l'eau sur le comportement électrique de l'électrolyte composite SDC–LiNaK sous air et sous 23 %vol. d'hydrogène dans l'azote . . . . .                                                                                                                                    | 144 |
| IV.13 | Diagrammes d'Arrhenius issus des mesures de conductivité sous air sec lors des deux cycles thermiques pour le même échantillon de SDC–LiNaK à la suite de deux cycles sous air humidifié . . . . .                                                                                     | 145 |
| IV.14 | La conductivité mesurée lors un cycle thermique sous azote humidifié à 20% pour l'échantillon de SDC–LiNaK, issu des deux cycles de mesures sous atmosphère d'hydrogène humidifié . . . . .                                                                                            | 146 |
| IV.15 | Influence de dioxyde de carbone sur le comportement électrique de l'électrolyte composite SDC–LiNaK sous air sec et sous 64 %vol. d'hydrogène humidifié . . . . .                                                                                                                      | 148 |
| IV.16 | Influence du CO <sub>2</sub> sur le comportement thermique du SDC–LiNaK représentée par le signal provenant du flux thermique lors des analyses par DSC .                                                                                                                              | 149 |
| IV.17 | Micrographies obtenues pour des échantillons d'électrolyte composite SDC–LiNaK après cyclage thermique sous atmosphères oxydantes sèches et humidifiée . . . . .                                                                                                                       | 156 |
| IV.18 | Micrographies obtenues pour des échantillons d'électrolyte composite SDC–LiNaK après cyclage thermique sous atmosphères réductrices sèches et humidifiée . . . . .                                                                                                                     | 157 |
| IV.19 | Diffractogrammes X des échantillons d'électrolyte composite SDC–LiNaK analysés après cyclage thermique sous atmosphères hydrogénées sèches et humidifiée . . . . .                                                                                                                     | 159 |
| IV.20 | Diffractogrammes X des échantillons d'électrolyte composite SDC–LiNaK analysés après cyclage thermique sous atmosphères oxydantes sèches et humidifiée . . . . .                                                                                                                       | 160 |

## Table des figures

---

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.21 | Courbes de polarisation et de densité de puissance enregistrées pour une cellule unitaire (–) Au CeO <sub>2</sub>  SDC–LiNaK Au (+) à 600 °C dans les conditions standard des SOFC . . . . .                                                                              | 162 |
| IV.22 | Courbes de polarisation et de densité de puissance enregistrées pour une cellule unitaire (–) Au CeO <sub>2</sub>  SDC–LiNaK Au (+) et pour une cellule de référence ne comportant pas de couche interfaciale à 600 °C dans les mêmes conditions expérimentales . . . . . | 163 |
| A.1   | Schéma d'un diffractomètre de poudres à géométrie Bragg-Brentano . . . . .                                                                                                                                                                                                | 172 |
| A.2   | Zones d'interaction électrons–matière (poire d'interaction) et phénomènes observables associés . . . . .                                                                                                                                                                  | 173 |
| B.1   | Projection stéréographique standard en symétrie cubique suivant la direction 001 . . . . .                                                                                                                                                                                | 175 |
| C.1   | Représentation de la texture par la fonction de distribution des orientations (FDO) pour l'échantillon YDC15 de 100 nm d'épaisseur déposée sur le substrat orienté YSZ(100) par ALD . . . . .                                                                             | 178 |
| D.1   | Diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité du substrat YSZ(100) monocristallin mesurée sous atmosphère d'azote pur . . . . .                                                                                                                                      | 179 |
| D.2   | Diagrammes d'impédance représentés sur le plan complexe de Nyquist enregistrés à 430 ± 1 °C à différents moments de réduction du substrat YSZ(100) orienté sans couche mince . . . . .                                                                                    | 180 |
| D.3   | Évolution de la distribution des valeurs de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de fréquence du signal appliqué à différents temps de l'exposition à 10% d'hydrogène à 430 °C pour le substrat YSZ(100) orienté sans couche . . . . .           | 180 |
| D.4   | Diagrammes d'impédance enregistrés au début et à la fin de l'exposition à l'hydrogène à 430 °C pour l'échantillon de référence sans couche à différentes amplitudes de signal V <sub>0</sub> . . . . .                                                                    | 181 |
| D.5   | Diagrammes d'impédance enregistrés à la fin de l'exposition des échantillons comportant des couches épitaxiée et polycristalline de CeO <sub>2</sub> à 10%vol. d'hydrogène (4 h) à 430 °C à différentes amplitudes de signal V <sub>0</sub> . . . . .                     | 182 |
| D.6   | Diagrammes d'impédance enregistrés à la fin de l'exposition des échantillons comportant des couches épitaxiée et polycristalline de YDC15 à 10%vol. d'hydrogène (4 h) à 430 °C à différentes amplitudes de signal V <sub>0</sub> . . . . .                                | 183 |
| E.1   | Diagrammes d'Arrhenius superposés issus des trois cycles thermiques sous hydrogène sec pour l'échantillon de SDC–LiNaK . . . . .                                                                                                                                          | 185 |
| E.2   | Diagrammes d'Arrhenius reflétant le comportement de l'échantillon de SDC–LiNaK lors du troisième cycle thermique sous atmosphère d'hydrogène sec . . . . .                                                                                                                | 186 |

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| G.1 | Diagrammes d'impédance représentés sur le plan complexe de Nyquist enregistrés pour une cellule unitaire (–) $\text{Au} \text{CeO}_2 \text{SDC-LiNaK} \text{Au}$ (+) et pour une cellule de référence ne comportant pas de couche interfaciale à 600 °C dans les conditions standard des SOFC. . . . . | 193 |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|





# Liste des tableaux

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I.1   | Compositions et températures de fusion de certains mélanges eutectiques de carbonates alcalins . . . . .                                                                                                                                                                  | 31  |
| II.1  | Réactifs utilisés pour la synthèse des électrolytes composites . . . . .                                                                                                                                                                                                  | 57  |
| II.2  | Principales caractéristiques et conditions générales d'acquisition pour les diffractomètres à géométrie Bragg-Brentano . . . . .                                                                                                                                          | 59  |
| II.3  | Expressions de la résistance due à l'électrolyte solide suivant différentes géométries d'électrodes dans un montage à deux électrodes . . . . .                                                                                                                           | 77  |
| III.1 | Principales caractéristiques des précurseurs utilisés pour les dépôts ALD . .                                                                                                                                                                                             | 87  |
| III.2 | Paramètres fixés pour la détermination des fenêtres ALD pour les $\text{CeO}_2$ et $\text{Y}_2\text{O}_3$ . . . . .                                                                                                                                                       | 90  |
| III.3 | Paramètres de dépôt ALD optimisés maintenus pour l'élaboration de couches minces d'oxyde de cérium dopé à $\text{Y}^{3+}$ . . . . .                                                                                                                                       | 93  |
| III.4 | Composition élémentaire (en cations) des couches minces de YDC déposées par ALD avec les différents rapports de cycle . . . . .                                                                                                                                           | 94  |
| IV.1  | Valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) et des températures de transition ( $t_i$ ) pour SDC–LiNaK sous atmosphères à différents taux en hydrogène en fonction des cycles thermiques . . . . .                                                                        | 151 |
| IV.2  | Influence de la teneur en $\text{H}_2$ sur les températures de transition de phases ( $t_{\text{onset}}$ ) pour SDC–LiNaK et l'eutectique LiNaK révélées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en cyclage sous différentes atmosphères environnantes . . . . . | 152 |
| IV.3  | Valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) et des températures de transition ( $t_i$ ) pour SDC–LiNaK sous atmosphères humidifiées de différentes compositions en fonction des cycles thermiques . . . . .                                                               | 153 |
| IV.4  | Valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) et des températures de transition ( $t_i$ ) pour SDC–LiNaK sous différentes atmosphères contenant du $\text{CO}_2$ en fonction des cycles thermiques . . . . .                                                                | 154 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.5 | Influence du CO <sub>2</sub> sur des températures de transition de phases ( $t_{\text{onset}}$ ) comparées à celles sous air pour SDC–LiNaK, révélées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en cyclage . . . . .                                                                      | 154 |
| IV.6 | Résultats des performances électrochimiques de la cellule unitaire avec une couche interfaciale de CeO <sub>2</sub> de 100 nm (–) Au CeO <sub>2</sub>  SDC–LiNaK Au (+) comparés à celles d’une cellule de référence ne comportant pas de couche dans les conditions standard des SOFC . . . . . | 164 |

# Préambule

De par leur efficacité énergétique et leurs hauts rendements, les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques très prometteurs qui ont déjà amorcé leur pénétration de plusieurs marchés, allant du transport et du résidentiel à la production décentralisée d'énergie à l'échelle du MW. Les piles à combustible à haute température sont en particulier intéressantes pour la production stationnaire d'énergie et la cogénération d'électricité et de chaleur. Elles sont représentées par deux grandes familles qui se différencient par la nature de l'électrolyte, celle à oxyde solide (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) et celle à carbonates fondus (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*). Leurs rendements électriques peuvent être supérieurs à 50% (plus de 85% en cogénération) et leurs durées de vie au-delà de 45000 h. Les puissances atteintes vont de quelques kW à 60 MW (MCFC).

Malgré l'intérêt et la maturité actuelle de ces technologies, la dégradation ou le vieillissement à haute température des matériaux impliqués dans leur fabrication freine un développement à grande échelle. Dans le cas des MCFC, dont la température de fonctionnement est de 650 °C (en bonne adéquation avec les procédés de reformage du gaz naturel, très utilisé comme combustible), il s'agit essentiellement de limiter la corrosion des matériaux dans les carbonates fondus. L'optimisation des MCFC n'est pas le but de ce travail. En revanche, pour les SOFC, dont la température de fonctionnement est classiquement supérieure à 850 °C, l'abaissement de la température est un enjeu primordial qui entraîne un choix innovant de nouveaux matériaux et de structuration des interfaces.

Le rôle des couches minces pour diminuer la température des piles à combustible à oxyde solide tout en conservant des cinétiques réactionnelles élevées aux électrodes est un axe abondamment étudié dans la littérature. L'élaboration de nouvelles architectures nanostructurées, notamment aux interfaces, peut permettre d'incrémenter les propriétés de matériaux déjà existants. En particulier, il a déjà été montré que des couches minces nanométriques peuvent exalter l'oxydation de l'hydrogène à l'anode des SOFC, voire permettre d'envisager l'oxydation directe du méthane. La structuration de telles couches sous forme orientée, voire épitaxiée, peuvent amplifier ce phénomène et constitue un domaine de recherche innovant. Une technique de choix pour élaborer de telles couches minces, texturées, conformes et homogènes, est le dépôt par couches atomiques, ALD (*Atomic Layer Deposition*).

Par ailleurs, une des nouvelles voies pour abaisser la température des SOFC sans en altérer l'efficacité est d'utiliser des composites oxyde/carbonates fondus en tant qu'électro-

---

lytes, alliant ainsi une excellente conductivité ionique induite par la présence des carbonates avec la modularité et les hautes densités de puissance des SOFC. Ce système hybride très prometteur peut être envisagé comme une amélioration des MCFC ou des SOFC. Nous nous pencherons essentiellement sur ce dernier cas. De plus, l'inclusion de couches minces par ALD dans ce dispositif hybride constituerait un aspect très original.

Par conséquent, le présent travail s'articulera autour des deux axes mentionnés afin d'améliorer les performances des systèmes SOFC. Le premier s'intéresse à l'élaboration par ALD de couches minces texturées d'oxyde de cérium dopé à l'yttrium (connu pour ses bonnes propriétés électrocatalytiques à l'anode) et leur caractérisation électrochimique afin de mettre en évidence l'influence de leur microstructure sur la réactivité sous atmosphère réductrice d'hydrogène. Le deuxième axe du présent travail concerne l'étude d'électrolytes composites oxyde-carbonates et, plus particulièrement, l'évolution de leur comportement électrique sous différentes conditions expérimentales se rapprochant du fonctionnement des SOFC. Cette étude comporte quatre chapitres.

Le chapitre I est consacré à l'état de l'art des matériaux utilisés dans les piles à combustible. À la suite d'un bref descriptif des systèmes fonctionnant à haute température, de leurs principaux avantages et de leurs limitations, nous nous focaliserons sur les deux voies principales d'abaissement de la température de fonctionnement de ces systèmes : d'une part, par l'intégration de couches minces orientées ; et, d'autre part, par l'utilisation d'électrolytes composites oxyde-carbonates. Ce chapitre se terminera par une présentation des objectifs du travail, ainsi que de la stratégie d'investigation adoptée.

Le chapitre II décrit les techniques et méthodes de synthèse et de caractérisation des matériaux étudiés au cours de ce travail. Une attention particulière sera donnée à la technique d'élaboration des couches minces par ALD et leur caractérisation morphologique et structurale. Différentes configurations électrochimiques utilisées lors de la caractérisation des matériaux par spectroscopie d'impédance électrochimique seront également présentées. Enfin, une description sera donnée de l'installation permettant la réalisation de tests électrochimiques en mode cellule complète.

La partie expérimentale est regroupée dans les chapitres III et IV.

Le chapitre III s'articule autour de la réactivité des couches minces à base d'oxyde de cérium sous atmosphère réductrice d'hydrogène. Il inclut trois parties concernant l'élaboration de couches minces par ALD, leur caractérisation structurale et leurs performances électrochimiques.

Dans le dernier chapitre IV, nous mettrons en évidence le comportement chimique et électrique/électrochimique d'électrolytes composites oxyde-carbonates fondus sous des atmosphères variées (oxydantes, réductrices, humidifiées ou non) en nous focalisant sur la cérine dopée au samarium (SDC) et l'eutectique ternaire de carbonates alcalins  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ . Les mécanismes de transport ionique au sein de ce type de matériaux ainsi que la réactivité entre les deux phases seront analysés. Nous mettrons enfin l'accent sur l'intégration et l'influence de couches minces dans ce type de système.

La dernière partie sera une conclusion générale suivie de perspectives.

# Chapitre I

## État de l'art

### Sommaire

|            |                                                                                              |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.1</b> | <b>Piles à combustible fonctionnant à haute température . . . . .</b>                        | <b>2</b>  |
| I.1.1      | Efficacité d'une pile à combustible . . . . .                                                | 3         |
| I.1.2      | Piles à combustible à oxyde solide (SOFC) . . . . .                                          | 5         |
| I.1.3      | Piles à combustible à carbonates fondus (MCFC) . . . . .                                     | 6         |
| I.1.4      | Principaux composants des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) . . . . .                | 6         |
| <b>I.2</b> | <b>Problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC . . . . .</b> | <b>11</b> |
| <b>I.3</b> | <b>Matériaux d'électrolyte pour les IT-SOFC . . . . .</b>                                    | <b>12</b> |
| I.3.1      | Électrolytes de structure de type fluorine . . . . .                                         | 12        |
| I.3.2      | Électrolytes de structure de type pérovskite . . . . .                                       | 15        |
| I.3.3      | LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) . . . . .                                       | 17        |
| I.3.4      | Apatites . . . . .                                                                           | 18        |
| I.3.5      | Électrolytes composites . . . . .                                                            | 18        |
| <b>I.4</b> | <b>Couches minces pour des applications dans des piles à combustible .</b>                   | <b>20</b> |
| I.4.1      | Rôles des couches minces . . . . .                                                           | 20        |
| I.4.2      | Électrolytes en couches minces . . . . .                                                     | 21        |
| I.4.3      | Couches minces interfaciales . . . . .                                                       | 22        |
| I.4.4      | Couches minces modèles . . . . .                                                             | 26        |
| <b>I.5</b> | <b>Électrolytes composites oxyde-carbonate . . . . .</b>                                     | <b>29</b> |
| I.5.1      | Propriétés et performances électrochimiques . . . . .                                        | 33        |
| I.5.2      | Stabilité des composites oxyde-carbonate . . . . .                                           | 37        |
| I.5.3      | Électrodes associées . . . . .                                                               | 38        |
| I.5.4      | Mécanismes de conduction au sein des électrolytes oxyde-carbonate                            | 41        |
| <b>I.6</b> | <b>Objectifs du présent travail et méthodologie . . . . .</b>                                | <b>47</b> |

## I.1 Piles à combustible fonctionnant à haute température

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique permettant la conversion directe de l'énergie stockée dans les liaisons chimiques du combustible en énergie électrique. Cette conversion électrochimique se traduit par une réaction d'oxydo-réduction qui se déroule à l'anode (oxydation du combustible) et à la cathode (réduction du comburant). L'anode et la cathode contiennent des catalyseurs permettant d'accélérer les réactions et sont des structures poreuses. Ces deux compartiments du dispositif sont distincts et séparés par un électrolyte imperméable aux gaz et aux électrons (cf. I.1). À travers l'électrolyte dense, le transport ionique est assuré par des ions, tandis que les électrons libérés lors de la décharge à l'anode sont véhiculés vers la cathode par un circuit extérieur. L'électrolyte empêche également le mélange du combustible et du comburant et la réaction directe entre eux. Contrairement aux batteries, pour lesquelles l'énergie pouvant être délivrée est limitée par la quantité de réactifs stockés dans leur volume, une pile à combustible débite le courant en continu tant qu'elle est alimentée des deux côtés par le combustible et le comburant.

Il existe plusieurs types de piles à combustible, qui peuvent être classés suivant plusieurs critères, parmi lesquels la température de fonctionnement et la nature chimique, ou encore l'état physique des électrolytes employés [1–3]. Les piles à combustible fonctionnant à haute température sont représentées par trois types : à céramique à conduction protonique (PCFC, *Protonic Ceramic Fuel Cell*), à carbonates fondus (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*) et à oxyde solide (SOFC). Leur principe de fonctionnement est présenté sur la figure I.1.

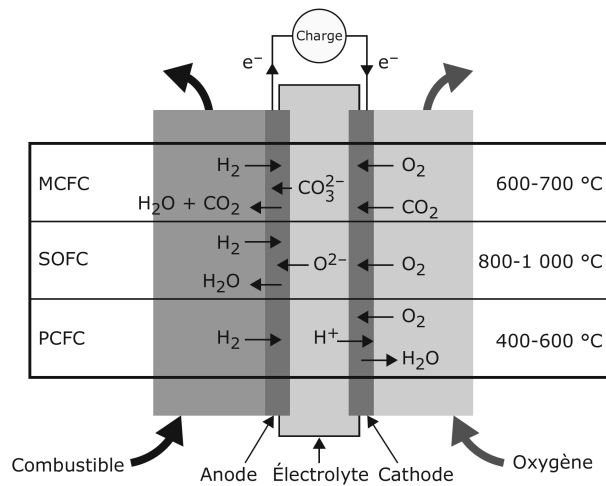


FIG. I.1. — Principe de fonctionnement des piles à combustible à haute température : MCFC, SOFC et PCFC [4].

Etant donné les objectifs de cette thèse, nous allons nous focaliser uniquement sur les piles SOFC et MCFC. Faisons néanmoins remarquer que les PCFC, dont le concept est

relativement nouveau, suscitent un intérêt croissant. Leur fonctionnement est semblable à celui des SOFC; en revanche, ces piles emploient un électrolyte céramique à conduction protonique et fonctionnent entre 500 et 600 °C. Les matériaux d'électrolyte des PCFC les plus étudiés possèdent une structure pérovskite ( $ABO_3$ , où  $A = Ba^{2+}, Sr^{2+}$ ;  $B = Ce^{4+}$  ou  $Zr^{4+}$ ) [5–7]. La substitution du cation dans le site B par un cation trivalent, tel que  $Y^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $In^{3+}$  ou  $Sc^{3+}$ , permet de faciliter la diffusion du proton  $H^+$  à travers ces structures électrolytiques [3].

Soulignons d'ores et déjà que le fonctionnement à plus basse température permet de réduire les coûts d'exploitation, ainsi que ceux des composants de la pile (notamment des matériaux d'interconnexion), et de protéger le dispositif contre le vieillissement prématuré. Cette technologie très prometteuse est pourtant loin d'être mûre en termes d'efficacité énergétique (les densités de puissance maximales délivrées par ces dispositifs sont faibles, de l'ordre de 400 mW/cm<sup>2</sup> à 600 °C [5]) et de gestion de l'eau. Récemment, Dailly et coll. [7] ont obtenu des densités de puissance entre 370 et 530 mW/cm<sup>2</sup> à 600-700 °C, pour un dispositif basé sur l'électrolyte de  $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  et une cathode  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ .

### I.1.1 Efficacité d'une pile à combustible

Comme tout générateur électrochimique, une pile à combustible se caractérise par une densité de courant en fonction de la tension à ses bornes (courbe de polarisation). Elle est fonction de nombreux paramètres (type de pile à combustible, débit de combustible, etc.). Une courbe typique tension–densité de courant est présentée sur la figure I.2.

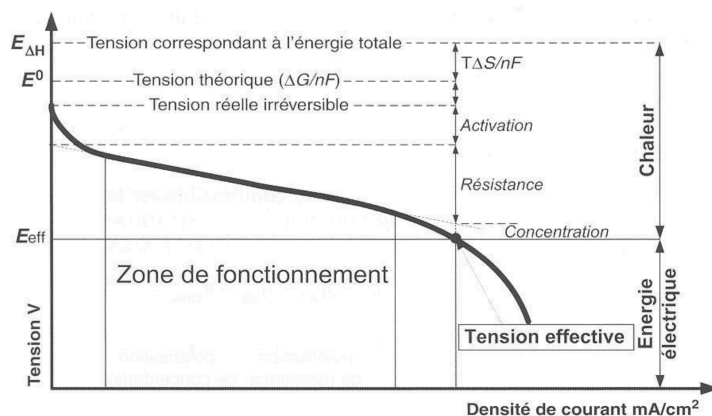


FIG. I.2. — Courbe tension–densité de courant typique pour les piles à combustible [8].

Tout d'abord, la tension réelle aux bornes d'une pile ( $\Delta E_{f.e.m.}$ ) diffère de sa valeur thermodynamique standard  $\Delta E^0$  pour toute réaction d'oxydo-réduction par l'équation (I.1.2) :





$$\Delta E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} \quad (\text{I.1.2})$$

où  $\Delta G^0$  représente la variation de l'énergie de Gibbs de la réaction,  $n$  le nombre d'électrons échangés dans les deux réactions aux électrodes et  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol).

La tension aux bornes d'une pile dépend de la température de fonctionnement et de l'activité des espèces mises en jeu, et peut être définie par l'équation de Nernst (I.1.3) :

$$\Delta E_{f.e.m.} = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{i=1}^i a_{Red}^{v_i}}{\prod_{j=1}^j a_{Ox}^{v_j}} \quad (\text{I.1.3})$$

où  $\Delta E^0$  représente la différence de potentiel à l'équilibre,  $a$  est l'activité des espèces oxydées ( $Ox$ ) ou réduites ( $Red$ ) lors de la réaction,  $R$  la constante molaire des gaz parfaits,  $T$  la température thermodynamique en K.

La tension réelle aux bornes ( $\Delta E_{eff}$ ) lors du fonctionnement de la pile diminue par rapport à la tension théorique  $\Delta E_{f.e.m.}$  suite à la manifestation des phénomènes de polarisation aux électrodes et à la chute ohmique :

$$\Delta E_{eff} = \Delta E_{f.e.m.} - \eta_{act} - \eta_{res} - \eta_{conc} \quad (\text{I.1.4})$$

L'équation (I.1.4) nous met en évidence trois formes de polarisation :

- $\eta_{act}$  : polarisation d'activation due au transfert de charges à l'interface électrode–électrolyte. Généralement, elle est plus importante à la cathode car la cinétique de réduction de l'oxygène est plus lente que celle de la réduction de l'oxydation à l'anode. Cette polarisation est due à l'énergie d'activation des réactions aux électrodes, et peut être diminuée en utilisant des catalyseurs plus actifs.
- $\eta_{res}$  : polarisation de résistance qui est la résultante de la résistance électrique des différents éléments de la pile et notamment de l'électrolyte. En général, les pertes dues à la polarisation de résistance peuvent être diminuées soit en réduisant l'épaisseur de l'électrolyte, soit en augmentant la conductivité ionique de l'électrolyte (nature de matériau, augmentation de température).
- $\eta_{conc}$  : polarisations de concentration dues au gradient de concentration aux électrodes. En effet, les électrodes sont le siège de réactions électrochimiques mettant en jeu des réactifs (et aussi des produits des réactions) qui sont consommés (ou produits) progressivement. Ce ralentissement du transport d'espèces se traduit par une diminution des performances de la pile : diminution de la tension fournie et ralentissement des cinétiques des réactions.

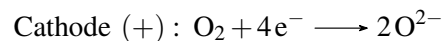
Ces différents phénomènes abaissent la tension lorsque la densité de courant augmente (comme le montre la figure I.2) et impliquent une utilisation de la pile à combustible hors

des zones limites (très fortes ou très faibles densités de courant). En général, le point optimal est choisi dans la zone linéaire et les performances sont données pour un potentiel de 0,7V.

Comme nous avons pu le voir, une courbe de polarisation est propre à un système donné. Afin de pouvoir comparer différentes piles à combustible en termes d'efficacité énergétique, on utilise usuellement une valeur de puissance spécifique délivrée. La puissance d'une pile déduite de la courbe de polarisation est ramenée à la surface des électrodes ( $P_s$  [W/cm<sup>2</sup>]), au volume ( $P_v$  [W/cm<sup>3</sup>]) ou encore à la masse du dispositif ( $P_m$  [W/kg]).

### I.1.2 Piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Les principaux composants de la pile à combustible à oxyde solide (SOFC) seront revus dans le détail dans la section I.1.4. Notons d'ores et déjà que l'électrolyte dans ce type de pile est un conducteur par ions oxyde  $O^{2-}$  à l'état solide. La température de fonctionnement des ces piles varie à l'heure actuelle entre 700 °C et 1000 °C. Les réactions aux électrodes sont les suivantes :



Les systèmes SOFC sont modulables, pouvant atteindre des densités de courant élevées (supérieures à 1 A/cm<sup>2</sup>), et sont peu sensibles aux impuretés présentes dans le carburant [9, 10]. Ces piles présentent une importante efficacité énergétique globale (jusqu'à 85%) et la chaleur produite lors de la réaction peut être utilisée pour une cogénération très efficace.

Aux températures de fonctionnement atteintes, l'utilisation des catalyseurs en métaux précieux (Au, Pt, Rh, Re, Pd) n'est pas nécessaire et ce sont essentiellement des oxydes des métaux de transition (Ni, Cu, Fe ou Co) qui sont développés. Les hautes températures de fonctionnement permettent également utiliser d'autres combustibles que l'hydrogène, tels que le monoxyde de carbone (CO) ou le méthane (CH<sub>4</sub>), dans ce cas après reformage interne [11]. Les autres avantages de ce type de piles sont la stabilité de l'électrolyte et l'absence de fuites, ainsi que leur rendement électrique élevé (supérieur à 50%).

Néanmoins, évoquons ici certains inconvénients des SOFC qui, comme leurs avantages, sont liés à leur haute température de fonctionnement. Premièrement, la résistance chimique et mécanique des matériaux est affectée, ce qui mène à la détérioration prématurée des dispositifs. En outre, les anodes sont sujettes à l'empoisonnement par des composés sulfurés, qui inhibent les sites actifs du catalyseur. Enfin, le cycle de démarrage–arrêt est très long pour ces systèmes. L'évacuation de la chaleur peut aussi poser certaines difficultés.

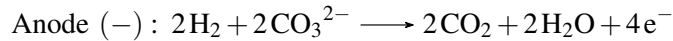
Les SOFC sont destinées dans leur majorité à des application stationnaires, mais des avancées considérables dans la recherche de nouveaux matériaux, ainsi que de leurs nouvelles architectures (couches minces poreuses et denses) ont permis d'envisager la miniaturisation de ces dispositifs à haute température, et la filière des micro-SOFC est en expansion.

### I.1.3 Piles à combustible à carbonates fondus (MCFC)

Puisque l'un des deux axes du présent travail concerne les matériaux d'électrolytes composites oxyde-carbonate qui conjuguent les propriétés des matériaux d'électrolyte des SOFC et MCFC, nous allons présenter brièvement ce dernier type de système par analogie avec les SOFC.

Dans ce type de piles à combustible, les espèces électroactives assurant la conductivité dans l'électrolyte sont les ions carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). L'électrolyte est constitué d'un mélange principalement eutectique de carbonates alcalins (typiquement  $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$  ou  $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$ ) retenu dans une matrice poreuse d'aluminate de lithium ( $\text{LiAlO}_2$ ) sous forme de plaques de 0,5 à 1,0 mm d'épaisseur. Une bonne conductivité ionique des carbonates est atteinte à des températures de 600 à 700 °C, au-delà de la température de fusion des carbonates (3%).

Les réactions aux électrodes d'une MCFC sont les suivantes :



Le matériau d'anode employé dans ces piles est un alliage de Ni avec du Cr ou du Al. Pour la cathode, l'oxyde de nickel lithié *in situ* (Li-NiO) poreux est classiquement utilisé.

Parmi les avantages qu'offrent les MCFC, nous pouvons d'abord citer la possibilité d'utiliser le monoxyde de carbone en tant que combustible, ainsi que la possibilité de re-formage des hydrocarbures (méthane, propane, etc.). Cependant, les températures relativement élevées de fonctionnement ainsi que l'aspect corrosif de l'électrolyte entraînent des réactions indésirables, comme la dissolution du Ni de la cathode dans l'électrolyte et la diffusion des ions  $\text{Ni}^+$  vers l'anode pouvant entraîner leur réduction par l'hydrogène, ce qui peut provoquer un court-circuit. La stabilité mécanique est également affectée à ces températures, et peut provoquer des déformations de la structure et induire ainsi une perte de rendement. Notons en dernier lieu les faibles valeurs de densité de courant générées par ce type de dispositifs ( $< 200 \text{ mA/cm}^2$ ).

Malgré le fait que les densités de courant de ces dispositifs soient relativement faibles, elles peuvent tout de même atteindre des rendements électriques de l'ordre de 50 %, voire présenter une efficacité énergétique de 80% pour des systèmes utilisant la cogénération [12–14].

### I.1.4 Principaux composants des piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

#### I.1.4.1 Anode

L'anode étant le siège de la réaction d'oxydation de combustible au sein de la pile, son matériau doit avant tout répondre à un cahier des charges exigeant en termes de conductivité électronique ( $\sigma_e \geq 10^2 \text{ S/cm}$ ) et ionique afin de délocaliser la réaction au volume de l'électrode, ainsi qu'en termes d'activité catalytique et de sélectivité. Le matériau d'anode doit être aussi chimiquement et thermomécaniquement stable et compatible avec les autres

composants (électrolyte et interconnecteurs). Enfin, il doit posséder une structure poreuse bien développée afin, d'une part, de permettre une bonne diffusion des gaz et, d'autre part, d'accroître le nombre de zones de contact triple (TPB, *Triple Phase Boundary*) sur lesquelles la réaction a lieu (cf. I.3). Ces zones de contact triple (indiquées par des traits noirs sur la figure) sont en fait des sites actifs à l'intersection des trois phases : gaz, catalyseur métallique et oxyde (électrolyte ou matrice céramique de l'électrode).

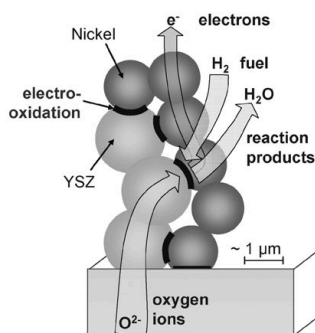


FIG. I.3. — Représentation schématique de la structure de l'anode des SOFC à base de cermet Ni-YSZ d'après [15]. Les zones de contact triple sont indiquées par les traits noirs.

Le matériau d'état de l'art pour l'anode des SOFC est le cermet (*Cer* pour le renfort céramique et *Met* pour la matrice métallique) Ni-YSZ (*Yttria-stabilised Zirconia*). Le Ni comme catalyseur d'anode a été amplement utilisé surtout aux premiers stades de développement des SOFC en raison, d'une part, de son activité catalytique élevée vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène et, d'autre part, de sa stabilité accrue dans les milieux réducteurs, et, plus particulièrement, sous atmosphère d'hydrogène humidifié [16]. Néanmoins, le nickel présente un coefficient d'expansion thermique supérieur à celui de YSZ ( $\alpha_{Ni} = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [17]) et se caractérise par une tendance néfaste de grossissement des grains à températures élevées. L'association du Ni à une phase oxyde YSZ permet d'abord d'atténuer la coalescence des grains de Ni et d'ajuster le coefficient d'expansion thermique du matériau d'anode en rapprochant sa valeur de celle de l'électrolyte ( $\alpha_{Ni-YSZ} = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à 30 %vol. de Ni [18]). En outre, le fait de mélanger ces deux phases introduit au sein du cermet une conduction ionique et assure une meilleure adhésion à l'interface avec l'électrolyte. Enfin, grâce à cette coexistence de conductivités électronique et ionique, le nombre des TPB augmente et la réaction d'oxydation du combustible se trouve délocalisée dans le volume de l'anode et est ainsi intensifiée [19]. Cependant, un inconvénient majeur du cermet Ni-YSZ est lié aux cycles réduction-oxydation (Ni — NiO) au cours des cycles thermiques démarrage-arrêt. Cela fragilise mécaniquement le cermet à cause d'une différence significative entre les paramètres de maille entre le métal et son oxyde. Ce processus s'intensifie par ailleurs lors des cycles démarrage-arrêt des systèmes SOFC, mais peut être aussi accéléré par le dépôt de carbone ou par l'empoisonnement par les composés sulfurés dans le cas d'emploi du méthane comme combustible [20, 21].

Le Ni est aussi un excellent catalyseur pour le procédé de reformage interne du méthane, ce qui lui confère un avantage supplémentaire (IR-SOFC, IR pour *Internal Reforming*) [22]. Pour réduire le dépôt de carbone sur le catalyseur en Ni durant ce procédé, le rapport vapeur-carbone peut être augmenté, mais cela se fait au détriment de l'efficacité électrique de la pile. Une alternative consiste à utiliser des cermets Co-YSZ. Le Co étant aussi stable sous atmosphère réductrice et ayant une tolérance plus élevée envers les composés sulfurés, il réduit la formation de coke, mais son coût plus élevé empêche cette utilisation. Le cuivre possède des caractéristiques semblables à celles du Co et des cermets Cu-YSZ ou Cu-CeO<sub>2</sub> sont également étudiés dans la littérature [17,23]. Une autre possibilité pour réduire le dépôt de carbone consiste à ajouter du Fe afin de former un alliage avec du Ni [24].

Enfin, les pérovskites constituent une autre famille des matériaux d'anode de plus en plus étudiée, surtout dans le contexte de l'abaissement de la température de leur fonctionnement (cf. *infra*). Nous nous limiterons à la fin de cette section à donner les compositions qui se sont montrées les plus performantes. Ainsi, La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> (LSCM) a été beaucoup étudié en vue de son application en tant qu'anode des SOFC [1, 25]; en outre, les compositions Sr<sub>1,6</sub>K<sub>0,4</sub>FeMoO<sub>6</sub> [26], Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub> [27] et Sr(Ti<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,7</sub>)O<sub>3</sub> [28] ont donné de très bonnes performances en termes de résistance de polarisation et, par conséquent, d'efficacité énergétique.

#### I.1.4.2 Cathodes

De même que l'anode, la cathode destinée à l'application pour des SOFC doit présenter une conductivité élevée ( $\sigma_e \geq 10^2$  S/cm). De plus, elle doit être stable sous atmosphère oxydante, compatible chimiquement et thermomécaniquement avec le matériau d'électrolyte et les interconnecteurs (coefficient d'expansion thermique proche de ces deux derniers). L'activité catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) est également requise pour les matériaux de cathode. Enfin, la cathode doit présenter une structure poreuse permettant une bonne diffusion des gaz vers l'interface avec l'électrolyte et *vice versa* [1, 17, 29].

Le manganite de lanthane dopé au strontium (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (LSM)) est un des premiers matériaux utilisés pour la cathode des SOFC. Sa structure cristalline est celle des pérovskites et possède une conductivité intrinsèque de type p, laquelle peut être améliorée en substituant le La<sup>3+</sup> par un cation aliovalent comme Sr<sup>2+</sup>. Dans le cas général, un taux de dopage  $x = 0,2 - 0,4$  assure une bonne conductivité de ce composé, sa stabilité chimique et une bonne compatibilité thermomécanique avec le matériau d'électrolyte YSZ ( $\alpha_{LSM} = 11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  contre  $\alpha_{YSZ} = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dans la plage de températures 500–1000 °C) [1, 29, 30]. Néanmoins, LSM et YSZ peuvent réagir entre eux à haute température, donnant lieu à la formation d'une phase isolante La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et causant l'augmentation de la résistance ohmique de l'interface cathode-électrolyte [31–33].

Le principal désavantage du LSM est sa très faible conductivité ionique ( $\sigma_i = 10^{-6}$  S/cm à 800 °C [17]), qui est responsable de pertes de polarisation cathodique élevées lors de la

réduction de l'oxygène [1]. L'utilisation de cathodes composites où YSZ ou un autre matériau d'électrolyte sont ajoutés à LSM permet de diminuer ces pertes dues à la résistance de polarisation [34, 35]. À cause de cette faible conductivité ionique, ce matériau n'est pas un bon candidat pour l'application à des SOFC fonctionnant à températures intermédiaires (IT-SOFC), entre 600 et 800 °C, voire à plus basses températures (LT-SOFC).

En revanche, les pérovskites de type Ruddlesden-Popper  $((AO)(ABO_{3-\delta})_m)$ , où  $A = \text{La, Nd, Pr}$ ;  $B = \text{Cu, Ni, Co}$  sont des conducteurs mixtes et de meilleurs candidats, déjà utilisés dans les installations actuelles SOFC [1, 6, 36]. Par ailleurs, les nickelates présentent un certain degré d'instabilité dans les conditions des SOFC, aux alentours de 1000 °C. Ainsi, une décomposition de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  a été montrée lors du fonctionnement de la pile [37, 38]. Cette même décomposition est dépendante du matériau d'électrolyte utilisé, comme l'ont montré Philippeau et coll. [39].

Une autre possibilité consiste à utiliser des conducteurs électroniques et ioniques de la famille des cobaltites de lanthane dopés au strontium et au fer :  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF). Ils se caractérisent par une conductivité plus élevée et par une bonne cinétique de réduction de l'oxygène [17]. Enfin, l'activité catalytique des cathodes peut être améliorée par substitution du lanthane par le baryum, tel que  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  (BSCF). Ce composé se caractérise par une résistance de polarisation très faible et permet d'obtenir des densités de puissance élevées [40, 41].

### I.1.4.3 Électrolytes

L'électrolyte dans les SOFC joue un double rôle : il est responsable du transport des porteurs de charge ( $\text{O}^{2-}$ ) entre la cathode et l'anode et assure une bonne étanchéité entre ces deux compartiments, en empêchant les deux atmosphères de se mélanger. Par conséquent, le matériau d'électrolyte doit posséder une conductivité ionique élevée ( $\sigma_i \geq 10^{-1} \text{ S/cm}$  à la température de fonctionnement) et un nombre de transport ionique proche de l'unité : la conductivité électronique doit être la plus basse possible afin d'éviter la fuite de courant à travers l'électrolyte, ce qui mènerait à une diminution du potentiel et diminuerait l'efficacité électrique du dispositif. Puisque l'électrolyte est en contact avec les deux électrodes, il doit être chimiquement stable dans les deux atmosphères : oxydante (cathode) et réductrice (anode). Son domaine d'ionocité doit être étendu ( $10^{-20} < p(\text{O}_2) < 0,21 \text{ atm.}$ ). Pour la même raison, il doit être chimiquement et thermomécaniquement compatible avec les matériaux d'électrodes. Enfin, sa structure doit être dense pour assurer des performances électrochimiques maximales [1, 17].

Comme nous l'avons déjà évoqué, le matériau d'état de l'art d'électrolyte est l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) stabilisé dans sa structure cubique de fluorine par l'oxyde d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) YSZ (*Yttria-stabilized Zirconia*). Ce dopage stabilise la structure de YSZ, améliore ses propriétés thermomécaniques et détermine sa conductivité ionique par la présence de lacunes d'oxygène formées par substitution des cations  $\text{Zr}^{4+}$  par les  $\text{Y}^{3+}$ . Entre 8 et 40 %mol. de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont nécessaires afin de stabiliser la structure cubique de la zircone, mais la conductivité ionique maximale est atteinte pour YSZ à des taux de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  entre 8 et

11 %mol. ; au-delà de ces valeurs, la conductivité diminue rapidement, ce qui est dû à l'augmentation de la concentration des lacunes d'oxygène et à leur association. YSZ présente une conductivité ionique supérieure à  $10^{-1}$  S/cm à 1000 °C ; elle décroît par ailleurs assez rapidement avec la température [42, 43], avec une énergie d'activation de l'ordre de 1 eV.

Un des points faibles de YSZ est sa réactivité élevée avec le matériau de cathode à haute température. Comme nous l'avons déjà évoqué, il peut se former une phase isolante  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à l'interface YSZ–LSM. YSZ réagit de la même manière, mais dans une moindre mesure, avec LSCF [43]. Malgré ces aspects négatifs (température élevée afin d'obtenir une conductivité acceptable et réactivité avec d'autres composants de la pile), il est encore difficile de trouver une alternative à YSZ compte tenu de sa stabilité chimique et mécanique à haute température et de son large domaine d'ionité.

Dans la section dédiée, nous allons donner un aperçu des travaux sur les matériaux d'électrolyte orientés vers de nouvelles générations des SOFC, destinées à fonctionner à des températures basses ou intermédiaires (cf. section I.3, p. 12).

#### I.1.4.4 Interconnecteurs et joints

Les matériaux d'interconnexion permettent la mise en série des cellules unitaires pour former leur empilement. Ils remplissent un double rôle, en assurant une conduction électrique entre chaque unité et en servant de distributeurs de gaz sur les surfaces anodique et cathodique de chaque cellule unitaire.

Les exigences principales pour les matériaux d'interconnexion sont leur résistance spécifique (ASR, *Area Specific Resistance*), qui doit être inférieure à  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , leur stabilité thermique, leur stabilité chimique sous atmosphères réductrice et oxydante, leur excellente imperméabilité au gaz, un coefficient d'expansion thermique proche de celui des électrodes et, enfin, leur usinage facile et à un coût modéré [44, 45].

Le matériau initialement employé pour les plaques bipolaires est le chromite de lanthane ( $\text{LaCrO}_3$ ) en raison de l'excellente stabilité de sa structure, ainsi que de sa bonne conductivité au-delà de 800 °C ( $\approx 1$  S/cm à 1000 °C [45]).  $\text{LaCrO}_3$  est un conducteur de type p sous atmosphère oxydante et demeure stable même à des pressions partielles de l'oxygène très basses : par ex. à  $p(\text{O}_2) = 10^{-16}$  Pa à 1000 °C [46]. Il présente également une très bonne compatibilité avec les autres constituants de la pile.

Cependant, ce matériau céramique peut causer l'empoisonnement du catalyseur par du chrome qui s'évapore à haute température sous la forme de  $\text{CrO}_3$  dans l'atmosphère oxydante [47]. Le  $\text{CrO}_3$  s'adsorbe sur la surface des zones de contact triple (TPB), en la rendant inactive. Une des solutions pour minimiser la migration et l'évaporation du chrome consiste en la protection des plaques bipolaires par une couche mince d'oxydes conducteurs (par ex., des spinelles contenant du chrome  $\text{CoCrO}_4$  [48] ou non :  $(\text{MnCo})_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  [49, 50]), sans pour autant augmenter les pertes ohmiques.

Il est important de noter que les matériaux céramiques sont fragiles et que leur usinage est très coûteux. Ainsi, leur remplacement par des alliages métalliques requiert là encore d'abaisser la température de fonctionnement des SOFC, qui doit être inférieure dans ce

cas à 700 °C. Actuellement, suite à l'abaissement des températures de fonctionnement des SOFC, les matériaux les plus courants sont les aciers inoxydables, que nous ne discuterons pas dans cette introduction.

Les matériaux utilisés pour le scellage des empilements de piles doivent avant tout assurer une bonne étanchéité entre les éléments intérieurs et extérieurs des dispositifs assemblés en piles. Ils doivent être chimiquement neutres par rapport aux composants des SOFC ainsi qu'aux atmosphères gazeuses, et résistants au cyclage à haute température. On distingue deux groupes : les joints par compression et les joints rigides. Les premiers sont métalliques [51, 52] ou à base de mica [53–55]. Les seconds regroupent des céramiques vitreuses [56, 57].

## I.2 Problématique de l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC

Comme nous avons pu le traiter dans les sections précédentes, le fonctionnement des piles à combustible à haute température pose un certain nombre d'inconvénients. Ceux-ci limitent dans une certaine mesure le développement de cette technologie sur les plans industriel et applicatif, empêchant ainsi une commercialisation plus intensive, que l'on observe, par exemple, pour la famille de piles à membrane échangeuse de protons fonctionnant à basse température (PEMFC, *Proton-Exchange Membrane Fuel Cell*). Ainsi, des efforts significatifs sont déployés par la communauté scientifique afin de permettre le fonctionnement de ces dispositifs à des température intermédiaires 600–800 °C (IT-SOFC, IT pour *Intermediate Temperature*), voire plus basses 400–600 °C (LT-SOFC, LT pour *Low Temperature*). Récemment, plusieurs revues ont donné un aperçu général des nouveaux matériaux et des concepts concernant les SOFC [58–65].

Le fonctionnement des SOFC à plus basse température (inférieure à 800 °C) présenterait les avantages suivants :

- l'utilisation de matériaux d'interconnection et d'isolants moins coûteux pour les empilements des cellules unitaires ;
- l'extension de la conception des systèmes SOFC à reformage interne ;
- la réduction du temps de démarrage et d'arrêt des systèmes ;
- l'atténuation des contraintes liées à la stabilité thermomécanique et chimique des matériaux employés ;
- l'augmentation de la durée de vie des dispositifs ;
- l'expansion de leur domaine d'application sur le plan du développement des applications portables.

Tous ces aspects devraient contribuer à la réduction des coûts de fabrication et d'opération de ce type de piles à combustible et à une plus ample commercialisation. Néanmoins, l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC diminue leurs performances électrochimiques. Cette diminution provoque une décroissance rapide de la conductivité ionique de l'électrolyte et des électrodes en augmentant les pertes ohmiques dans la cellule.



En outre, compte tenu de la nature thermique de l'activation des catalyseurs d'électrodes, la diminution de température influence négativement les performances électrocatalytiques. Cette perte en activité se reflète dans l'augmentation des surtensions d'activation aux électrodes, et dans la diminution de la densité de courant délivrée par le dispositif à une tension donnée qui en résulte.

Afin de palier ce problème, plusieurs stratégies sont possibles : la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, l'utilisation de nouveaux matériaux plus conducteurs et l'optimisation des architectures aux interfaces [66].

L'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC peut aussi ouvrir de nouvelles voies pour l'optimisation des performances des électrodes. Par exemple, pour les anodes, l'efficacité du cermet Ni-YSZ peut être accrue en recourant à des procédés d'élaboration alternatifs [67–70], permettant une meilleure dispersion de la phase métallique au sein du matériau, en augmentant la densité des TPB [70].

### I.3 Matériaux d'électrolyte pour les IT-SOFC

Les matériaux d'oxyde conducteurs ioniques par ion oxyde sont majoritairement représentés par deux groupes qui se distinguent par leur composition chimique, ainsi que par leur structure cristallographique. Par exemple, ces matériaux se distinguent par des structures de type fluorine ( $\text{ZrO}_2$  stabilisé,  $\text{CeO}_2$  dopé et  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), de type pérovskite ( $\text{LaGaO}_3$  dopé, phases brownillerites) et des phases associées (phase d'Aurivillius BIMEVOX). On peut également distinguer une phase dérivée de la fluorine : les pyrochlores ( $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ )).

Le mécanisme de conduction au sein de ces céramiques repose sur la migration des ions oxyde à travers leur structure, qui dépend du type de défauts présents (lacunes d'oxygène, défaut intrinsèque ou extrinsèque). La figure I.4 [71] présente sous forme de diagrammes d'Arrhenius la conductivité des matériaux les plus répandus. Dans cette section, nous allons donner un aperçu des deux grandes familles de matériaux d'électrolyte afin de mieux définir la stratégie d'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC.

#### I.3.1 Électrolytes de structure de type fluorine

Une structure cristalline de type fluorine est relativement ouverte et se caractérise par un niveau élevé de désordre atomique dans le cas où il est induit par le dopage, la réduction ou l'oxydation. Les oxyde binaires  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{12}$ ,  $\text{ThO}_2$ , ou  $\text{PuO}_2$  possède une telle structure à leur état pur dans les conditions normales. En revanche, les oxydes  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HfO}_2$  peuvent être stabilisés dans cette structure fluorine *via* une substitution aux cations aliovalents ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  ou les terres rares) [72, 73]). En plus de la stabilisation, un tel dopage conduit à la création de lacunes d'oxygène au sein de la structure qui sont responsables de la conduction ionique. La figure I.5 (b) schématise le processus de dopage et de création des lacunes d'oxygène au sein de la structure de fluorine (dans le cas de l'oxyde de cérium).

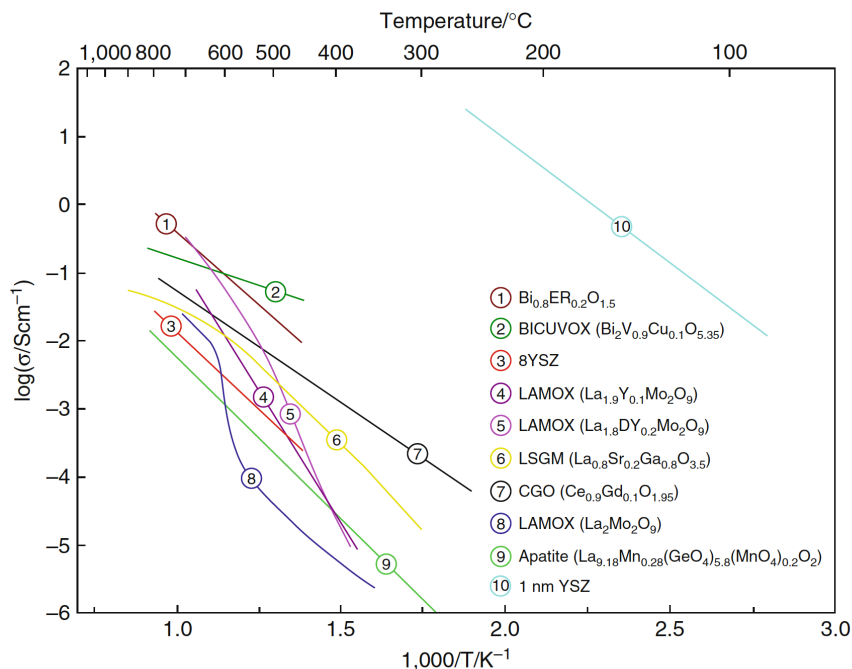


FIG. I.4. — Comparaison de la conductivité entre les différents composés conducteurs d'ions oxyde. D'après [71].

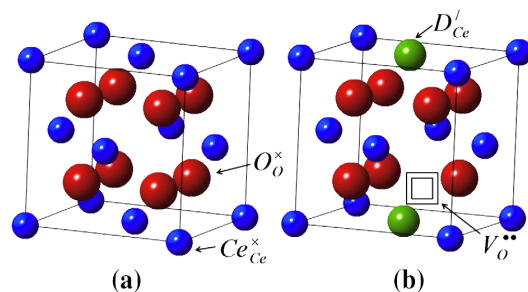


FIG. I.5. — Structure cristallographique de type fluorine d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  (a) et représentation schématique de création d'une lacune d'oxygène lors de la substitution (b) [74].

Certains des oxydes de type fluorine, tels que  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , sont connus pour être d'excellents conducteurs d'ions oxyde et peuvent potentiellement être employés en tant qu'électrolytes pour des SOFC. Néanmoins, le  $\text{ThO}_2$  est un matériau radioactif. Quant au  $\text{HfO}_2$ , ses propriétés chimiques sont proches de celles de  $\text{ZrO}_2$ , mais il est relativement coûteux. Ainsi, parmi tous les oxydes de type fluorine,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CeO}_2$ , restent les plus avantageux sur le plan applicatif.

### I.3.1.1 ZrO<sub>2</sub> dopé

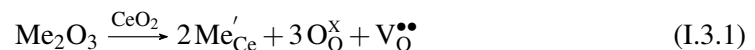
Comme nous l'avons déjà évoqué dans la sous-section I.1.4.3 (cf. p. 9), la conductivité de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) décroît si la température baisse. Cette caractéristique de YSZ compromet son usage en tant qu'électrolyte pour des IT(LT)-SOFC. Pourtant, il existe des stratégies récemment développées afin de palier cette limitation. Une des voies se base sur le fait que la résistance de l'électrolyte est proportionnelle à son épaisseur [75, 76] : elle consiste donc en l'amincissement de l'électrolyte pour diminuer sa résistance à une température donnée. En revanche, cette méthode influence négativement les propriétés mécaniques et nécessite d'augmenter l'épaisseur de l'une des électrodes qui sert alors de support [77]. Une seconde stratégie consiste à développer de nouveaux matériaux, comme par exemple le dopage de ZrO<sub>2</sub>.

Comme le montre la figure I.4 (cf. YSZ), un gain très conséquent en conductivité peut être obtenu avec le même matériau d'électrolyte, en réduisant son épaisseur. Ici, les auteurs [78] rapportent la conductivité d'une couche de 1 nm de YSZ. Il est évident qu'une telle structure fine ne correspond pas à une application pratique dans les dispositifs SOFC réels. En revanche, Gestel et coll. ont obtenu une couche de 1 µm de YSZ dense sur l'électrode poreuse NiO-YSZ par *dip-coating* à partir de solutions contenant des sols nano-dispersés de particules de YSZ [79, 80]. Ces auteurs rapportent que la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte de 7–10 µm à 1 µm permet un gain en densité de courant de la cellule complète de 70% [81].

En ce qui concerne la stratégie de dopage, nous pouvons trouver dans la littérature des travaux visant le remplacement de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en vue d'augmenter les performances des piles fonctionnant à basse température. En effet, la conductivité ionique de ScSZ est supérieure à celle de YSZ, permettant de fonctionner autour de 600 °C. Ce fait est attribué à la proximité des rayons ioniques de Sc<sup>2+</sup> et de Zr<sup>4+</sup>. Néanmoins, les performances en termes de densité de puissance obtenue avec un tel électrolyte à des températures intermédiaires restent mitigées : 0,4–0,5 W/cm<sup>2</sup> à 650 °C [82, 83]. Il est également à souligner que l'utilisation de ScSZ dans les SOFC à grande échelle connaît des limitations en raison du coût de ce composé, ainsi que des problèmes de vieillissement [84, 85].

### I.3.1.2 CeO<sub>2</sub> dopé

L'oxyde de cérium (ou la cérine) CeO<sub>2</sub> cristallise dans le système cristallin cubique, de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (225) (nombre de coordination Z = 4 unités formulaires par maille conventionnelle). Sa maille de type fluorine (cubique à faces centrées) étant assez ouverte (cf. fig.I.5 (a)), la conductivité par des oxydes est pourtant assez limitée [86]. Afin d'accroître la conductivité, il est commun d'introduire les cations aliovalents en substituant des cations Ce<sup>4+</sup>, augmentant ainsi la concentration des défauts (lacunes d'oxygène) selon la réaction (I.3.1) :



avec Me, le cation trivalent;  $\text{Me}'_{\text{Ce}}$ , le cation trivalent substituant celui de  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ , la lacune d'oxygène; et  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ , l'oxygène dans sa position régulière dans la maille de cérine.

Les valeurs de conductivité les plus importantes peuvent être atteintes dans le cas où le rayon ionique du cation trivalent du dopant est proche de celui de  $\text{Ce}^{4+}$ . Les ions de  $\text{Gd}^{3+}$  et de  $\text{Sm}^{3+}$  remplissent ces conditions, et en effet, les conductivités les plus élevées ont été obtenues pour GDC et SDC avec une concentration en dopant de 10–20 %mol. (pour leurs formes d'oxydes  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) [87].

GDC et SDC présentent des conductivités ioniques supérieures à celle de YSZ et sont ainsi de bons candidats pour l'application SOFC opérant à 500–600 °C [77, 88, 89]. Ces oxydes se caractérisent également par une bonne compatibilité chimique et thermomécanique avec des matériaux de cathode, comme LSM ou LSCF, contrairement à YSZ (cf. *supra*) [17].

Cependant, un désavantage majeur de la cérine pure est sa réductibilité à basses pressions partielles d'oxygène et, plus particulièrement, sous atmosphère réductrice (par ex.,  $\text{H}_2$ ). Ce processus conduit à la réduction partielle de  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ , introduisant une conductivité électronique, ce qui est négatif pour un électrolyte (fuite de courant importante, voire court-circuitage dans le cas extrême) [43, 59]. Il faut dire que le dopage par  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  ou  $\text{Y}^{3+}$  limite la vitesse de la réduction de la cérine, mais ne la protège pas à long terme dans les conditions d'utilisation des dispositifs réels. Cependant, à des températures inférieures à 650 °C, la réductibilité du  $\text{Ce}^{4+}$  devient négligeable.

### I.3.2 Électrolytes de structure de type pérovskite

La structure pérovskite (cf. fig.I.6) a pour formule générale  $\text{ABO}_{3-\delta}$  [90]; elle est cubique compacte, le cation du site B étant situé dans les sites octaédriques.

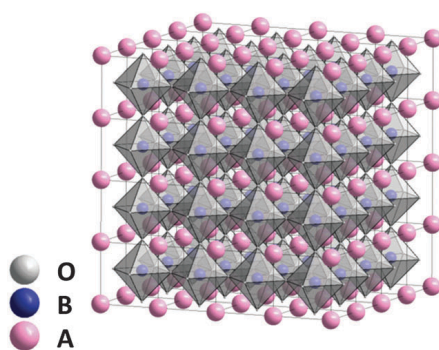


FIG. I.6. — Structure cristalline des pérovskites  $\text{ABO}_{3-\delta}$  [62].

Ces matériaux constituent une bonne alternative à l'oxyde de zirconium stabilisé (YSZ) et présentent une conductivité ionique beaucoup plus importante que d'autres conducteurs ioniques [90].

### I.3.2.1 LaGaO<sub>3</sub> substitué

Ishihara et coll. [91] ont suggéré en 1994 que les matériaux de la famille LaGaO<sub>3</sub> sont très prometteurs en tant que matériaux d'électrolyte. Le gallate de lanthane substitué à la fois au Mg<sup>2+</sup> et au Sr<sup>2+</sup>, de formule générale La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM), est un composé largement étudié en vue de remplacer l'électrolyte conventionnel des SOFC. Il présente une conductivité ionique élevée, même à température intermédiaire (550–800 °C), qui est supérieure à celle de YSZ (0,08 S/cm à 700 °C) (cf. I.7) [92–94].

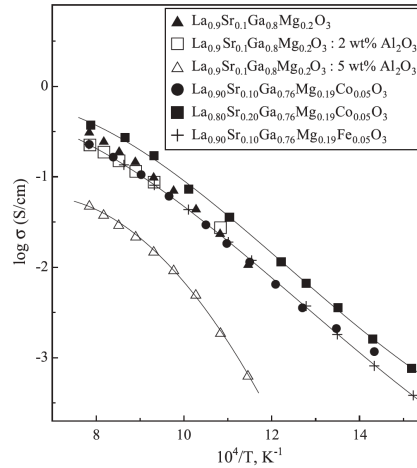


FIG. I.7. — Conductivité ionique totale mesurée sous air de certains gallates de lanthane substitués par différents dopants. [42, 92–94].

En outre, il a été rapporté dans la littérature que la substitution de Ga<sup>3+</sup> par Co<sup>3+</sup> mène à l'augmentation de la conductivité ionique. Cependant, elle provoque une légère augmentation de la conductivité électronique au sein du matériau et, afin de la maintenir à bas niveau, la quantité de Co<sup>3+</sup> ne doit pas dépasser 3–7 %at. [95–97].

Ces matériaux, n'incluant pas dans leur structure de cations facilement réductibles, contrairement à la cérine (CeO<sub>2</sub>), sont stables sous atmosphères réductrice et oxydante, et leur conductivité est supérieure à celle, par exemple, du GDC [42]. Les freins au développement d'un tel électrolyte sont le coût élevé du gallium, ainsi que ses stabilités mécanique et chimique, cette dernière étant due à la volatilité à faibles pressions partielles d'oxygène, ainsi qu'à la réactivité avec les matériaux d'électrodes [17, 43].

### I.3.2.2 Phase de type brownmillerite

La structure des brownmillerites (Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) correspond à celle de double pérovskite (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), au sein de laquelle les atomes d'indium sont organisés alternativement en couches de tétraèdres InO<sub>4</sub> et d'octaèdres InO<sub>6</sub> [98]. Cette structure est intrinsèquement lacunaire

en oxygène et la concentration des lacunes est quatre fois supérieure à celle des pérovskites [99]. Il est également établi que le composé  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  peut aussi manifester une conduction protonique [100–102]. En effet, lors de son exposition à une atmosphère humidifiée, une transformation de phase réversible se manifeste autour de  $300^\circ\text{C}$  et une phase hydratée  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  se forme [103, 104]. La conduction protonique a été déterminée comme inférieure à  $10^{-5} \text{ S/cm}$  à  $400^\circ\text{C}$ .

Une des limitations majeures de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  est la transformation de phase autour de  $930^\circ\text{C}$  qui affecte négativement ses propriétés en termes de conductivité, de tenue mécanique, ainsi que de stabilité. En effet, cette transition de phase est accompagnée d'une désorganisation des lacunes d'oxygène et d'un changement de symétrie [105]. Néanmoins, la conductivité ionique de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  au-delà de  $930^\circ\text{C}$  est supérieure à celle de YSZ, mais à des températures inférieures à celles de la transition de phase ; cette valeur décroît rapidement (1–1,5 de magnitude). C'est pour cette raison que différentes stratégies de dopage ont été envisagées afin de stabiliser la structure cubique à des températures plus basses.

Ainsi, la stabilisation de la structure cubique peut être effectuée par l'introduction de cations de valence supérieure, tels que  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  ou  $\text{Hf}^{4+}$  [106]. Il a été montré que la substitution de sites de  $\text{In}^{3+}$  par des cations isovalents de rayon plus petit ( $\text{Sc}^{3+}$ ) abaisse la température de transition de phase, tandis que le dopage avec des cations de rayon plus important ( $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{La}^{3+}$ ) provoque une hausse de cette température [107]. Toutefois, la conductivité de différentes brownmillerites substituées reste compatible avec celle de l'électrolyte conventionnel YSZ [42].

Un autre problème que pose ce matériau est la variation non linéaire du coefficient de dilatation thermique avec la température [108, 109], ce qui entraîne des limitations d'utilisation avec les autres composants des SOFC, surtout lors de cyclages thermiques.

### I.3.3 LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ )

Le composé dit LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) et ses dérivés ont été évoqués pour la première fois dans la littérature par Lacorre et coll. [110] comme étant des composés prometteurs pour des électrolytes SOFC. Leur conductivité ionique est compatible avec celle de YSZ ; elle est de  $\approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Une des propriétés intrinsèques de ces matériaux est la transition de phase (de monoclinique  $\alpha$  vers la cubique  $\beta$ ) autour de  $580^\circ\text{C}$ , accompagnée d'une hausse de conductivité significative, autour de deux ordres de magnitude. La substitution partielle du La par Nd, Y ou Gd permet de stabiliser la phase cubique et ainsi d'éviter une transition vers la phase monoclinique, moins conductrice [111].

Une autre limitation des LAMOX réside dans l'instabilité du cation  $\text{Mo}^{6+}$  sous faible pression partielle d'oxygène et l'introduction d'une conductivité électronique [112, 113]. Une des solutions consiste en la substitution partielle du molybdène par un cation moins réductible, tel que le tungstène, qui permet également de maintenir une conductivité ionique du même ordre (supérieure à celle de YSZ). Ainsi, une solution solide  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$  avec  $x = 1,5$  a montré une conductivité de  $0,05 \text{ S/cm}$  à  $750^\circ\text{C}$  [114]. Néanmoins, un nombre de transfert ionique de  $0,95$  à  $700^\circ\text{C}$  a été obtenu sous atmosphère humidifiée contenant

5 %vol. de  $H_2$ , ce qui signifie un niveau non négligeable de conductivité électronique induite dans ces conditions. Les auteurs rapportent cependant une stabilité raisonnable de ce composé à 600 °C [114].

### I.3.4 Apatites

Les apatites possèdent une structure atypique par rapport à d'autres conducteurs d'ions oxyde et le transport de  $O^{2-}$  au sein de leur structure ne s'effectue pas par un mécanisme lacunaire proprement dit. La formule générale de ces composés est  $A_{10-x}(MO_4)_6O_{2\pm\delta}$ , où A est un cation de terre rare et M est représenté par Si ou Ge. Les composés les plus étudiés contiennent du Si et du La. Leur structure cristallographique est représentée par des tétraèdres  $MO_4$  isolés qui sont arrangés de façon à former des canaux distincts d'anions et de La suivant l'axe  $c$ , comme le montre la figure I.8 issue des travaux de Guillot et coll. [115].

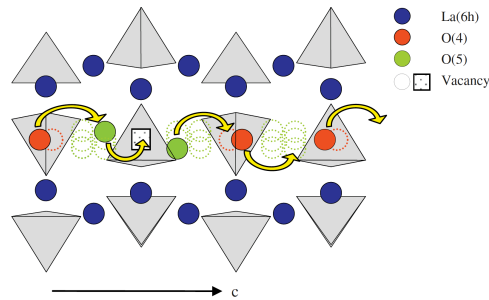


FIG. I.8. — Arrangement des défauts de structure et mécanisme de conduction possible suivant l'axe  $c$  au sein de l'apatite  $La_{9,52}(SiO_4)_6O_{2,28}$ . D'après Guillot et coll. [115].

La conductivité des apatites reste pourtant modeste à haute température, malgré une énergie d'activation relativement faible. Plus encore, ces valeurs pour une composition donnée peuvent varier. Cela est dû à des différences dans les procédés d'élaboration, à un recuit non complet (la température de synthèse dépasse 1500 °C), ainsi qu'à une anisotropie intrinsèque de transport d'ions au sein de leur structure. Ainsi, pour une composition  $La_{10}Si_6O_{27}$ , la conductivité varie de  $8,4 \cdot 10^{-5}$  à  $4,3 \cdot 10^{-3}$  S/cm à 500 °C [42].

### I.3.5 Électrolytes composites

De manière générale, un matériau composite est constitué d'au moins deux phases, présentant des propriétés différentes et complémentaires. Il possède généralement des propriétés électrochimiques améliorées en termes de conductivité, de nombre de transfert de charge, etc. [116–118].

Le fait que la conductivité des matériaux composites soit accrue est connu depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle et a été évoqué dans les travaux de Jander [119]. Cependant, un grand

intérêt pour ces matériaux a été suscité par les travaux de Liang en 1973 [120], dans lesquels ce dernier indique une hausse de la conductivité de LiI d'un facteur 50 dans le cas de l'incorporation d'oxyde d'aluminium dans sa matrice. Dès lors, les composites conducteurs ioniques ont fait l'objet d'un nombre considérable d'investigations, dont la liste exhaustive a été dressée par Agrawal et Gupta [117].

Dans le cas des matériaux composites potentiellement utilisables comme électrolytes dans les piles à combustible à température élevée ( $>300^{\circ}\text{C}$ ), différents travaux ont été menés, qui associent une phase oxyde solide et une phase à base de sels fondus. Différents mélanges de sels ont été étudiés : il s'avère dans ces conditions que ces matériaux ressemblent dans un premier temps aux électrolytes utilisés dans les piles à combustible à carbonates fondus (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*), dans lesquels un eutectique de carbonates  $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$  ou  $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$  est confiné dans une matrice poreuse d'aluminate de lithium ( $\text{LiAlO}_2$ ), oxyde solide isolant tant sur le plan ionique qu'électronique. Ainsi, la phase oxyde non conductrice assure la tenue mécanique du composite, alors que le mélange de carbonate, au-delà de sa température de fusion, assure la conductivité des espèces électroactives, c'est-à-dire les ions carbonates qui entrent en jeu dans les réactions aux électrodes (cf. section I.1.3, p. 6).

Concernant la phase oxyde, différents matériaux ont été envisagés. Nous pouvons mentionner les matériaux à base d'oxyde de zirconium, dopé à l'oxyde d'yttrium, qui constituent les matériaux de l'état de l'art des piles à combustible à oxyde solide (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*), mais également  $\text{TiO}_2$ , qui présente une conductivité de type semi-conducteur [121–127]. Il n'en demeure pas moins que les matériaux à base d'oxyde de cérium constituent l'un des principaux objets des études actuelles parce qu'ils sont des constituants prometteurs des matériaux d'électrolytes composites. Ils n'ont pas pu être considérés comme électrolyte dans les SOFC à cause de leur réductibilité sous atmosphère riche en hydrogène, malgré une conductivité ionique plus élevée que celle des matériaux à base d'oxyde de zirconium. Néanmoins, quand le composite est associé à des carbonates fondus, sa conductivité est très élevée ( $0,1 \text{ S/cm}$ ) à des températures de l'ordre de  $600^{\circ}\text{C}$ . Ce niveau de conductivité n'est atteint dans les SOFC à base de zircone qu'au-delà de  $800^{\circ}\text{C}$ , ce qui constituerait un gain non négligeable quant à la réduction des pertes par chute ohmique pour des dispositifs fonctionnant à plus basse température. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous focaliser sur les études portant sur les matériaux composites à base de carbonates et d'oxyde solide, et nous leur consacrerons une section à part entière.

Comme nous pouvons le constater à l'issue de la présente section, les bénéfices en termes de réduction de la résistance (et, par conséquent, de pertes ohmiques) des dispositifs SOFC peuvent être maintenus même à des températures de fonctionnement plus basses, en remplaçant le matériau d'électrolyte conventionnel (YSZ) par d'autres conducteurs ioniques. La section suivante traitera d'un deuxième aspect important de la stratégie de la réduction de la température d'opération, qui est l'intégration de couches minces d'oxyde dans les dispositifs SOFC.



## I.4 Couches minces pour des applications dans des piles à combustible

### I.4.1 Rôles des couches minces

L'utilisation de couches minces dans des SOFC se situe dans le cadre de l'intégration de nouvelles architectures afin d'abaisser la température de leur fonctionnement. Employées au sein de ces dispositifs électrochimiques, elles peuvent jouer différents rôles [128], qui sont explicités par la figure I.9 :

- électrolytes de faible épaisseur, et de plus faible résistance ;
- matériaux d'électrodes pour les micro-SOFC ;
- couches-barrières de diffusion ou électronique à l'interface électrode–électrolyte ;
- couches protectrices des interconnexions ;
- couches liantes entre les électrodes et les interconnecteurs ;
- catalyseurs aux interfaces électrode–électrolyte.

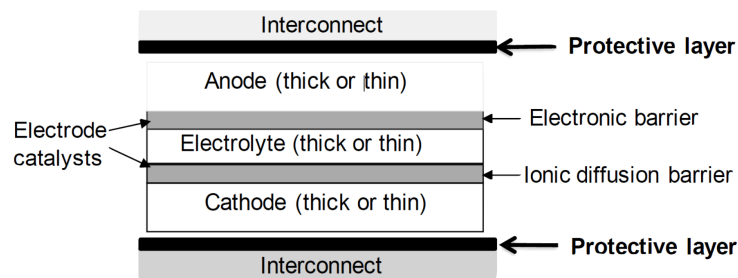


FIG. I.9. — Les différentes fonctions des couches minces employées dans les dispositifs SOFC [128].

Les couches minces destinées à être appliquées dans des piles à combustible doivent surtout être conformes au substrat ; en revanche, elles peuvent être aussi bien denses que poreuses. Leurs propriétés particulières sont dictées par la fonction qu'elles assurent au sein des dispositifs et dépendent donc de la nature de la conduction (conducteurs ioniques, électroniques ou mixtes), de leur composition chimique, ainsi que de la nature et du taux de dopage.

Quant aux techniques d'élaboration des couches minces, elles se distinguent par trois grands groupes : les techniques de dépôt à partir de la phase vapeur, celles à partir de la phase liquide (procédé sol-gel, dépôt en bain chimique (CBD, *Chemical Bath Deposition*), électrodépôt) et celles à partir de la phase solide (par exemple, *tape casting* ou *screen printing*). Le premier groupe se subdivise selon que sont utilisés des procédés sous pression atmosphérique ou sous vide. Le premier sous-groupe comprend des techniques telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapor Deposition*), et le deuxième (sous vide) des techniques telles que le dépôt physique en phase vapeur (PVD, *Physical*

*Vapor Deposition*) ou le dépôt par couches atomiques (ALD, Atomic Layer Deposition), ce dernier dérivant du CVD [64].

Parmi les exemples cités, la technique ALD permet d'obtenir des couches ultraminces très homogènes, denses et conformes au substrat; et ceci, avec un contrôle aisé de leur microstructure et de la composition chimique (un dopage, simple ou à gradient, est aisé à réaliser) [4, 129, 130]. Les couches minces à base d'oxyde de cérium ont été élaborées dans le cadre du présent travail par cette technique.

#### I.4.2 Électrolytes en couches minces

Comme nous l'avons déjà évoqué, les pertes de nature ohmique dans les piles à combustible peuvent être diminuées soit en utilisant un matériau d'électrolyte qui présente une meilleure conductivité ionique, soit en diminuant l'épaisseur de celui-ci. Cette dernière stratégie a été adoptée par de nombreux groupes de recherche [75, 131–134]. Ainsi, Shim et coll. ont démontré qu'une pile à combustible utilisant une couche mince de YSZ de 4 nm d'épaisseur peut générer une densité de puissance de  $270 \text{ mW/cm}^2$  à  $350^\circ\text{C}$  [135], tandis que Kerman et coll. ont obtenu une valeur de  $1037 \text{ mW/cm}^2$  à  $500^\circ\text{C}$  à partir d'une pile à combustible elle aussi basée sur un YSZ de 100 nm d'épaisseur [136].

Une autre approche visant à minimiser les pertes ohmiques dues à l'électrolyte consiste à utiliser des matériaux dont les conductivités ioniques sont plus élevées. L'oxyde de cérium dopé au gadolinium (GDC) est considéré comme un matériau prometteur en raison de sa conductivité ionique élevée à des températures intermédiaires [137, 138]. Cependant, même dopée, la cérine a tendance à se réduire à basses pressions partielles d'oxygène, ce qui limite son utilisation en tant qu'électrolyte de pile à combustible, car une conductivité électronique devient non négligeable lorsque le matériau est réduit.

Afin de prévenir la réduction partielle du  $\text{CeO}_2$  dopé ou la décomposition de certains matériaux d'électrolytes (par ex.,  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) à de basses pressions partielles d'oxygène, un concept de double couche a été développé [139]. Dans le cadre de cette stratégie, des hétérostructures comportant des couches successives de matériau bon conducteur et de matériau moins conducteur (mais isolants électriques) jouant un rôle de barrière électronique (comme YSZ) ont été mises en œuvre [140].

À titre d'exemple, une structure double-couche de SDC et de ESB ( $\text{Er}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ) a montré une conductivité supérieure à celle d'une monocouche SDC à  $500\text{--}800^\circ\text{C}$  [141]. Dans la même logique, un système de multi-couches a un effet positif sur l'abaissement de l'énergie d'activation de conduction de l'électrolyte. La figure I.10 illustre cet effet au sein d'une telle structure, constituée de plusieurs couches successives de  $\text{ZrO}_2\text{--GDC}$  déposées sur le substrat de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [142]. Il existe également des systèmes tri-couches incluant dans une séquence trois oxydes différents, que nous nous contentons ici de mentionner, étant donné que les revues récentes résument la quasi-totalité des systèmes hétérogènes développés à ce jour [62, 74].

Il est important de noter ici que des électrolytes en couches minces dont l'épaisseur est inférieure à  $5\text{--}10 \mu\text{m}$  ne peuvent pas jouer le rôle de support mécanique d'une cellule

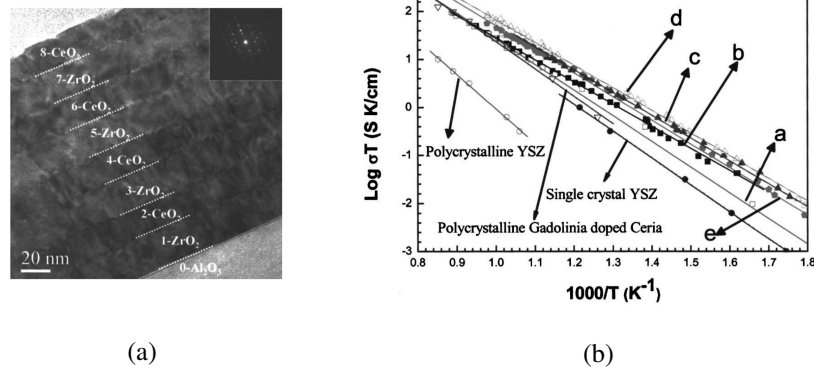


FIG. I.10. — Micrographie MET d'une vue transversale de huit couches alternées de  $\text{ZrO}_2$ -GDC déposées sur le substrat de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a); diagramme d'Arrhenius de 2-a, 4-b, 8-c, 10-d et 16-e couches successives de  $\text{ZrO}_2$ -GDC, montrant leur conductivité ionique sous air (b) [142].

unitaire [143] : ce rôle doit donc être confié à une des électrodes, souvent à l'anode qui se caractérise par une cinétique d'oxydation de combustible plus favorable que celle de la cathode. À cet effet, mentionnons ici les « micro-SOFC » ( $\mu$ -SOFC) destinées aux applications portables ou de court cycle de fonctionnement. À titre d'exemple, une  $\mu$ -SOFC utilisant un support mécanique nanoporeux (du côté de l'anode), avec un électrolyte YSZ de 900 nm d'épaisseur élaboré par ALD, ainsi qu'une cathode et une anode de Pt poreuses de 80 nm d'épaisseur, peut atteindre 160 mW/cm<sup>2</sup> en densité de puissance à 500 °C sous 0,7 V [144]. Bien que les  $\mu$ -SOFC fonctionnent généralement au-dessous de 600 °C, elles ne seront pas considérées dans le cadre du présent travail. Le lecteur est en revanche invité à se reporter à certains travaux représentatifs dans ce domaine [145, 145–149].

### I.4.3 Couches minces interfaciales

Afin de protéger la couche de l'électrolyte à base d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  d'une éventuelle réduction dans les dispositifs piles à combustible (cf. *supra*), des études portant sur les couches-barrières électroniques sont rapportées dans la littérature [150–152]. Ainsi, Brahim et coll. [150] ont démontré l'effet positif sur l'accroissement de la conductivité ionique des couches de YSZ (de 0,3 à 5  $\mu\text{m}$ ) déposées par pulvérisation sur le GDC. Liu et coll [153] ont démontré l'effet de blocage des électrons d'une couche de YSZ de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans une pile à combustible à film mince avec un électrolyte bi-couches GDC/YSZ. Cependant, si l'épaisseur de l'électrolyte est réduite à quelques microns, un autre problème peut se poser : l'oxygène du compartiment cathodique peut pénétrer à travers la couche mince électrolyte, comme le montrent certains travaux utilisant le GDC [137, 154]. Pour cette raison, le dépôt d'une couche protectrice peut s'avérer essentiel pour les piles à combustible utilisant des électrolytes de faible épaisseur. Myung et coll. [155] ont démontré qu'une pile à combustible comportant une couche de YSZ de 100 nm d'épaisseur déposée par PLD

sur une couche d'électrolyte en GDC de  $1,4\ \mu\text{m}$  d'épaisseur empêchait la réduction de ce dernier dans des conditions de faibles pressions partielles en oxygène.

L'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , ainsi que ses composés dopés à l'yttrium (YDC), au gadolinium (GDC) ou au samarium (SDC), peuvent également être employés pour des couches catalytiques déposées à l'interface électrode–électrolyte.

Les premiers à avoir déposé une couche de YDC à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte étaient Barnett et Tsai [156, 157]. Ils rapportent qu'une couche dense de YDC de  $500\ \text{nm}$  d'épaisseur déposée par pulvérisation cathodique a permis de diminuer les surtensions anodiques grâce à la diminution de la résistance interfaciale anode–électrolyte, en comparaison avec celle obtenue avec une demi-cellule sans couche. Cependant, ils ne fournissent pas d'explication exacte à ce phénomène, attribuant le fait constaté soit à l'augmentation de la vitesse de transfert de charge à l'interface compte tenu de la nature de conduction mixte du YDC dans les conditions réductrices, soit à une simple augmentation de la cinétique de réaction d'oxydo-réduction à cette interface modifiée.

De nombreux travaux dans la littérature sont aussi dédiés à l'étude des phénomènes interfaciaux cathode–électrolyte lorsque des couches minces à base de cérium (GDC, YDC) y sont déposées.

Relativement récents sont les travaux du groupe de F. B. Printz sur les couches interfaciales d'YDC déposées par PLD ou par ALD sur l'interface entre la cathode et l'électrolyte des SOFC [158–161]. Ils ont montré une hausse de 2 à 3,7 fois en densité de puissance d'une pile avec la couche interfaciale par rapport à une cellule de référence avec des interfaces non modifiées. Cette augmentation en performances a été attribuée à une concentration plus élevée de  $\text{Y}^{3+}$  dans la couche, ce qui favoriserait la cinétique d'incorporation des ions oxyde dans le volume d'électrolyte. Les meilleures performances ( $1,04\ \text{W}/\text{cm}^2$  à  $500\ ^\circ\text{C}$ ) ont été rapportées pour une cellule comprenant une couche de YDC de  $70\ \text{nm}$  d'épaisseur (élaborée par ALD) et des électrodes poreuses en Pt [158, 161]. Au sein du même groupe, Kim et coll. [160] ont étudié l'influence de l'épaisseur d'une couche épitaxiée de YDC déposée sur le substrat en YSZ par PLD. Ils ont constaté que la contribution des couches dans la résistance ohmique de l'ensemble était négligeable ; en revanche, la valeur de la résistance interfaciale de l'électrode a été atteinte lorsque la couche est devenue entièrement couvrante (autour de  $50\ \text{nm}$ ). En outre, en recourant à des calculs théoriques, les mêmes auteurs ont trouvé que l'énergie d'activation du processus d'incorporation des ions oxyde est plus faible dans le cas de YDC que dans celui de YSZ : respectivement,  $0,07\ \text{eV}$  contre  $0,38\ \text{eV}$  [160]. Le même groupe est arrivé à la conclusion d'une cinétique de transfert de charge accrue à l'interface modifiée avec une couche mince en oxyde de cérium dopé au gadolinium (GDC) dans les mêmes conditions expérimentales, et ont rapporté une augmentation de la densité de puissance de 45% pour une pile comportant une couche interfaciale [76].

Nous pouvons également trouver dans la littérature d'autres travaux portant sur la fonctionnalisation des interfaces des SOFC par des couches minces constituées de GDC [151, 162–167]. Wu et coll. [163] ont élaboré une couche de structure hiérarchisée, constituée d'une sous-couche dense de GDC (coté électrolyte YSZ) et d'une deuxième sous-couche poreuse (côté cathode LSCF) du même matériau. L'effet de celle-ci a été comparé à celui

d'une couche interfaciale parfaitement dense dans la configuration conventionnelle de la cellule SOFC (l'anode est le cermet Ni-YSZ, l'électrolyte YSZ et la cathode en LSCF). La couche dense de GDC a permis, par rapport à une cellule de référence ne comportant pas de couche, d'augmenter la densité de puissance à 700 °C de  $9 \cdot 10^{-3}$  à 1,33 W/cm<sup>2</sup>. Plus encore, les auteurs ont constaté une augmentation de la densité de puissance délivrée par une cellule avec une couche de structure hiérarchisée par rapport celle d'une structure dense de 7,5%, 31,8% et 50,0% à des températures respectives de 700 °C, 650 °C et 600 °C. Un tel effet a été corroboré par les résultats provenant de la spectroscopie d'impédance électrochimique couplée à l'analyse de la distribution des temps de relaxation (DRT, *Distribution of Relaxation Times*). Ces résultats ont démontré que la résistance globale de la cellule et celle de la polarisation cathodique ont été abaissées respectivement de 32% et 38,4% grâce à l'intégration de la couche hiérarchisée de GDC [163], ce qui signifie que le contact interfacial couche-cathode est amélioré, favorisant ainsi la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène.

Une approche intéressante pour l'élaboration des couche minces de structure dense et mésoporeuse de GDC a été développée dans les travaux de Hierso et coll. [162, 168] : elle consiste en la formation de ce type de structures à partir des précurseurs de nitrate de cérium et de gadolinium par sol-gel. Dans le cas de la structure mésoporeuse, la structure de la couche est formée par les nanoparticules d'oxyde de 20 nm de diamètre. Il est intéressant de noter que, malgré la non-compacité de la structure, on rapporte une conductivité ionique de cette couche 10<sup>2</sup> fois supérieure à celle d'une couche dense (les valeurs étant relevées à 520 °C sous air), ce qui veut dire que le transport des ions oxyde (O<sup>2-</sup>) n'est pas ralenti malgré la présence de nombreux joints de grains [162]. Les auteurs ont également constaté une augmentation de la densité de puissance délivrée par une cellule (anode en Ni-YSZ) comportant une couche poreuse de GDC : 0,24–0,27 W/cm<sup>2</sup>, contre 0,14 W/cm<sup>2</sup> pour une cellule de référence. La valeur de la résistance surfacique spécifique (ASR, *Area Specific Resistance*) a également été abaissée dans le cas de l'interface fonctionnalisée de 1,56 à 1 Ω · cm<sup>2</sup>. Ce fait a été attribué à l'abaissement de la résistance au transfert ionique au sein de la structure mésoporeuse de GDC, qui a pour conséquence l'augmentation de la cinétique de transfert de O<sup>2-</sup> dans les zones de contacte triple (TPB) GDC-LSCF-gaz [162].

Récemment, dans les travaux de Kim et coll. [164] et de Pan et coll. [167] sur l'intégration des couches interfaciales en GDC du côté cathodique, nous retrouvons les mêmes constats concernant les propriétés électrochimiques des interfaces cathode-électrolyte améliorées en cas d'emploi des couches. Par ailleurs, les auteurs mettent également en lumière le rôle protecteur de ces couches contre l'interdiffusion cationique à ladite interface. En effet, Pan et coll. [167] a démontré que l'utilisation d'une couche dense de GDC protège l'interface contre la formation d'une phase isolante SrZrO<sub>3</sub> et, par conséquent, contre une éventuelle délamination. Les vitesses de dégradation des interfaces ont été évaluées comme étant fonction du changement des résistances de polarisation mesurées par spectroscopie d'impédance. Ces tests de vieillissement ont été effectués dans le mode de fonctionnement électrolyseur.

L'importance de la structure des couches interfaciales du côté électrolyte (poreuses ou

denses et uniformes) a aussi été soulignée dans les travaux de Shimura et coll. [169] avec un système symétrique comportant un électrolyte YSZ avec des électrodes composites LSCF–SDC. La couche mince de SDC (cérine dopée au samarium) a été déposée du côté cathodique, comme représenté sur la figure I.11.

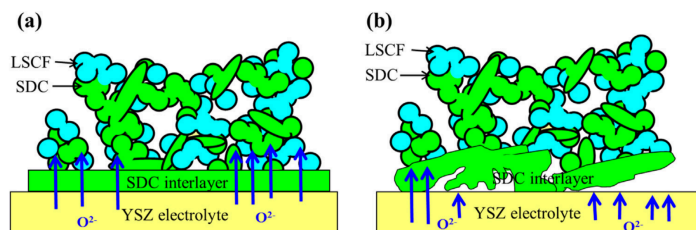


FIG. I.11. — Illustration schématique de l'effet d'uniformité d'une couche interfaciale en SDC. Couche dense uniforme (a) et couche poreuse (b). D'après Shimura et coll. [169].

Les auteurs ont ainsi démontré l'importance de la compacité et de l'homogénéité des couches interfaciales sur les performances globales des dispositifs. Par ailleurs, un test de vieillissement a été entrepris pour le même système avec la couche dense et uniforme de SDC. La stabilité du système a été jugée par rapport à la valeur des surtensions à deux électrodes, qui n'a pas augmenté pendant 5500 h à 900 °C sous atmosphère d'oxygène pur [170].

Plus encore, Bae et coll. [171] ont comparé des couches minces de SDC de différentes épaisseurs et de différentes microstructures quant à leur influence sur les performances des SOFC. À cet effet, des couches de SDC ont été déposées du côté cathodique sur les substrats d'électrolyte (YSZ) monocristallin et polycristallin. Des cellules unitaires ont été ensuite fabriquées avec du Pt poreux comme électrodes. La cellule avec une couche épitaxiée (substrat YSZ monocristallin) a montré une densité de puissance deux fois supérieure à celle avec une couche polycristalline. Les auteurs ont expliqué ce fait par une cinétique d'échange ionique à l'interface accrue dans le cas d'une structure bien orientée, ce qui a conduit à la diminution des pertes de polarisation. L'effet de la taille de joints de grains de la couche catalytique sur les performances électriques a aussi été étudié [171]. Les auteurs rapportent les performances maximales obtenues avec la couche constituée des grains les plus fins (45 nm dans leur cas), et ont observé qu'avec l'augmentation de la taille de grains, les performances diminuent. Cela les a amenés à conclure qu'une densité de joints de grains plus élevée conduit à une résistance d'interface cathodique plus faible, étant donné que la concentration en lacunes d'oxygène est supérieure aux joints de grains. Par conséquent, les grains nanométriques améliorent la cinétique d'échange en surface en facilitant la réaction de réduction de l'oxygène (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*).

Comme nous avons pu le voir, les microstructures interfaciales jouent un rôle important en ce qui concerne les propriétés électrochimiques des interfaces, ainsi que les propriétés globales des piles. À cet effet, nous discuterons brièvement dans la sous-section suivante une

des approches permettant l'étude de différentes propriétés des couches minces en dehors du dispositif complet. Cette approche nécessite l'élaboration de couches avec des microstructures contrôlées et des compositions chimiques précises que nous appelons ici les *couches modèles*.

#### I.4.4 Couches minces modèles

Lorsqu'un matériau donné est employé pour une couche mince destinée à être placée à l'une des interfaces au sein du dispositif SOFC afin d'améliorer ses performances (comme nous l'avons vu précédemment), il est indispensable de pouvoir dissocier ses propriétés intrinsèques dues à sa nature de celles imposées par sa microstructure, ainsi que de celles engendrées par la présence d'autres phases ou d'interfaces supplémentaires. Par conséquent, il est nécessaire que les échantillons élaborés présentent une microstructure et une composition chimique rigoureusement contrôlées. Ainsi, des couches orientées (ou épitaxiées<sup>1</sup>) constituent un atout idéal pour des investigations fondamentales sur des propriétés telles que, par exemple, celles du transport ionique. Ainsi, au sein d'un matériau anisotrope, ces propriétés peuvent être évaluées suivant différentes directions. En outre, les effets de compression ou de dilatation de la maille cristalline d'un matériau et leurs conséquences sur la conductivité peuvent être mises en évidence à travers les relations de sa couche avec différents substrats.

Plusieurs aspects relatifs aux techniques d'élaboration des couches modèles, aux exigences concernant les substrats, aux diverses techniques de caractérisation électrochimique et à leurs limitations, ainsi qu'à la panoplie des matériaux constituant les SOFC et à leurs caractérisations sont regroupés dans une revue de Santiso et Burriel [173]. Nous nous limitons dans cette sous-section à évoquer certains résultats récents, qui appliquent cette approche de couches modèles aux matériaux à base de cériine (YDC [160, 174–176], GDC [177–182] ou SDC [183]), ainsi qu'au matériau d'électrolyte conventionnel YSZ [184, 185].

Concernant le YSZ en couche mince, sa conductivité a été mesurée par Navickas et coll. [184] dans une configuration asymétrique perpendiculairement à la surface de la couche. Elle a été déposée par PLD sur un substrat de Si contenant une couche native de son oxyde  $\text{SiO}_2$  sur sa surface. Les auteurs ont pu distinguer les contributions de la résistance liées à la couche bloquante de  $\text{SiO}_2$  et de YSZ. La conductivité rapportée est comparable à celle du même matériau polycristallin mesurée sous air. Cependant, Mills et coll. [185] ont rapporté récemment une augmentation de la conductivité d'environ un ordre de magnitude pour des couches minces de YSZ d'épaisseur de 5–20 nm, qui ont été déposées sur le substrat de  $\text{MgO}$  également par PLD. Les auteurs rapportent que la conductivité de ces couches minces est proche de celle d'un monocristal de YSZ, tandis que les couches plus épaisses (900 nm) présentent une conductivité ionique comparable à celle du matériau polycristallin.

---

1. Le terme *épitaxie* signifie que les atomes de la maille cristallographique de la couche occupent naturellement les positions de ceux du substrat. Cela veut dire que, lors de sa croissance, les atomes de la couche s'alignent parfaitement avec ceux du substrat [172].

L'influence de la microstructure sur la conductivité ionique des couches minces de YDC a été étudiée par Tian et coll. [174]. Pour ce faire, YDC a été déposé sur différents substrats afin de pouvoir imposer une croissance cristallographique préférentielle et ainsi obtenir des couches texturées de différentes distributions en taille de grains. Il est intéressant de noter que ces auteurs n'ont détecté aucune différence en conductivité ionique (mesurée sous air) entre les couches texturées de YDC et celles dont la microstructure était de nature polycristalline. Tian et coll. concluent également que la contribution de la résistance interfaciale suivant les joints de grains était négligeable. Une étude exhaustive sur la conductivité des couches minces orientées (texturées) et polycristallines de GDC (déposées par PLD) en fonction de leur épaisseur (entre 25 et 400 nm par PLD), de la température et de la pression partielle d'oxygène a été menée par Göbel et coll. [178] en recourant à la spectroscopie d'impédance. Ces auteurs ont trouvé que le dopage de l'oxyde de cérium par du gadolinium (10 %mol.) abaisse l'énergie d'activation de conduction des couches minces de 1,4–1,6 eV pour le  $\text{CeO}_2$  pur à 0,7 eV pour le GDC (sous air). Il a également été démontré qu'une couche de cériine pure présente une forte contribution de conductivité électronique à de faibles pressions partielles d'oxygène, tandis que celle de GDC manifeste une conduction purement ionique sous les mêmes conditions. La contribution de la résistance de joints de grains dans la conductivité est non négligeable pour un échantillon de GDC polycristallin, contrairement à celui texturé où l'effet des joints de grains n'a pas été détecté. Cependant, une contribution électronique en conductivité totale pour les couches minces de GDC a été rapportée par Kim et coll. [180] sous faible pression partielle d'oxygène. Ces couches ont été obtenues par la pulvérisation cathodique. Notons également qu'un autre groupe a également comparé les couches minces de GDC texturées et polycristallines [179]. L'analyse par spectroscopie d'impédance a relevé que la couche présentant les grains les plus fins ont une meilleure conductivité ionique et améliore ainsi les performances des piles à combustible. Ce fait est dû selon les auteurs à une cinétique d'échange ionique à l'interface accrue. Terminons cette sous-section portant sur les couches minces modèles en citant une étude de Sanna et coll. [183] sur des couches polycristallines et épitaxiées d'oxyde de cérium dopé au samarium (SDC, 20 %mol. en  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) déposées par PLD sur les surfaces de  $\text{MgO}$  et de  $\text{SrTiO}_3$  respectivement. Il a été montré qu'une couche de SDC orientée (500 nm) présente une conduction ionique prédominante d'environ  $7 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  à  $700^\circ\text{C}$  et à  $p(\text{O}_2) = 10^{-15} \text{ atm}$ . Par ailleurs, l'architecture se caractérisant par un fort degré de texturation (couche épitaxiée) a montré une stabilité très importante lors du cyclage thermique dans les conditions d'altération des atmosphères oxydante et réductrice durant plusieurs semaines.

En effet, comme on peut le voir sur la figure I.12 (d, c) après ce test de vieillissement, la couche non orientée de GDC (substrat  $\text{MgO}$ ) avec la structure colonnaire se délamine du substrat et présente une coalescence des grains après quelques journées de test, tandis que la couche orientée (substrat  $\text{SrTiO}_3/\text{MgO}$ ) a gardé sa parfaite adhérence sans changement visible de sa microstructure, comme nous le montre la figure I.13.

En résumé, nous pouvons constater que la fonctionnalisation des interfaces électrode–



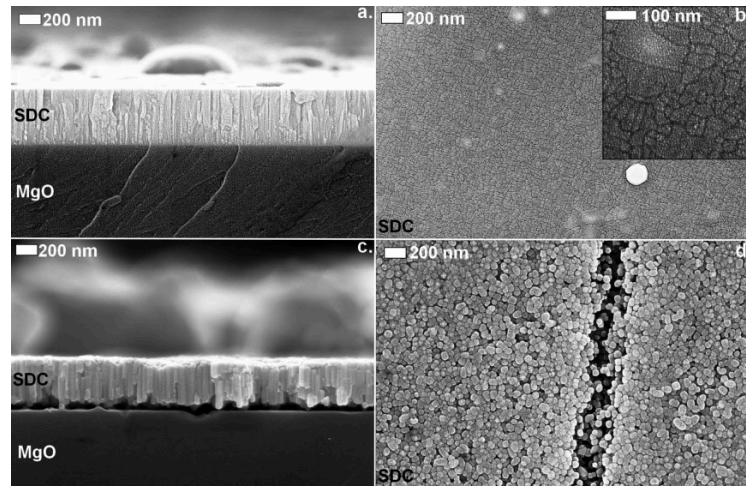


FIG. I.12. — Micrographies MEB de la coupe transversale et de vue en surface (a, b) d'une couche SDC déposée sur le substrat de MgO par PLD après le recuit postérieur d'une heure à 800 °C. Les mêmes vues après quelques jours de cyclage thermique (400–775 °C) sous atmosphères oxydante et réductrice ( $H_2$ ) (c, d). D'après Sanna et coll. [183].

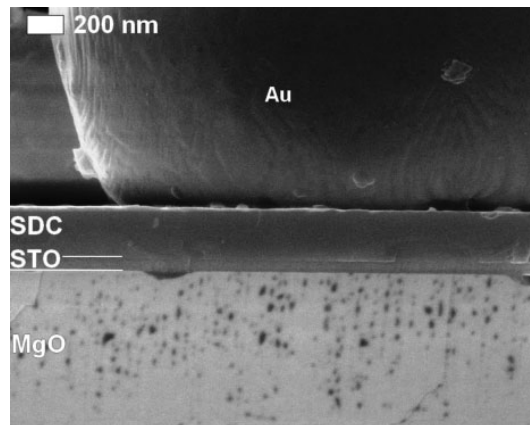


FIG. I.13. — Micrographie MEB de la coupe transversale d'une couche épitaxiée de GDC déposée sur le substrat  $SrTiO_3(100)/MgO$  recuite à 800 °C pendant une heure après plusieurs semaines de cyclage thermique (400–775 °C) sous atmosphères oxydante et réductrice ( $H_2$ ). D'après Sanna et coll. [183].

électrolyte par des couches minces d'oxyde s'avère propice à l'amélioration des performances des piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Selon les travaux cités, l'amélioration de ces performances globales est due à plusieurs facteurs. D'abord, les couches doivent être denses et parfaitement adhérentes (conformes) du côté de l'électrolyte, afin de garantir une jonction parfaite ; et, selon certaines études, posséder une sous-structure poreuse du côté de l'électrode. Ensuite, quant à l'interface couche–électrolyte, il est préférable que celle-ci

présente une rugosité importante afin d'augmenter la surface d'échange ionique. Enfin, l'effet catalytique des couches est attribué à la fois à leur composition et à leur microstructure. Les matériaux à base d'oxyde de cérium (YDC, GDC, SDC) présentent eux-mêmes de bonnes propriétés catalytiques, qui peuvent être encore améliorées par l'ajustement de la microstructure des couches. Ainsi, la concentration en lacunes d'oxygène peut être augmentée au sein des structures fines par l'augmentation de la teneur en joints de grains (taille de grains plus petite). Cela favorise la cinétique d'insertion des ions à l'interface, conduisant ainsi à la diminution de la résistance de celle-ci et, par conséquent, à la diminution des surtensions de polarisation dues au transfert de charge.

## I.5 Électrolytes composites oxyde-carbonate

Dans les années qui ont suivi les premiers travaux sur les électrolytes composites pour les piles à combustible [186], nous trouvons plusieurs communications portant sur de tels systèmes variés, essentiellement basés sur l'oxyde de cérium et associant différents sels. Ainsi, la cérine dopée à l'yttrium (YDC), au samarium (SDC) ou au gadolinium (GDC) peut être mélangée aux chlorures [187–192], hydroxides [193], carbonates [194] ou encore aux sulfates [195, 196].

Même si l'oxyde de cérium dopé au samarium (SDC) ou au gadolinium (GDC) sont employés dans la majorité des travaux sur de tels électrolytes, de plus en plus nombreuses sont les études dans lesquelles ces dopants ( $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ ) sont remplacés par d'autres lanthanides telles que  $\text{Nd}^{3+}$  [197],  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  [198],  $\text{La}^{3+}$  [199], voire par des cations des métaux alcalino-terreux  $\text{Ca}^{2+}$  [200] et  $\text{Sr}^{2+}$  [199]. Le co-dopage de l'oxyde de cérium en vue d'améliorer la conductivité ionique de la phase oxyde des électrolytes composites est aussi de plus en plus répandu. Jaiswal et coll. [201, 202] ont utilisé les paires suivantes de co-dopants :  $\text{La}^{3+}\text{--Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{--Sr}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}\text{--Sr}^{2+}$  ; Ahmed et coll. [203] ont co-dopé la cérine samariée avec du  $\text{La}^{3+}$  ou du  $\text{Ba}^{2+}$  ; Asghar et coll. [204] ont employé du  $\text{Ca}^{2+}$  et également du  $\text{Sm}^{3+}$ . Le calcium en tant que co-dopant de la cérine a été aussi récemment employé avec du  $\text{Dy}^{3+}$  par Tanwar et coll. [205].

Cependant, parmi ces différents systèmes d'électrolytes composites, ceux qui contiennent les carbonates se sont révélés les plus prometteurs en termes de performance électrique et, par conséquent, d'amélioration des performances des piles à combustible fonctionnant à des températures intermédiaires (400–600 °C) [193]. La figure I.14 résume sous forme schématique l'impact des différents sels dans des composites à base d'oxyde de cérium, et compare leur conductivité à celles des deux oxydes les plus prometteurs dans le domaine des SOFC, soit YSZ et GDC. Nous pouvons constater une augmentation importante de la conductivité ionique, de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  de 400 à 700 °C dans le cas des composites par rapport à des électrolytes solides représentés par YSZ ou GDC. Une conductivité de l'ordre de 0,1–1,0 S/cm est atteinte à 400–600 °C dans le cas des composites, alors qu'elle est de  $10^{-2}$  S/cm pour GDC et de  $10^{-3}$  S/cm pour YSZ, à 600 °C.

Ainsi, comme nous l'avons déjà évoqué dans l'introduction de ce chapitre, les électro-

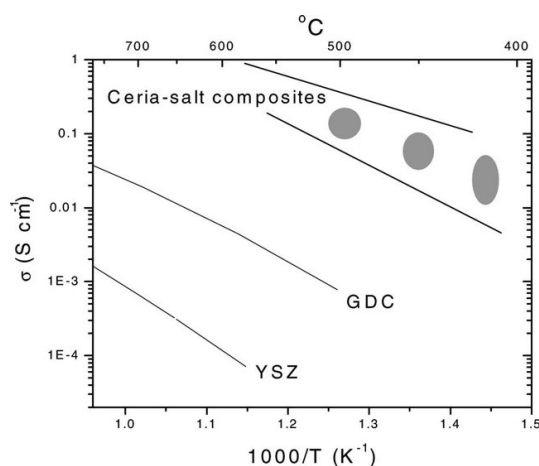


FIG. I.14. — Conductivité des composites à base de cériine contenant des sels variés (CSCs — *Ceria-salt Ceramic Composites*) comparée à celle des électrolytes conventionnels des SOFC, tels que YSZ et GDC [193].

lytes composites combinent les propriétés de ceux utilisés dans les SOFC (phase oxyde) et de ceux employés dans les MCFC (phase carbonate), réunissant ainsi les avantages de ces deux technologies et formant un nouveau matériaux hybride. En effet, les carbonates fondus (leurs mélanges eutectiques) sont de bons conducteurs à plus basses températures que les électrolytes oxydes. En revanche, ces derniers peuvent remplacer la matrice non conductrice d'aluminate de lithium classiquement utilisée avec les carbonates dans les MCFC, en jouant ainsi le rôle de matrice active et contribuant à la conductivité totale d'un tel système hybride.

Pour en revenir à la phase carbonate — deuxième constituant des électrolytes composites —,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sont le plus souvent employés séparément ou dans leurs mélanges eutectiques variés. Les mélanges eutectiques présentent un avantage par rapport aux sels isolés en termes de température de fusion, ce qui permet leur utilisation dans les MCFC à des températures beaucoup plus basses, entre 600 et 650 °C. Tanase et coll. [206] ont par ailleurs montré que la conductivité des carbonates à l'état liquide est fortement dépendante de la nature du cation de métal alcalin et varie dans l'ordre suivant :  $\sigma(\text{Li}_2\text{CO}_3) > \sigma(\text{Na}_2\text{CO}_3) > \sigma(\text{K}_2\text{CO}_3)$ . Par conséquent, le mélange eutectique  $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$  est meilleur conducteur que  $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$ , et la conductivité de ce dernier est accrue si la teneur en  $\text{Li}^+$  augmente. Par ailleurs, l'énergie d'activation de conduction du mélange  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$  en proportion 80–20 %mol. est plus basse que celle de l'autre mélange eutectique du même sel (62–38 %mol.) : 0,16 eV contre 0,26 eV respectivement, à 900 °C. Il est bon de souligner que l'eutectique  $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$  est moins corrosif vis-à-vis des électrodes [207].

Parmi les eutectiques de carbonates alcalins, un mélange ternaire  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  se caractérise par une température de fusion de 397 °C, la plus basse de tous les autres mélanges

(cf. fig. I.15 et tableau I.1).

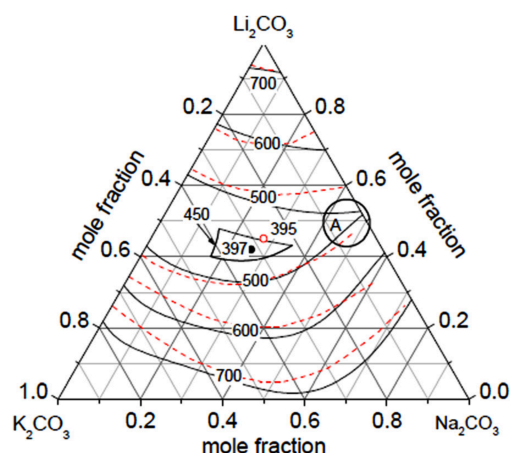


FIG. I.15. — Diagramme de phase du système  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Les données calculées sont en traits pleins [208] ; les données expérimentales sont en pointillés [209].

TABLEAU I.1. — Compositions et températures de fusion de certains mélanges eutectiques de carbonates alcalins.

| Système                                                                       | Composition, %mol.       |                         |                          | Température de fusion, °C | Réf.  |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|-------|
|                                                                               | $\text{Li}_2\text{CO}_3$ | $\text{K}_2\text{CO}_3$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ |                           |       |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$                           | 52                       | —                       | 48                       | 501                       | [210] |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$                            | 42,7                     | 57,3                    | —                        | 498                       | [211] |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$                            | 62                       | 38                      | —                        | 488                       | [211] |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$ | 43,5                     | 25                      | 31,5                     | 397                       | [209] |

L'énergie d'activation associée au mécanisme de conduction de cet eutectique s'élève également à 0,26 eV au-delà de 490 °C [212] comme pour le  $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$ . Ce mélange ternaire a récemment attiré l'attention des chercheurs en vue de son application pour les électrolytes composites contenant de la cérine dopée au gadolinium ou au samarium comme phase oxyde. Il a été employé avec la matrice de  $\text{LiAlO}_2$  par Amar et coll. [213] dans une cellule électrochimique pour synthétiser de l'ammoniac. Puis, une étude systématique où le composite avec l'eutectique ternaire  $\text{GDC}-(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  a été comparé aux autres compositions eutectiques (avec la même phase oxyde) en teneur de 25 %mass. a été menée par Khan et coll. [214]. Il a été montré qu'à 600 °C, la conductivité ionique totale, déterminée sous air, varie en fonction de la composition du matériau comme suit :  $\text{GDC}-(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-(\text{LiNa})_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-(\text{NaK})_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-(\text{LiK})_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{GDC}-\text{K}_2\text{CO}_3$ . L'électrolyte contenant l'eutectique ternaire  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  présente alors une meilleure conductivité : 0,29 S/cm à 600 °C. Les auteurs ont lié ce fait à

la température de fusion, ainsi qu'à la composition optimisée du composite. Ils rapportent également que les performances déterminées en mode pile à 600 °C sont supérieures dans le cas de GDC-(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en tant qu'électrolyte (224 mW/cm<sup>2</sup>) que dans le cas de l'eutectique binaire (LiNa)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (180 mW/cm<sup>2</sup>).

Quant à la détermination des phases constituant les électrolytes composites, ainsi que de leurs structures, la technique qui reste communément employée est la diffraction des rayons X. Il en ressort que la phase oxyde au sein des composites conserve sa structure cristalline inchangée. Quant à la phase carbonate, elle est souvent considérée comme amorphe à l'issue de la synthèse, qui est suivie par un traitement thermique au-delà du point de fusion des carbonates avant son refroidissement [59,215]. Néanmoins, les contributions provenant des carbonates partiellement recristallisés peuvent être aussi observées sur les diffractogrammes des rayons X [124, 126, 199, 216], en recourant également à la méthode de Rietveld [217]. Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) [121, 124, 216, 218] ou en transmission à haute résolution (METHR) [219,220] le confirment, montrant la distribution homogène des deux phases, ainsi que la structure fine de type « noyau-enveloppe » (*core-shell*) dans laquelle les grains de la phase oxyde sont recouverts par la phase carbonate, comme cela est illustré sur la figure I.16.

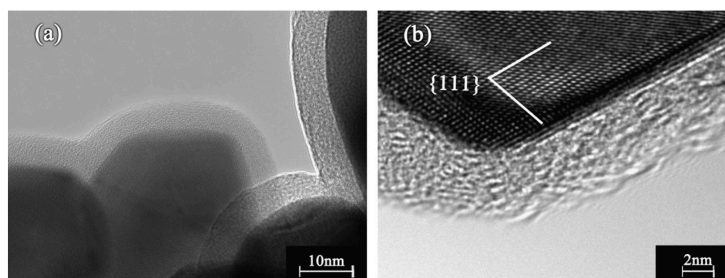


FIG. I.16. — Micrographie TEM (a) et TEMHR (b) du composite SDC-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ratio massique 4 :1), issu de la synthèse [219].

Selon Wang et coll. [219], l'interface oxyde-carbonate se caractérise par davantage de défauts cristallins introduits dans la maille de la cérine dopée (SDC) par les cations de la phase carbonate qui, elle, reste amorphe. Notons que pour cette étude [219], les particules de cérine dopée au samarium sont de l'ordre de 100 nm, tandis que dans la plupart des études, elles sont micrométriques.

Des études sur les composites oxyde-carbonate par spectroscopie vibrationnelle — infra-rouge (IR) ou Raman — confirment l'absence d'interaction chimique entre les deux phases constituant le matériau [59, 126].

Pour la plupart des composites oxyde-carbonate étudiés dans la littérature, la fraction granulométrique de la cérine dopée utilisée est de l'ordre submicronique, voire est inférieur à 100 nm. En réduisant la taille des particules de la phase oxyde, sa surface de contact avec la phase carbonate augmente, améliorant ainsi les propriétés de surface d'oxyde et

entraînant la hausse de la conductivité ionique [221]. Par ailleurs, les impuretés peuvent ségréger aux interfaces oxyde-carbonate, en amenant une composante supplémentaire à la résistance totale de l'électrolyte [42, 222]. La concentration des défauts surfaciques étant ainsi augmentée, elle peut influencer la conductivité du composite [42].

La méthode d'élaboration, ainsi que les conditions de traitement thermique influencent de manière significative les propriétés électriques des électrolytes composites, en affectant la totalité du réseau de joints de grains de la phase oxyde [223, 224]. En effet, les nanostructures sont sujettes à une agglomération plus importante que les structures micrométriques à une température donnée, ce qui peut entraîner l'instabilité et la baisse des performances des composites à long terme. À ce propos, il a été constaté que la phase carbonate peut augmenter la stabilité de ces nanostructures d'oxyde [123, 225–227]. Cependant, une attention particulière doit être portée à la nature des ions contenus dans des électrodes associées (cf. section I.5.3), qui peuvent causer la détérioration du matériau d'électrolyte à cette interface, comme, par exemple, la dissolution des ions de nickel constituant la cathode dans les MCFC [228].

### I.5.1 Propriétés et performances électrochimiques

La figure I.17 montre une allure générale du diagramme d'Arrhenius pour un électrolyte composite oxyde-carbonate, reliant le logarithme de sa conductivité à l'inverse de la température. L'allure en forme de courbe sigmoïde du diagramme d'Arrhenius est typique

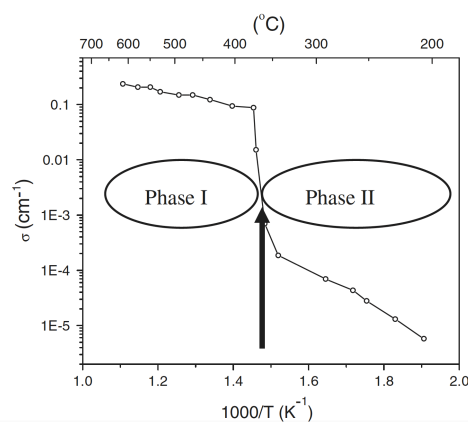


FIG. I.17. — Diagramme d'Arrhenius typique d'un électrolyte composite, reliant sa conductivité à la température [229].

pour les électrolytes de ce type : une augmentation abrupte de la conductivité est en effet généralement observée au voisinage de la température de fusion de la phase carbonate. Ce comportement a été mis en évidence pour la première fois par Schober dans le cas d'une phase conductrice par les protons [230]. Avant et après la température de fusion des carbonates, le comportement demeure linéaire et correspond aux phénomènes de conduction

thermiquement activés. Entre ces deux régions linéaires, une augmentation brusque de la conductivité totale se manifeste (souvent appelée par défaut « *effet composite* »), donnant au diagramme d'Arrhenius cette forme particulière. Quant aux énergies d'activation des phénomènes de conduction, leurs valeurs se trouvent être plus élevées par rapport à celles des oxydes isolés dans la région des basses températures, indiquant ainsi un blocage partiel de la mobilité des ions oxyde par la phase carbonate solidifiée [216]. À haute température, ces valeurs sont très proches (quoique légèrement inférieures) à celles de la phase carbonate seule : cela peut être expliqué par une inhibition de la conductivité de la phase carbonate causée par la présence de la phase oxyde.

Faisons remarquer ici que la discontinuité en conductivité de ces composites apparaît généralement 25–50 °C avant le point de fusion de la phase carbonate [215]. Un tel comportement est interprété dans la littérature comme une transition de phase superionique déterminée par des interfaces, où la concentration des défauts est supérieure comparée à celle dans le volume des phases. Cette transition peut donc être activée à une température inférieure à celle de fusion des carbonates [229, 230]. Maier [231] a élaboré la théorie de la formation d'une zone de charge d'espace (*space charge layer*), aussi appelée « zone de déplétion », à l'interface oxyde-carbonate, selon laquelle la température de fusion des carbonates peut être abaissée au voisinage de cette interface. La mobilité des défauts dans ces régions devient plus importante, provoquant ainsi l'augmentation de la conductivité [59].

Aussi, la conductivité des systèmes composites dépend fortement de la coexistence des deux phases et de leur interaction. Le point de transition de phase superionique est considéré comme dépendant de la composition du matériau, et en particulier de sa teneur en carbonates, ainsi que des conditions environnantes, telles que la vitesse d'augmentation de la température et l'atmosphère de travail [207, 232].

Les performances des électrolytes composites peuvent être évaluées de deux façons : soit en fonction de leur conductivité ionique totale sous une atmosphère et une température données (généralement, sous air) ; soit en termes de densité de courant (ou de puissance électrique spécifique) délivrée par une cellule unitaire comprenant l'électrolyte en question. En ce qui concerne les valeurs de la conductivité des électrolytes de différents composites oxyde-carbonate, des tables très exhaustives peuvent être consultées dans les revues de Patakangas et coll. [233] et de Singh et coll. [63]. Cependant, les performances des piles électrochimiques basées sur ce type d'électrolytes varient en fonction de plusieurs facteurs : de la méthode de synthèse d'électrolyte, de la température de son recuit, des électrodes associées, de la composition des gaz aux électrodes, de la géométrie de la cellule et du montage expérimental employé. La multiplicité de ces facteurs empêche une systématisation claire et pertinente des performances en termes de densité de puissance délivrée par les cellules complètes. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, nous allons distinguer les différentes compositions en fonction de la phase carbonate ; les autres paramètres seront précisés à chaque fois, s'ils ne sont pas mentionnés dans la source. La sous-section I.5.3 traitera spécialement des différentes compositions d'électrodes associées à des électrolytes oxyde-carbonate (cf. p. 38).

Les électrolytes composites oxyde-carbonate sont essentiellement représentés dans la

littérature par des mélanges d'oxyde de cérium dopé avec différents eutectiques de carbonates alcalins (binaires ou ternaires). Les composites contenant un seul sel carbonate sont également présents en composition SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Les performances des piles les employant varient et dépendent, comme nous l'avons déjà précisé, de plusieurs facteurs, parmi lesquels la méthode d'élaboration et les matériaux d'électrodes associées sont les plus influents. Une densité de puissance de  $287 \text{ mW/cm}^2$  à  $550^\circ\text{C}$  a été obtenue pour une pile avec SDC- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  par Njoki et coll. [234]; Zhang et coll. ont récemment obtenu avec la même composition, mais préparée par la méthode de Pechini,  $282 \text{ mW/cm}^2$  à  $600^\circ\text{C}$  [235]. De meilleures performances sont rapportées dans les travaux de Li et coll. [236] ( $421 \text{ mW/cm}^2$  à  $550^\circ\text{C}$ ); ainsi que dans ceux de Abbas et coll. [237] ( $729 \text{ mW/cm}^2$  à  $550^\circ\text{C}$ ). Néanmoins, la densité de puissance la plus élevée pour la même composition de l'électrolyte a été obtenue par le groupe de B. Zhu [219, 220] :  $1000 \text{ mW/cm}^2$  à  $450^\circ\text{C}$ .

Récemment, des composites TMP-carbonates (TMP, *Tetravalent Pyrosulphate* de formule générale  $\text{M}_{1-x}\text{J}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ) ont été développés pour être conjugués aux carbonates alcalins et former un électrolyte composite destiné à l'application dans des IT-SOFC. La phase pyrosulphate est constituée d'un cation métallique tétravalent (souvent  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$ ) et d'un cation de dopant aliovalent ( $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{In}^{3+}$ ). Ainsi, Singh et coll. ont développé de tels composites :  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{P}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Sn}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{P}_2\text{O}_7\text{-Li}_2\text{CO}_3$ . Le dernier montre une conductivité ionique totale de  $0,055 \text{ S/cm}$  à  $630^\circ\text{C}$  mesurée sous air [63].

Les mélanges eutectiques binaires employés comme phase carbonate dans les composites font également l'objet de plusieurs travaux. Li et coll. ont utilisé la poudre nanométrique de SDC mélangée à l'eutectique  $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$ , en obtenant une densité de puissance électrique de  $140 \text{ mW/cm}^2$  à  $650^\circ\text{C}$  [238]. D'autres groupes ont obtenu des performances nettement supérieures avec le même matériau :  $500 \text{ mW/cm}^2$  à  $550^\circ\text{C}$  [215, 225, 239–241],  $900 \text{ mW/cm}^2$  à  $600^\circ\text{C}$  [242],  $738 \text{ mW/cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$  [243] ou  $1,15 \text{ W/cm}^2$  à  $500^\circ\text{C}$  [220]. Il a été aussi démontré que l'augmentation de la teneur massique en eutectique carbonate, de même qu'un ajout en excès de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  par rapport à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [240] améliorent les performances, qui peuvent atteindre  $1,085 \text{ mW/cm}^2$  à  $600^\circ\text{C}$  [239]. Y. Li et coll. [244] ont obtenu des performances plus élevées pour le composite SDC- $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$  :  $1200 \text{ mW/cm}^2$  à  $600^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{CO}_2$  sous l'atmosphère cathodique ( $\text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 1 \text{ \%vol.}$ ); elles s'élèvent à  $1700 \text{ mW/cm}^2$  à  $650^\circ\text{C}$  dans les mêmes conditions. La phase oxyde a été obtenue dans ce cas par co-précipitation à partir des sels oxalates. Là encore, nous pouvons observer l'influence directe de la méthode de préparation du composite sur ces performances. Avec une même composition de l'atmosphère cathodique, Asghar et coll. [245] ont obtenu pour le GDC- $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$   $1020 \text{ mW/cm}^2$  à une température inférieure à  $550^\circ\text{C}$ . Les composites basés sur un autre eutectique binaire SDC- $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$  se trouvent être moins performants : les densités de puissance de  $410 \text{ mW/cm}^2$  à  $600^\circ\text{C}$  [246] sont atteintes.

Les performances des piles avec les électrolytes oxyde-carbonate basés sur l'oxyde de cérium dopé et les eutectiques binaires peuvent être comparées à celles des piles utilisant la matrice céramique conventionnellement employée dans les MCFC, l'aluminate de lithium. Ainsi, le composite  $\text{LiAlO}_2\text{-(LiK)}_2\text{CO}_3$ , contenant cette matrice et l'eutectique binaire, est capable de délivrer  $159 \text{ mW/cm}^2$  en densité de puissance à  $600^\circ\text{C}$  [247], ce qui est beau-



coup plus faible.

En outre, Li et coll. [244, 248–250] ont pour la première fois montré l'intérêt de ces électrolytes composites comportant l'eutectique binaire pour l'utilisation dans des piles à combustible à l'utilisation de carbone directe (DCFC, *Direct Carbon Fuel Cell*) ou des membranes à perméation de CO<sub>2</sub>. Ces applications des électrolytes oxyde-carbonate sont toujours d'actualité [251–254], auxquelles s'ajoute celle des piles à combustible à l'utilisation de méthanol directe (DMFC, *Direct Methanol-fueled Solid Oxide Fuel Cell*) [255], montrant des performances relativement élevées (687 mW/cm<sup>2</sup> à 700 °C) avec le SDC–(LiNa)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme électrolyte.

Dans la littérature sont également décrits des électrolytes composites avec des carbonates alcalins conjugués à d'autres phases oxyde. C'est le cas, par exemple, de la zircone dans sa modification tétragonale dopée à 3 %mol. d'yttrine (ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 %mol.) : 3Y–TPZ) [124, 256]. Le composite contenant le mélange de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ratio molaire de 1 : 2 respectivement) et 3Y–TPZ a montré une conductivité sous air de  $1,9 \cdot 10^{-2}$  S/cm à 566 °C, tandis que la phase oxyde seule est beaucoup moins conductrice à la même température et s'élève à  $1,44 \cdot 10^{-5}$  S/cm [124]. Un autre matériau d'oxydes de la famille des pyrochlores à base de zircone GdSmZr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a été mélangé à un eutectique binaire (LiNa)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par Jin et coll. [257]. Les auteurs rapportent que sa conductivité est de 0,54 S/cm à 650 °C, et que les performances d'une pile basée sur cet électrolyte sont de 221 mW/cm<sup>2</sup>. Notons que la conductivité de la même phase oxyde seule est de  $4,3 \cdot 10^{-4}$  S/cm à 650 °C [258].

Quant à l'eutectique ternaire (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, il est aussi utilisé pour les électrolytes composites. La cérine dopée au cérium ou au gadolinium est employée comme phase oxyde pour ces composites [214, 251]. Aussi, ont récemment été publiés des travaux avec la cérine dopée au Sr<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> [199], voire co-dopée au Ca<sup>2+</sup>–Sm<sup>3+</sup> [204].

L'électrolyte composite avec l'eutectique ternaire SDC–(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été mentionné pour la première fois dans les travaux de Xia et coll. [249]. Ces auteurs ont étudié plusieurs compositions présentant différents teneurs massiques en eutectique. Pour le composite contenant 30 %mass. de (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, une conductivité ionique sous air de 0,07 S/cm à 600 °C a été rapportée. Quant aux performances électrochimiques d'une cellule unitaire en mode pile, elles s'élèvent à 720 mW/cm<sup>2</sup> à 650 °C. La présence de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère cathodique est requise selon les auteurs afin d'atteindre ces performances relativement élevées. La même composition d'électrolyte, mais avec de la cérine gadolinée (GDC–(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), a montré des performances moins importantes : 224 W/cm<sup>2</sup> à 600 °C [214].

Les propriétés électriques et les performances électrochimiques du même composite SDC–(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, synthétisé par différentes méthodes, ont aussi été étudiées [259, 260]. Le composite, préparé par le mélange des phases solides avec une teneur de 45 %mass. en eutectique, a montré une meilleure conductivité ionique (0,72 S/cm à 600 °C). En revanche, celui contenant 35 %mass. de carbonate, ( $\sigma = 0,55$  S/cm à 600 °C) a été utilisé en cellule électrochimique atteignant une valeur maximale en densité de puissance de 801 mW/cm<sup>2</sup> à 550 °C [259]. Ces auteurs ont poursuivi leurs recherches sur l'optimisation de la procédure de synthèse en vue d'accroître les performances. Cette optimisation a consisté en la lyophilisation de la solution contenant tous les sels requis pour la composition finale (30 %mass. en

eutectique). Il est certain qu'un tel procédé est trop onéreux en termes de matériel et d'énergie consommée ; néanmoins, les performances obtenues sont prometteuses : une conductivité de l'électrolyte de 0,4 S/cm et une densité de puissance par cellule unitaire de 1,1 W/cm<sup>2</sup> à 550 °C [260]. Très récemment, le même groupe a rapporté des performances du même ordre en utilisant la cérine co-dopée au calcium et au samarium avec le (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [204] : une densité de puissance de 1,03 W/cm<sup>2</sup> à 550 °C (CO<sub>2</sub> était mélangé à l'air à la cathode) a été relevée.

### I.5.2 Stabilité des composites oxyde-carbonate

La stabilité de l'électrolyte des piles à combustible se traduit par la stabilité de la valeur de la conduction ionique tout au long de la durée de fonctionnement, ainsi que par la stabilité thermique et chimique. Cette dernière est directement liée à la nature des matériaux d'électrode utilisés et à leur compatibilité. Concernant la stabilité thermique des matériaux composites oxyde-carbonate employés en tant qu'électrolytes, elle peut tout d'abord être affectée par l'instabilité de la phase carbonate : son évaporation, voire sa décomposition lors du fonctionnement à des températures élevées conduisent en effet à des pertes de performances globales de la pile. Benamira et coll. [216] ont étudié la stabilité thermique du composite GDC-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pendant 168 heures sous air, et ont constaté de très faibles pertes en eau et en CO<sub>2</sub>. Ce constat est en accord avec des résultats de Ma et coll. [226], qui n'ont observé aucune perte de masse entre 400 °C et 800 °C, démontrant ainsi l'absence de volatilisation ou de réactions de décomposition dans cette plage de températures pour le composite SDC-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Quant à la compatibilité des composites oxyde-carbonate avec des électrodes, notons seulement ici qu'il existe un problème relatif à la dissolution de Ni de la cathode dans la phase carbonate. Ce phénomène, observé dans les MCFC, induit des pertes en performances électrochimiques, et peut également, dans le pire des cas, provoquer un court-circuit entre l'anode et la cathode, rendant ainsi la pile inutilisable. Nous y revenons dans la sous-section suivante (I.5.3).

La stabilité des performances électriques du composite GDC-(LiK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été également étudiée par Benamira et coll. [261] à travers un cyclage thermique et un test de stabilité isotherme à 600 °C pendant 6000 heures sous air. Une conductivité de 0,1 S/cm a été obtenue pour cette composition ; elle est restée relativement stable durant le test isotherme. Zhu et coll. [262] ont constaté une amélioration des performances électrochimiques des cellules unitaires avec des électrolytes composites contenant 80%mass. de SDC au bout de trois mois de test, ainsi que leur légère diminution au bout du quatrième mois. Enfin, Li et Sun [238] ont montré pour un composite SDC-(LiNa)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> une bonne stabilité de la valeur du potentiel du circuit ouvert (OCV) et une perte minime en densité de puissance (de 0,08%) pour plus de 200 heures de fonctionnement à 650 °C. Ces auteurs ont associé une telle stabilité à la présence de CO<sub>2</sub> dans les deux compartiments de la cellule, qui a permis de maintenir la phase carbonate dans un état stable (les atmosphères standard de MCFC ont été employées pour ces expérimentations). En conclusion, les résultats cités confirment la

possibilité d'une application industrielle de ce type d'électrolytes dans les piles à combustible fonctionnant à basses températures ou températures intermédiaires. Néanmoins, il est nécessaire d'approfondir la connaissance de leur fonctionnement à long terme avant toute commercialisation.

### I.5.3 Électrodes associées

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'abaissement de la température de fonctionnement des générateurs électrochimiques provoque des pertes de performances non seulement à cause d'une conductivité amoindrie des électrolytes, mais aussi de l'augmentation des surtensions d'activation sur les électrodes : en effet, les catalyseurs contenus dans les matériaux d'électrode deviennent moins actifs à une température inférieure. Néanmoins, en dépit du nombre très significatif de travaux mettant en évidence les propriétés électrochimiques de la multitude d'électrolytes oxyde-carbonate, la composition de « l'électrode idéale » associée à ces électrolytes n'est toujours pas précisée. On entend par là non seulement une compatibilité chimique des électrodes avec la phase carbonate, mais aussi leur compatibilité vis-à-vis des mécanismes de conduction (et, par conséquent, vis-à-vis des espèces conductrices) engendrés au sein des électrolytes composites.

En effet, les électrodes précédemment développées pour les SOFC ne sont pas tout à fait transposables à des piles employant des électrolytes composites, lesquelles fonctionnent à plus basse température, à cause de leur plus faible activité catalytique dans cette plage de températures. Quant aux électrodes des MCFC, le problème de la dissolution de Ni de la cathode (NiO) dans la phase carbonate persistera également avec les électrolytes composites.

Sachant qu'une partie importante de la résistance de polarisation provient des électrodes en cas du fonctionnement des piles à basse température, des recherches approfondies sur la composition des électrodes compatibles avec les électrolytes composites oxyde-carbonate sont donc nécessaires. Une liste très exhaustive des compositions d'électrodes employées avec des électrolytes composites oxyde-carbonate peut être trouvée dans la revue de Fan et coll. [232]. Nous essaierons de la compléter dans les deux paragraphes suivants par des travaux plus récents, certaines références pouvant être tirées de la section portant sur les performances électrochimiques des électrolytes oxyde-carbonate (cf. *supra*).

#### I.5.3.1 Anodes

Les performances électrochimiques des anodes dépendent non seulement de la nature chimique des composés employés, mais aussi, en grande partie, de la microstructure, qui est influencée par le procédé d'élaboration.

Actuellement, les cermets à base de Ni sont utilisés en tant qu'anodes avec les électrolytes composites en raison de leur activité catalytique convenable vis-à-vis de l'oxydation d'hydrogène, même à des températures plus basses [263–265]. Certains travaux ont pour but d'augmenter l'activité catalytique du nickel [263, 264, 266–268]. En outre, un nombre significatif de travaux porte sur le développement des anodes destinées à l'utilisation des

combustibles tels que le méthanol, l'éthanol, le biogaz, le bioalcool ou le glycérol. Des matériaux d'électrode variés — des alliages métalliques, des oxydes de métaux de transition (lithiés ou non), ainsi que la cérine ( $\text{CeO}_2$ ) dopée — permettent d'utiliser de tels combustibles.

Par ailleurs, l'introduction des oxydes de zinc  $\text{ZnO}$  ou de cuivre  $\text{CuO}$  permet d'assurer une conductivité électronique de l'électrode élevée, ainsi que d'augmenter son activité catalytique et, par conséquent, de diminuer les pertes liées aux surtensions d'activation [269, 270]. Ainsi, des alliages à base de Ni ( $\text{Ni-Cu}$ ,  $\text{Ni-Zn}$  ou  $\text{Ni-Fe}$ ) [59, 187, 271] et de  $\text{Ni-Cu-Zn}$  [264] ont été proposés à cet effet, permettant d'obtenir des densités de puissance entre 100 et 600  $\text{mW/cm}^2$  à 600 °C; aussi bien que des composés lithiés, tels que  $\text{LiNiO}$  [272] ou  $\text{LiCuNiZnO}$  [273, 274], présentant des performances de l'ordre de 500–600  $\text{mW/cm}^2$  à des températures comprises entre 550 et 570 °C. Ali et coll. [251, 252] ont employé des électrodes de composition  $\text{LiNi-CuZnFeO}$  pour les applications dans des DCFC (*Direct Carbon Fuel Cell*). Abbas et coll. [237] ont élaboré l'anode ne contenant pas de Ni ( $\text{Zn}_{0,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ ) et rapportent avoir obtenu à partir d'une cellule symétrique une performance de 729  $\text{mW/cm}^2$  à 550 °C.

De même, le mélange des oxydes de cérium dopé avec du  $\text{NiO}$  permet d'obtenir des anodes se caractérisant par une activité catalytique plus élevée par rapport aux cermet basés sur du YSZ. Ainsi, ces nouveaux cermet ( $\text{Ni-SDC}$ ,  $\text{Ni-GDC}$ ) sont capables de maintenir de faibles valeurs de surtensions d'activation à l'anode, ce qui est favorable pour les applications de type IT-SOFC [234, 243].

Nombreux sont les travaux où le composant actif de l'anode (souvent Ni) a été mélangé avec la même poudre que l'électrolyte oxyde-carbonate dans différentes proportions [214, 236, 245, 257, 259, 275]. Une telle approche a essentiellement pour but de maximiser la compatibilité chimique entre ces composants de la pile.

### I.5.3.2 Cathodes

Les matériaux de cathode présentent davantage de problèmes quant à leur utilisation avec les électrolytes contenant la phase carbonate. Ainsi, il a été récemment démontré qu'à une température de 500 °C, la résistance totale de la cellule unitaire est majoritairement régie par la polarisation cathodique [276]. En outre, l'emploi généralisé de l'oxyde de nickel lithié ( $\text{LiNiO}_x$ ) en tant que matériau de cathode des MCFC est confronté à sa dissolution qui surviendra également dans le cas des électrolytes composites oxyde-carbonate : Zhang et coll. [123] ont montré un abaissement très rapide des performances de la cellule avec une telle cathode au bout de seulement 2 heures de fonctionnement. Néanmoins l'utilisation d'un tel composé dans la cathode (préparée par mélange de  $\text{LiNiO}_x$  à la poudre d'électrolyte) a conduit à des performances en densité de puissance de 300 à 800  $\text{mW/cm}^2$  dans la plage des températures intermédiaires situées entre 400 et 650 °C, comme nous le montre une étude du groupe de B. Zhu [193].

En règle générale, les matériaux de cathode peuvent être divisés en trois groupes : les métaux nobles, les pérovskites conducteurs mixtes (ionique et électronique) et les composés

lithiés d'oxydes de métaux de transition (bi- ou triphasés et leurs composites) [277].

Les métaux nobles, comme Pt ou Ag, ont suscité de l'intérêt au début des recherches sur les électrolytes composites du fait de leur activité catalytique élevée envers la réaction de réduction de l'oxygène (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*), ainsi que de leur très haute conductivité électronique [59, 207, 214, 278]. À titre d'exemple, Hu et coll. [279] ont rapporté une densité de puissance générée par la pile avec une cathode à l'Ag et un électrolyte composite de  $716 \text{ mW/cm}^2$  à  $590^\circ\text{C}$ . Néanmoins, l'application pratique des métaux nobles dans les IT(LT)-SOFC reste limitée à cause de leur coût très élevé.

Le deuxième groupe de matériaux de cathode est représenté par des pérovskites, bien connus pour les applications dans les IT-SOFC en raison de leur conduction mixte élevée et de l'activité catalytique élevée par rapport à l'ORR dans cette plage de températures [123, 234, 253, 280–282]. Les pérovskites  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) et  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (BCCF) ont récemment été proposés pour les piles à électrolyte composite et ont montré d'assez bonnes performances, i.e.  $326 \text{ mW/cm}^2$  à  $550^\circ\text{C}$  [282]. Pereira et coll. [280] se sont plutôt intéressés à la compatibilité chimique, ainsi qu'aux performances de certaines cathodes employant des pérovskites mélangées à des électrolytes composites GDC-carbonate. Ils constatent une bonne stabilité chimique des composés  $\text{LaCoO}_3$  et  $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CoO}_3$  associés à ces électrolytes, en soulignant aussi une activité catalytique élevée envers la réaction de réduction de l'oxygène. En ce qui concerne la stabilité des performances délivrées, le  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  s'est montré assez performant, assurant la continuité de la densité du courant délivrée par la cellule durant 100 heures de test en continu [123]. Néanmoins, malgré une stabilité assez élevée, les densités de puissance obtenues avec ces cathodes restent plus faibles que celles obtenues avec des composés à base de NiO lithié.

Les composés lithiés se présentent aussi souvent sous forme de composites de différents métaux de transition (Ni, Cu, Zn, Fe ou Co) et se caractérisent par une activité catalytique importante vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (ORR), ainsi que par une bonne compatibilité chimique avec les carbonates [203, 235, 251, 252, 279, 283–285]. Leur utilisation en tant que cathodes avec les électrolytes oxyde-carbonate a été proposée par le groupe de B. Zhu [268, 277, 286]. Ces matériaux montrent des performances compatibles avec celles de NiO lithié, et sont plus stables quant à la dissolution dans la phase carbonate, grâce aux dopants introduits dans leur structure. En outre, ils peuvent être employés dans une configuration symétrique de la pile (les deux électrodes sont de la même composition). Suivant cette configuration, Jing et coll. [287] ont atteint des densités de courant de l'ordre de  $1000 \text{ mW/cm}^2$  à  $470^\circ\text{C}$  avec des électrodes d'oxyde de LiNiCuZn. Des performances très proches ( $1107 \text{ mW/cm}^2$  à  $500^\circ\text{C}$ ) ont été obtenues par Raza et coll. [288] avec des électrodes contenant à la fois la phase ZnO–NiO et la phase composite d'électrolyte (SDC– $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

De même que pour les compositions d'anode, celles de cathode peuvent être obtenues par le mélange à la poudre de l'électrolyte oxyde carbonate. Les travaux récents présentent de telles compositions, utilisant des composants actifs tels que LSCF [245, 259] ou LiNiO [236, 257].

Pour finir, il nous semble important de souligner qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de stratégie bien établie en ce qui concerne le développement de matériaux d'électrodes spécifiquement destinées à l'emploi avec les électrolytes composites oxyde-carbonate. À notre avis, une telle stratégie devrait, entre autres, tenir compte du mécanisme de conduction au sein de ces matériaux complexes et de la nature des espèces porteurs de charge. Ce mécanisme est, par ailleurs, affecté par la composition des atmosphères environnantes (oxydantes et réductrices dans le cas d'une pile à combustible) et nous donnerons un aperçu des avancées à ce sujet dans la sous-section suivante.

#### I.5.4 Mécanismes de conduction au sein des électrolytes oxyde-carbonate

Malgré de nombreuses études sur des électrolytes composites oxyde-carbonate, le mécanisme de conduction au sein de ces matériaux n'est toujours pas clairement mis en évidence et est actuellement matière à controverse. Dans cette section, nous présenterons brièvement différents points de vue rapportés dans la littérature sur cette question.

Sur la figure I.18 est illustré le mécanisme de conduction proposé dans un premier temps par le groupe de B. Zhu [193]. Ce mécanisme repose sur le principe de percolation à travers deux phases (oxyde de cérium et carbonate), auquel est adjointe une conduction mixte par ion oxyde ( $O^{2-}$ ) et proton ( $H^+$ ). Ainsi, s'il est évident que la phase oxyde est conductrice par  $O^{2-}$ , selon certains auteurs, la phase carbonate assumerait le transport des  $H^+$ . Cependant, Zhu et coll. [193] indiquent que le mécanisme détaillé de la conduction par ces espèces porteurs de charge demeure méconnu.

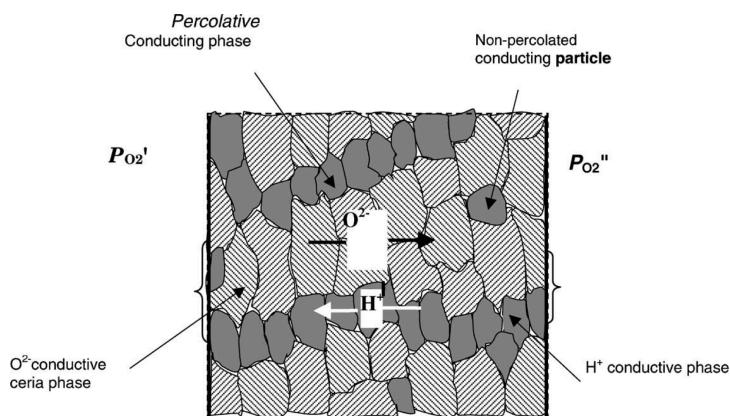


FIG. I.18. — Deux phases percolantes attribuées à un oxyde conducteur par ions oxyde et à un sel de carbonate conducteur de protons selon Zhu et coll. [193].

Quant à l'explication du phénomène d'augmentation de la conductivité de manière abrupte au voisinage du point de fusion des carbonates, J. Maier (cf. *supra*) fait remarquer la formation d'une zone de charge d'espace (*space charge layer*) à l'interface oxyde-carbonate [231]. La formation de cette zone à l'interface est considérée comme étant respon-

sable des propriétés électrochimiques améliorées. Selon Maier, la formation de cette zone peut se manifester dans le cas où des ions oxyde s'accumulent à l'interface, cette dernière étant également enrichie en cations contenus dans la phase carbonate. Par conséquent, les concentrations plus élevées de défauts et d'ions à l'interface par rapport au volume peuvent constituer des chemins de « conduction superioniques ».

Ainsi, dans leurs travaux ultérieurs, Zhu et coll. [195, 229] attribuent un rôle particulier aux porteurs de charge négatifs de deuxième ordre (ions superoxyde ( $\text{O}_2^-$ ), peroxyde ( $\text{O}^-$ ) et oxyde ( $\text{O}^{2-}$ )) s'accumulant à la surface des particules d'oxyde, aussi bien qu'à leur interaction avec les cations de la phase carbonate ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ), conduisant ainsi à l'instauration d'un champ électrique à l'interface entre ces deux phases et, donc, à l'établissement de chemins de « conduction superioniques » (cf. fig. I.19). Les auteurs supposent que la distribution de ce champ électrique tout au long de l'interface est primordiale pour que la conduction ionique par des espèces oxygène puisse avoir lieu. Schober [230] s'appuie également sur le fait qu'il y aurait une concentration accrue de défauts dans la zone de déplétion se formant à l'interface pour expliquer l'augmentation de la conductivité des matériaux composites.

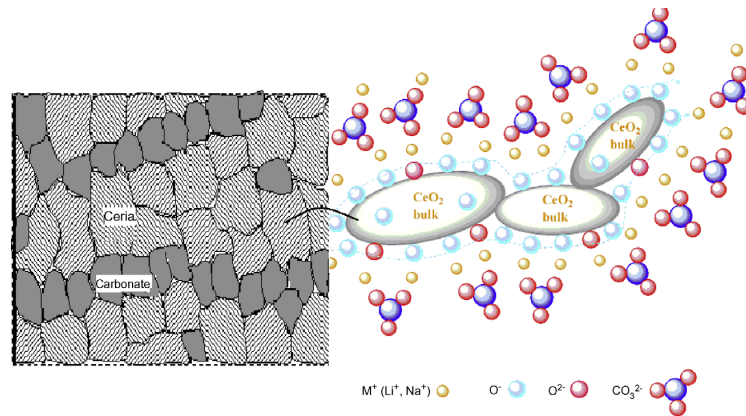


FIG. I.19. — Illustration de la zone de déplétion à l'interface oxyde–carbonate, se traduisant par la formation des chemins de « conduction superionique » d'après Zhu et coll. [195].

Une explication plus rigoureuse de ces phénomènes se trouve dans les travaux de Huang et coll. [215], dans lesquels les auteurs font appel à la chimie des défauts. Selon eux, la conduction à travers la phase oxyde requiert d'une part, une continuité de cette phase et, d'autre part, une mobilité suffisante des lacunes d'oxygène à des températures élevées; cette conduction se caractérise par le mécanisme du modèle du saut activé. Cependant, en présence de la phase carbonate, les porteurs ioniques peuvent s'accumuler à la surface des particules d'oxyde, induisant ainsi une augmentation des défauts lacunaires dans le volume :



Les indices dans l'équation (I.5.1) désignent la surface (S) et le site régulier d'oxygène dans le volume de la maille (O). De même, la phase carbonate  $\text{M}_2\text{CO}_3$  ( $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  ou  $\text{K}$ )

peut être sujette à l'interaction interfaciale et introduire un désordre cationique causé par la formation de la zone de déplétion. Ce désordre se traduit par l'enrichissement de l'interface en cations, qui crée des lacunes cationiques dans le volume, favorisant ainsi l'augmentation de la conductivité du composite au-dessous du point de fusion des carbonates :



Les indices A et M de l'équation (I.5.2) sont respectivement attribués par les auteurs aux sites à l'interface et à ceux dans le volume de la phase carbonate. Huang et coll. [215] soulignent ainsi que la chimie des défauts peut être appliquée aussi bien à la phase carbonate à l'état solide qu'à l'état liquide : ainsi, en accord avec un modèle de quasi-réseau (*quasi-lattice model*), le milieu fondu maintient localement une structure orientée, et seuls les distances entre les atomes qui la constituent ainsi que le nombre de coordination cation-anion diminuent.

On a également mis l'accent dans la littérature sur la nature multi-ionique de la conductivité de ce type de matériaux [194, 227, 229] : en effet, l'électrolyte composite peut être vu comme un système multi-ionique composé par les ions intrinsèques ( $M^+$ ,  $CO_3^{2-}$  et  $O^{2-}$ ) et extrinsèques ( $H^+$ ). Les porteurs de charge engagés dans le processus de conduction peuvent varier en fonction de l'atmosphère environnante (oxydante ou réductrice). Aussi, compte tenu de cette notion de conductivité multi-ionique, la concentration des ions peut être augmentée, conduisant non seulement à une augmentation des performances électrochimiques globales des cellules qui intègrent un tel électrolyte, mais aussi à une amélioration des cinétiques aux électrodes [227]. En particulier, comme cela a été mentionné précédemment, certains auteurs attribuent à ces matériaux une conduction « hybride » (ou *double*) par un couple d'ions  $H^+/O^{2-}$ , voire triple :  $H^+/O^{2-}/CO_3^{2-}$ . Concernant le mécanisme de conduction par  $H^+/O^{2-}$ , sa première explication a été proposée par Zhu et Mellander [289]. Celle-ci est fondée sur la conduction simultanée par  $O^{2-}$  de la phase oxyde et par  $H^+$  de la phase carbonate, ainsi que par des liaisons temporaires de type  $H^+ - CO_3^{2-} - HCO_3^-$ . Puis, Zhu and Mat [194] ont supposé que le mécanisme de transport des  $H^+$  et  $O^{2-}$  peut être influencé par *l'effet composite*, consistant quant à lui en la conduction au voisinage de l'interface par les chemins de conduction double  $H^+/O^{2-}$  ; la conduction s'effectue par chaînes d'atomes et par des liaisons entre eux :  $H-O\cdots H$ ,  $H-O-H$  et  $O-H\cdots O$  existant à l'interface (cf. fig.I.20). Lors du passage d'une électrode à l'autre, le proton est temporairement retenu puis relâché par les ions/atomes d'oxygène. Ce mécanisme de conduction interfaciale, selon les auteurs [194], joue un rôle déterminant dans l'augmentation de la conductivité des électrolytes oxyde-carbonate.

Les études consacrées aux électrolytes composites oxyde-carbonate préparés par voie d'imprégnation ont révélé une croissance linéaire de la conductivité, proportionnelle à la surface interfaciale spécifique entre les deux phases. Par exemple, Wang et coll. [290], travaillant sur le composite SDC- $Na_2CO_3$ , ont proposé un mécanisme alternatif de conduction de ce type en le désignant « *model de balancement* » ("*Swing Model*"). Des liaisons hydrogène formées entre les deux phases  $Ce-O\cdots H\cdots O-CO_2^{2-}$  sont supposées constituer



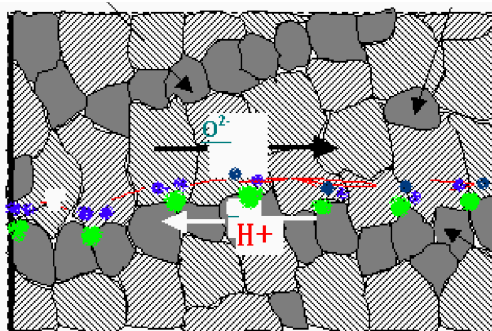


FIG. I.20. — Représentation schématique de la conduction hybride par  $H^+/O^{2-}$  à l'interface oxyde-carbonate proposée par Zhu et Mat [194]. Ici, selon les auteurs, les points bleus représentent les ions oxyde  $O^{2-}$ , et les points verts  $H^+$ . La phase oxyde est représentée par des hachures.

un chemin de conduction rapide des protons en présence des carbonates (cf. fig. I.21). La vibration amplifiée de la liaison C–O, ainsi que la mobilité et la rotation du groupement  $CO_3^{2-}$  accrues au-delà de la température de fusion du carbonate facilitent la rupture et la formation rapide des liaisons hydrogène au voisinage de l'interface, conduisant ainsi à un transport plus efficace du proton à longue distance ; celui-ci est quant à lui entraîné par le gradient de concentration de proton et par des groupements carbonate servant de pont afin que le proton passe d'une liaison hydrogène à une autre. En outre, les auteurs supposent également que, puisque la phase carbonate n'est pas connue pour être un conducteur protonique, l'interface oxyde-carbonate doit jouer un rôle important dans l'explication de la conduction protonique.

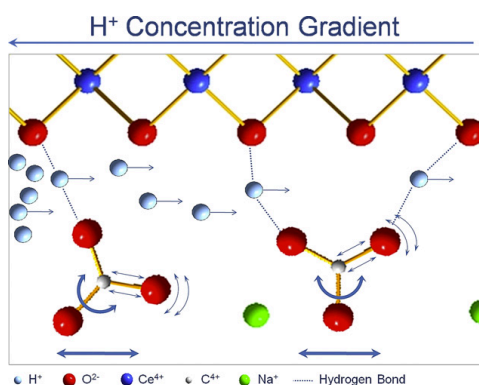
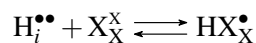


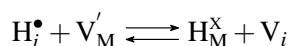
FIG. I.21. — Représentation schématique du « modèle de balancement » ("Swing Model") décrivant la conduction par proton au sein des électrolytes oxyde-carbonate d'après [290].

Huang et coll. [215] font appel à la chimie de défauts afin d'éclairer davantage la question de la conduction par  $H^+$  au sein des composites soumis à une atmosphère d'hydrogène. Selon ces auteurs, la conduction par proton à travers des liaisons temporaires entre  $H^+$  et

$\text{CO}_3^{2-}$  [194] peut être représentée par les réactions suivantes :



où X indique le site  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le réseau du carbonate. Néanmoins, ils admettent qu'à des températures plus basses, qui supposent une mobilité restreinte des carbonates, le proton est associé d'abord au site d'oxygène dans la maille de l'oxyde, et devient ensuite une espèce interstitielle à l'interface, où il peut être véhiculé à travers des lacunes cationiques dans la phase carbonate :



Nous en arrivons enfin aux travaux mettant en évidence une conduction triple par  $\text{O}^{2-} / \text{H}^+ / \text{CO}_3^{2-}$ , qui a été proposée par le groupe de Y. Li travaillant sur les électrolytes SDC– $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  [248, 249] et sur SDC– $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$  [291]. Ce dernier a été exposé en mode pile à des atmosphères réductrice d'hydrogène et oxydante ( $\text{O}_2/\text{CO}_2$ ) [291]. Ces auteurs ont proposé un mécanisme dans lequel l'ion oxyde assure une conduction au sein de la phase oxyde, comme c'est le cas des électrolytes tout solides employés pour les SOFC, tandis que le proton peut former l'ion hydrogénocarbonate, en réagissant avec le  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le volume de la phase carbonate. L'ion  $\text{HCO}_3^-$  peut donc diffuser à travers cette dernière ou à l'interface, et l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  assurera quant à lui une conduction conventionnelle des MCFC, comme indiqué sur la figure I.22. Par ailleurs, si l'atmosphère oxydante est constituée uniquement d'oxygène, l'ion carbonate est supposé être immobile selon Zhao et coll. [291]. Néanmoins, dans l'atmosphère complexe de  $\text{O}_2/\text{CO}_2$ , ils supposent que la conduction par  $\text{CO}_3^{2-}$  accroît le transport des  $\text{O}^{2-}$ , impliquant à l'interface leur échange avec le  $\text{CO}_2$  de la phase gazeuse.

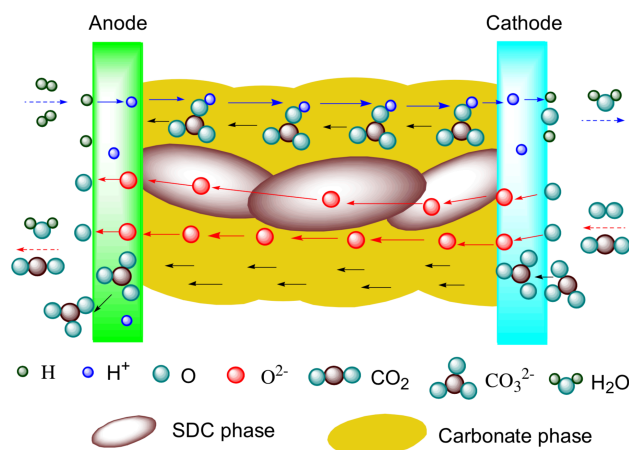


FIG. I.22. — Représentation schématique du mécanisme de conduction triple par  $\text{O}^{2-}/\text{H}^+/\text{CO}_3^{2-}$  dans le cas où l'atmosphère oxydante est constituée de  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  selon le groupe de Y. Li [291].

Dans de récents travaux, Asghar et coll. [245, 260] se sont appuyés sur les études de Evans et coll. [292] et ont proposé un mécanisme de conduction impliquant les ions intrinsèques ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ) et extrinsèques ( $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$ ) qui apparaissent lors de l'exposition de l'électrolyte aux atmosphères oxydante (mélange  $\text{O}_2$  /  $\text{CO}_2$  à la cathode) et réductrice ( $\text{H}_2$  à l'anode) (cf. fig. I.23).

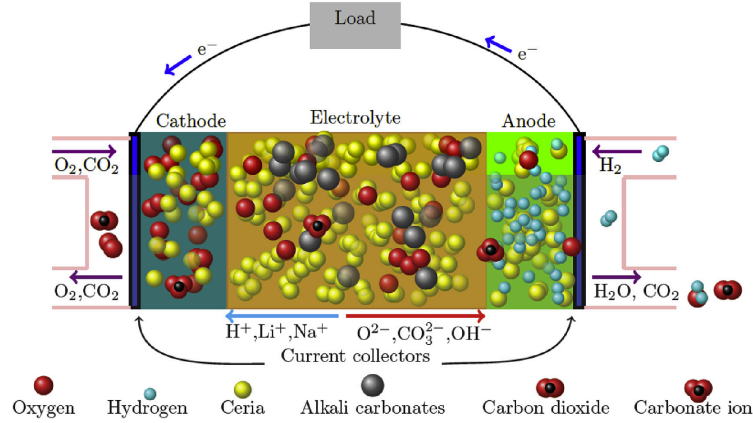
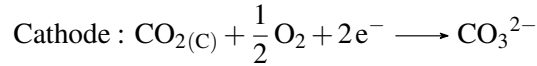
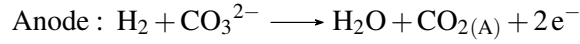
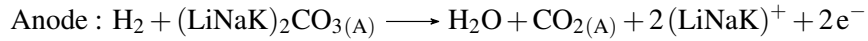


FIG. I.23. — Représentation schématique de la conduction au sein de l'électrolyte composite SDC– $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  d'après [260].

Les auteurs proposent ainsi deux mécanismes réactionnels, tout en admettant, par ailleurs, qu'à des interfaces électrode–électrolyte ils peuvent être plus complexes. Le premier implique la conduction par ions carbonate :



Le deuxième cas de figure implique la conduction par cations alcalins contenus eux aussi dans la phase carbonate (notons que la notation des auteurs a été reprise à l'identique) :



En résumé, il existe dans la littérature plusieurs propositions pour expliquer le mécanisme de conduction au sein des électrolytes oxyde-carbonate. La plupart d'entre elles soulignent pour ce processus l'importance du rôle de l'interface entre les phases qui constituent le composite. Néanmoins, il est à ce jour difficile de mettre en évidence de façon exacte le comportement de ce type de matériaux composites, et la controverse quant aux propriétés électriques améliorées de ces électrolytes persiste dans la littérature.

Plus précisément, H. Näge [293] remet en question le principe de fonctionnement des piles à combustible à températures intermédiaires (IT-SOFC) employant des électrolytes composites. Il conteste notamment l'existence de *l'effet composite* par lequel les chemins de conduction superionique se formeraient à l'interface oxyde-carbonate. Näge rappelle dans ses travaux [293–295] le fait que les carbonates des métaux alcalins dans leur état solide présentent majoritairement une conduction cationique. En outre, il recommande de dissocier la conduction qui se manifeste dans la phase oxyde de celle de la phase carbonate.

Il est important de souligner ici l'apport en la matière des travaux de C. Ricca et coll. [296–301], qui adopte une approche combinée de modélisation et d'expérimental afin de mieux comprendre les phénomènes de réactivité interfaciale au sein des électrolytes composites, tels que  $\text{YSZ-LiKCO}_3$  et  $\text{TiO}_2\text{-LiKCO}_3$ . Nous détaillerons cette approche, en donnant un résumé des résultats importants, au début du chapitre IV dans la partie où les travaux antérieurs du laboratoire sur les électrolytes composites sont évoqués (cf. p. 120). Il est indispensable à ce jour d'approfondir les connaissances sur le mécanisme de conduction engendré au sein des électrolytes composites afin d'utiliser les électrodes appropriées, ainsi que de comprendre leurs limitations en vue d'une application potentielle dans les piles à combustible fonctionnant à des températures basses (LT-SOFC) et intermédiaires (IT-SOFC). Dans ce contexte, les investigations des effets interfaciaux de ces matériaux complexes auraient pu constituer un apport important, mais Zhu et coll. [302] et Zhao et coll. [60] constatent l'absence d'outils appropriés à de telles fins. C'est pourquoi un des deux axes principaux du présent travail s'articulera autour de cette question. Nous essaierons d'élargir les connaissances dans ce domaine en adoptant une triple démarche : en étudiant d'abord le comportement électrique d'un électrolyte composite sous différentes conditions (atmosphères variées et cycles thermiques) ; puis, en le comparant, dans la mesure du possible, au comportement thermique sous les mêmes conditions ; enfin, par des analyses microstructurales *ex situ*.

## I.6 Objectifs du présent travail et méthodologie

Comme nous avons pu le voir, l'enjeu majeur pour les systèmes de piles à combustible à oxyde solide (SOFC) consiste à diminuer la température de fonctionnement afin de prévenir leur dégradation prématurée, ainsi que de rendre leur fabrication et leur exploitation moins onéreuses et ce, en conservant les rendements élevés qui caractérisent ces dispositifs électrochimiques. Ce travail se focalisera donc essentiellement sur l'optimisation des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) par les deux voies suivantes : l'une consistera à améliorer les propriétés électrocatalytiques de l'interface anode-électrolyte, et l'autre à augmenter les performances des piles à plus basse température, en utilisant un électrolyte composite oxyde-carbonate.

Dans un premier axe concernant l'interface anode-électrolyte, cette dernière sera fonctionnalisée par des couches minces nanométriques à base d'oxyde de cérium afin d'accroître les propriétés électrocatalytiques de ce compartiment de la pile.

Des couches minces d'oxyde de cérium non dopé ( $\text{CeO}_2$ ) et d'oxyde de cérium substitué à l'yttrium (YDC) seront élaborées par dépôt de couches atomique (ALD, *Atomic Layer Deposition*) à partir de différents précurseurs, ce qui nécessitera, entre autres, l'optimisation du procédé d'un tel dépôt, surtout dans le cas d'un composé ternaire (cérine dopée). Vu que ces couches sont destinées *in fine* à faire partie du compartiment anodique au sein des piles à combustible, nous envisageons de mieux appréhender leur comportement dans les conditions réductrices à haute température et, plus particulièrement, d'évaluer leur réactivité vis-à-vis de l'hydrogène. A cet effet, les couches minces modèles seront d'abord déposées sur le substrat de YSZ de différentes microstructures (monocristalline et polycristalline). Ainsi, le choix de la nature et de la structure du substrat permettra d'obtenir des couches d'une microstructure souhaitée, qui sera par la suite précisément caractérisée par les techniques appropriées, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et en transmission.

Dans un deuxième temps, afin de déceler le rôle de l'orientation cristallographique en surface des couches, ainsi que le rôle de leur microstructure et de leur composition chimique vis-à-vis de l'hydrogène, des tests de réactivité sous  $\text{H}_2$  à haute température seront entrepris en recourant à la spectroscopie d'impédance électrochimique dans un montage spécifique.

Enfin, une couche mince d'oxyde de cérium sera intégrée à l'interface entre l'anode et l'électrolyte au sein d'une cellule électrochimique unitaire supportée par l'électrolyte, et ses performances seront évaluées par rapport à une cellule de référence (sans couche) dans les conditions standard des SOFC. Concernant l'électrolyte, nous opterons pour un composite oxyde-carbonate basé sur la cérine dopée au samarium (SDC) comme phase oxyde et un mélange eutectique ternaire de carbonate ( $\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ , dont l'étude des propriétés se fera en parallèle. Ces travaux constitueront tout naturellement le deuxième axe de la thèse.

Dans celui-ci, portant sur les propriétés d'électrolytes composites, nous nous limiterons à l'étude approfondie de l'électrolyte SDC- $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ , qui sera synthétisé par voie solide, mise au point lors des précédents travaux du laboratoire d'accueil. Cette étude se divisera en trois parties. Seront menées en parallèle des investigations sur le comportement électrique de cet électrolyte sous atmosphères variées (modèles et standard des SOFC et de MCFC) et des analyses thermiques sous les mêmes atmosphères (dans la mesure du possible). La troisième partie sera consacrée aux analyses structurales *ex situ* des échantillons après les tests.

Dans la première partie dédiée au comportement électrique de l'électrolyte, nous utiliserons également la spectroscopie d'impédance afin de pouvoir évaluer les modifications de la conductivité des échantillons en fonction des atmosphères, ainsi que de la température. L'approche consistant en cyclages thermiques sera donc systématiquement appliquée pour chacune des atmosphères.

L'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage, qui correspond à la deuxième partie de l'étude, nous permettra de relier les températures de transformation de phase au sein du matériau aux résultats obtenus par spectroscopie d'impédance. Nous devrions ainsi nous rapprocher d'une meilleure compréhension générale des mécanismes de conduction mis en jeu au sein de tels électrolytes. C'est pourquoi l'analyse thermique de la poudre de

composite sera menée sous les mêmes atmosphères que celles utilisées pour la première partie, quand il est techniquement possible de les reproduire au sein de l'analyseur thermique.

Enfin, les échantillons d'électrolyte testés par spectroscopie d'impédance au cours de la première partie seront par la suite analysés *ex situ* afin d'observer les changements éventuels de leur microstructure, ainsi que de leur composition de phase. Nous emploierons à cet effet la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

Dans le prochain chapitre, seront présentées les techniques expérimentales de fabrication et de caractérisation des matériaux étudiés, que ce soit les couches minces ou les matériaux composites. Suivront un chapitre dédié aux couches minces à base d'oxyde de cérium, substitué ou non (fabrication, caractérisations microstructurales et propriétés de réactivités vis-à-vis de l'hydrogène), puis un chapitre sur les propriétés de transport des électrolytes composites associant l'eutectique ternaire de carbonates  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  à l'oxyde solide de cérium substitué au samarium. Ce chapitre s'achèvera sur l'apport des couches minces de céline sur les performances de cellules complètes à base d'électrolyte composite. Nous concluons notre étude par un résumé de l'apport de ces travaux dans le domaine des SOFC pouvant fonctionner à températures intermédiaires (autour de 500–600 °C), et de leurs perspectives.



## Chapitre II

# Techniques et dispositifs expérimentaux

### Sommaire

|             |                                                                                        |           |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>II.1</b> | <b>Dépôt par couche atomique (ALD — <i>Atomic Layer Deposition</i>) . . .</b>          | <b>52</b> |
| II.1.1      | Principe fondamental du dépôt par ALD . . . . .                                        | 52        |
| II.1.2      | Influence de la température de dépôt — fenêtre ALD . . . . .                           | 53        |
| II.1.3      | Équipement ALD . . . . .                                                               | 54        |
| <b>II.2</b> | <b>Synthèse des électrolytes composites . . . . .</b>                                  | <b>56</b> |
| <b>II.3</b> | <b>Méthodes de caractérisation physico-chimique . . . . .</b>                          | <b>57</b> |
| II.3.1      | Diffraction des rayons X . . . . .                                                     | 57        |
| II.3.2      | Techniques de microscopie . . . . .                                                    | 64        |
| <b>II.4</b> | <b>Analyse thermogravimétrique . . . . .</b>                                           | <b>67</b> |
| II.4.1      | Analyse simultanée TG-DSC . . . . .                                                    | 68        |
| II.4.2      | Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) . . . . . | 70        |
| II.4.3      | Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) . . .                       | 71        |
| <b>II.5</b> | <b>Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .</b>                             | <b>71</b> |
| II.5.1      | Principe général de la spectroscopie d'impédance . . . . .                             | 72        |
| II.5.2      | Configurations électrochimiques adoptées . . . . .                                     | 75        |
| II.5.3      | Banc d'essai en cellule à chambre unique . . . . .                                     | 77        |
| <b>II.6</b> | <b>Banc d'essai en cellule complète . . . . .</b>                                      | <b>78</b> |

### Introduction

Dans ce chapitre seront présentées les conditions de synthèse des matériaux étudiés au cours de ces travaux de thèse, ainsi que les techniques de caractérisations physico-chimiques, électriques et électrochimiques. Seront rappelés des principes plus spécifiques,



tels que l'ALD (*Atomic Layer Deposition*, dépôt par couche atomique), utilisé pour la fabrication des couches minces et, en particulier, les couches épitaxiées à base d'oxyde de cérium, qui feront l'objet d'études fondamentales sur leur réactivité sous atmosphère réductrice ( $H_2$ ), la diffraction des rayons X et ses dérivés expérimentaux appropriés aux caractérisations requises, ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique utilisée pour les analyses de comportement électrique et de réactivité catalytique. Les équipements et les conditions expérimentales seront détaillés dans chacun des cas.

## II.1 Dépôt par couche atomique (ALD — *Atomic Layer Deposition*)

### II.1.1 Principe fondamental du dépôt par ALD

La technique de dépôt par couche atomique (ALD, *Atomic Layer Deposition*) est une technique de dépôt chimique par flux alternés qui diffère de la famille des techniques de dépôt en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapor Deposition*). La technique ALD se distingue de cette dernière par les trois principes suivants. Le premier consiste en la saturation des réactions de chimisorption surface – gaz ; selon le deuxième, les conditions d'autolimitation et d'irréversibilité de ces réactions doivent être impérativement remplies ; selon le dernier, lors du dépôt ALD, les réactions sont séparées dans le temps et se répètent de manière cyclique.

Chaque cycle ALD pour le dépôt d'un composé binaire comprend 4 étapes (figure II.1) :

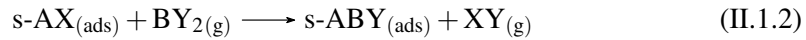
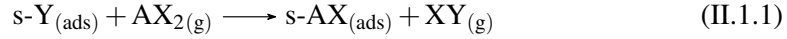
1. dosage du précurseur et sa chimisorption sur la surface du substrat ;
2. purge permettant l'évacuation de l'excès du précurseur, ainsi que des produits dérivés ;
3. dosage du coréactif et sa chimisorption, entraînant la réaction avec le précurseur ;
4. purge afin d'évacuer l'excès du coréactif et des produits de réaction.

Selon le premier principe du procédé ALD, il est crucial que le précurseur et les coréactifs réagissent avec la surface de manière autolimitante. Cela signifie que les molécules du précurseur et les espèces du coréactif réagissent avec les sites de surface ou les groupements fonctionnels de surface tant que ceux-ci sont présents ou restent accessibles. Par conséquent, les réactions de surface finissent par saturer et donc cesser. Les molécules du précurseur et du coréactif ne réagissent ni entre elles, ni avec les groupes de surface qu'ils créent. Lors des étapes de purge, les produits gazeux qui peuvent être générés par les réactions en surface, ainsi que tout excès de molécules du précurseur ou du coréactif, sont extraits de la chambre de réaction ALD. Si ces conditions ne sont pas remplies et que le précurseur réagit avec le coréactif directement dans la phase gazeuse ou sur la surface, cela pourrait conduire à la formation de composants indésirables.

Comme mentionné précédemment, les différentes étapes d'un cycle ALD typique et idéalisé sont indiquées sur la figure II.1. Celle-ci représente schématiquement des réactions

autolimitantes en surface pendant les deux demi-cycles, la saturation de surface ainsi que la formation d'une mono-couche<sup>1</sup> à chaque étape du cycle. La saturation lors des deux demi-cycles conduit à une valeur caractéristique, à savoir la croissance par cycle, souvent abrégée en GPC (*Growth per Cycle*).

En d'autres termes, les deux étapes autolimitantes peuvent être exprimées pour un composé AB imaginaire par les deux réactions suivantes :



où s indique la surface avec ses groupements fonctionnels (Y) ;  $AX_2$  représente le précurseur avec l'élément à déposer A et X le ligand ;  $BY_2$  est la formule du coréactif avec B, le second élément à déposer, et Y, son ligand ; XY est le produit de réaction entre les ligands. Pour atteindre une certaine épaisseur de film du composé AB, les deux demi-réactions (II.1.1) et (II.1.2) sont répétées de manière cyclique.

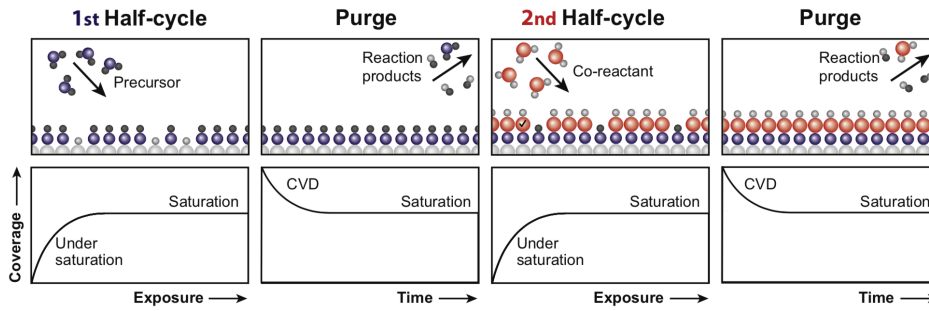


FIG. II.1. — Représentation schématique des différentes étapes dans un cycle ALD comprenant deux demi-réactions [303].

### II.1.2 Influence de la température de dépôt — fenêtre ALD

La plupart des procédés ALD se déroulent entre 25 et 600 °C. Par ailleurs, en fonction des matériaux et des précurseurs utilisés pour leurs dépôts, il existe une plage de températures, appelée fenêtre ALD (cf. fig. II.2). Dans les limites d'une fenêtre ALD, la vitesse de croissance demeure constante, ne dépend pas de la température et est uniquement régie par la densité des sites actifs disponibles à la surface et par la saturation de la surface par les espèces adsorbées. Ainsi, ces deux derniers critères définissent la croissance de type ALD.

1. À cause de l'encombrement stérique et de la densité des groupements réactifs en surface, la croissance par cycle est quasiment plus faible que celle d'une mono-couche ; cela entraîne seulement la sous-estimation des valeurs de GPC par rapport à celles de croissance de matériau par cycle, mais n'affecte aucunement la formation du film dense.

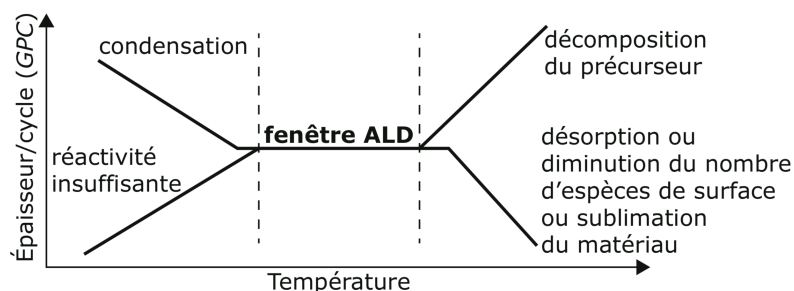


FIG. II.2. — Fenêtre ALD idéalisée [304].

Aux températures inférieures à la limite de la fenêtre ALD, un des deux régimes prédomine : soit le régime de condensation du précurseur dans le cas où plus d'une monocouche est adsorbée, soit le régime de réaction de chimisorption limitée par son énergie d'activation. Par ailleurs, deux autres régimes sont probables aux températures supérieures à la deuxième limite de la fenêtre ALD. Le premier correspond à la décomposition thermique du précurseur, avant qu'il ne réagisse avec le coréactif, entraînant ainsi la hausse de GPC. Le deuxième régime possible correspond quant à lui à la désorption du précurseur, qui peut également se manifester, diminuant la vitesse de croissance à des températures élevées en raison de la nature exothermique des réactions de chimisorption.

Par conséquent, il est essentiel, pour un matériau donné, de déterminer la gamme de températures où la vitesse de croissance sera constante et de type autolimitant, ce qui est propre à l'ALD. Ce paramètre est d'autant plus important dans le cas de dépôts de composés ternaires où une fenêtre ALD est propre à chacun des éléments qui forment la couche. Ce paramètre constituera naturellement l'un des paramètres de l'optimisation du procédé ALD pour la fabrication des couches minces de cérine dopée à l'yttrium ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ ) ; il sera exposé dans la section dédiée (cf. III.1.2, p. 86).

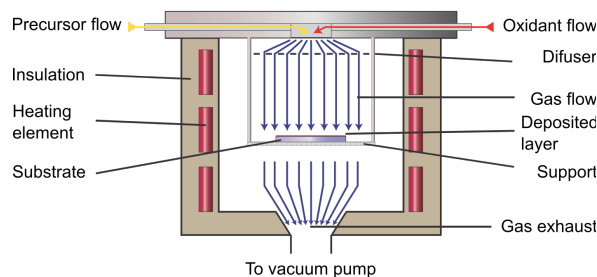
### II.1.3 Équipement ALD

Le système ALD SUNALE™ R-200 commercialisé par la société PICOSUN™ (Finlande) a été utilisé pour l'élaboration des couches minces tout au long du présent travail. La vue d'ensemble de l'installation est représentée sur la figure II.3a. Ce système adopte le principe de l'ALD temporel activé thermiquement, c'est-à-dire que le substrat est immobilisé et que l'apport de matière est assuré par des flux de gaz alternés. Quant aux réactions en surface, elles sont activées thermiquement, sans apport d'espèces réactives générées dans le volume réactionnel (par ex., ALD assisté plasma).

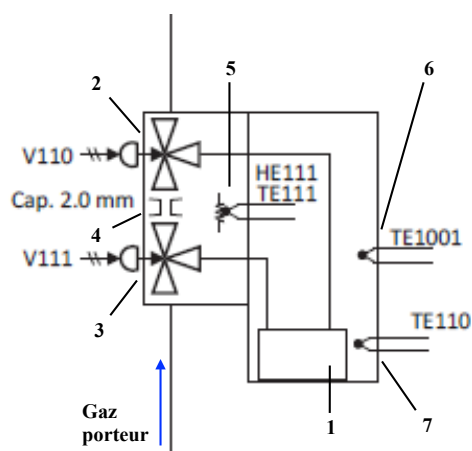
Ce système ALD est doté d'un réacteur vertical aux parois chaudes (*hot wall reactor*) (cf. fig. II.3b) et aux flux gazeux perpendiculaires au substrat (*showerhead*). Le réacteur de ce type utilise le gaz porteur ( $\text{N}_2$ ) à une pression de l'ordre du mbar, maintenue par une pompe rotative à l'huile.



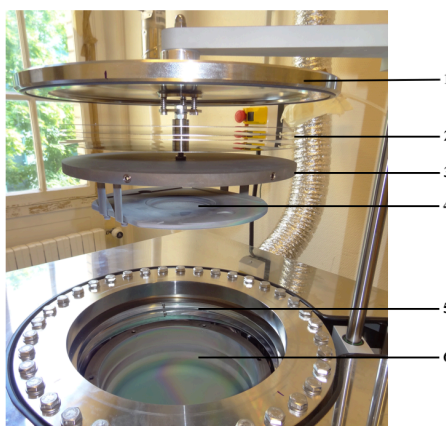
(a) Vue d'ensemble de l'installation SUNALE™ R-200, PICO-SUN™.



(b) Représentation schématique de la chambre réactionnelle.



(c) Schéma de la source de précurseur PICO-SOLID™ BOOSTER : 1 — cartouche contenant le précurseur; 2, 3 — électrovannes; 4 — capillaire; 5 — élément chauffant; 6, 7 — thermocouples.



(d) Vue du réacteur : 1 — couvercle; 2, 5 — réflecteurs de chaleur; 3 — couvercle-diffuseur de la chambre réactionnelle; 4 — grille de dépôt; 6 — chambre réactionnelle.

FIG. II.3. — Équipement ALD utilisé.

Les précurseurs solides sont sublimés dans les dispositifs spécifiques appelés *sources*, dont le schéma est représenté par la fig. II.3c — PICO-SOLID™ BOOSTER. Le précurseur à l'état solide est contenu dans une cartouche chauffée (1). Un système d'électrovannes (2 et 3) doté d'un capillaire (4) permet le détournement du flux de gaz porteur vers le volume de la cartouche (1) lors du temps de pulse, assurant ainsi l'entraînement de la vapeur du précurseur sublimé, pour la transporter ensuite vers le réacteur. Hors temps de pulse, le gaz porteur est constamment véhiculé vers la chambre de réaction permettant le balayage permanent de la ligne de source, laquelle est également chauffée à la même température que le précurseur afin d'éviter tout risque de condensation des vapeurs.

Le coréactif ( $O_3$ ) est produit à partir d'oxygène par un générateur d'ozone OG-2000,

AC-2025 (IN USA Inc., États-Unis), en quantité correspondant à 14,5 %mass. dans un flux d'O<sub>2</sub>.

Tous les gaz nécessaires au fonctionnement du système ALD ont un degré de pureté supérieur Alphagaz Smartop 1 ou 2 correspondant, selon le fournisseur (AIR LIQUIDE, France), aux pourcentages suivants :  $\geq 99,999$  % pour le N<sub>2</sub> et  $\geq 99,995$  % dans le cas d'O<sub>2</sub>.

## II.2 Synthèse des électrolytes composites

Nous appellerons électrolytes composites les matériaux contenant deux phases : un mélange eutectique de carbonates de métaux alcalins associé à un oxyde solide. La synthèse d'un électrolyte composite par voie solide suit le protocole défini au sein du laboratoire d'accueil et s'effectue en plusieurs étapes [216, 261].

Lors de la première étape, un eutectique de carbonates est préparé, par mélange de sels dans les proportions molaires souhaitées. Ce mélange est ensuite soigneusement broyé dans un mortier en porcelaine. Puis, le traitement thermique du mélange broyé est réalisé dans un four étanche chauffé à 650 °C pendant 1 heure, sous une atmosphère constamment renouvelée contenant 30 %vol. de CO<sub>2</sub> dans l'air synthétique. La montée et la descente en température sont effectuées à une vitesse de 3 °/min. Après refroidissement, le mélange eutectique est broyé à l'état de poudre fine.

La deuxième étape de synthèse consiste à mélanger la poudre d'eutectique précédemment obtenue à la poudre d'oxyde dans la proportion souhaitée. Ce ratio est maintenu dans notre travail à 30 %mass. – 70 %mass. pour le mélange carbonate–oxyde. Le broyage intervient à ce stade afin de permettre une meilleure homogénéisation. Le mélange ainsi obtenu est traité thermiquement dans les mêmes conditions que pour l'eutectique seul, exceptée l'étape de refroidissement qui est remplacée par une trempe à température ambiante. À ce stade de la synthèse, la trempe est préférée au refroidissement lent afin d'empêcher les processus de diffusion et de favoriser ainsi le contact à l'échelle micrométrique entre le mélange eutectique fondu lors de la synthèse et des particules d'oxyde solide. Le mélange synthétisé est enfin broyé.

La mise en forme de l'électrolyte composite est effectuée lors de la troisième étape, où la poudre résultante (d'environ 0,9 g) est compressée uniaxialement dans un moule de 13 mm de diamètre avec une pression nominale correspondant à 4 tonnes appliquée à l'aide d'une presse hydraulique. Les pastilles obtenues sont recuites à 600 °C à l'air pendant 1 heure, les vitesses de montée et de descente en température étant de 5 °/min.

L'un des électrolytes composites particulièrement étudié dans le présent travail (cf. chapitre IV) — SDC–LiNaK — a ainsi été synthétisé à partir d'un mélange eutectique du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans une proportion respective de (43,5–31,5–25) %mol., ainsi que d'une poudre commerciale d'oxyde de cérium dopé à l'oxyde de samarium (20 %at. en Sm) (SDC). On le désignera à partir de maintenant SDC–LiNaK.

La liste exhaustive des réactifs utilisés pour la synthèse des électrolytes composites lors

des travaux de thèse est présentée dans le tableau II.1.

TABLEAU II.1. — Réactifs utilisés pour la synthèse des électrolytes composites.

| Réactif                                              | Degré de pureté,<br>% mass. ou vol. | n° CAS                 | Fournisseur         |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|---------------------|
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (SDC) | > 99,9                              | 66402–68–4             | Fuel Cell Materials |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3$                             | $\geq 99,9$                         | 554–13–2               | Sigma Aldrich       |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$                             | $\geq 99,8$                         | 497–19–8               |                     |
| $\text{K}_2\text{CO}_3$                              | $\geq 99,0$                         | 6381–79–9              |                     |
| $\text{CO}_2$                                        | > 99,998                            | 124–38–9               |                     |
| Air synthétique                                      | > 99,999                            | $\text{O}_2$ 7782–44–7 | Air Liquide         |
| $\text{O}_2$ ( $20 \pm 1$ ) %mol.                    |                                     | $\text{N}_2$ 7727–37–9 |                     |

## II.3 Méthodes de caractérisation physico-chimique

### II.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est communément utilisée pour la caractérisation des matériaux ; elle permet plus précisément d'identifier la ou les phases présentes dans le matériau synthétisé, de déterminer la structure d'une substance cristallisée et l'orientation cristalline. N'étant pas destructive, cette technique permet notamment d'obtenir des informations structurales moyennées par rapport à une surface relativement large de plusieurs millimètres carrés.

Le principe de la diffraction du faisceau monochromatique de rayons X sur un cristal est rappelé par la figure II.4.

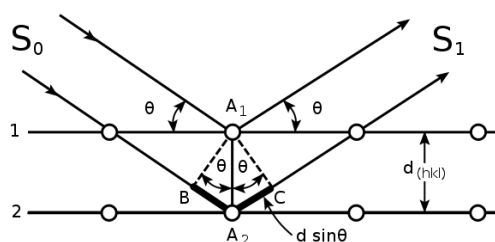


FIG. II.4. — Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.  $S_0$  — faisceau incident ;  $S_1$  — faisceau diffracté ;  $\theta$  — l'angle de Bragg ;  $d_{(hkl)}$  — distance entre les plans réticulaires 1 et 2.

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X traverse un cristal, le nuage d'électrons de chaque atome de la maille devient une source de rayonnement secondaire ayant

la même longueur d'onde (phénomène de diffusion élastique). L'émission de rayons X de cet ensemble tridimensionnel périodique constituant le cristal (nuages d'électrons) est additionnée, en raison des interférences, dans certaines directions, en satisfaisant des relations entre la longueur d'onde et les distances interatomiques d'un solide donné, et est annulée dans toutes les autres directions. La théorie quantitative de ce phénomène, proposée par Bragg [305], est l'une des lois fondamentales de la diffraction des rayons X :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.3.1})$$

où  $d_{(hkl)}$  est la distance interréticulaire ;  $\theta$  est l'angle de Bragg ;  $n \in \mathbb{Z}$  est l'ordre d'interférence ;  $\lambda$  représente la longueur d'onde du rayonnement incident. À l'heure actuelle, dans le domaine de la diffraction des rayons X, plusieurs configurations expérimentales sont disponibles. Elles sont appelées à répondre aux exigences variées en termes de caractérisation des matériaux sous leurs différents aspects, tels que des poudres, des monocristaux [306] ou encore des couches minces [307, 308]. Dans le cadre du présent travail, nous sommes amenés à recourir aux deux familles de techniques suivantes : la méthode dite « des poudres » et la méthode par diffraction rasante.

La méthode des poudres, très répandue, permet entre autres la réalisation d'analyses qualitatives et semi-quantitatives de routine et l'identification de phases. Son principe et ses particularités font partie de l'annexe A. Le choix de la deuxième technique, qui met en évidence la texture des matériaux déposés sous forme de couches minces, nous a paru s'imposer pour la caractérisation des couches minces obtenues par ALD, dont les résultats seront discutés dans la partie du chapitre III dédiée. Cette technique nécessite à la fois des arrangements optiques et géométriques bien particuliers. Dans cette section, nous rappellerons les principes de ces deux familles de techniques de diffraction des rayons X ; nous présenterons brièvement leurs exigences en termes de configurations et de limitations, ainsi que l'appareillage utilisé et les conditions de mesures. Le volet portant sur la mesure par réflectivité des rayons X, permettant la détermination d'épaisseur des couches minces nanométriques, sera également présenté.

### II.3.1.1 Appareillage utilisé pour la méthode des poudres et conditions d'acquisition

Au cours de nos recherches, deux diffractomètres dont disposait le laboratoire d'accueil ont été utilisés pour la caractérisation des matériaux obtenus : X'Pert Pro (PANALYTICAL, Pays-Bas) et D8 Endeavor (BRUKER, États-Unis). Ce dernier a été systématiquement utilisé pour la caractérisation des matériaux d'électrolytes composites (cf. chapitre IV) en raison de la possibilité qu'il offre d'avoir des temps de comptage beaucoup plus importants. Les principales caractéristiques et les conditions d'acquisition générales pour ces deux appareils sont regroupées dans le tableau II.2. Les deux appareils sont équipés de monochromateurs avant.

L'enregistrement des diffractogrammes a été réalisé par des logiciels appropriés fournis par le constructeur. L'exploitation des résultats a été faite dans tous les cas à l'aide de l'outil

TABLEAU II.2. — Principales caractéristiques et conditions générales d'acquisition pour les diffractomètres à géométrie Bragg-Brentano.

| Appareil    | Source des rayons X    |                           |            |             | Pas, ° | Vitesse de rotation, tours/min |
|-------------|------------------------|---------------------------|------------|-------------|--------|--------------------------------|
|             | Matériau d'anticathode | $\lambda_{K\alpha 1}$ , Å | Tension, V | Courant, mA |        |                                |
| X'Pert PRO  | Cu                     | 1,54053                   | 45         | 40          | 0,0260 | 25                             |
| D8 Endeavor | Co                     | 1,78897                   | 35         | 28          | 0,0257 | 10                             |

HighScore (PANALYTICAL), qui utilise la base de données PDF-4+ 2016 RDB provenant de l'ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

### II.3.1.2 Méthode par diffraction rasante (GIXRD)

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit la méthode des poudres avec la configuration Bragg-Brentano ( $\theta-2\theta$ ) suivant laquelle la condition de diffraction selon II.3.1 n'est satisfaite que sur des familles de plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. Dans le cas où l'échantillon est sous forme de poudre, l'investigation cristallographique peut être réalisée normalement en raison de la présence de tous les maxima de diffraction sur le diffractogramme. Cependant, lorsqu'un échantillon est un film mince, il faut tenir compte de certaines contraintes. Par exemple, lorsqu'une couche mince a une forte orientation cristallographique préférentielle, une seule famille de plans de réseau cristallin peut être détectée. C'est l'une des raisons pour lesquelles les mesures sur des films minces sont plus difficiles, si on les compare à celles d'un échantillon sous forme de poudre, et que des précautions sur le choix de la technique doivent être prises.

En mode d'incidence rasante, seul le détecteur se déplace : ainsi, les plans diffractant à l'angle  $\theta$  donnent lieu à un pic d'intensité lorsque le détecteur se trouve à l'angle  $2\theta$  avec le faisceau incident. Il est à noter que l'angle d'incidence formé avec la surface d'échantillon en mode rasant est désigné par  $\omega$ . Les paragraphes suivants donneront un aperçu de cette famille de techniques de caractérisation des couches minces utilisées lors de la réalisation de ces travaux de thèse.

**II.3.1.2.1 Configurations dans le plan (*in-plane*)** Comme cela a été évoqué, pour une couche mince ayant une forte orientation préférentielle, en particulier un film mince épitaxié, l'information obtenue par une mesure  $\theta-2\theta$  est souvent insuffisante. En effet, un film mince est formé de manière bidimensionnelle sur la surface d'un substrat et se caractérise par une grande anisotropie, soit parallèle le long de la direction d'empilement (épaisseur), soit dans la direction du plan (surface). Par conséquent, il est nécessaire de mesurer les plans réticulaires qui sont inclinés par rapport à la surface de l'échantillon et pour lesquels le faisceau diffracté se retrouve perpendiculairement à la normale à la surface. Ces méthodes sont donc appelées « dans le plan » (*in-plane*) et se révèlent les plus appropriées pour l'analyse



des couches minces. Leur réalisation devient possible en utilisant la géométrie d'incidence rasante, en déplaçant le détecteur dans la direction perpendiculaire à la normale à la surface de l'échantillon. La figure II.5 montre l'arrangement géométrique ainsi que les éléments optiques exigés. Le faisceau formé par un miroir parabolique est parallèle et le système de fentes permet la minimisation de sa divergence horizontale : il s'agit des deux paramètres critiques pour une mesure réalisable et précise.

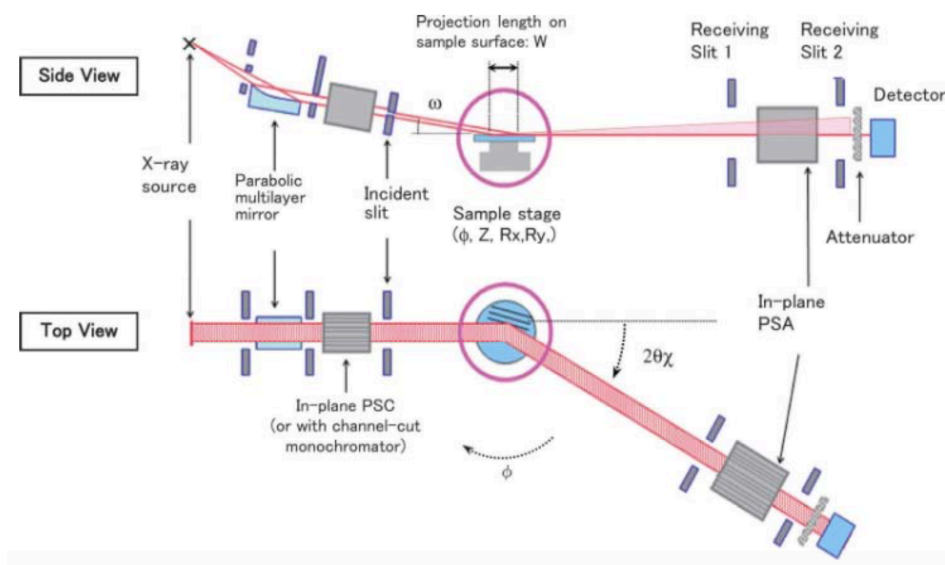


FIG. II.5. — Schéma de la géométrie dans le plan (*in-plane*) du diffractomètre Ultima IV (RIGAKU).

Nous avons utilisé cette configuration dans un premier temps pour évaluer le degré d'orientation préférentielle (ou texture) des couches minces élaborées par ALD, et ce dans le plan parallèle à leurs surfaces ( $\phi$ -scan). Le détecteur a été placé en position de diffraction sur des familles de plans choisies définie par l'angle  $2\theta_\chi$ .

**II.3.1.2.2 Figures de pôle. Mise en évidence de la texture** Une figure de pôle est une façon de représenter l'orientation cristallographique dans l'espace. La figure de pôle est une projection stéréographique des directions cristallographiques sur le plan équatorial d'une sphère au centre de laquelle est placé un cristal. Souvent, pour des matériaux en couches minces, leur degré d'orientation cristallographique préférentielle (la texture) peut affecter leurs propriétés au sens large du terme. C'est pour cela que la détermination et le contrôle de la texture lors de l'élaboration de ce type de matériaux s'avèrent souvent indispensables.

La texture d'un matériau peut être évaluée par diffractométrie des rayons X ou de neutrons ou par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un détecteur à diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, *Electron BackScattered Diffraction*). Un des avantages majeurs de la technique DRX en matière d'évaluation de la texture réside dans la possibilité

d'extraire des informations moyennées à partir d'un volume important de l'échantillon. De plus, cette méthode est rapide et ne nécessite pas de préparation particulière de la surface de l'échantillon.

La représentation des orientations cristallographiques en deux dimensions utilise le principe de la projection stéréographique. Celui-ci est représenté par la figure II.6 : toute normale à un plan  $(hkl)$  qui intercepte la sphère peut être définie par un point sur le plan équatorial de cette sphère. Le point (P) est produit par l'interception de la droite OP, reliant le pôle sud de la sphère (O) au point de croisement de la normale avec celle-là. Ainsi, chaque plan cristallographique (sa direction) de la phase donnée peut être représenté de façon non ambiguë par un point de projection stéréographique sur le plan équatorial d'une sphère. En réalité, une famille de plans est représentée par plusieurs taches sur une figure de pôle : par exemple, la famille  $\{111\}$  compte 4 taches qui lui sont caractéristiques, tandis que la famille  $\{100\}$  n'en compte que trois.

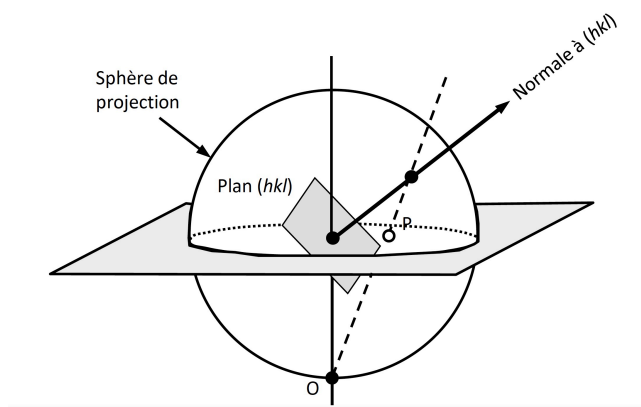


FIG. II.6. — Construction du pôle P d'un plan réticulaire  $(hkl)$  par projection stéréographique [309].

L'acquisition d'une figure de pôle est une mesure DRX durant laquelle l'angle de Bragg ( $2\theta$ ) est fixé et l'intensité du faisceau diffracté est collectée selon la variation de deux paramètres géométriques : angle  $\alpha$  (angle d'inclinaison entre la surface et sa normale) et angle  $\beta$  (angle de rotation autour de la normale à la surface). L'intensité diffractée ainsi collectée est ensuite représentée en fonction de ces deux paramètres. La figure III.9 montre le schéma d'une telle configuration géométrique, ainsi que la représentation graphique de l'intensité collectée (la projection stéréographique). Ici, le centre de la figure de pôle correspond à la valeur d'angle  $\alpha = 90^\circ$  et signifie que la normale au plan donné est perpendiculaire à celle de la surface de l'échantillon. Notons dès à présent que la projection stéréographique cristallographique conventionnelle utilise à la place des valeurs angulaires  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement les angles  $\chi$  et  $\phi$ . Dans ce cas, le centre de la projection a la valeur  $\chi = 0^\circ$ , et la rotation suivant  $\phi$  s'effectue dans le sens antihoraire.

Afin de représenter la texture du matériau de manière suffisante, au moins deux figures de pôles correspondant aux plans cristallographiques de distances interréticulaires diffé-

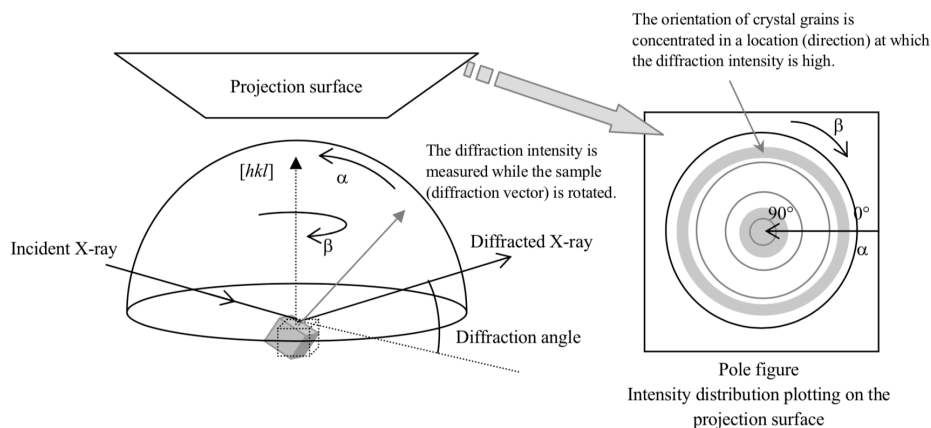


FIG. II.7. — Principe d'acquisition d'une figure de pôle et sa représentation graphique [310].

rentes sont nécessaires. Évoquons une autre façon de représenter la texture au sein du matériau, qui est la fonction de distribution des orientations (ODF, *Orientation Distribution Function*), laquelle peut être déduite d'au moins trois figures de pôle s'il s'agit du système cubique (cf. annexe C, p. 177). Cette distribution peut également être traduite en figure de pôle inverse (cf. chapitre III, fig. III.10, p. 100). Une figure de pôle inverse représente, quant à elle, la densité d'orientation associée à toutes les directions cristallographiques parallèles à la direction donnée de l'échantillon. Les figures de pôle inverses sont donc représentées dans le repère du cristal et permettent en particulier de visualiser les densités des orientations cristallines pour les directions importantes choisies. Ces dernières sont généralement celles qui correspondent aux axes particuliers selon la méthode d'élaboration, tels que les directions transversales, longitudinales et normales d'un échantillon, qui sont étroitement liées aux propriétés physiques du matériau [311].

**II.3.1.2.3 Appareillage utilisé et conditions d'acquisition** Les investigations cristallographiques, reflétant l'orientation et le degré de texturation des couches minces à base de cérine élaborées par ALD sur les substrats polycristallins et monocristallins, ont été réalisées en étroite collaboration avec le Centre des investigations des matériaux (IIM) de l'Université nationale autonome de la ville de Mexico (UNAM) dans le cadre du programme d'échange scientifique ECOS NORD<sup>2</sup> entre la France et le Mexique.

Le diffractomètre ULTIMA IV (RIGAKU, Japon) a été employé en mode d'incidence rasante avec un arrangement géométrique et optique tel que représenté sur la figure II.5, p. 60. Son système goniométrique comporte 5 axes, dont un axe additionnel  $2\theta_\chi$  permettant le mouvement du détecteur dans la direction perpendiculaire à l'axe  $2\theta$  et, ainsi, la réalisation des mesures en géométrie dans le plan. La source des rayons X avec une anticathode

2. Programme n° M13P01 « Architectures interfaciales pour une nouvelle génération de dispositifs électrochimiques à haute température (SOFC, SOEC) »

en Cu ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ) a été soumise à une tension de 40 kV et un courant de 44 mA.

Pour les mesures en mode  $\phi$ -scan (dans le plan, rotation de l'échantillon par rapport à l'axe  $\phi$  du goniomètre), les paramètres suivants ont été retenus : variation de l'angle  $\phi$  entre  $0^\circ$  et  $360^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et une vitesse de rotation de  $10^\circ/\text{min}$ . Les valeurs d'angle de Bragg pour des familles de plans sélectionnés du substrat et de la couche seront présentées pour chaque analyse au cours de la discussion des résultats (cf. section III.2.1, p. 95), car un enregistrement d'un diffractogramme en configuration symétrique  $\theta-2\theta$  a été réalisé avant chaque mesure afin de pouvoir préciser ces valeurs angulaires, tout en gardant les mêmes paramètres d'alignement des optiques.

Le même principe de précision des valeurs d'angle de Bragg a également été retenu pour chaque acquisition de données en mode de figures de pôle ; leurs mesures ont été réalisées par la méthode de réflexion par faisceau parallèle. Les intensités de diffraction ont été collectées en variant l'angle  $\alpha$  de  $0^\circ$  à  $90^\circ$  avec un pas de  $2^\circ$ , et l'angle  $\beta$  (axe  $\phi$ ) de  $0^\circ$  à  $360^\circ$  avec le même pas de  $2^\circ$  et une vitesse de rotation de  $80^\circ/\text{min}$ . L'angle d'incidence  $\omega$  a été fixé à  $0,5^\circ$  pour toutes les acquisitions en géométrie dans le plan.

En raison de la présence du monochromateur de haute résolution intégré au système formant le faisceau parallèle (CBO<sup>TM</sup>, *Cross Beam Optics*), le filtre des raies  $K_\beta$  n'a pas été utilisé afin d'accroître le taux de comptage et, ainsi, améliorer le rapport signal / bruit.

L'acquisition des données a été assurée par le logiciel Ultima IV Thin Film Measurement (RIGAKU). L'exploitation des résultats et la construction des figures de pôle inverses ont été réalisées en utilisant le logiciel STEREOPOLE [312] et le logiciel MTEX (*Matlab toolbox*) [313] en libre accès.

### II.3.1.3 Réflectométrie X (XRR)

La réflectométrie des rayons X (XRR, *X-ray Reflectometry*) n'est pas une technique qui permet d'évaluer les phénomènes de diffraction. Elle est utilisée pour analyser les courbes d'intensité de réflexion des rayons X formées à partir du faisceau incident rasant afin de déterminer les paramètres de couches minces incluant l'épaisseur (de quelques nm à 1000 nm), la densité et la rugosité de surface ou d'interface. Cette méthode peut être appliquée aux films minces constitués des phases amorphes, cristallines ou monocristallines, ainsi qu'à des empilements de type multicouches.

Lorsqu'un faisceau entre en interaction avec la surface sous un angle rasant, il est en grande partie réfléchi, donnant lieu à la réflexion spéculaire. La méthode consiste à mesurer l'intensité de cette réflexion spéculaire en fonction de l'angle d'incidence. Plus exactement, on relève le rapport entre les intensités spéculaire et incidente. La figure II.8 illustre le principe utilisé dans les mesures par réflectométrie X dans le cas d'une monocouche déposée sur un substrat. Une double réflexion sur la surface de la couche et sur l'interface couche – substrat a lieu dans ce cas. Cette double réflexion est alors à l'origine des interférences entre les ondes réfléchies qui constitueront une succession de franges (franges de Keesig) [314], lorsque l'angle d'incidence varie (cf. fig. III.6, p. 94). Ces oscillations dépendent de l'épaisseur de la couche : plus elle est épaisse, plus la période des oscillations sera courte.

La rugosité de la surface peut être évaluée par l'angle de décroissance de la courbe, et la densité du matériau par le relevé de la valeur de l'extension du plateau à son début.

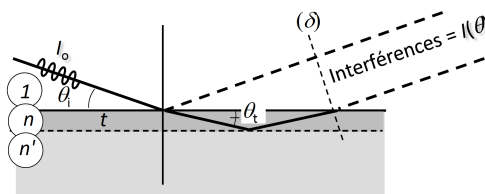


FIG. II.8. — Schéma de réflexion et de réfraction des rayons X sur une surface [309].

Les mesures XRR sur des couches minces obtenues par ALD ont été systématiquement réalisées au sein de l'Institut Photovoltaïque d'Île-de-France (IPVF) en utilisant un diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN (Pays-Bas) doté d'un système d'optique à faisceau parallèle. On a utilisé l'anticathode en Cu ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5405980 \text{ \AA}$ ), le tube étant soumis à une tension de 45 kV avec un courant de 40 mA. L'enregistrement des données a été réalisé via le logiciel Data Collector (PANALYTICAL) et leur modélisation et leur analyse par X'Pert<sup>3</sup> Extended MRD (XL).

## II.3.2 Techniques de microscopie

### II.3.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de l'imagerie électronique qui se base sur l'effet d'interaction d'un faisceau d'électrons accélérés avec la matière et sur l'analyse des phénomènes issus de cette interaction sont présentés dans la partie dédiée de l'annexe A.

Pour la totalité des observations de ce travail de thèse, nous avons employé le microscope électronique à balayage SU-70 à l'émission par l'effet Schottky (HITACHI, Japon), muni de deux détecteurs d'électrons secondaires (axial ou «*in-lens*» et latéral, placé quasiment dans le même plan que la surface de l'échantillon), d'un détecteur BSE (*Back-scattered Electrons*), ainsi que d'un des photons X pour l'analyse EDS. Le détecteur SEI (*Secondary Electron Imaging*) latéral nous a permis d'obtenir des micrographies à dominante de contraste chimique pour certains échantillons des électrolytes composites (cf. chapitre IV, p. 157) et, ainsi, de mieux distinguer les phases présentes. Les micrographies correspondantes portent un label « SE(L) ».

Pour les observations des échantillons de couches minces (en surface ou en coupe transversale), aucune préparation préalable n'a été effectuée afin de ne pas empêcher l'observation des structures fines telles qu'elles se présentent dans le cas des films nanométriques (cf. chapitre III). Afin de palier les effets néfastes d'une accumulation de charges nuisant à l'observation, la précaution suivante a été prise : le courant a été augmenté progressivement jusqu'à ce qu'un équilibre entre la résolution et l'intensité des effets de charge soit atteint.

Quant aux échantillons d'électrolytes composites, ils ont été préparés comme suit. La pastille d'électrolyte a été fendue en son milieu afin de former une surface fraîche pour l'observation ; aucun traitement mécanique supplémentaire n'a été appliqué. Une couche d'or d'une épaisseur d'environ 10 nm a ensuite été déposée sur cette surface par pulvérisation cathodique à l'aide de l'unité CRESSINGTON CARBON COATER 208 CARBON (AGAR SCIENTIFIC, Royaume-Uni) sous vide de l'ordre de  $10^{-4}$  mbar.

### II.3.2.2 Microscopie électronique en transmission de haute résolution (METHR)

Pour les caractérisations microstructurales fines des couches minces à base de  $\text{CeO}_2$  élaborées par ALD (cf. chapitre III), nous avons eu recours à la microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). Des collègues au Centre des investigations des matériaux (IIM) de l'Université nationale autonome de la ville de Mexico (UNAM), dans le cadre du programme d'échange scientifique ECOS NORD mentionné précédemment, ont été d'une aide précieuse.

Un microscope électronique en transmission à haute résolution JEOL JEM 2100 (Japon) a été utilisé pour l'acquisition des micrographies en mode balayage (STEM, *Scanning Transmission Electron Microscopy*) en champ clair avec un faisceau d'électrons accélérés à 200 kV. Cette technique est similaire à celle utilisée en microscopie électronique à balayage, sauf qu'ici le volume d'interaction est beaucoup plus petit, étant donné la très faible épaisseur de l'échantillon. L'analyse chimique élémentaire suivant l'épaisseur des couches a été réalisée par EDS locale à l'aide d'un spectromètre EDS X-MAX OXFORD-INSTRUMENT dont est équipé le microscope (200 keV,  $\lambda = 0,027 \text{ \AA}$ ).

Pour la préparation des échantillons à l'observation en MET, nous avons choisi la technique de découpe par faisceau d'ions (FIB, *Focused Ion Beam*). Celle-ci, de plus en plus répandue, présente certains avantages par rapport aux autres techniques communément employées pour ce type de préparation : par voie électrolytique, par amincissement ionique ou encore par ultramicrotomie. En effet, une unité FIB faisant directement partie d'un microscope électronique à balayage permet de choisir, avec une grande précision, l'endroit où la découpe doit être réalisée. De plus, elle permet la réalisation de découpes de lames suffisamment fines pour permettre les caractérisations par METHR. En revanche, une optimisation précise des conditions de travail est souvent requise afin d'assurer une bonne définition spatiale du faisceau d'ions, permettant d'assurer l'amincissement final précis d'une lame avec des faces bien parallèles, sans provoquer l'amorphisation superficielle.

Le principe d'usinage d'une lame fine par FIB est illustré par les micrographies acquises lors de la préparation des lames des couches minces d'oxyde de cérium dopé à l'yttrium (cf. chapitre III) sur la figure II.9. Tout d'abord, un dépôt protecteur de Pt est réalisé sur la surface afin de protéger l'extrémité de la couche. L'étape suivante consiste en l'usinage par le faisceau d'ions de deux cavités à base rectangulaire contiguës. Enfin, une étape d'amincissement final est effectuée, afin d'obtenir l'épaisseur de lame souhaitée. Lors de ces deux dernières étapes, l'usinage est réalisé par le faisceau d'ions de  $\text{Ga}^+$ , accélérés à 30 kV. Un courant de 10 pA a été fixé pour l'amincissement final. L'unité JEM-9320FIB (JEOL, Japan)

a été employée pour la préparation des lames minces pour l'observation par MET lors du présent travail.

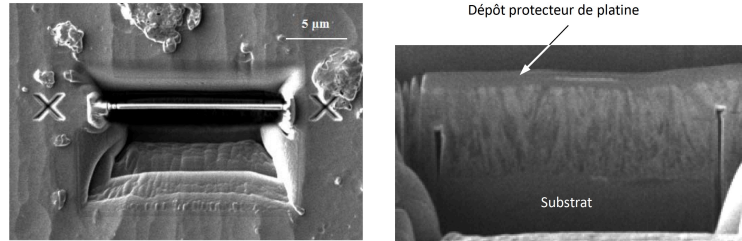


FIG. II.9. — Extraction d'une lame fine par usinage à faisceau d'ions (FIB — *Focused Ion Beam*). À gauche : vue dans l'axe du faisceau ; à droite : vue après basculement (le dépôt protecteur de platine apparaît) [309].

### II.3.2.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*) est une technique complémentaire au MEB pour l'investigation de la topographie de la surface des matériaux. Cette technique est beaucoup utilisée pour les polymères, les métaux, les semi-conducteurs et les matériaux céramiques. Elle permet la visualisation de la morphologie et de la structure fine des surfaces (de quelques nanomètres à quelques microns), ainsi que la quantification de certaines informations, telles que la rugosité.

Le principe d'un microscope à force atomique repose sur l'analyse des forces de Van-der-Waals entre la couche d'atomes surfaciques de l'échantillon et une pointe fine (sonde). La pointe est approchée de la surface à une distance de 10 à 100 nm et la balaye. Les forces déclenchées engendrent ainsi la déflexion du levier-ressort (*cantilever*) sur lequel la pointe est fixée. Cette déflexion, directement liée à la topographie de la surface, est alors enregistrée par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier.

L'analyse par AFM peut s'effectuer en plusieurs modes : mode non contact (la sonde ne touche pas la surface), mode contact intermittent ou *tapping* (la sonde est soumise à une fréquence donnée et touche la surface par intermittence) et mode contact.

Nous avons employé pour toutes les investigations des surfaces des couches minces d'oxyde un microscope JSPM-4210 (JEOL, Japon) muni d'une sonde rectangulaire NSC15 recouverte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (rayon de courbure résultant  $< 35$  nm) (MIKROMASCH, États-Unis) et utilisée en mode non contact. Les résultats ont été exploités à l'aide du logiciel GWYDDION 2.51 en libre accès [315].

La rugosité moyenne quadratique des surfaces des couches minces d'oxyde a été déterminée selon l'équation (II.3.2) :

$$R_a = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (\text{II.3.2})$$

où  $N$  est le nombre de points dans la zone étudiée ;  $\bar{Z}$ , valeur moyenne de la hauteur  $Z$  dans la zone étudiée et  $Z_i$ , la valeur de la hauteur au point  $i$ .

## II.4 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est destinée à déterminer les changements de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, et ce, sous une atmosphère contrôlée. Dans le cadre du présent travail, nous avons recouru à cette technique afin de relier comportement électrique et modifications du matériau dans des conditions quasi-identiques. Ces conditions expérimentales intègrent également le cyclage thermique, notamment sous des atmosphères réductrices et oxydantes, auxquelles un électrolyte réel est exposé lors de son fonctionnement dans une pile à combustible à haute température.

Le laboratoire d'accueil a acquis en 2016 un ensemble d'appareils<sup>3</sup> (le banc de test dans son ensemble est représenté sur la figure II.10) permettant la conduite des analyses thermogravimétriques et calorimétriques, avec la possibilité d'analyser les gaz de rejet provenant de l'échantillon étudié au cours de sa décomposition. Cette analyse comprend à la fois des mesures spectrales dans le domaine infrarouge par transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS, *Gas Chromatography Mass Spectrometry*).

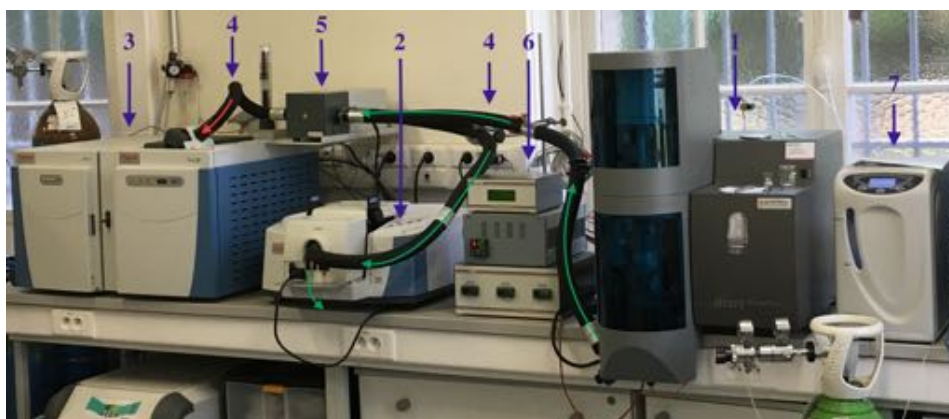


FIG. II.10. — Vue d'ensemble du banc d'analyse thermogravimétrique couplée à la FTIR et GC-MS. 1 — appareil TG-DSC ; 2 — spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ; 3 — GC-MS ; 4 — conduits de gaz à manches chauffantes ; 5 — système d'autoinjection ; 6 — contrôleurs de température des conduits de gaz ; 7 — générateur d'hydrogène. Le flux continu du gaz porteur est indiqué par des flèches vertes.

Le principe d'analyse est le suivant (cf. fig. II.10). Le gaz porteur contenant le gaz de rejet provenant de l'échantillon contraint à une montée en température durant l'analyse ther-

3. L'équipement a été acquis dans le cadre du projet ANR Équipes (2012-2019) PLANEX (« PLANète Expérimentale : Analyses *in situ* en conditions extrêmes »).



mogravimétrique est constamment acheminé par le système de tuyaux chauffés (4) vers le système d'autoinjection (5), depuis lequel il est véhiculé en continu vers le volume de la cellule de mesure du spectrographe infrarouge (2). Cependant, par ce système d'autoinjection, une portion de gaz peut être introduite dans la colonne chromatographique (flèche rouge sur la fig. II.10) et être ensuite analysée par spectroscopie de masse GC-MS (3). L'analyse thermogravimétrique peut également être menée sans couplage, l'évacuation des gaz porteurs et de rejet s'effectuant alors par une sortie indépendante du reste du système.

Dans les trois parties suivantes, nous rappellerons les principes de chaque technique et donnerons des détails essentiels concernant la partie proprement expérimentale.

### II.4.1 Analyse simultanée TG-DSC

L'analyseur Setsys Evolution ATG 16/18 easy fit (SETARAM, France) utilise le principe de l'analyse simultanée thermogravimétrique (ATG) avec la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*). Il rend possible les analyses sous atmosphères variées et complexes (exceptées les atmosphères humidifiées) dans une large gamme de températures allant jusqu'à 1520 °C.

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique au cours de laquelle le flux thermique (puissance thermique) d'un échantillon est mesuré en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, sous une atmosphère contrôlée. En pratique (cf. fig. II.11a), la différence de flux thermique est mesurée entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset référence (vide ou non)<sup>4</sup>. Dans les capteurs DSC plans, on utilise le principe de thermocouple. Pour cela, deux fils métalliques d'une composition donnée ( $Me_2$ ) sont soudés à une plaque métallique de composition différente ( $Me_1$ ), ce qui permet, selon le constructeur, d'augmenter la sensibilité des mesures. Les creusets contenant l'échantillon et le creuset de référence (généralement vide) sont positionnés sur ce plateau métallique, et ainsi mis en contact avec le capteur (soudure en bas) par leur base inférieure, permettant la mesure d'une différence de flux thermique. Le signal provenant de la différence de potentiel s'installant entre les deux soudures en bas du plateau est enregistré en volts, et peut être converti en quantité de chaleur exprimée en watts à l'issue de la procédure d'étalonnage en enthalpie impliquant la fusion de corps purs.

Ce flux thermique étant transmis au capteur par conduction, la mesure peut être influencée par de nombreux facteurs dont il faut tenir compte, tels que la conductivité thermique du creuset et du gaz formant l'atmosphère environnante, son épaisseur, ou encore sa position sur le plateau. La canne est suspendue dans le four étanche par le système de flexions à une extrémité du fléau de la balance, comme indiqué par la figure II.12, permettant ainsi le contrôle de changement de masse simultané.

Pour toutes les analyses TG-DSC (couplée ou non), la canne telle que représentée sur la figure II.11b et les creusets en alumine d'un volume de 100  $\mu$ L ont été utilisés. Tous les gaz utilisés sont de degré de pureté supérieure, correspondant au grade Alphagaz1 au minimum

4. Définition selon l'ICTAC — *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*.

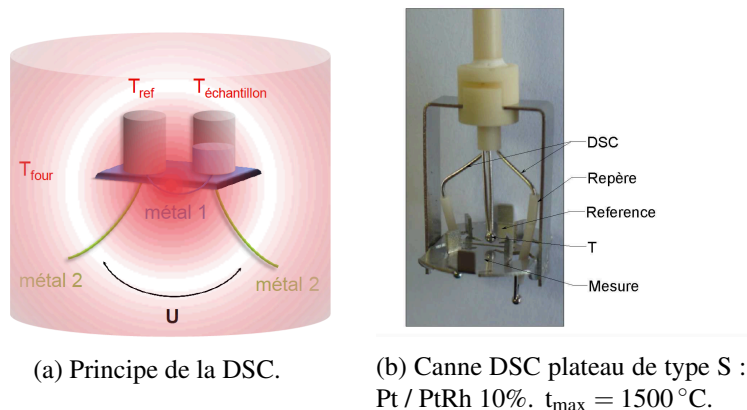


FIG. II.11. — Principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et canne utilisée.

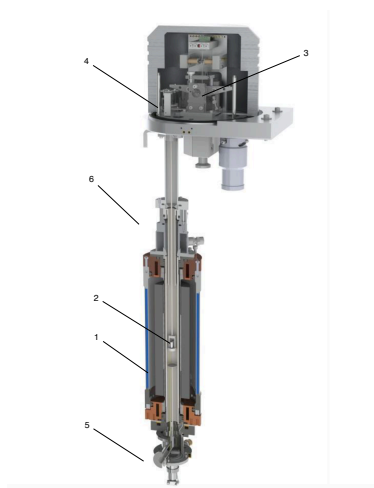


FIG. II.12. — Représentation schématique du bloc d'analyse TG-DSC : 1 — four avec élément chauffant à graphite ; 2 — suspension avec la canne ; 3 — thermobalance ; 4 — cloche de protection et d'isolation ; 5 — sortie du four (bloc de prélèvement de gaz pour couplage TG-MS) ; 6 — bloc d'arrivée de gaz.

selon le fournisseur AIR LIQUIDE (France). Pour certaines analyses, l'hydrogène de pureté nominale de 99,999% a été produit par un générateur PGH<sub>2</sub>. Les débits de gaz formant une atmosphère contrôlée ont été fixés à 50 cm<sup>3</sup>/min et à 65 cm<sup>3</sup>/min pour les expériences en couplage avec la FTIR et la GC-MS. Les vitesses de montée (ou descente) en température seront systématiquement précisées pour chaque expérience dans les chapitres suivants. L'acquisition des données a été effectuée via le logiciel Calisto fourni par SETARAM, de même que l'ensemble de l'exploitation des résultats.

### II.4.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS)

La chromatographie en phase gazeuse (GC, *Gas Chromatography*) est une technique de séparation d'un mélange de molécules volatiles, appelées « analytes ». En chromatographie en phase gazeuse, l'échantillon est injecté en tête de colonne chromatographique, au sein de laquelle l'élution est assurée par un flux de gaz inerte (ou gaz vecteur) qui sert de phase mobile et qui n'interagit pas avec les composants à analyser (analytes). La phase stationnaire est un solide sur lequel la rétention des analytes a lieu et qui se base sur l'adsorption physique. Notons par ailleurs que l'application de la chromatographie en phase gazeuse est limitée à des analytes de faible polarité, car les molécules très polaires provoqueront leur très forte rétention et, par conséquent, des traînées importantes dans les pics d'élution (caractère non linéaire du phénomène d'adsorption) [316].

Lors des travaux de thèse, le chromatographe Trace1300 (THERMO SCIENTIFIC) muni d'un spectromètre de masse (MS, *Mass Spectrometer*) ISQ-QD a été utilisé (cf. fig.II.10 (3)). Le schéma principal de ce système est présenté sur la figure II.13.

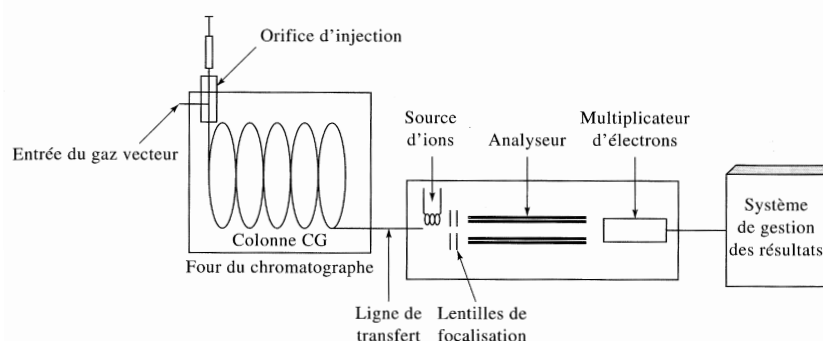


FIG. II.13. — Schéma du couplage d'un chromatographe à une colonne capillaire et d'un spectromètre de masse [316].

Le chromatographe était muni d'une colonne capillaire TR-V1 (THERMO SCIENTIFIC) d'une longueur de 30 m et de 0,25 mm en diamètre interne, adaptée à l'analyse des gaz permanents. Le débit du gaz vecteur (He) à travers la colonne a été fixé à  $1,2 \text{ cm}^3/\text{min}$  ; sa température a été maintenue à  $250^\circ\text{C}$ . Les injections du gaz de la ligne de transfert reliant l'analyseur thermogravimétrique s'effectuaient en mode continu avec l'intervalle de 120 s à l'aide de l'autoinjecteur. À chaque injection, l'échantillon a été dilué avec un ratio de 10 et le volume injecté était de  $1 \text{ cm}^3$ . Après cette étape, l'échantillon passe par une ligne de transfert interne (chauffée à  $250^\circ\text{C}$ ) reliant la colonne chromatographique au spectromètre de masse par lequel est assurée la détection des composants dans le mélange gazeux. Durant la phase de détection, l'échantillon est préalablement ionisé à  $250^\circ\text{C}$  avant de passer par une étape de séparation des ions, qui a lieu sous l'effet d'un champ magnétique au sein d'un analyseur de masse à quadripôle [316].

Le pilotage du système GC–MS, ainsi que l’acquisition et l’exploitation des données ont été réalisés par le biais du logiciel Chromeleon (THERMO SCIENTIFIC), connecté à la bibliothèque de standards NIST.

### II.4.3 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

Appartenant à une famille de techniques de spectroscopie d’adsorption, la spectroscopie infrarouge (IR, *Infrared Spectroscopy*) utilise le principe de mesure de la quantité de rayonnement absorbée par un échantillon (gazeux, solide ou liquide) en fonction de la longueur d’onde de ce rayonnement. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier-transform Infrared Spectroscopy*) utilise, à la place d’un rayonnement monochromatique, un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière dont l’absorption par l’échantillon est mesurée. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, et l’absorption est à nouveau mesurée. Cette opération est répétée de multiples fois. Lorsque toutes les données sont acquises, elles sont traitées par ordinateur afin d’en déduire l’absorption à chaque longueur d’onde [316].

Lors des analyses impliquant le couplage avec la TG–DSC, un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet iS10 (cf. fig.II.10 (2)) a été employé (THERMO SCIENTIFIC). Le gaz sortant de l’analyseur thermogravimétrique est véhiculé par une ligne de transfert chauffée de manière continue et renouvelle ainsi le volume de la cellule de mesure. Cette dernière, qui a un volume de 20 cm<sup>3</sup>, est placée entre les deux fenêtres en KBr au sein du module TGA–IR. L’acquisition des données et leur exploitation ont été effectuées à l’aide du logiciel OMNIC (THERMO SCIENTIFIC), qui possède la bibliothèque de standards NIST.

## II.5 Spectroscopie d’impédance électrochimique

La spectroscopie d’impédance est une technique de choix pour l’étude des propriétés électriques des matériaux, notamment des conducteurs ioniques tels que les matériaux composites carbonates fondus – oxyde solide qui seront détaillés dans le chapitre dédié. Néanmoins, elle peut être facilement étendue à l’étude des couches minces, grâce à une configuration spécifique développée au laboratoire d’accueil par A. Ringuedé en 2003, et qui a fait ses preuves pour l’étude, entre autres, de leurs propriétés électriques, mais également de leurs propriétés de surface telles que la mise en évidence des conditions de réduction et du seuil de percolation des cermet NiO/GDC sous H<sub>2</sub> (cf. thèse de G. Muller et articles associés [147, 148, 317]), des cinétiques qualitatives de réactivité de l’hydrogène avec la surface d’une couche mince [318], ainsi que des relations entre les propriétés électriques et la microstructure des matériaux (communication privée avec article en cours).

Un des avantages majeurs de la spectroscopie d’impédance électrochimique consiste également dans la possibilité d’analyser, en parfaite complémentarité avec des mesures par chronoampérométrie ou chronopotentiométrie, les contributions de chaque constituant

d'une cellule complète associant anode/électrolyte/cathode, voire les phénomènes de dégradation [319].

Pour toutes les mesures dont les résultats font l'objet des chapitres III et IV, la spectroscopie d'impédance a été employée.

### II.5.1 Principe général de la spectroscopie d'impédance

Le principe de la spectroscopie d'impédance consiste à appliquer au système électrochimique étudié une perturbation de tension alternative de faible amplitude  $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$  autour d'un point de fonctionnement stationnaire, puis à relever sa réponse sous forme de courant  $I(t) = I_0 \sin(\omega t - \phi)$ . Dans ces équations,  $V_0$  et  $I_0$  sont les amplitudes de la tension et du courant,  $t$  est le temps et  $\omega$  la pulsation. La relation entre la pulsation  $\omega$  exprimée en rad/s et la fréquence  $f$  exprimée en Hz est  $\omega = 2\pi f$ . En général, le courant résultant de la réponse du système est déphasé par rapport à la tension appliquée d'une valeur de  $\phi$ . Par analogie avec une résistance, l'impédance du système se définit par la relation suivante :

$$Z = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \phi)}$$

On peut également, en utilisant la notation complexe de la tension  $V(t)$  et du courant  $I(t)$ , exprimer l'impédance dans le plan complexe par ses parties réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t - \phi)}} = Z' + jZ'' = |Z| e^{j\phi}$$

où  $j$  exprime le nombre complexe  $j = \sqrt{-1}$  ;  $Z'$ , la partie réelle ; et  $Z''$ , la partie imaginaire de l'impédance.

La représentation de ces grandeurs dans le plan complexe est appelé diagramme de Nyquist. La figure II.14 montre un exemple pour un circuit électrique comportant une résistance et une capacité en parallèle, noté  $R||C$ . Il est à noter que la représentation adoptée par les électrochimistes porte l'opposé de la partie imaginaire  $Z'' = -\text{Im}(Z)$  en fonction de la partie réelle  $Z' = \text{Re}(Z)$  de l'impédance complexe. L'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels donnera la résistance totale du système, la pulsation tendant vers zéro :  $\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z) = R$ . La fréquence de relaxation peut être obtenue par la relation suivante :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (\text{II.5.1})$$

Il est difficile d'extraire à partir de la représentation de Nyquist les valeurs de fréquences, et il est commun d'utiliser d'autres représentations complémentaires, appelées représentations de Bode, dont des exemples sont illustrés par la figure II.15 pour deux circuits  $R||C$  en série. Ces représentations permettent de visualiser aisément des grandeurs caractéristiques d'un circuit électrique, telles que le module et le déphasage en fonction du

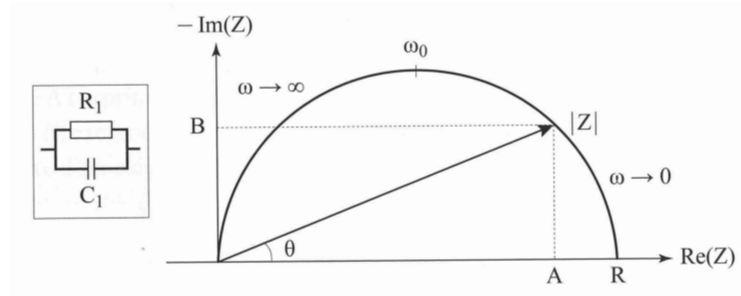


FIG. II.14. — Représentation de Nyquist d'un circuit R||C [320].

logarithme de fréquence du signal appliqué. Ces grandeurs sont définies par les équations suivantes :

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\theta = \arctan \frac{Z''}{Z'}$$

Dans la pratique, pour un échantillon donné d'un matériau conducteur d'une épaisseur  $l$  avec une surface de contact électrode / électrolyte  $S$ , on peut extraire sa conductivité à partir de la résistance  $R$  mesurée sur les diagrammes d'impédance dans le plan complexe selon :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S} \quad (\text{II.5.2})$$

Par ailleurs, à la valeur maximale du déphasage  $|-Im(Z)_{max}|$ , la capacité équivalente  $C$  du matériau peut être calculée selon

$$C = \epsilon_0 \epsilon_R \frac{S}{l}$$

avec la permittivité du vide  $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $\epsilon_R$  la constante diélectrique du matériau étudié. Ainsi, en tenant compte de l'équation (II.5.1), on peut vérifier ou en déduire la valeur de  $\epsilon$ .

L'allure typique du diagramme d'impédance provenant d'un échantillon céramique polycristallin est représentée sur la figure II.16. À partir de ce diagramme, nous pouvons distinguer trois demi-cercles, se caractérisant chacun par une fréquence de relaxation associée chacune à un phénomène. Généralement, le demi-cercle à hautes fréquences est attribué à la conductivité des grains (*bulk*) d'un matériau polycristallin et l'intersection avec l'axe des réels donne la valeur de sa résistance intrinsèque. Le deuxième demi-cercle est caractéristique de la conductivité des joints de grains ou des phases bloquantes. De manière générale, le demi-cercle dans la région des basses fréquences est associé aux phénomènes aux électrodes, tels que le transfert de charge à l'interface ou le transport de masse.

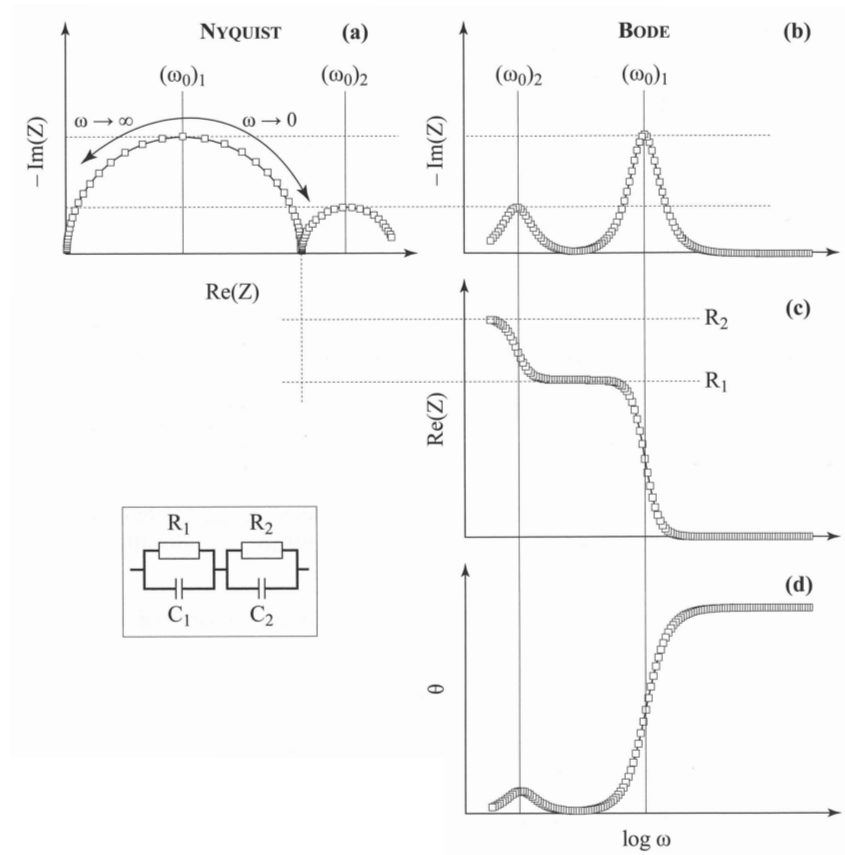


FIG. II.15. — Représentation dans les plans de Nyquist et de Bode de l'impédance d'un circuit  $R||C-R||C$ . (a) — représentation de Nyquist; (b, c et d) — représentations de Bode des parties imaginaire (a), réelle (b) de l'impédance et d'argument complexe  $\theta$  (d) en fonction du logarithme de la fréquence [320].

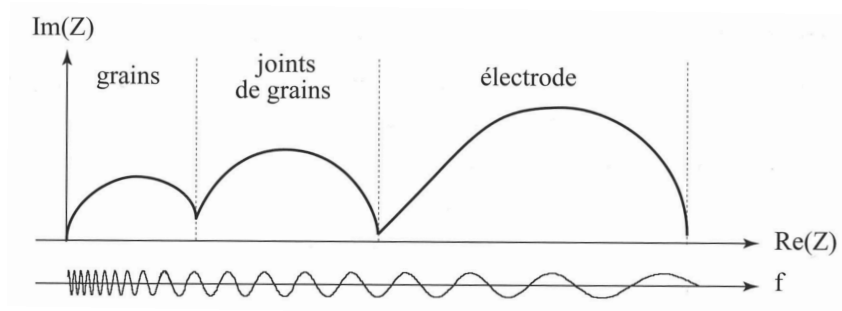


FIG. II.16. — Allure caractéristique du spectre d'impédance obtenu pour un échantillon céramique polycristallin [320].

### II.5.2 Configurations électrochimiques adoptées

Les analyses par spectroscopie d'impédance dans le présent travail de thèse ont été effectuées en adoptant deux configurations électrochimiques distinctes : symétrique et asymétrique. Les représentations schématisques de ces deux configurations sont respectivement l'objet des figures II.17 (a) et (b).

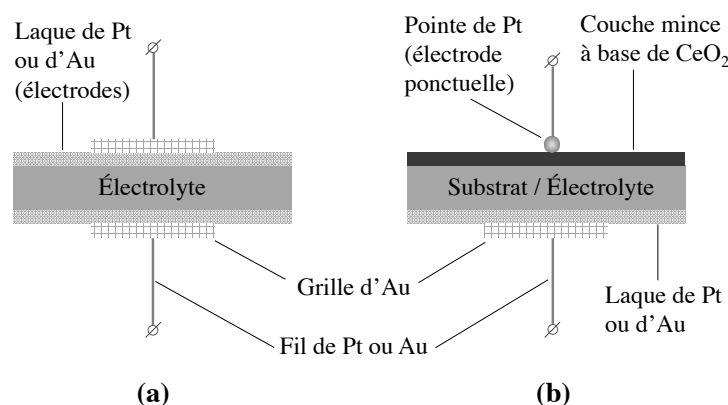


FIG. II.17. — Configurations symétrique (a) et asymétrique (b) adoptées pour les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique dans le cadre du présent travail.

L'utilisation d'un montage comportant deux électrodes symétriques (cf. fig.II.17 (a)) (c'est-à-dire des électrodes de même nature chimique, de surface équivalente et parfaitement parallèles) permet une détermination aisée de la valeur de la conductivité du matériau massif en appliquant la relation (II.5.2). Nous avons choisi cette configuration pour les analyses du comportement électrique des électrolytes composites oxyde-carbonates fondus dont les résultats sont exposés dans le chapitre IV. Notons seulement ici qu'une importance particulière doit être portée dans ce cas précis au choix du matériau d'électrode à déposer. En effet, les électrodes ne doivent pas réagir chimiquement avec le matériau d'électrolyte étudié. Il est connu que le Pt est susceptible de réagir avec les carbonates alcalins à haute température ; c'est pourquoi nous avons opté pour l'or. Le dépôt d'Au a été effectué sur les deux surfaces planes de la pastille d'électrolyte à partir de la laque M-0034 (METALOR, Royaume-Uni), et a été suivi d'un recuit à 600 °C pendant 1 heure à l'air. La vitesse de montée et de descente en température lors de cette procédure a été fixée à 1 °/min.

La caractérisation électrique des couches minces (cf. chapitre III) par spectroscopie d'impédance est beaucoup plus complexe que celle des matériaux sous forme massive. En effet, l'élaboration de ce type d'architectures nécessite l'utilisation d'un substrat pour lequel, selon sa nature électrique, la géométrie de la cellule de mesure diffère.

Dans notre cas, pour l'étude de la réactivité des couches minces à base de CeO<sub>2</sub> déposées sur le substrat céramique YSZ, nous avons adopté une configuration dite asymétrique, comme indiqué sur la figure II.17 (b). Cette configuration a été mise en œuvre au laboratoire



d'accueil lors des travaux de thèse de C. Brahim [321].

L'asymétrie vient du fait que les deux électrodes sont de surface différente : l'une est constituée d'une boule de Pt (électrode ponctuelle d'environ 1,5 mm en diamètre) et est en contact mécanique avec la surface de la couche, elle-même déposée sur un substrat. Dans le cas de notre étude, ce substrat est un conducteur ionique et sur son autre face, *avant dépôt* par ALD, une électrode de Pt a été déposée à partir de la laque qui a ensuite été recuite. Pour toutes les mesures impliquant les couches minces, la laque de Pt 6082 (METALOR, Royaume-Uni) a été utilisée. Sa procédure de dépôt comprenait une étape de recuit à 850 °C pendant 2 heures sous air. La vitesse de montée et de descente en température lors de cette procédure a été fixée à 5 °/min.

Cette configuration particulière permet d'accéder à une résistance transversale de la couche, en prenant en compte l'interface électrochimique telle qu'elle se présenterait dans une cellule élémentaire de type SOFC. L'emploi d'une pointe de Pt à la place d'une électrode de grande surface sur la couche permet d'abord d'éviter le risque de court-circuit via un défaut de microstructure au sein de la couche (par ex., une microfissure); ensuite, de pouvoir caractériser des couches denses comme des couches poreuses [168]; enfin, d'amplifier la valeur de résistance mesurée et, par conséquent, de couvrir une gamme de températures plus étendue.

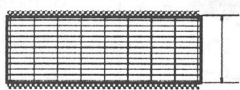
Cependant, la présente géométrie asymétrique entraîne une forte distorsion de la distribution des équipotentiels et nous éloigne du cas simple où cette distribution est parfaitement définie, ce qui complique le calcul de la conductivité du matériau de la couche étudiée.

Le tableau II.3 récapitule les différents cas de distribution des équipotentiels dans le matériau massif en fonction de la géométrie des cellules de mesure, ainsi que des équations permettant de relier la résistance mesurée à la conductivité du matériau. Notons que pour les configurations asymétriques, l'épaisseur de l'échantillon n'intervient pas dans la détermination de la conductivité : seule la surface de l'électrode de travail est alors considérée.

Pour ce qui nous intéresse dans le cadre du présent travail, à savoir le comportement général des couches minces à base de CeO<sub>2</sub> sous hydrogène, nous n'avons donc considéré d'abord que la valeur de résistance, et non celle de la conductivité desdites couches. Cette approche sera plus détaillée dans la présentation des résultats dans la partie dédiée du chapitre III.

Soulignons en dernier lieu que toutes les mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées sans polarisation continue additionnelle. L'amplitude du signal périodique a donc été appliquée par rapport à la valeur du potentiel du circuit ouvert. Le temps de stabilisation entre chaque acquisition de données a été maintenu à 15 min minimum, et cela à partir du moment où une valeur de la consigne en température a été atteinte.

TABLEAU II.3. — Expressions de la résistance due à l'électrolyte solide suivant différentes géométries d'électrodes dans un montage à deux électrodes.  $S$  est la surface de l'électrode ;  $l$ , l'épaisseur de l'électrolyte ;  $\sigma$ , la conductivité électrique de l'électrolyte. D'après [322] et [323].

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

### II.5.3 Banc d'essai en cellule à chambre unique

Les caractérisations électriques nécessitant l'emploi d'une seule atmosphère ont été effectuées dans le montage à chambre unique fabriqué par M2M-LEPMI (Grenoble, France) dont le schéma de principe est présenté sur la figure II.18. L'ensemble du porte-échantillon avec la cellule de mesure est placé dans le four à résistance à courant alternatif. La température est maintenue dans le four par un contrôleur de température EURO THERM 2604 (France). La température de l'échantillon est relevée par le même contrôleur à partir d'un thermocouple placé à proximité. Les mélanges gazeux sont préparés par un système de débitmètres massiques BROOKS® contrôlés manuellement. L'hydrogène est produit par un générateur PGH<sub>2</sub> ; tous les autres gaz nécessaires aux mélanges sont fournis par AIR LIQUIDE (France), avec un degré de pureté minimal de 99,999 %. Dans le cas des atmosphères humidifiées, la totalité du flux gazeux barbote dans un ballon d'eau, maintenu à 60 °C. Ainsi préparé, le gaz contient environ 20% d'eau. Les conditions d'humidification ont été définies lors des travaux de thèse de V. Chauvaut [324]. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat Modulab Solartron Analytical (PRINCETON APPLIED RESEARCH, Royaume-Uni). L'acquisition des données s'effectue par le logiciel XM-STUDIO ESC du même fournisseur.

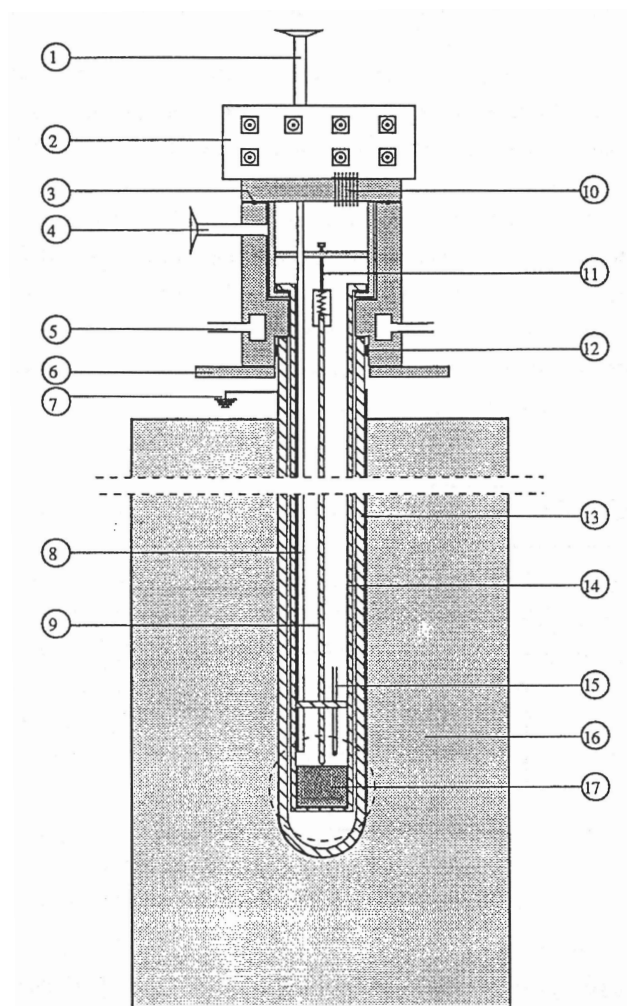


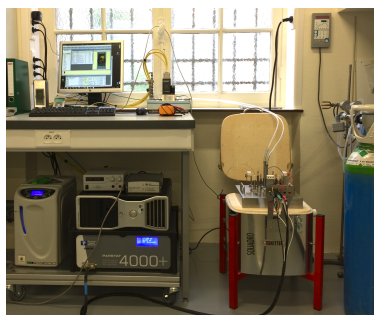
FIG. II.18. — Schéma du dispositif à chambre unique. 1 — entrée de gaz; 2 — panneau extérieur des connexions électriques; 3 — joint torique supérieur; 4 — sortie des gaz; 5 — circuit d'eau de refroidissement; 6 — plaque de fixation; 7 — mise à la terre du blindage électrique; 8 — tube d'alumine; 9 — tige poussoir en alumine; 10 — passages électriques étanches; 11 — vis de serrage; 12 — joint torique inférieur; 13 — tube en alumine; 14 — tube porte-échantillon; 15 — thermocouple Pt-Pt/Rh 10%; 16 — four à résistance; 17 — cellule de mesure. D'après [325].

## II.6 Banc d'essai en cellule complète

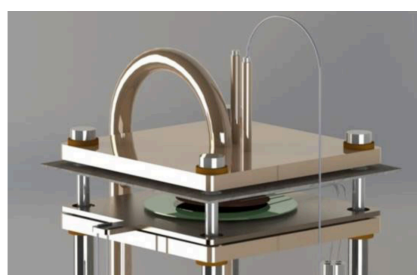
Contrairement à l'étude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance électrochimique des matériaux sous une atmosphère seule, l'évaluation des performances électrochimiques des cellules complètes nécessite une alimentation séparée des électrodes de la cellule unitaire en atmosphères oxydante et réductrice, afin d'éviter leur mélange avant

qu'elles atteignent l'anode et la cathode, elles-mêmes séparées par un électrolyte dense. Pour y parvenir, nous avons eu recours au système spécifique développé au sein de la société FIAXELL (Suisse). Notons que ce montage a été acquis et mis en place durant les travaux de thèse.

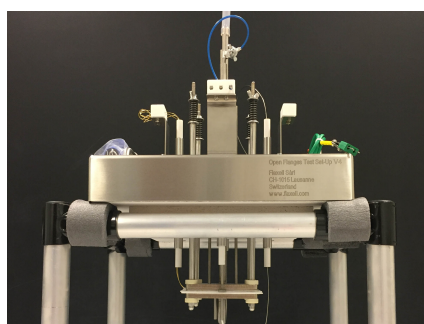
La vue d'ensemble du banc de test en cellule complète est représentée sur la figure II.19a, et son schéma principal reflétant sur le système d'alimentation en gaz fait l'objet de la figure II.20. Au cœur de cet ensemble est placé un système de deux flasques (OPEN-FLANGES<sup>TM</sup>) en acier inoxydable (Inconel 601), entre lesquelles est placée une cellule électrochimique unitaire (cf. fig. II.19b). L'alimentation en gaz des électrodes de la cellule s'effectue alors par des deux orifices centraux — un sur chaque flasque —, et l'étanchéité entre les deux côtés est assurée par l'utilisation de feuilles de mica. Les collecteurs de courant joints aux électrodes sont à leur tour isolés de la surface métallique des flasques par le feutre d'aluminosilicate d'épaisseur adéquate, qui permet l'évacuation des gaz hors volume entre les flasques. L'ensemble est comprimé à l'aide de quatre tiges-vis à ressorts, permettant le contrôle de l'effort appliqué.



(a) Vue d'ensemble du banc d'essai en cellule complète.



(b) Système de flasques OPEN-FLANGES<sup>TM</sup> [326].



(c) Montage du couvercle [326].

FIG. II.19. — Banc d'essai en cellule complète.

Par ailleurs, les flasques comportent d'autres orifices permettant de contrôler séparément la température des côtés anodique et cathodique (sur au moins deux zones). Pour ce

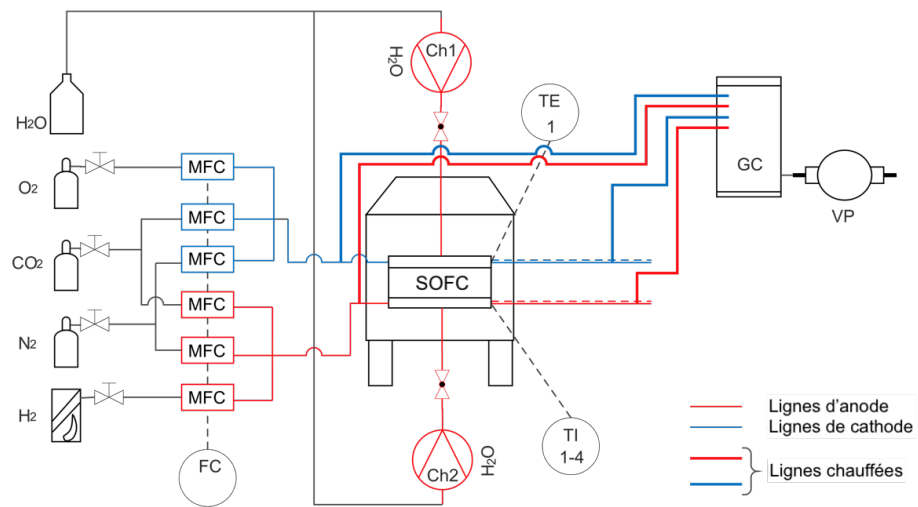


FIG. II.20. — Schéma principal du banc d'essai en cellule complète.

faire, les thermocouples de type K sont placés à la sortie de ces orifices pour être placés au plus près des électrodes de la cellule. Ce système de flasques est entièrement monté sur un couvercle (cf. fig. II.19c) comportant plusieurs sorties pour des éléments de montage, d'alimentation, ainsi que des sorties électriques; ce couvercle sert en même temps d'élément isolant thermique une fois le système placé dans le four.

La température globale est maintenue dans un four à résistance (KITTEC®SQUADRO, Allemagne) et son contrôle est assuré par un contrôleur de température EURO THERM 5308 (France). L'alimentation en gaz s'effectue par le système de vannes (SWAGELOCK, États-Unis) et de débitmètres massiques BROOKS® contrôlés par une interface développée par SERV'INSTRUMENTATION (France). Mis à part l'hydrogène, produit par un générateur PGH<sub>2</sub>, tous les gaz nécessaires aux mélanges ont été fournis par AIR LIQUIDE (France), avec un degré de pureté minimal de 99,999 %. Si nécessaire, la vapeur d'eau est produite *in situ* par un générateur de vapeur (FIAXELL) conjugué dans ce cas au système d'alimentation en gaz, et son débit est contrôlé par une pompe péristaltique BT101L (LEADFLUID®, Chine) alimentant le générateur. Les mesures électrochimiques lors des tests en cellule complète ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat Parstat 4000+ (PRINCETON APPLIED RESEARCH, Royaume-Uni). L'acquisition des données s'effectue par le logiciel VERSASTUDIO™.

Il est à souligner que le système FIAXELL se caractérise par une grande flexibilité en termes de dimensions et de géométries des cellules pouvant être testées (de 8 à 80 mm de diamètre, et jusqu'à 70 mm pour des cellules carrées). Une grande sureté est assurée en cas de fracture d'une cellule : les débris sont maintenus par le feutre d'aluminosilicate, sur lequel l'excès de combustible brûlera de manière stable. Enfin, la conception simple du

système permet un montage et un démontage rapides. Soulignons que ce même montage a été utilisé pour les caractérisations électriques des matériaux composites sous une seule atmosphère.



## Chapitre III

# Comportement de couches minces à base de $\text{CeO}_2$ dopé sous atmosphère réductrice

### Sommaire

|                                                                                                              |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>III.1 Dépôt des couches minces à base de <math>\text{CeO}_2</math> par ALD</b>                            | <b>85</b>  |
| III.1.1 Principe d'un dépôt ternaire par ALD                                                                 | 85         |
| III.1.2 Dépôt de couches ALD de $\text{CeO}_2$ dopé à $\text{Y}^{3+}$ . Optimisation des paramètres de dépôt | 86         |
| <b>III.2 Caractérisations physico-chimiques des couches de YDC15</b>                                         | <b>95</b>  |
| III.2.1 Caractérisation cristallographique et de texture par DRX                                             | 95         |
| III.2.2 Caractérisation morphologique de la couche de YDC                                                    | 98         |
| III.2.3 Caractérisation microstructurale par METHR. Résultats préliminaires                                  | 101        |
| <b>III.3 Réductibilité des couches minces sous <math>\text{H}_2</math></b>                                   | <b>105</b> |
| III.3.1 Méthodologie adoptée                                                                                 | 105        |
| III.3.2 Protocole expérimental                                                                               | 107        |
| III.3.3 Présentation et discussion des résultats                                                             | 108        |
| III.3.4 Analyses des profils ioniques des couches minces par ToF-SIMS                                        | 114        |
| <b>III.4 Conclusion</b>                                                                                      | <b>116</b> |

### Introduction

Les couches minces suscitent l'intérêt des chercheurs pour leurs applications aux piles à combustibles à oxyde solide (SOFC). Parmi les différents rôles que peut jouer l'architecture de couches minces au sein de ces dispositifs électrochimiques (barrières diffusionnelles, protectrices, etc.), nous nous intéresserons à la fonctionnalisation de l'interface



électrode–électrolyte [128] en vue d'accroître les performances électrochimiques des systèmes SOFC à des températures relativement basses, soit 500–700 °C.

L'oxyde de cérium dopé ou non dopé est connu pour ses propriétés catalytiques remarquables notamment vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène ; ce type de matériau est le plus souvent utilisé sous forme de couches minces aux interfaces électrodes–électrolyte dans les SOFC. Parmi les composés les plus courants, on peut citer les oxydes de cérium dopés à l'yttrium, au samarium ou au gadolinium. Parmi ces dopants, l'yttrium présente un intérêt particulier, et ce pour plusieurs raisons. D'abord, il permet l'abaissement des barrières énergétiques d'incorporation des espèces électroactives telles que des ions oxyde aux interfaces, diminuant ainsi les surtensions d'activation [160]. La deuxième raison est liée à la capacité de YDC (*Yttria-doped Ceria*) à empêcher la formation de phases isolantes à l'interface avec l'électrolyte YSZ (zirconates de cérium), quand une couche de celui-ci est employée en tant que barrière de diffusion cationique [327]. Nous avons donc choisi ce composé pour la présente étude.

Il a également été démontré, au sein de l'équipe d'accueil, que l'orientation cristallographique en surface de  $\text{CeO}_2$  a une influence sur sa réactivité [318, 328] dans les conditions réductrices (sous hydrogène) ; cela est également valable pour les couches minces élaborées par ALD avec une orientation cristallographique préférentielle [318].

La technique de dépôt par couches atomiques (ALD) présente des avantages importants quant à son application pour les SOFC en termes d'homogénéité du dépôt, de conformité, ainsi que de qualité cristalline des couches obtenues à des températures basses de l'ordre de 300 °C (sans nécessiter une étape de recuit supplémentaire dans la plupart des cas). En utilisant un substrat approprié et des paramètres optimisés du procédé ALD, l'oxyde de cérium pur a également pu être déposé en couches épitaxiées [318, 329]. Des couches polycristallines de cérium dopée à l'yttrium (YDC) ont déjà été élaborées [158, 159, 161, 175] ; en revanche, des couches minces épitaxiées de ce composé par cette technique n'ont jamais été rapportées dans la littérature.

Ainsi, cette étude fait suite aux travaux entrepris au sein du laboratoire d'accueil sur les propriétés oxydo-réductrices de couches minces d'oxyde de cérium pur déposées par ALD, et sur l'influence de leurs microstructures sur celles-ci [318]. Le présent chapitre est donc dédié à la faisabilité et aux propriétés de couches minces épitaxiées de YDC pour l'application SOFC. Il est composé de trois parties principales. La première porte sur l'optimisation de différents paramètres du dépôt de YDC par ALD. La deuxième partie est consacrée à la caractérisation structurale et cristallographique des couches minces obtenues sur différents substrats, en se focalisant sur la couche de YDC à fort degré de texturation cristallographique. L'étude de l'influence du dopant, ainsi que de la microstructure des couches sur leurs propriétés électrochimiques fera l'objet de la dernière partie.

### III.1 Dépôt des couches minces à base de $\text{CeO}_2$ par ALD

#### III.1.1 Principe d'un dépôt ternaire par ALD

L'objet principal du présent chapitre étant d'étudier l'oxyde de cérium dopé à l'yttrium (YDC) déposé en couches minces par ALD, nous allons expliciter au cours de cette section le principe de synthèse d'un composé ternaire. Le composé YDC peut être vu comme majoritairement constitué d'un binaire ( $\text{CeO}_2$ ) dopé à  $\text{Y}^{3+}$ , lui-même sous forme d'oxyde ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

En ALD, il existe trois manières conventionnelles d'effectuer un dépôt d'un composé ternaire [304] :

1. l'alternance de cycles ALD de composés binaires ;
2. l'utilisation de sources bimétalliques ;
3. l'utilisation de composés possédant deux ou trois éléments du film.

Nous avons choisi la première méthode consistant en une alternance de cycles de composés binaires. À cet effet, il a fallu mettre à niveau l'équipement ALD que possède le laboratoire d'accueil<sup>1</sup>. Cette voie nous a paru la plus sûre et la plus simple, contrairement à la deuxième méthode (qui est très répandue pour la réalisation des dépôts par CVD), difficile à réaliser en termes de synthèse des précurseurs appropriés, lesquels auraient présenté dans ce cas de figure une multitude de teneurs variées en cations métalliques. Cela aurait par conséquent limité la réalisation de dépôts d'oxydes à différents taux de dopage, tandis que la première méthode permet le contrôle de celui-ci avec une reproductibilité importante. Comme exemple de la troisième méthode, nous pouvons citer le dépôt de silicates métalliques, à partir d'alcoxydes de silicium et de chlorures métalliques [304].

Un exemple idéalisé d'une synthèse d'un matériau ternaire par alternance de cycles ALD de composés binaires fait l'objet de la figure III.1. Dans cet exemple, le dépôt d'un ternaire est réalisé à partir de deux précurseurs de cations métalliques A (divalent) et B (tétravalent), ainsi que d'un oxydant ( $\text{O}_3$ ). Nous le noterons  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_y$ .

Ici, le dépôt est initié par une répétition (deux fois) d'un sous-cycle pour le premier composé binaire AO, suivie par un sous-cycle de  $\text{BO}_2$ , donnant lieu à un supercycle dont il résulte alors un dépôt de  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_y$ . Le procédé ALD étant séquentiel, une purge d'un gaz inerte ( $\text{N}_2$ ) est effectuée entre chaque pulse des précurseurs et de l'oxydant. La stœchiométrie finale du composé dépend de la quantité de cations (A et B) introduits et, par conséquent, elle peut être modifiée en variant le rapport de cycles entre les deux sous-cycles, qui est 2 : 1 dans le cas présent. Nous pouvons ainsi résumer cet exemple (où  $\tau$  est le temps de pulse ou de purge) :

- binaire 1 : AO ;
- sous-cycle pour AO :  $\tau(\text{pulse préc. A}) / \tau(\text{purge}) / \tau(\text{pulse oxydant } \text{O}_3) / \tau(\text{purge})$  ;
- binaire 2 :  $\text{BO}_2$  ;

1. La deuxième source de précurseur PICOSOLID<sup>TM</sup> BOOSTER (cf. fig. II.3c, p.55) a été installée pour permettre l'utilisation des deux précurseurs de la même famille (février 2017).

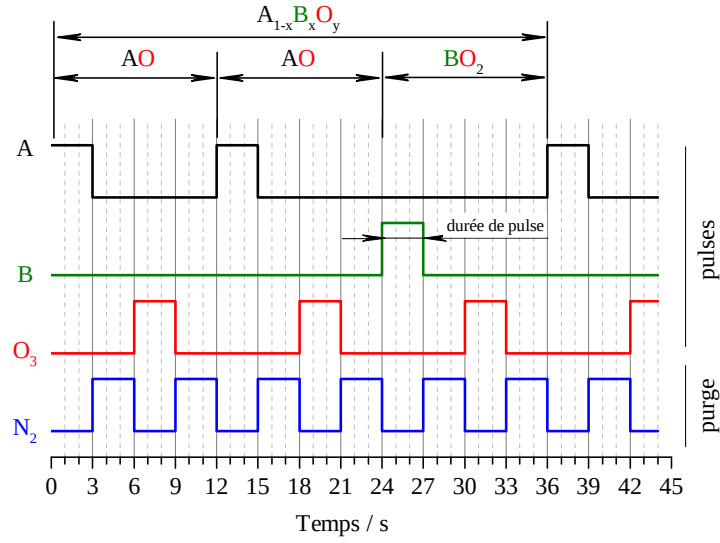


FIG. III.1. — Diagramme illustrant le principe d'un dépôt d'un composé ternaire  $A_{1-x}B_xO_y$ . Le supercycle est constitué de deux sous-cycles de AO et de  $\text{BO}_2$  avec le rapport de cycle  $\frac{n_1}{n_2} = 2$ . Toutes les durées des pulses et des purges sont égales à 3 s.

- sous-cycles pour  $\text{BO}_2$  :  $\tau(\text{pulse préc. B}) / \tau(\text{purge}) / \tau(\text{pulse oxydant } \text{O}_3) / \tau(\text{purge})$  ;
- supercycle pour  $A_{1-x}B_xO_y$  :  $n_1(\text{AO}) + n_2(\text{BO}_2)$  ;
- rapport de cycles :  $\frac{n_1}{n_2} = 2$ .

Néanmoins, afin de pouvoir procéder suivant la méthode de l'alternance de cycles ALD, il est impératif que les fenêtres ALD de chaque composé binaire soient compatibles. Il s'agit donc du premier paramètre d'optimisation du dépôt à prendre en compte. Il est aussi évident que, dans la majorité des cas, une fenêtre ALD pour le ternaire sera resserrée par rapport à celle de chaque binaire.

### III.1.2 Dépôt de couches ALD de $\text{CeO}_2$ dopé à $\text{Y}^{3+}$ . Optimisation des paramètres de dépôt

L'optimisation des paramètres relatifs au dépôt de YDC concerne essentiellement la température (fenêtre ALD), la durée des pulses des précurseurs et le temps de purge entre deux précurseurs.

#### III.1.2.1 Précurseurs et substrats utilisés

Nous avons sélectionné des précurseurs organométalliques de la même famille des  $\beta$ -dicétonates pour les dépôts d'oxyde de cérium et d'yttrium purs, ainsi que de la cérine dopée à l'yttrium (YDC).  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  et  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  ont été fournis par STREM CHEMICALS, Inc. (France) [330, 331] ; leurs formules développées sont présentées sur la figure III.2 et

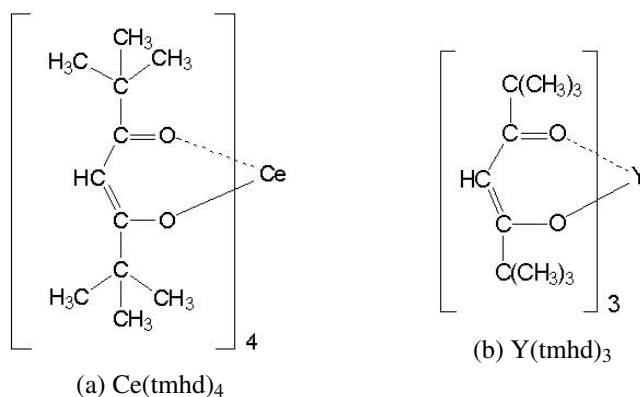


FIG. III.2. — Précurseurs organométalliques utilisés pour le dépôt de couches minces.

TABLEAU III.1. — Principales caractéristiques des précurseurs utilisés pour les dépôts ALD [330, 331].

| Précurseur                 | Nom                                                         | Formule chimique                                    | Température, °C                         |         |               |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------|---------------|
|                            |                                                             |                                                     | début de sublimation<br>(P = 0,07 mbar) | fusion  | décomposition |
| $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$ | Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) cerium(IV) | $\text{Ce}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_4$ | 140                                     | 275–280 | 295           |
| $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  | Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) yttrium(III)   | $\text{Y}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  | 95                                      | 170–173 | —             |

leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.1. Pour tous les dépôts réalisés à partir de ces précurseurs, l’ozone a été utilisé en tant que coréactif ; il est produit par un générateur d’ozone à partir d’oxygène (cf. II.1.3, p. 54), et sa concentration est de 14,5 %mass. dans le flux d’ $\text{O}_2$ .

Plusieurs aspects ont conduit au choix de ces précurseurs. Tout d’abord, ils présentent une importante stabilité à l’oxygène et à l’humidité de l’air, et sont également stables thermiquement [332–334] et aisés à manipuler et à stocker. Le deuxième aspect important est leur toxicité modérée, qui fait également partie des critères à prendre en considération. Enfin, ces précurseurs sont faciles à synthétiser [335] et, par conséquent, ont un coût relativement bas par rapport aux précurseurs d’autres types (par exemple, le cyclopentadienyl). Par ailleurs, le système ALD du laboratoire d’accueil possède deux lignes de sources de conception avancée (cf. *infra*, p. 54), permettant de travailler avec les précurseurs à l’état solide, et assure une bonne stabilité du processus, ainsi qu’une très bonne reproductibilité d’un dépôt à l’autre.

Cependant, l’utilisation de ce type de précurseurs présente un certain nombre d’inconvénients. D’abord, leur faible réactivité ne permet pas l’utilisation de l’eau comme oxydant et rend nécessaire le recours à l’ozone. Ensuite, les ligands causent un encombrement sté-

rique important sur la surface du substrat, engendrant ainsi de faibles vitesses de croissance du film d'oxyde. Enfin, un taux d'impuretés non négligeable est présent au sein du matériau à l'issue du dépôt : par exemple, lors de la croissance de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  à partir de  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  et de  $\text{O}_3$  à  $350^\circ\text{C}$ , le taux d'impuretés de C et de H confondus s'élève à 2,7 %at. [336]. Dans le cas du dépôt de  $\text{CeO}_2$  à  $250^\circ\text{C}$ , ce taux s'élève à environ 8 %at. [337].

La température de sublimation de ces précurseurs a été déterminée par analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (TG–DSC) dans des conditions (atmosphère et pression) très proches de celles auxquelles les précurseurs sont exposés dans leurs sources ALD. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure III.3. Comme on peut le voir, sous atmosphère d'azote pur et une pression de l'ordre de 1–2 mbar, la sublimation de  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  et de  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  commence à avoir lieu respectivement autour de  $180^\circ\text{C}$  et  $145^\circ\text{C}$  (températures *onset* relevées aux points d'intersection entre la ligne de base et la tangente au pic du signal DSC). Ces valeurs de températures sont supérieures à celles indiquées par le fournisseur (cf. tableau III.1), car elles ont été déterminées à une pression plus faible (0,07 mbar). Cette pression ne correspondant pas aux conditions de notre équipement, nous allons donc maintenir pour les sources ALD les deux valeurs obtenues par TG–DSC tout au long des expérimentations impliquant les dépôts d'oxydes de cérium et d'yttrium.

Pour l'ensemble des dépôts dédiés à l'optimisation des paramètres ALD, nous avons systématiquement utilisé pour substrats des plaques de Si d'orientation cristallographique (100) (Si *wafers*). Par la suite, les couches d'oxyde de cérium dopé à l'yttrium sont déposées sur des substrats d'oxyde de zirconium dopé à  $\text{Y}^{3+}$  monocristallins et polycristallins. Les substrats orientés (YSZ 9,5 %mol. en  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) sous forme de disques de diamètre de 10 mm et d'épaisseur de 0,5 mm, d'orientation cristallographique  $(100) \pm 0,5^\circ$ , ont été fournis par CRYSTAL GmbH (Allemagne). Les substrats polycristallins ont été fabriqués au laboratoire à partir de la poudre du même oxyde dopé 8 %mol. en  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , fournie par TOSOH, Japon. Après un compactage et un recuit de 4 heures à  $1350^\circ\text{C}$  sous air, une des surfaces a été polie à l'eau sur des papiers en SiC de granulométrie 600, 800, 1200, 2500 et 4000 (protocole établi par Marizy et coll. [318]). Les dimensions finales des disques ainsi obtenus sont d'environ 10 mm de diamètre de 1 mm d'épaisseur.

### III.1.2.2 Détermination de la fenêtre ALD pour le dépôt de YDC

Comme cela a été évoqué précédemment, les fenêtres ALD pour chaque composé binaire constituant le supercycle d'un ternaire doivent être compatibles. C'est pour cela que la température de dépôt d'un ternaire est le premier paramètre à ajuster afin de pouvoir procéder au dépôt. Pour y parvenir, deux séries de dépôts ont été réalisées. Le tableau III.2 regroupe les paramètres fixés pour les dépôts de  $\text{CeO}_2$  et de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  effectués à différentes températures afin de pouvoir déterminer la dépendance de leurs vitesses de croissance vis-à-vis de la température.

Après chaque dépôt, l'épaisseur de la couche déposée sur la plaque de Si a été mesurée soit par réflectométrie X (cas des couches de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), soit par microscopie électronique à

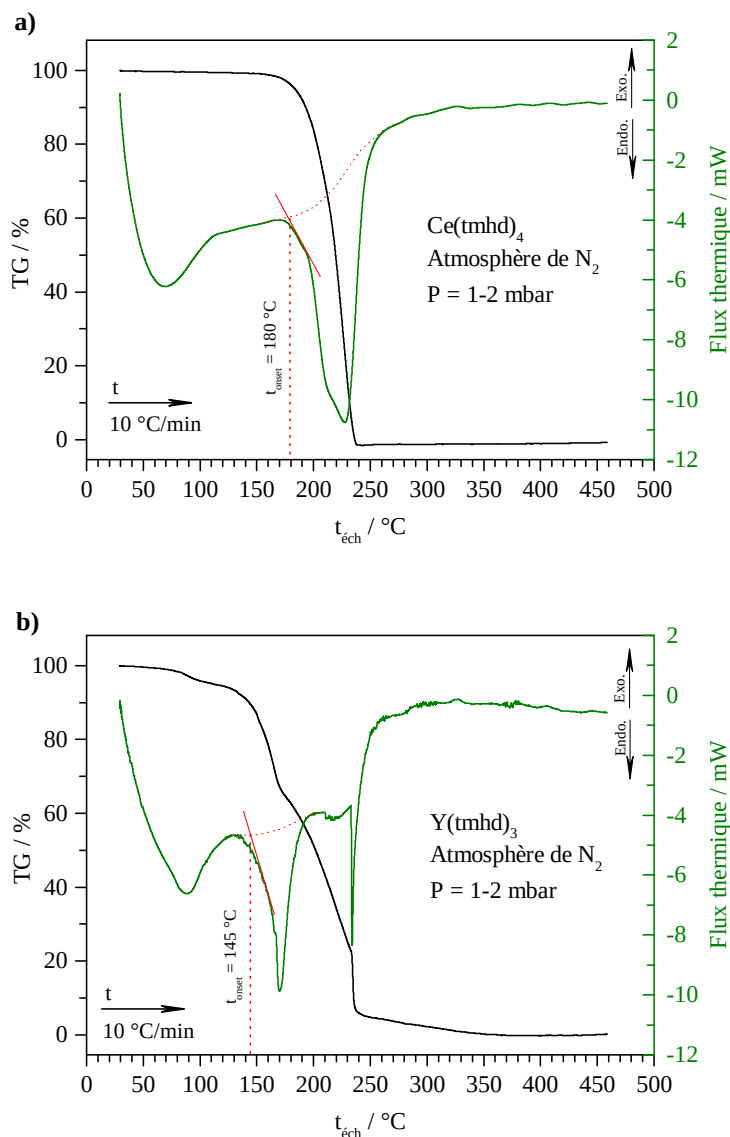


FIG. III.3. — Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (TG–DSC) des précurseurs organométalliques utilisés pour les dépôts ALD :  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  (a) et  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  (b) sous atmosphère d’azote pur et sous une pression de l’ordre de 1–2 mbar.

balayage (pour les couches de  $\text{CeO}_2$ ). L’épaisseur déterminée a ensuite été normalisée par rapport au nombre de cycles réalisés pour chaque dépôt, donnant ainsi la valeur de la vitesse de croissance par cycle (GPC, *Growth per Cycle*). La figure III.4 présente les résultats de ces mesures pour les deux oxydes, et les compare à ceux de la littérature [336, 337], pour

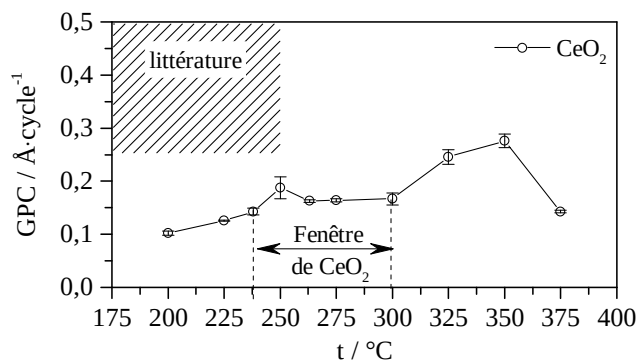
TABLEAU III.2. — Paramètres fixés pour la détermination des fenêtres ALD pour les  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Les températures des sources des précurseurs sont respectivement  $180^\circ\text{C}$  et  $145^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  et  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ . La concentration d’ozone est de 14,5 %mass. dans le flux de  $\text{O}_2$ . La purge est effectuée par  $\text{N}_2$ . Les substrats utilisés sont des plaques de  $\text{Si}(100)$  (*wafers*).

| Précurseur                                                    | Flux de gaz vecteur ( $\text{N}_2$ ), $\text{cm}^3/\text{min}$ | Temps de pulse, s | Temps de purge, s | Nombre de cycles |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$<br>ou<br>$\text{Y}(\text{tmhd})_3$ | 250                                                            | 3,0               | 5,0               | 2500             |
| $\text{O}_3$                                                  | 150                                                            | 4,5               | 5,0               |                  |

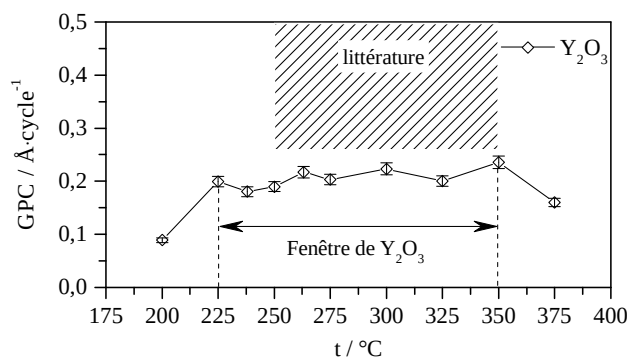
lesquels les zones correspondant à la GPC constante sont délimitées par des hachures.

Comme on peut le constater, les régions où la vitesse de croissance du film est constante et ne dépend pas de la température (fenêtres ALD) sont présentes dans les deux cas. La fenêtre ALD correspondant à la croissance de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se trouve dans la région  $250\text{--}350^\circ\text{C}$ , ce qui est en accord avec les données obtenues par d’autres auteurs pour le même couple de précurseurs [336] (ces régions sont délimitées par des hachures sur les graphiques). Cependant, ces valeurs de températures obtenues dans nos conditions pour la vitesse de croissance de  $\text{CeO}_2$  ne correspondent pas à celles rapportées dans la littérature [337] et se situent entre  $260$  et  $300^\circ\text{C}$ . Plus encore, les deux dernières valeurs de la vitesse de croissance (GPC) relevées à la température de  $375^\circ\text{C}$  mériteraient une attention particulière. Aux températures supérieures à la fenêtre ALD, la vitesse de croissance du  $\text{CeO}_2$  augmente d’abord, indiquant un régime CVD dû à la décomposition du précurseur (cf. fig. III.4a), puis elle diminue brusquement à  $375^\circ\text{C}$ . Cela voudrait dire que la croissance est alors limitée par le processus de désorption du précurseur de la surface du substrat. Un tel changement de régime reste inhabituel en ALD et, à notre connaissance, n’a jamais été observé auparavant, du moins pour ces composés-ci. C’est pourquoi il peut être attribué dans notre cas aux éventuelles inexactitudes de mesure de l’épaisseur des couches, qui peuvent à leur tour résulter d’un certain degré d’inhomogénéité du dépôt.

Dans la fenêtre ALD, nous pouvons relever une valeur de vitesse de croissance de  $0,15 \text{ \AA}/\text{cycle}$  pour  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  et une autre légèrement supérieure pour  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ , de  $0,20 \text{ \AA}/\text{cycle}$ . Cette différence en GPC est également rapportée dans la littérature [336, 337]. Tout en tenant compte du fait que les deux précurseurs sont de même nature chimique et que l’on a utilisé le même oxydant ( $\text{O}_3$ ), on pourrait expliquer cette différence par des contraintes dues à l’encombrement stérique, lesquelles sont accrues lors de l’adsorption des molécules de  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  sur la surface du substrat, contrairement à celles de  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  (moins encombrantes). Cela influe sur le taux d’occupation des sites actifs d’adsorption sur la surface du substrat : il est plus important dans le cas du  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ , s’approchant ainsi davantage du cas idéal de l’adsorption en monocouche, ce qui augmente la vitesse de croissance de la couche



(a) Détermination de la fenêtre ALD pour  $\text{CeO}_2$  à partir du précurseur  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  et  $\text{O}_3$ .



(b) Détermination de la fenêtre ALD pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$  à partir du précurseur  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  et  $\text{O}_3$ .

FIG. III.4. — Dépendances de la vitesse de croissance en fonction de la température du dépôt pour les oxydes  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La pression dans la chambre de réaction est de 1–2 mbar. Les substrats utilisés sont des plaques de Si(100) (*wafers*). Les zones délimitées par des hachures correspondent aux fenêtres ALD selon la littérature [336, 337].

d'oxyde d'yttrium.

Nous avons d'abord fixé la température de dépôt de YDC à 300 °C, en nous appuyant sur des travaux antérieurs [175]. Après avoir effectué plusieurs séries de dépôts (avec plusieurs rapports de cycle) à cette température, nous avons constaté l'absence du dopant —  $\text{Y}^{3+}$  — dans la matrice d'oxyde de cérium. Puis, en fixant la température de dépôt de YDC à l'intersection des fenêtres ALD à 250 °C (comme c'était le cas dans les travaux de Fan et coll. [158]), nous avons pu parvenir à un dopage convenable. Cette température de 250 °C sera alors retenue pour l'ensemble des dépôts.



### III.1.2.3 Ajustement des temps de pulse et de purge

Le principe de la technique ALD étant la saturation de la surface du substrat, les pré-curseurs doivent rester dans la chambre réactionnelle suffisamment longtemps pour que les réactions autolimitantes de chimisorption puissent s'effectuer. Ce temps constitue un des paramètres permettant la détermination du programme ALD optimal en termes de durée. Pour cela, la dépendance de la GPC en fonction du temps doit être étudiée à l'aide des courbes de saturation. Nous avons donc entrepris une série de dépôts afin d'estimer le temps de pulse, en nous focalisant sur  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Sa courbe de saturation est présentée sur la figure III.5. Pour la tracer, nous avons fait varier le temps de pulse du précurseur  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ , en maintenant tous les autres paramètres aux mêmes valeurs que précédemment pour la détermination des fenêtres ALD (cf. tableau III.2). La température de chaque dépôt a été maintenue à  $250^\circ\text{C}$ .

Comme on peut le constater sur la figure III.5, la GPC est quasiment indépendante du temps à partir de 1 s de pulse. Cela signifie qu'à partir de ce temps, la surface est saturée en réactif et ne dépend plus de la quantité introduite. Le régime autolimitant des réactions de chimisorption est ici confirmé par la même valeur de vitesse de croissance, qui est de l'ordre de  $0,2 \text{ \AA/cycle}$ ; elle est égale à celle relevée lors de la détermination de la fenêtre ALD pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Nous avons choisi un temps de pulse du précurseur de 3 s pour les futurs dépôts.

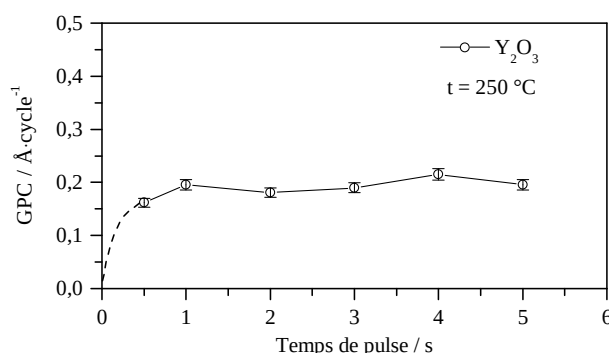


FIG. III.5. — Vitesse de croissance de la couche de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sur le substrat de Si représenté en fonction du temps de pulse du précurseur  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ . Les dépôts sont effectués à  $250^\circ\text{C}$  sous un vide primaire de 1–2 mbar.

Quant à l'optimisation des temps de pulse du précurseur  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  utilisé pour le dépôt du  $\text{CeO}_2$ , elle n'a pas pu être parachevée à cause de nombreux empêchements techniques, voire logistiques; nous allons toutefois la fixer à la même valeur de 3 s pour le dépôt de YDC, estimant qu'elle se justifie par la même nature chimique du précurseur par rapport à  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

En toute rigueur, afin de rendre un dépôt ALD optimal en termes de durée, la détermination des temps de pulse du deuxième précurseur d'un binaire (l'oxydant) et de purge (gaz inerte) serait nécessaire, mais dans le présent travail, nous l'avons omise. Le temps de pulse

TABLEAU III.3. — Paramètres de dépôt ALD optimisés maintenus pour l'élaboration de couches minces d'oxyde de cérium dopé à  $\text{Y}^{3+}$ . Le supercycle est constitué des deux sous-cycles avec un ratio de 8 : 1. La température du substrat est de 250 °C.

| Nombre de cycles | Précurseur                 | t(source), °C<br>ou<br>concentration d' $\text{O}_3$ ,<br>%mass. dans $\text{O}_2$ | Flux de gaz<br>vecteur ( $\text{N}_2$ ),<br>$\text{cm}^3/\text{min}$ | Temps de<br>pulse, s | Temps de<br>purge, s |
|------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| 8                | $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$ | 180                                                                                | 100                                                                  | 3,0                  | 5,0                  |
|                  | $\text{O}_3$               | 14,5                                                                               | 150                                                                  | 4,5                  | 5,0                  |
| 1                | $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  | 145                                                                                | 100                                                                  | 3,0                  | 5,0                  |
|                  | $\text{O}_3$               | 14,5                                                                               | 150                                                                  | 4,5                  | 5,0                  |

de l'oxydant (et, par conséquent, son temps de présence dans la chambre de réaction) a été légèrement augmenté afin de nous affranchir des éventuelles incomplétudes des réactions d'oxydation. Quant au temps de purge, il a été fixé à une valeur supérieure de 40% à celle des pulses des précurseurs afin de pouvoir évacuer au maximum du volume du réacteur les espèces non adsorbées à la surface du substrat, évitant ainsi l'enclenchement du régime de croissance CVD (auquel cas le reste du précurseur réagirait avec l'oxydant et se déposerait à la surface du substrat). Notons tout de même que la pratique générale veut que ce temps de purge soit au moins trois fois supérieur à celui des pulses des précurseurs.

#### III.1.2.4 Dépôt des couches minces de YDC

Les dépôts de couches d'oxyde de cérium dopé à l'yttrium ont été effectués avec des paramètres optimisés, regroupés dans le tableau III.3. Afin d'assurer l'exactitude des épaisseurs et des compositions des couches sur les différents substrats, ceux-ci ont été placés ensemble sur la grille de la chambre de réaction, pour un dépôt donné. Dans un premier temps, il a été décidé d'élaborer plusieurs couches de YDC avec des teneurs différentes en  $\text{Y}^{3+}$ . Pour ce faire, nous avons suivi la démarche adoptée par Ballée et coll. [175], en faisant varier le rapport de cycle ( $\text{CeO}_2$ ) : ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) entre 7 à 9, soit 7 : 1, 8 : 1 et 9 : 1, afin d'obtenir différents taux de dopage en  $\text{Y}^{3+}$ . Les analyses préliminaires des teneurs élémentaires en cations ont été réalisées par spectrométrie photoélectronique X (XPS)<sup>2</sup>. Les résultats regroupés dans le tableau III.4 ont montré des différences non significatives entre les échantillons élaborés avec les ratios de cycle choisis. Par ailleurs, une quantité de carbone d'environ 3 %at. est présente dans chaque couche de YDC déposée. Ce carbone présente des résidus des précurseurs métallorganiques qui n'ont pas réagi avec l'ozone lors du dépôt, et peuvent être éliminés par un recuit postérieur sous air. Soulignons ici qu'aucun recuit postérieur n'a été effectué pour toutes les couches déposées par ALD dans le cadre du présent travail.

2. Les analyses par XPS ont été réalisées à l'Institut des investigations des matériaux (IIM) à l'Université nationale autonome du Mexique (UNAM) dans le cadre du programme de collaboration ECOS-NORD.

TABLEAU III.4. — Composition élémentaire (en cations) des couches minces de YDC déposées par ALD avec les différents rapports de cycle. Nombre total de cycles effectués pour chaque dépôt : 5000. Substrat : plaques de Si.

| Rapport<br>de cycles<br>( $\text{CeO}_2$ ) : ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) | Teneurs élémentaires<br>déterminées par XPS, at. %                        |                  |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------|
|                                                                         | $\text{Y}^{3+}$                                                           |                  |
|                                                                         | $\frac{\text{Y}^{3+}}{\text{Y}^{3+} + (\text{Ce}^{4+} + \text{Ce}^{3+})}$ | $\text{Ce}^{4+}$ |
| 7 : 1                                                                   | 16,2                                                                      | 3,5              |
| 8 : 1                                                                   | 14,6                                                                      | 3,4              |
| 9 : 1                                                                   | 16,4                                                                      | 2,8              |

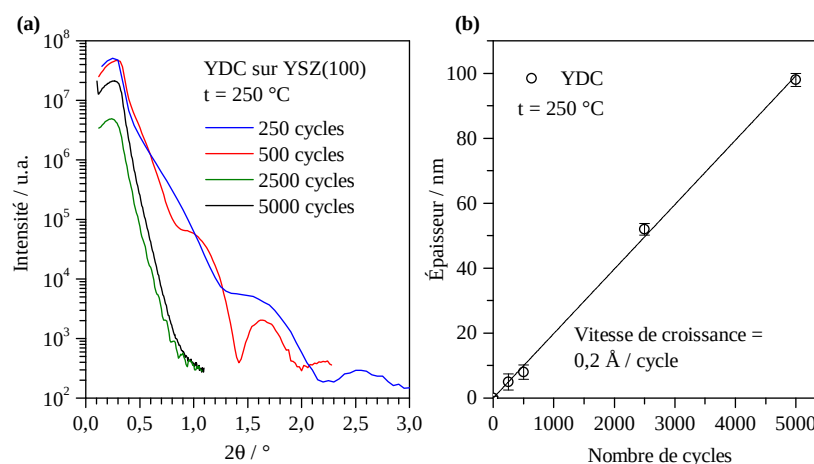


FIG. III.6. — Épaisseurs des couches de YDC15 déposées sur un substrat monocristallin YSZ(100) obtenues à l'aide de XRR (a) ; épaisseur de la couche YDC représentée en fonction du nombre total de cycles (b).

Pour la totalité des études envisagées dans le cadre du présent travail (microstructurales et électrochimiques), tous les échantillons en couches minces seront élaborés en gardant le ratio de cycle 8 : 1, qui donne une teneur en  $\text{Y}^{3+}$  d'environ 15 %at. par rapport à la totalité des teneurs en cations métalliques :  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$  (YDC15).

En fixant ce rapport de cycle, une série d'échantillons a été élaborée, en utilisant comme substrats YSZ orienté (100) et YSZ polycristallin. Sur la partie gauche de la figure III.6a sont présentés les résultats des mesures par XRR (franges de Kiessig) à partir desquelles, par modélisation, l'épaisseur des couches déposées sur YSZ(100) a été déduite. À droite (b), ces valeurs d'épaisseur sont représentées en fonction du nombre total de cycles effectués lors de chaque dépôt. Par ailleurs, il n'a pas été possible de modéliser convenablement les profils correspondant à 2500 et 5000 cycles, car les épaisseurs de couches obtenues sont

importantes. Les épaisseurs de ces deux échantillons ont été obtenues à partir des observations par MEB. La vitesse de croissance de l'oxyde de cérium dopé à l'yttrium est linéaire (ce qui confirme le régime ALD) et est évaluée à  $0,2 \text{ \AA/cycle}$ . De plus, une même valeur de GPC valide indirectement toutes les optimisations du procédé ALD entreprises, même si certaines n'ont pas été réalisées dans leur totalité, mais seulement estimées.

## III.2 Caractérisations physico-chimiques des couches de YDC15

### III.2.1 Caractérisation cristallographique et de texture par DRX

#### III.2.1.1 DRX en configuration de Bragg-Brentano

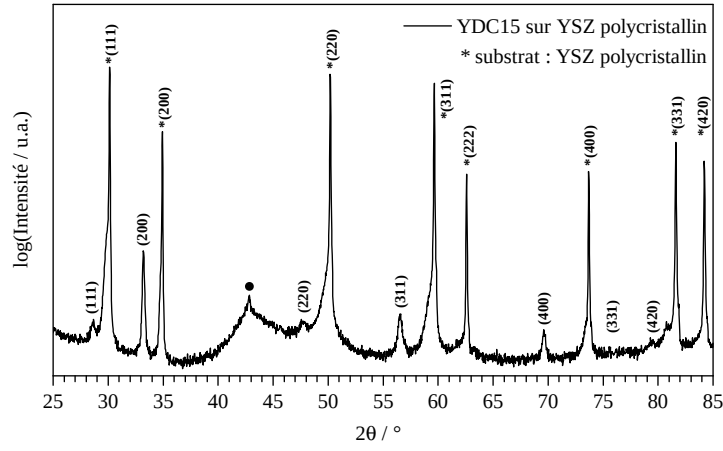
Les couches minces de YDC (15 %at. en cation  $\text{Y}^{3+}$ ) de 100 nm d'épaisseur ont été examinées par diffraction des rayons X suivant la configuration de Bragg-Brentano ( $\theta-2\theta$ ). La figure III.7 montre les diffractogrammes enregistrés entre  $25$  et  $85^\circ$  à partir des échantillons de couches minces déposées sur les substrats YSZ polycristallin et monocristallin orienté YSZ(100). Nous pouvons constater sur la figure III.7a la présence simultanée de deux phases qui ont pu être indexées comme appartenant au système cubique de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (225). Les maxima les plus intenses dans leur ensemble sont attribués à la phase du substrat YSZ (ils sont indexés par des astérisques); l'autre phase est attribuée à  $\text{CeO}_2$  dopé à  $\text{Y}^{3+}$  qui constitue la couche mince.

Pour la couche mince de YDC déposée sur le substrat YSZ(100) monocristallin (cf. III.7b), nous pouvons observer seulement quatre maxima intenses, dont deux à  $2\theta = 33,22^\circ$  et  $2\theta = 69,72^\circ$ , correspondant aux plans (200) et (400) de YDC15. Deux autres maxima (à  $2\theta = 34,82^\circ$  et  $2\theta = 73,50^\circ$ ) sont attribués au substrat monocristallin YSZ(100); ils correspondent également aux plans (200) et (400). Ces maxima peuvent aussi être indexés selon le même système cristallin que dans le cas précédent. En revanche, la présence de seulement deux pics de la phase YDC sur le diffractogramme indique clairement sa croissance en couche suivant une direction cristallographique préférentielle [100] perpendiculaire à la surface.

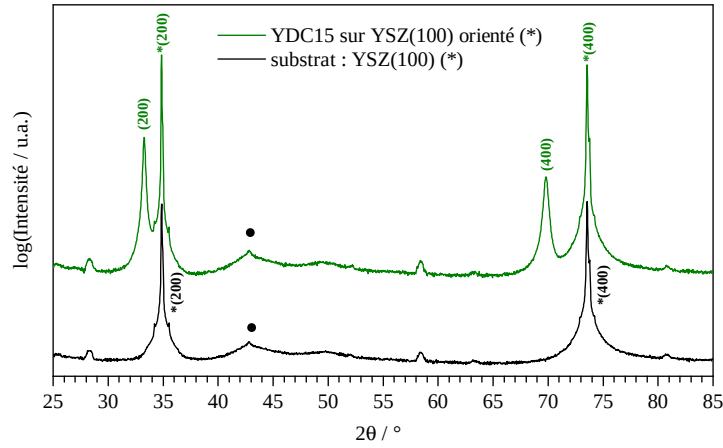
Néanmoins, la présence des deux maxima de faible intensité (autour de  $2\theta = 28^\circ$  et  $58^\circ$ ) n'a pas pu être expliquée. Ils sont également présents sur le diffractogramme provenant du substrat isolé et ne correspondent à aucune famille de plans des deux phases présentes dans le matériau élaboré par ALD. L'absence d'autres pics indique un degré significatif de pureté de la phase obtenue. Dans les deux cas (couche polycristalline et orientée), nous constatons un degré de cristallinité élevé pour ces couches d'oxyde obtenues par ALD à basse température ( $250^\circ\text{C}$ ), et ce, sans recuit postérieur.

#### III.2.1.2 DRX en configuration *in-plane*

Afin de pouvoir évaluer la texture cristallographique des couches qui ont manifesté une croissance dans une direction préférentielle, nous avons recouru à des analyses par DRX



(a) Couche de YDC sur le substrat YSZ polycristallin.



(b) Couche de YDC sur le substrat YSZ(100) orienté (en haut) et substrat isolé (en bas).

FIG. III.7. — Diffractogrammes X des couches de YDC15 d'une épaisseur de 100 nm déposées par ALD sur les substrats YSZ polycristallin (a) et orienté (100) (b), enregistrés en configuration de Bragg-Brentano. Aucun traitement thermique postérieur n'a été effectué. Les substrats sont indiqués par des astérisques. Le rond • indique les réflexions provenant du porte-échantillon.

suivant la configuration *in-plane*.

**III.2.1.2.1  $\phi$ -scan** Dans un premier temps, afin d'établir la relation d'épitaxie entre la couche et le substrat, le  $\phi$ -scan a été réalisé pour un échantillon de YDC de 100 nm déposé sur YSZ orienté (100). Pour ce faire, les deux angles de Bragg ( $2\theta$ ) ont été fixés à  $47,68^\circ$  (couche YDC) et  $50,08^\circ$  (substrat YSZ(100)) afin de satisfaire aux conditions de dif-

fraction. Ensuite, un balayage suivant l'angle  $\alpha$  a été effectué dans la plage  $0-360^\circ$ , et a été assuré par la rotation de l'échantillon. La figure III.8 montre les réflexions aux mêmes valeurs angulaires provenant de la couche du substrat avec un décalage en  $\alpha$  de  $90^\circ$ . Un léger déplacement des valeurs en  $\alpha$  de  $1,46^\circ$  peut être constaté, ce qui n'empêche pas de conclure à une épitaxie « cube sur cube » entre le substrat et la couche d'oxyde déposée. En tenant compte de ces résultats, la relation d'épitaxie peut être définie soit comme  $(100)\text{YDC} \parallel (100)\text{YSZ}$  (ce qui montre un empilement de la couche suivant le plan (100) parallèle à la surface), soit comme  $[001]\text{YDC} \parallel [001]\text{YSZ}$ , indiquant une croissance de la couche suivant la direction perpendiculaire à la surface  $[001]$ .

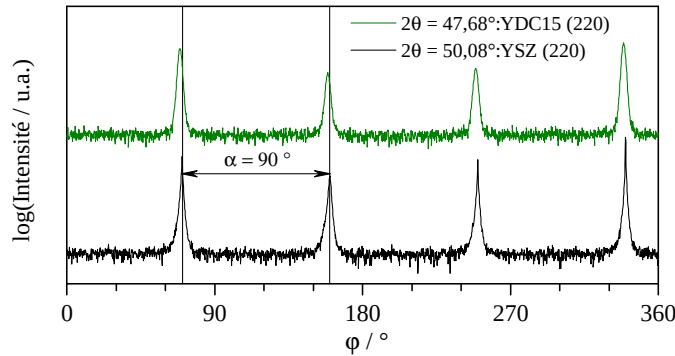


FIG. III.8. —  $\phi$ -scan à  $47,68^\circ$  correspondant au plan (220) de la couche de YDC15 de 100 nm d'épaisseur et celui de substrat orienté YSZ(100) à  $50,08^\circ$  pour son plan (220).

Notons qu'un paramètre important définissant la croissance épitaxiée des couches minces est la valeur du décalage en paramètres de maille (*lattice mismatch*) entre le substrat et la couche. Cette valeur peut être ainsi estimée pour le  $\text{CeO}_2$  sur le substrat YSZ(100) :

$$f = \frac{a - a_0}{a_0} \cdot 100\% = \frac{5,4113 - 5,1250}{5,1250} \cdot 100\% \approx 5,6\%$$

avec  $f$ , le décalage en paramètres de maille (*lattice mismatch*), % ;  $a$ , le paramètre de maille de la couche, Å ;  $a_0$ , le paramètre de maille du substrat, Å. Les paramètres de maille sont de 5,4113 Å pour le  $\text{CeO}_2$  (PDF n° 00-034-0394) et de 5,1250 Å pour le substrat YSZ(100) (valeur indiquée par le fournisseur CRYSTAL GmbH).

La valeur et le signe du paramètre  $f$  éclairent dans une certaine mesure deux critères importants : la faisabilité de l'épitaxie et le type de contraintes induites dans la couche. Dans notre cas, ce paramètre est d'environ 5,6% ; il est inférieur à la valeur maximale de 15%, au-dessus de laquelle la croissance épitaxiée n'est pas réalisable en raison d'un décalage trop important entre les paramètres de maille du substrat et ceux du matériau de la couche à déposer [338]. Sa valeur positive signifie qu'au voisinage de l'interface, la maille de la couche est soumise à des contraintes de compression dans la direction cristallographique perpendiculaire à celle de la surface.

**III.2.1.2.2 Figures de pôle** Tandis que la diffraction des rayons X utilisée dans sa configuration conventionnelle ( $\theta-2\theta$ ) indique seulement la croissance préférentielle de la couche de YDC suivant la direction [100], perpendiculaire à la surface du substrat orienté YSZ(100), la qualité cristallographique de celle-ci peut être évaluée par l'acquisition et l'analyse des figures de pôle. Les trois figures de pôle correspondant à la couche de YDC15 déposée sur le substrat orienté YSZ(100) sont représentées sur la figure III.9. Les intensités ont été collectées à trois valeurs angulaires  $2\theta$  différentes, répondant à la condition de Bragg uniquement pour la phase de YDC (le substrat étant ainsi exclu) :  $28,66^\circ$ ,  $33,22^\circ$  et  $47,68^\circ$ , respectivement pour les réflexions  $\{111\}$ ,  $\{200\}$  et  $\{220\}$ . Les conditions d'acquisition ont été décrites dans le paragraphe II.3.1.2.3 du chapitre II (p. 62).

Les figures de pôles ont été analysées à l'aide du logiciel STEREOPOLE [312] permettant de simuler les pôles d'une structure cristallographique donnée suivant un plan de projection choisi. Ainsi, les simulations d'une structure de symétrie cubique ont été effectuées pour ces trois figures de pôle obtenues suivant les familles de plan  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{111\}$ . Les différentes composantes de la distribution de la texture (elles se traduisent par les maxima d'intensité sur des figures de pôle) ont toutes pu être indexées et attribuées aux plans correspondant au système cubique à faces centrées d'oxyde de cérium. Cela confirme alors une orientation préférentielle au sein de la structure de la couche de YDC15 déposée sur le substrat orienté YSZ(100) dans les deux directions : parallèle et perpendiculaire à sa surface du substrat. Ainsi, la relation d'épitaxie entre la couche et le substrat, précédemment établie, peut être confirmée :  $[001]\text{YDC} \parallel [001]\text{YSZ}$ ,  $[010]\text{YDC} \parallel [010]\text{YSZ}$  et  $(100)\text{YDC} \parallel (100)\text{YSZ}$ .

La figure III.10 présente les trois figures de pôle inverses déduites à partir des trois figures de pôle conventionnelles de la figure III.9 par le calcul de la fonction de densité de distribution d'orientation (ODF, *Orientation Distribution Function*) à l'aide de l'outil MTEX [313]. Cette représentation dans le système des coordonnées du cristal (cf. annexe C) nous permet de mieux visualiser la texture suivant un axe donné, ainsi que de quantifier le degré de texturation au sein de la couche mince.

L'ensemble de ces résultats signifie un fort degré de texturation, ainsi qu'une qualité cristallographique remarquable de la couche de YDC à 15 %at. d'yttrium déposée par ALD sur le substrat orienté YSZ(100), à  $250^\circ\text{C}$ , et ce, sans aucun traitement thermique postérieur.

## III.2.2 Caractérisation morphologique de la couche de YDC

### III.2.2.1 Observation par MEB

La morphologie des couches minces déposées par ALD a été évaluée par observation au microscope électronique à balayage (MEB). La figure III.11 présente les micrographies des couches de même composition YDC15 déposées sur deux substrats différents : YSZ polycristallin et YSZ orienté (100).

La couche de YDC déposée sur le substrat YSZ polycristallin adhère parfaitement à celui-ci, mettant clairement en évidence leur interface (fig. III.11 (a)). La conformité de

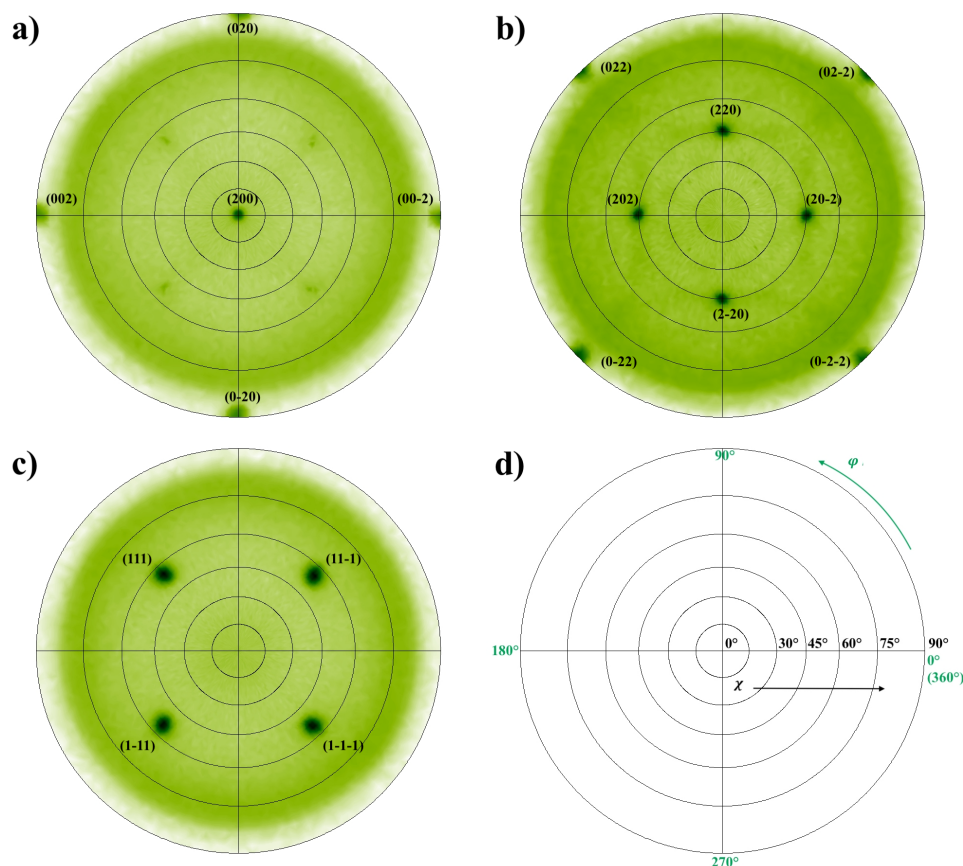


FIG. III.9. — Figures de pôle mettant en évidence la texture cristalline de la couche de YDC15 de 100 nm déposée sur le substrat orienté de YSZ(100) par ALD. Les données expérimentales ont été collectées à des valeurs  $2\theta$  de  $33,22^\circ$  (a),  $47,68^\circ$  (b) et  $28,66^\circ$  (c), correspondant respectivement à des réflexions  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  et  $\{111\}$  de la couche. Les pôles observés ont également été simulés par le logiciel STEREOPOLE [312].

ce dépôt est aussi remarquable. La couche est complètement couvrante (fig. III.11 (b)) et son épaisseur est homogène : elle suit parfaitement la microstructure polycristalline du substrat qui se caractérise par la présence des joints de grains. La micrographie issue de la coupe transversale de l'échantillon (fig. III.11 (a)) fait apparaître la structure colonnaire de la couche, ce qui est souvent caractéristique pour les dépôts ALD. Cependant, il a été difficile d'examiner plus en détail la morphologie de la surface de cette couche polycristalline en raison d'un effet de charge assez prononcé au cours des observations.

Quant à la couche de YDC épitaxiée (fig. III.11 (c)), nous constatons également sa parfaite adhérence au substrat, ainsi que ses grandes conformité et homogénéité en épaisseur. La couche est complètement couvrante et ne présente pas de porosité apparente. La micrographie voisine (fig. III.11 (d)) montre la morphologie de la surface de la même couche de



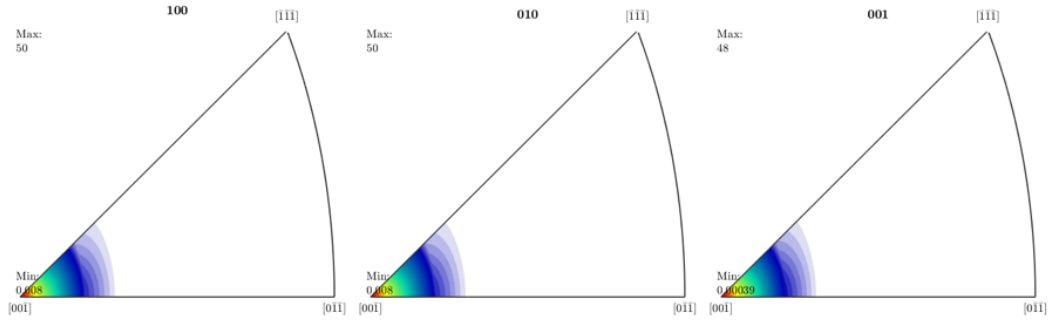


FIG. III.10. — Figures de pôle inverses obtenues par calcul de la fonction de distribution des orientations à l'aide de l'outil MTEX.

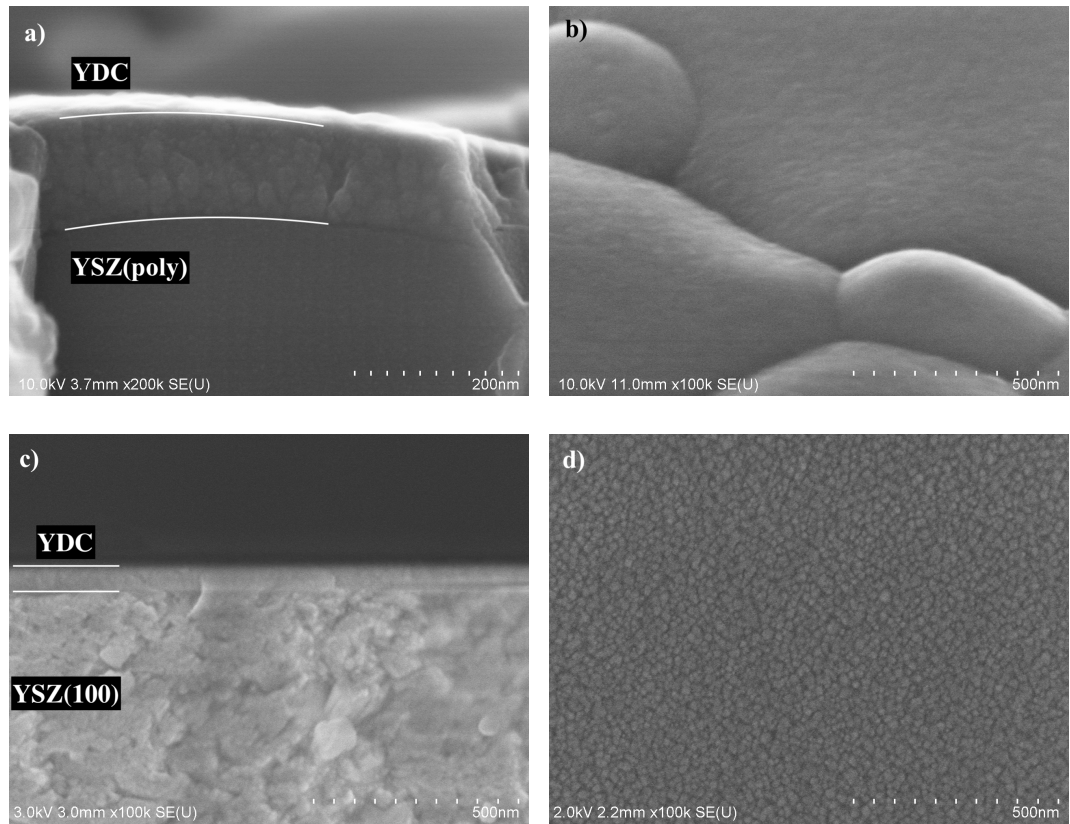


FIG. III.11. — Micrographies obtenues pour des échantillons de couches minces d'oxyde de cérium dopé à l' $\text{Y}^{3+}$  à 15 at.% sur des substrats de YSZ polycristallin (coupe transversale (a) et vue de la surface (b)) et orienté (100) (coupe transversale (c) et vue de la surface (d)). Signal provenant des électrons secondaires.

YDC. Elle est très homogène, et est représentée par des grains de forme sphérique d'un diamètre de l'ordre de 15–20 nm. Cette morphologie typique peut nous indiquer indirectement un mode de croissance colonnaire de la couche lors du dépôt par ALD.

### III.2.2.2 Analyse par AFM

Afin de compléter les observations en surface par MEB, nous avons entrepris une série d'évaluations de la topographie des couches texturées de YDC par microscopie à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*). Afin d'être cohérents, nous allons présenter dans cette partie les résultats des mesures du profil de la surface de la couche de YDC15 de 100 nm d'épaisseur.

Les images 3D de la surface issue des mesures par AFM à différentes échelles sont présentées sur la figure III.12. La surface de la couche étant très uniforme, elle se caractérise par des grains sphériques de petite taille et dont la distribution est relativement homogène. La distribution de la taille des grains (surface de  $6,25 \mu\text{m}^2$ ), obtenue suivant la diagonale, est présentée par le graphique de la figure III.12(c); elle est exprimée en fonction du rayon équivalent. Sur ce graphique, nous pouvons voir que les grains dont le rayon équivalent est compris entre 13 et 20 nm sont majoritaires. Ces résultats corroborent ceux obtenus par l'observation au MEB. La rugosité moyenne quadratique ( $R_a$ ) a été estimée à 1,3 nm à partir de la surface de  $25 \mu\text{m}^2$ , ce qui indique une planéité de la surface remarquable. Notons également que la valeur de la rugosité de la surface du substrat utilisé (YSZ(100)) pour le dépôt est d'environ 0,9 nm.

La faible valeur de la rugosité, la forme sphérique des grains, ainsi que leur taille, inférieure à l'épaisseur de la couche, indiquent indirectement une croissance colonnaire par ALD. Par ailleurs, les mêmes paramètres peuvent attester, selon les travaux de Nilsen et coll. [339], un mode de croissance de Volmer-Weber (ou croissance par îlots), lors du stade de nucléation, inhibé par le substrat. À cette phase de dépôt, seule une partie de la surface du substrat est recouverte par le matériau. En augmentant par la suite le nombre de cycles ALD, on observera une croissance de ces germes, qui finiront par coalescer avec les germes voisins, de façon à former *in fine* la couche couvrante. À partir de ce moment-là, à ce mode de croissance par îlots va succéder celui en deux dimensions (ou de Frank van der Merwe), selon lequel le matériau se dépose préférentiellement sur les parties non remplies d'une couche. Pour ce mode, la dépendance linéaire de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles, que nous avons observée pour YDC, est caractéristique. Pour mettre en évidence le mode de croissance par îlots, il aurait été nécessaire d'effectuer une étude particulière, en procédant par une série de dépôts avec un petit nombre de cycles, mais ce n'est pas l'objet de ce travail.

### III.2.3 Caractérisation microstructurale par METHR. Résultats préliminaires

La structure des phases et la microstructure fine de la couche texturée de YDC15 déposée sur le substrat orienté YSZ(100) a ensuite été étudiée par microscopie électronique

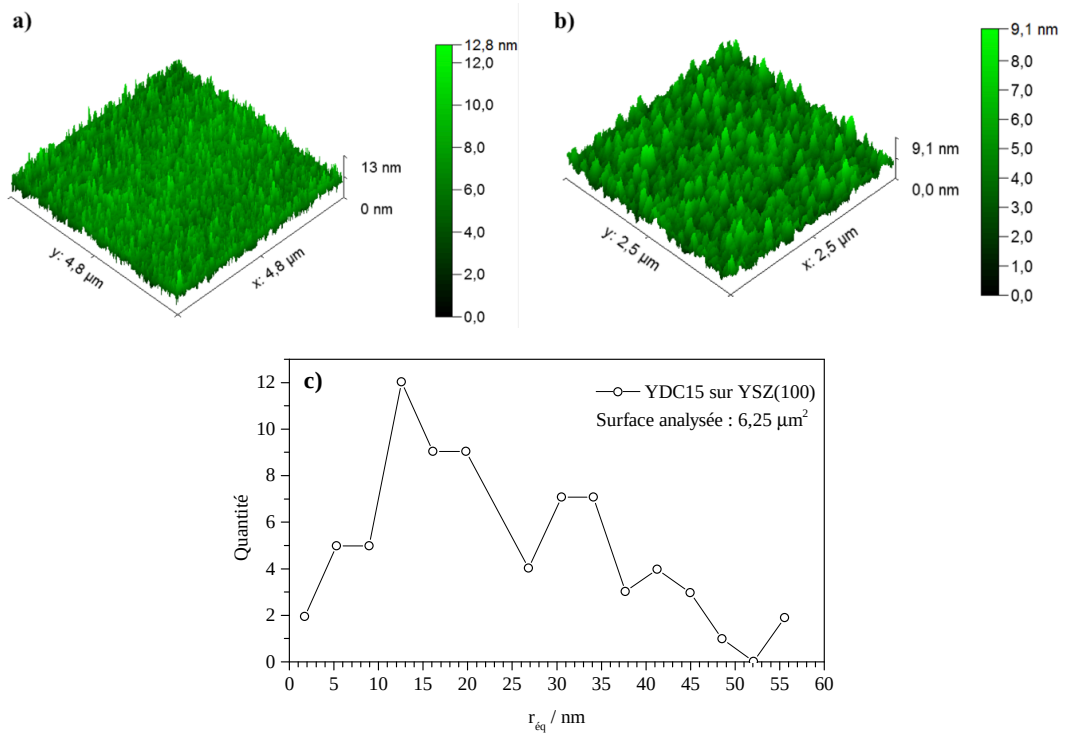


FIG. III.12. — Images 3D obtenues par AFM provenant de la surface de la couche de YDC texturée déposée par ALD sur le substrat YSZ orienté (100). Les images ont été enregistrées à deux échelles différentes, correspondant à des surfaces de  $25 \mu\text{m}^2$  (a) et  $6,25 \mu\text{m}^2$  (b). La distribution de la taille de grains (c) a été obtenue à partir de la diagonale de la surface de  $6,25 \mu\text{m}^2$ .

en transmission à haute résolution (METHR). Les échantillons pour cette analyse ont été préparés sous forme de lamelles fines en recourant à la technique de la sonde ionique focalisée (FIB, *Focused Ion Beam*) comme décrit dans la section II.3.2.2, p. 65. La découpe des lamelles a été réalisée dans le sens perpendiculaire à la surface.

La figure III.13 présente les micrographies METHR de la couche de YDC15 déposée par ALD sur le substrat monocristallin de YSZ(100). Elles ont été acquises en mode STEM en champ clair. Comme on peut le voir sur la figure III.13(a), l'épaisseur de la couche est de 100 nm, ce qui confirme nos résultats précédemment obtenus par XRR. La couche adhère parfaitement au substrat (cf. fig.III.13(b)), et l'interface entre les deux est assez nette. Les micrographies III.13(c et d), à différents grossissements, mettent en évidence la microstructure fine de la couche mince de YDC15, et montrent son organisation cristallographique quasi parfaite en termes d'alignement entre les plans atomiques. Néanmoins, une légère désorientation dans une direction perpendiculaire au substrat peut déjà être remarquée.

Sur la figure III.14 sont présentés une micrographie de la partie au voisinage de l'interface de la couche de YDC15 déposée sur YSZ(100), ainsi que le cliché de diffraction

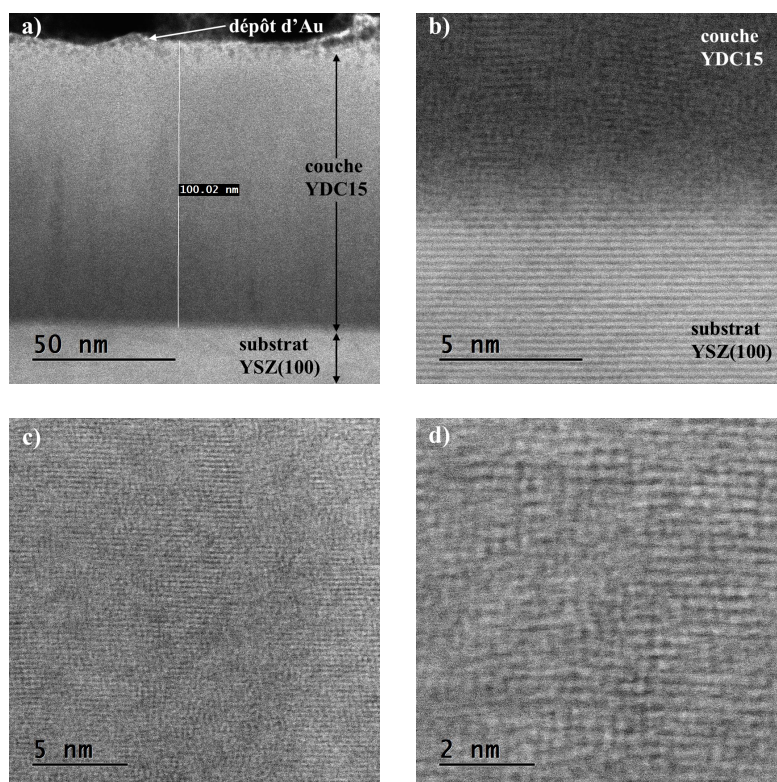


FIG. III.13. — Micrographies METHR de la couche YDC15 déposée sur le substrat orienté YSZ(100) par ALD lors de 5000 cycles.

de la zone délimitée par un carré rouge, obtenu par transformation de Fourier rapide (FFT, *Fast Fourier Transform*). Cette micrographie observée en champ clair reflète par contraste un aspect de la microstructure colonnaire de la couche. L'interface avec le substrat est très nette, confirmant ainsi nos observations précédentes quant à l'adhérence et la conformité du dépôt. Malheureusement, à ce stade d'analyses, nous n'avons pas pu obtenir d'images en haute résolution, ni clichés de diffraction en faisceau parallèle à cause de l'épaisseur trop importante de l'échantillon obtenu après la découpe par FIB. L'évaluation du diamètre de grains, ainsi que la visualisation des interfaces n'ont pas pu être effectuées.

Néanmoins, en utilisant la transformation de Fourier rapide appliquée à une partie de l'image, un cliché de diffraction a été obtenu. Celui-ci présente six points clairs dédoublés (satellites) autour d'un point central, reflétant ainsi le réseau réciproque de la maille cristallographique du matériau de la couche. Ce réseau réciproque peut être attribué à la symétrie cubique de la structure cristalline, correspondant au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (225), comme indiqué à droite sur la figure III.14b. Sur cette figure, nous avons pu superposer les points du réseau réciproque suivant l'axe de zone [110], calculé pour la même structure cristallographique (logiciel CARINE), avec les six points principaux du cliché. Par ailleurs, les

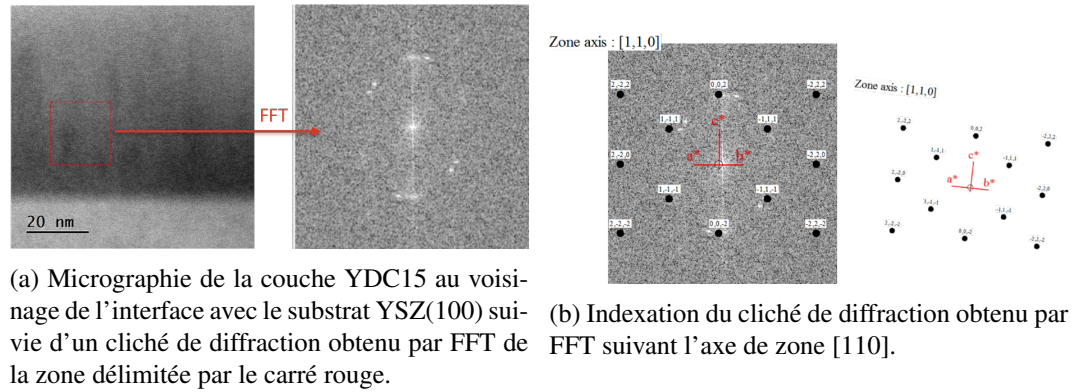


FIG. III.14. — Micrographie d'une partie de la couche YDC15 au voisinage de l'interface avec le substrat YSZ(100), suivie d'un cliché de diffraction obtenu par FFT (a). Indexation du cliché de diffraction suivant l'axe de zone [110] (b).

six autres points satellites peuvent également coïncider avec ceux du réseau théorique, en tournant ce dernier selon un certain angle. N'ayant pas changé l'axe de zone, nous pouvons en conclure à ce stade qu'une désorientation cristallographique au sein du matériau est présente. Elle se manifeste suivant la direction [100], qui correspond à celle de la croissance de la couche (donc, perpendiculaire à sa surface).

La composition élémentaire de la couche a été déterminée suivant son épaisseur; son profil est présenté sur la figure III.15. Cette mesure a été effectuée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie locale (EDS locale). Les profils de tous les éléments sont réguliers, indiquant ainsi une composition chimique homogène (et, donc, un dopage lui aussi homogène) sur toute l'épaisseur de la couche. Une légère augmentation du signal provenant du cérium ne trouve pas d'explication à ce stade de l'étude. Notons qu'une présence de carbone dans la couche de YDC15 a également été détectée. L'intégration des profils donne une composition du matériau constituant la couche (le carbone étant exclu) telle que :  $\text{Ce}_{0,86}\text{Y}_{0,14}\text{O}_{2-\delta}$ , ce qui est très proche de ce qui a été préalablement obtenu par XPS.



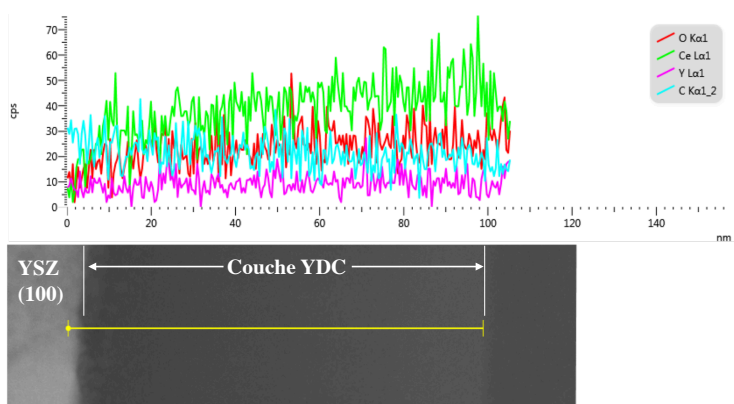


FIG. III.15. — Analyse par EDS locale de la composition élémentaire de la couche de YDC15 de 100 nm suivant son épaisseur. Sans prendre en compte le carbone, la composition déduite est la suivante : 6,22 %at. de  $\text{Y}^{3+}$ , 37,60 %at. de  $\text{Ce}^{4+}$  et 56,18 %at. de  $\text{O}^{2-}$ .

### III.3 Réductibilité des couches minces sous $\text{H}_2$

La présente partie est dédiée à l'étude de l'influence de la microstructure et de la composition chimique des couches minces élaborées par ALD sous conditions réductrices ( $\text{H}_2$ ). Elle prolonge les travaux antérieurs du laboratoire d'accueil, dans lesquels la réactivité de l'oxyde de cérium pur vis-à-vis de l'hydrogène a été corrélée avec l'orientation cristalline de surface [328, 340–343]. Ces travaux ont été poursuivis, mais ils portaient sur les couches minces de cérium pure, lesquelles peuvent aussi présenter une orientation cristallographique particulière en surface (épitaxiée ou polycristalline) et, par conséquent, une différence dans leurs microstructures [318, 344]. Ces différences de vitesse, notamment de réduction du matériau, ont été évaluées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous reprendrons la même méthodologie expérimentale que celle développée par A. Marizy et coll. [318] afin d'élargir cette étude aux nouvelles compositions des couches minces obtenues par ALD, notamment celles dopées à l'yttrium (YDC), et d'étudier l'influence de leur microstructure sur la réactivité vis-à-vis de l'hydrogène.

#### III.3.1 Méthodologie adoptée

Lorsqu'une couche mince d'oxyde est déposée sur un substrat conducteur électronique, sa conductivité peut être déterminée dans une configuration asymétrique (électrode de travail ponctuelle du côté de la couche et contre-électrode couvrant la totalité de la surface du

substrat de l'autre côté (cf. fig.III.16 (a)) à l'aide de l'équation de Newman [323] :

$$R = \frac{1}{4r\sigma} \quad (\text{III.3.1})$$

où  $R$  est la résistance mesurée;  $r$  est le rayon de la surface de contact entre électrode et électrolyte; et  $\sigma$  est la conductivité de l'échantillon.

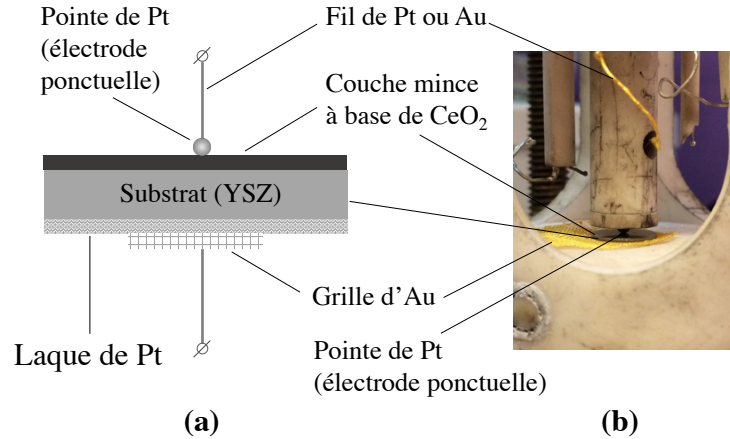
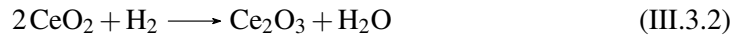


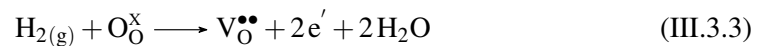
FIG. III.16. — Représentation schématique (a) et vue (b) de la cellule de mesure de configuration asymétrique avec une électrode ponctuelle (pointe de Pt) utilisée lors des caractérisations des couches minces par spectroscopie d'impédance électrochimique.

D'autres configurations dites longitudinales sont également mentionnées dans la littérature et sont résumées par Santiso et coll. [173]. L'une d'elles consistent à déposer deux électrodes parallèles, à une distance fixe, sur la surface de la couche à étudier. Cette configuration impose donc l'écoulement du courant à travers la couche mince; les lignes de courant sont parallèles au substrat. Un désavantage majeur d'un tel montage est la possibilité de l'écoulement du courant à travers une certaine épaisseur du substrat, rajoutant ainsi dans la réponse électrique du système une composante provenant du substrat qu'il est difficile d'isoler et donc de soustraire. Ce risque est d'autant plus important que la couche est plus fine. C'est pourquoi, tenant compte des faibles épaisseurs des couches à base de cériine élaborées dans la présente étude, nous n'avons pas adopté cette configuration.

En revanche, une des propriétés de la cériine est sa forte tendance à se réduire sous des atmosphères à faibles pressions partielles d'oxygène à haute température (par ex., sous hydrogène (III.3.3) et (III.3.3)).



ou suivant la notation de Kröger-Vink :



avec  $\text{O}_\text{O}^\times$ , l'oxygène dans sa position régulière dans la maille d'oxyde de cérium et  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ , la lacune d'oxygène.

Cette réduction se traduit par le changement de degré d'oxydation du cérium de  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  et par l'introduction d'une conduction électronique dans la couche de cérine. Nous utiliserons donc cette propriété de la cérine dans une configuration électrochimique asymétrique. Tant que la couche de cérine (ou de YDC) n'est pas réduite par  $\text{H}_2$ , c'est un conducteur ionique sur le substrat de YSZ, lui-même purement ionique. Elle contribue alors par sa conductivité ionique (majoritaire dans ce cas-là) à la totalité de la conductivité ionique de système substrat-couche. Par ailleurs, il ne sera pas possible de distinguer les contributions de l'une et de l'autre, compte tenu de la très faible épaisseur de la couche (100 nm contre 0,5–1,0 mm du substrat YSZ). En revanche, soumis à l'atmosphère réductrice (10%vol. de  $\text{H}_2$  dans  $\text{N}_2$  dans notre cas), le matériau de la couche commencera à se réduire et la contribution de la conduction électronique augmentera donc jusqu'à une certaine valeur, qui dépend de plusieurs facteurs, tels que les teneurs en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ , l'état de la surface de la couche et sa rugosité, ainsi que la température.

Ainsi, lorsque le niveau de conductivité électronique est suffisamment élevé, la couche va présenter un comportement d'électrode, avec une surface de plus en plus grande. Par conséquent, dans l'expression de la conductivité, que ce soit dans l'équation de Newman (III.3.1) ou dans l'équation plus commune (II.5.2), à une plus grande surface correspondra une plus faible résistance, si on considère que la conductivité totale ( $\sigma$ ) est constante. Lorsque la résistance est minimale et constante, elle représente *a priori* la résistance du substrat YSZ seul. C'est la rapidité de ce changement en résistance du système qu'on considérera comme le critère à partir duquel la réactivité des couches vis-à-vis de l'hydrogène sera discutée dans la section qui suivra celle décrivant le protocole expérimental.

### III.3.2 Protocole expérimental

Les couches minces dont le comportement sous hydrogène sera discuté au cours de la section suivante ont été déposées par ALD sur les substrats monocristallins et polycristallins de YSZ comme décrit précédemment. Pour les différentes compositions chimiques des couches ( $\text{CeO}_2$  pur et  $\text{CeO}_2$  dopé à 15%at. en yttrium (YDC15)), le même nombre de cycles a été maintenu (5000 cycles) afin d'atteindre une épaisseur de 100 nm pour chaque couche. Avant le dépôt, la contre-électrode en Pt a été déposée sur la face non polie des substrats (cf. la procédure de dépôt dans la section II.5.2, p. 75).

Ensuite, le substrat avec la couche mince a été fixé dans le porte-échantillon du montage à chambre unique : la contre-électrode a été mise en contact avec la grille d'Au, et l'électrode ponctuelle de travail (pointe de Pt) a été appliquée directement sur la surface de la couche au centre de la pastille à l'aide de tige-ressort, comme indiqué sur la figure III.16(b). Pour chaque échantillon, y compris celui qui a servi de référence (substrat orienté YSZ(100) ne contenant pas de couche d'oxyde), l'effort appliqué était identique et a été contrôlé par la hauteur du ressort comprimé.

Tout d'abord, l'échantillon a été chauffé, puis stabilisé à  $430 \pm 1^\circ\text{C}$  sous atmosphère



d'azote pur pendant 4 heures avant l'introduction de l'hydrogène. Le flux de gaz, balayant le volume du tube étanche contenant le porte-échantillon, a été fixé à  $65 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

À l'issue de ces 4 heures de stabilisation, l'hydrogène a été introduit dans le tube dans une quantité de 10%vol. mélangé à l'azote pour garder le même débit de gaz. À partir de ce moment-là (temps 0 min), l'acquisition des diagrammes d'impédance a commencé avec l'intervalle de 2 min pendant la première heure, puis toutes les 10 min durant les deux heures suivantes, pour se terminer par l'acquisition d'un diagramme toutes les heures suivantes avant d'arriver au terme de la procédure, laquelle aura duré 4 heures au total.

Les diagrammes d'impédance ont été enregistrés en mode potentiostatique avec la résolution de 11 points contenus dans une décade de fréquence, dont la gamme a été fixée entre 1 MHz et 100 mHz. L'amplitude du signal périodique  $V_0$  a été fixée à 100 mV. Soulignons, par ailleurs, qu'avant le début de la réduction (introduction de  $H_2$ ) et à sa fin (240 min sous 10%vol. d'hydrogène), des tests de linéarité ont été réalisés afin de s'assurer de la linéarité du système. Pour cela, les diagrammes d'impédance ont été acquis à différentes amplitudes du signal périodique  $V_0$  dans la gamme de fréquences allant de 1 MHz à 10 mHz avec 11 points par décade.

### III.3.3 Présentation et discussion des résultats

La figure III.17 regroupe les diagrammes d'impédance représentés dans le plan complexe de Nyquist pour les couches minces de  $\text{CeO}_2$  et de YDC (épitaxiées et polycristallines) enregistrés à différents temps d'analyse sous 10%vol. de  $H_2$ . Le temps de 0 min correspond au moment d'ouverture de la vanne du générateur d'hydrogène, moment où l'échantillon est considéré comme étant sous azote pur.

Comme nous pouvons le constater, pour tous les échantillons, le rayon de demi-cercle à haute fréquence diminue plus ou moins rapidement selon l'échantillon quand le temps de leur exposition à l'hydrogène augmente. Nous pouvons également voir que ce rayon se stabilise approximativement au bout d'une heure d'analyse, excepté celui de la couche YDC15 polycristalline, pour laquelle cette stabilisation est plus lente que pour les autres échantillons. Il est connu que la réponse du système à haute fréquence correspond aux phénomènes de conduction dans le volume d'électrolyte et comprend également celui des joints de grains. La résistance relevée sur l'axe des réels de ce demi-cercle dont le rayon change pourrait être associée, dans un premier temps, à la conductivité de l'ensemble substrat-couche. Signalons d'ores et déjà que les diagrammes de la figure III.17 ne sont pas normalisés et que leur comparaison quantitative est délicate du fait de l'importante différence en épaisseur des substrats utilisés.

Afin de pouvoir séparer les différentes contributions dans les diagrammes d'impédance dues à l'électrolyte (substrat YSZ) et aux électrodes (Pt), nous avons effectué le test de linéarité en variant l'amplitude du signal appliqué  $V_0$ . Les résultats d'un test de linéarité pour l'échantillon comportant une couche épitaxiée de YDC15 sur le substrat YSZ(100) font l'objet de la figure III.18. Ces tests ont été effectués sous azote pur, avant que l'échantillon soit exposé à l'hydrogène.

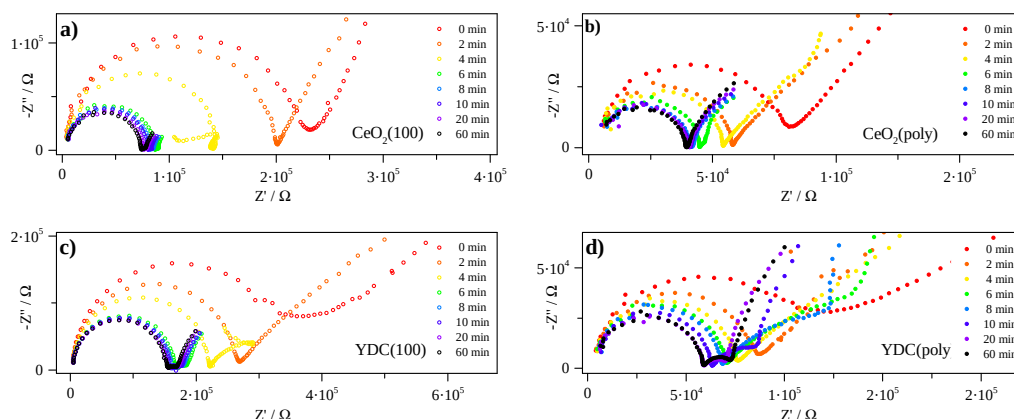


FIG. III.17. — Diagrammes d'impédance représentés sur le plan complexe de Nyquist enregistrés à  $430 \pm 1^\circ\text{C}$  à différents moments de réduction des couches minces de  $\text{CeO}_2$  déposées sur le substrat de YSZ(100) orienté (a) et polycristallin (b); et de YDC15 déposées sur YSZ(100) (c) et YSZ(poly) (d). L'épaisseur des couches est de 100 nm; celle des substrats monocristallins est de 0,5 mm et celle des polycristallins est d'environ 0,8–1 mm. Le taux d'hydrogène est à 10%vol. dans l'azote. La configuration asymétrique est adoptée; l'amplitude du signal est  $V_0 = 100\text{ mV}$ . N.B. : par souci de clarté, les fréquences n'ont pas été reportées.

Comme nous pouvons le voir sur ces diagrammes superposés dans le plan complexe de Nyquist (fig.III.18(a)), le demi-cercle à haute fréquence n'est pas affecté par l'amplitude de  $V_0$  dans la gamme considérée (50 à 300 mV) et correspond à la réponse de l'ensemble conducteur ionique substrat-couche, tandis que la contribution liée aux réactions d'électrodes correspond aux fréquences inférieures à 1 kHz.

Un autre test de linéarité a également été réalisé après 4 heures, à la fin de l'exposition de l'échantillon à 10%vol. de  $\text{H}_2$  dans l'azote à  $430^\circ\text{C}$ . En comparant ces résultats, présentés par la figure III.19, à ceux obtenus sous azote pur, nous pouvons constater que la résistance du système substrat-couche a significativement diminué :  $3,5 \cdot 10^5 \Omega$  sous azote puis  $1,55 \cdot 10^5 \Omega$  à la fin de la réduction sous  $\text{H}_2$ . Plus encore, une contribution supplémentaire s'est manifestée, qui est représentée par un demi-cercle dans une gamme de fréquences intermédiaires entre 10 Hz et 1 kHz (cf. fig.III.19(a)). Sa réponse ne varie pas en fonction de l'amplitude du signal appliqué et est présente à la fin de la réduction pour tous les échantillons, exceptés celui comportant une couche de céline pure épitaxiée et celui ne comportant pas de couche (YSZ(100)) (cf. annexe D).

Notons seulement ici que cette contribution a également été observée par d'autres groupes lors des études de la conductivité des électrolytes en couches minces de l'ordre de 100 nm dans les configurations électrochimiques impliquant l'utilisation d'une électrode ponctuelle [345, 346]. McNealy et coll. [347] ont proposé une explication à l'apparition d'un demi-cercle supplémentaire à des fréquences intermédiaires par un phénomène de dispersion du courant au voisinage de l'interface couche mince-électrode, qui est due à une forte résis-

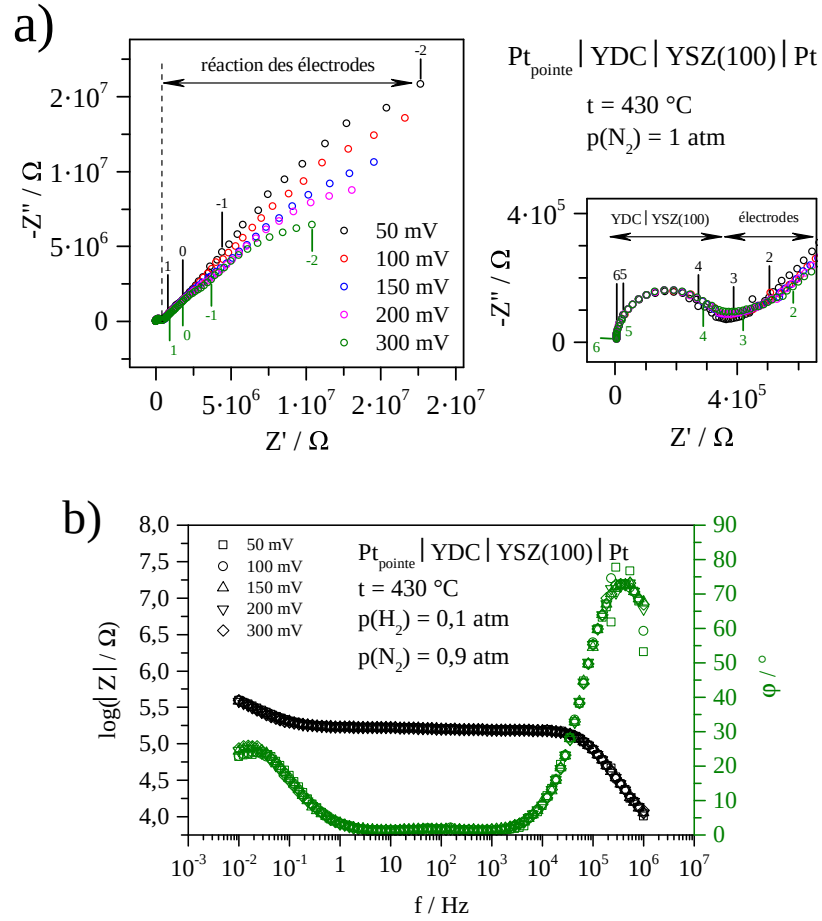


FIG. III.18. — Diagrammes d'impédance enregistrés sous azote pur à  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon comportant une couche épitaxiée de YDC15 à différentes amplitudes de signal  $V_0$ . (a) — représentation dans le plan complexe de Nyquist, où les chiffres représentent le logarithme décimal de la fréquence du signal; (b) — représentation de Bode.

tance de leur interface. Ils ont également conclu qu'à des fréquences plus élevées, l'impédance de l'interface est réduite par les courants capacitifs, ce qui permet un trajet de courant à travers l'électrolyte plus court. Dans leur travaux, ces auteurs ont recouru à l'approche théorique et confirmé leur hypothèse par les données expérimentales. Effectivement, dans notre cas, cette contribution est d'autant plus apparente que la durée d'exposition du système à l'hydrogène augmente. Cela pourrait contribuer à la stabilisation du contact de l'électrode ponctuelle avec la surface de la couche mince, et faire apparaître les phénomène proposés par McNealy et coll. [347].

Quoi qu'il en soit, pour notre part, nous n'irons pas plus avant dans les explications et ne considérerons par la suite que la partie réelle ( $Z'$ ) des diagrammes de Nyquist du demi-

cercle à haute fréquence, qui traduit quant à lui la résistance de l'ensemble substrat–couche.

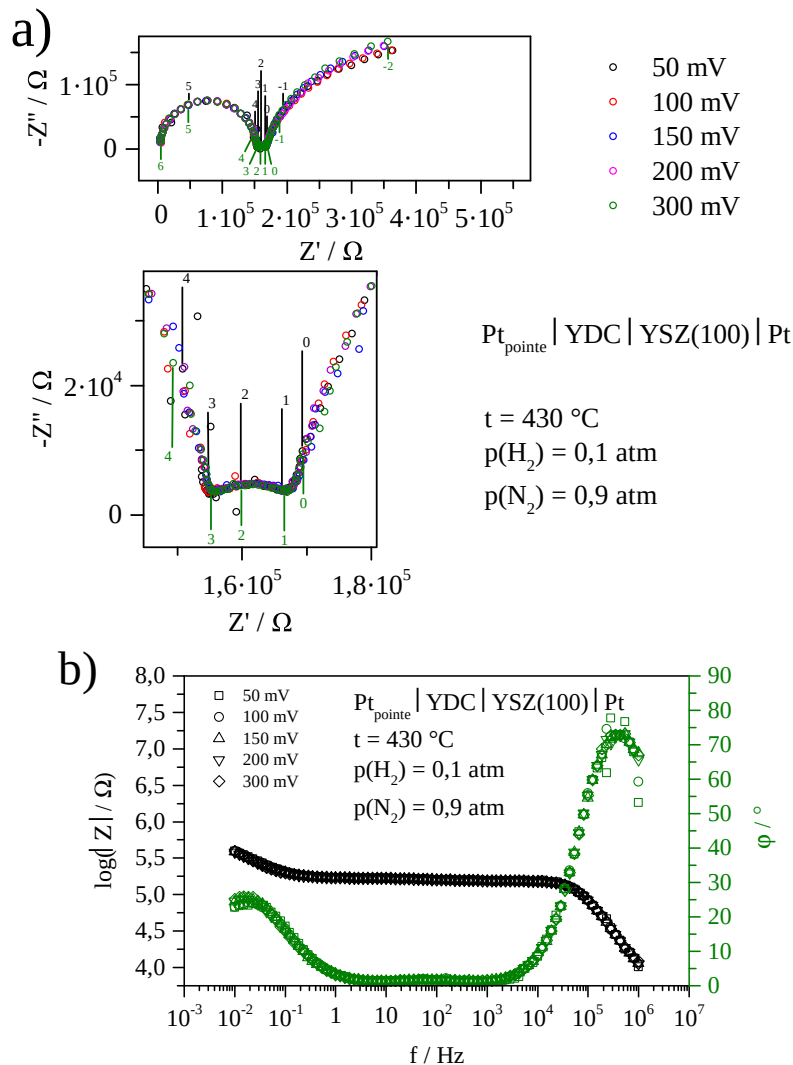


FIG. III.19. — Diagrammes d'impédance enregistrés à la fin de l'exposition de l'échantillon comportant une couche épitaxiée de YDC15 à 10%vol. d'hydrogène (4 h) à 430 °C à différentes amplitudes de signal  $V_0$ . (a) — représentation dans le plan complexe de Nyquist, où les chiffres représentent le logarithme décimal de la fréquence du signal; (b) — représentation de Bode.

Revenons maintenant aux vitesses de stabilisation de la valeur de la résistance des systèmes substrat–couche d'oxyde en fonction de la microstructure des couches minces et donc de leur orientation cristallographique en surface : (100) pour des couches épitaxiées et (111) pour des couches polycristallines. Après avoir délimité les différentes contributions lors des

tests de linéarité, nous pouvons relever les valeurs de la résistance de l'axe des réels sur les diagrammes d'impédance ( $Z'$ ) et représenter celle-ci en fonction du temps d'exposition des systèmes à l'hydrogène. Les figures III.20 (a et b) regroupent les tendances ainsi obtenues.

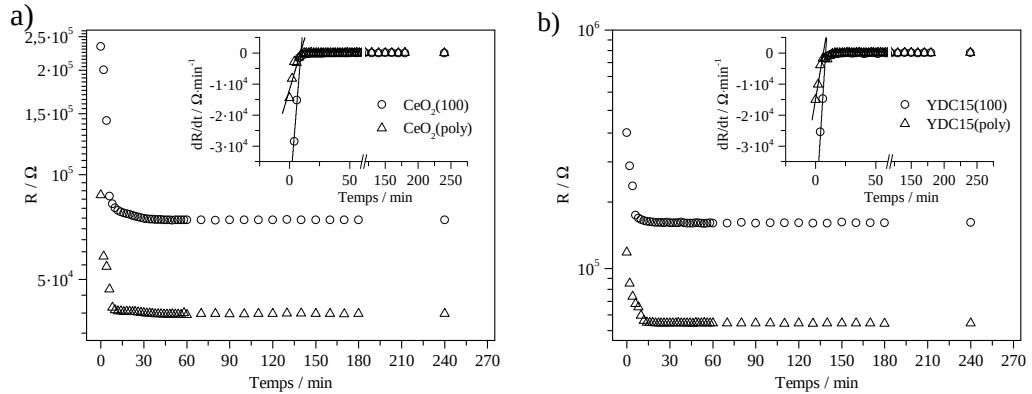


FIG. III.20. — Changement de résistance des systèmes comportant des couches minces de  $\text{CeO}_2$  (a) et de YDC (b) épitaxiées et polycristallines en fonction du temps d'exposition à 10% d'hydrogène à 430 °C. Les valeurs de résistance correspondent à celles prises sur l'axe des réels ( $Z'$ ) aux interceptions avec le demi-cercle à hautes fréquences.

Comme on peut le constater, la stabilisation de la valeur de la résistance est atteinte assez rapidement pour tous les échantillons et correspond approximativement à une durée de l'exposition sous hydrogène comprise entre 6 et 10 min. Afin de pouvoir mieux visualiser la rapidité de la stabilisation des systèmes avec les couches de différentes orientations cristallographiques, nous avons calculé la dérivée de la résistance par rapport aux temps, dont la tendance est intégrée dans les graphes de la figure III.20. En les examinant, nous pouvons conclure que la vitesse de stabilisation sous hydrogène est supérieure pour les couches épitaxiées de  $\text{CeO}_2$  et de YDC15, ce qui confirme les résultats précédemment obtenus au laboratoire d'accueil lors des travaux de Marizy et coll. [318] sur l'étude des couches minces de cérine pure et de l'influence de leur orientation cristallographique en surface. En effet, dans le cas de YDC aussi, nous attribuons la baisse de la résistance à la réduction de la cérine et, par conséquent, à l'introduction de conductivité électronique au sein de la couche. Soulignons que la conductivité du substrat (YSZ) n'augmente pas sous hydrogène, car YSZ est un conducteur purement ionique dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène (les diagrammes d'Arrhenius pour YSZ dans les mêmes conditions expérimentales sont présentés dans l'annexe D). Nous pouvons donc conclure que la surface d'une couche YDC(100) est plus réactive vis-à-vis de l'hydrogène que la surface d'une couche polycristalline avec l'orientation (111).

Afin de pouvoir mettre en évidence l'influence du dopant ( $\text{Y}^{3+}$ ) sur la cinétique de réduction des couches à base de  $\text{CeO}_2$  sous hydrogène, référons-nous à une autre représentation des diagrammes d'impédance (aussi appelée représentation de Bode) qui relie la partie imaginaire ( $-Z''$ ) au logarithme de fréquence du signal appliqué. La figure III.21 re-

groupe ces diagrammes pour les échantillons contenant les couches minces de cérine pure : épitaxiée III.21 (a) et polycristalline III.21 (b); ainsi que les diagrammes obtenus avec les couches minces de YDC15, épitaxiée III.21 (c) et polycristalline III.21 (d).

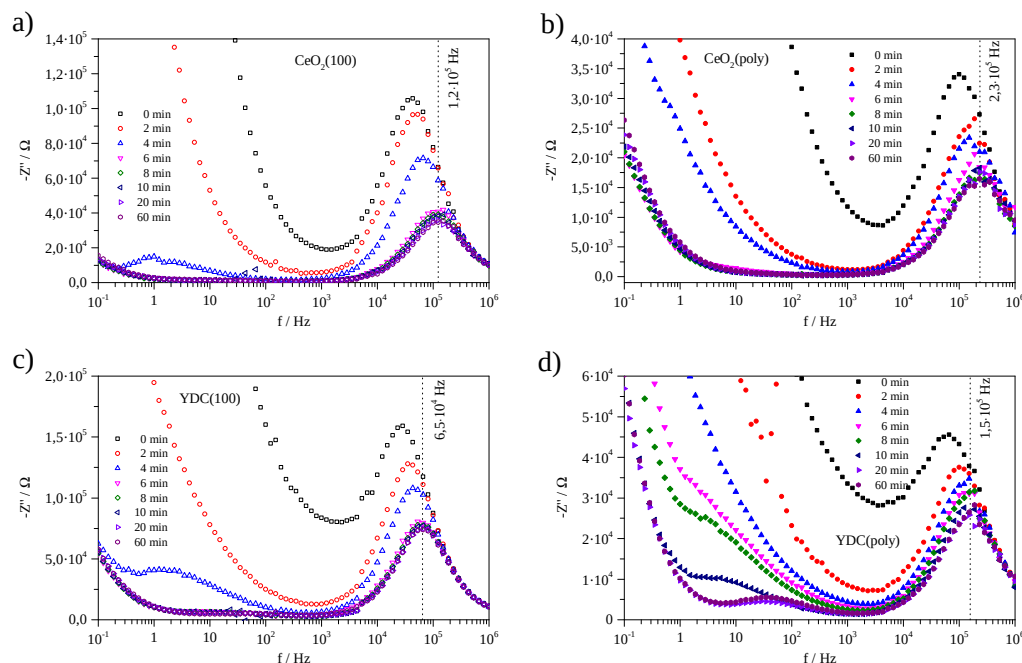


FIG. III.21. — Évolution de la distribution des valeurs de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de fréquence du signal appliqué à différents temps de l'exposition à 10% d'hydrogène à 430 °C pour les systèmes étudiés : couches minces de  $\text{CeO}_2$  épitaxiée (a) et polycristalline (b) et de YDC15 épitaxiée (c) et polycristalline (d).

Nous pouvons tout d'abord constater que la valeur maximale de  $-Z''$  se trouve dans la gamme des hautes fréquences (autour de la valeur de  $1 \cdot 10^5$  Hz) pour tous les échantillons, et est associée aux phénomènes de conduction ionique au sein du matériau. Ce pic se déplace plus ou moins rapidement vers les plus hautes fréquences au fur et à mesure qu'augmente le temps d'exposition du système à l'hydrogène (il arrive à se stabiliser au bout d'une heure), ce qui a déjà été constaté par l'examen des diagrammes d'impédance dans le plan complexe. Faisons également remarquer que le déplacement est nul pour l'échantillon ne contenant pas de couche mince (YSZ(100)) (cf. annexe D). Ce fait renforce notre propos relatif à l'introduction d'une partie de la conductivité électronique par la cérine réduite.

Nous pouvons également constater que la stabilisation du pic de  $-Z''$  est atteinte à des fréquences proches, et plus rapidement dans le cas des couches épitaxiées : au bout de 6 min, contrairement à des couches polycristallines pour lesquelles ce temps de stabilisation sous des conditions réductrices est d'environ 20 min. La dispersion du pic selon l'axe des imaginaires ( $-Z''$ ) à la même fréquence est aussi plus importante dans le cas des échantillons

présentant une microstructure polycristalline, ce qui signifie que la cinétique de la réaction de ces couches non orientées avec l'hydrogène est ralentie.

En comparant également la dispersion du maximum du pic de  $-Z''$  entre les couches épitaxiées de cérine pure (III.21(a)) et de cérine dopée à l'yttrium (III.21(c)), nous pouvons constater que cette dispersion est légèrement plus importante dans le cas de la cérine pure. Ce fait pourrait nous amener à la conclusion selon laquelle l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène par dopage en  $Y^{3+}$  augmente la réactivité de la couche orientée YDC(100) en facilitant le transport ionique au sein de sa structure.

En dernier lieu, nous pouvons également constater une différence entre les valeurs des fréquences correspondant aux maxima des valeurs de  $-Z''$  (elles sont reportées sur les graphiques de la figure III.21). Ces valeurs sont supérieures pour les échantillons polycristallins comparées à celles des monocristallins. Par exemple, pour un échantillon basé sur le substrat polycristallin YSZ(poly) avec la couche YDC(poly), cette valeur est de  $1,5 \cdot 10^5$  Hz, tandis que pour un échantillon YSZ(100) / YDC(100), elle s'élève à  $6,5 \cdot 10^4$  Hz. Normalement, une fréquence de relaxation plus élevée implique une constante de temps de relaxation plus basse, ce qui signifie que le phénomène lui répondant est plus rapide. Dans notre cas, nous pouvons donc supposer que la concentration élevée des joints de grain dans les échantillons polycristallins provoque une accélération des phénomènes de transport ionique par leurs nombreuses interfaces, d'où les valeurs supérieures de fréquence observées pour les échantillons polycristallins.

### III.3.4 Analyses des profils ioniques des couches minces par ToF-SIMS

Afin d'étayer notre propos, nous présentons ici les résultats d'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (ToF-SIMS, *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*), qui nous a permis d'examiner la composition ionique en extrême surface ainsi qu'en profondeur des couches élaborées par ALD après leur réduction sous hydrogène<sup>3</sup>. La figure III.22 montre les résultats obtenus pour les couches de  $CeO_2$  (a, b) et de YDC15 (c, d) déposées sur les substrats de YSZ monocristallin et polycristallin.

En examinant ces profils ioniques, nous pouvons tout d'abord remarquer pour les échantillons de  $CeO_2$  (fig.III.22 (a) et (b)) la présence d'hydroxydes en extrême surface : il est caractérisé par les ions  $OH^-$ . Dans cette zone hydroxylée (indiquée I sur les figures), on observe un signal intense pour l'ion  $CeO_3H^-$ . On conclut donc que l'ion  $CeO_3H^-$  est caractéristique de l'hydroxyde de cérium. L'hydroxyde de cérium est localisé en extrême surface et peut être attribué au stockage de l'échantillon à l'air humide.

Lorsque l'on sonde plus profondément ces couches minces de cérine, on entre dans une deuxième zone caractérisée par un signal intense de  $CeO_3^-$  (zone II) qui s'étend jusqu'à 45 s et 32 s respectivement sur les échantillons de couches épitaxiée et polycristalline. En

3. Nous tenons à remercier Monsieur Antoine Seyeux ainsi que Madame Sandrine Zanna, ingénieurs de recherche au sein de l'équipe Physico-Chimie des Surfaces du laboratoire d'accueil (IRCP), pour leur aide précieuse et indispensable à la réalisation de cette partie de la présente étude.

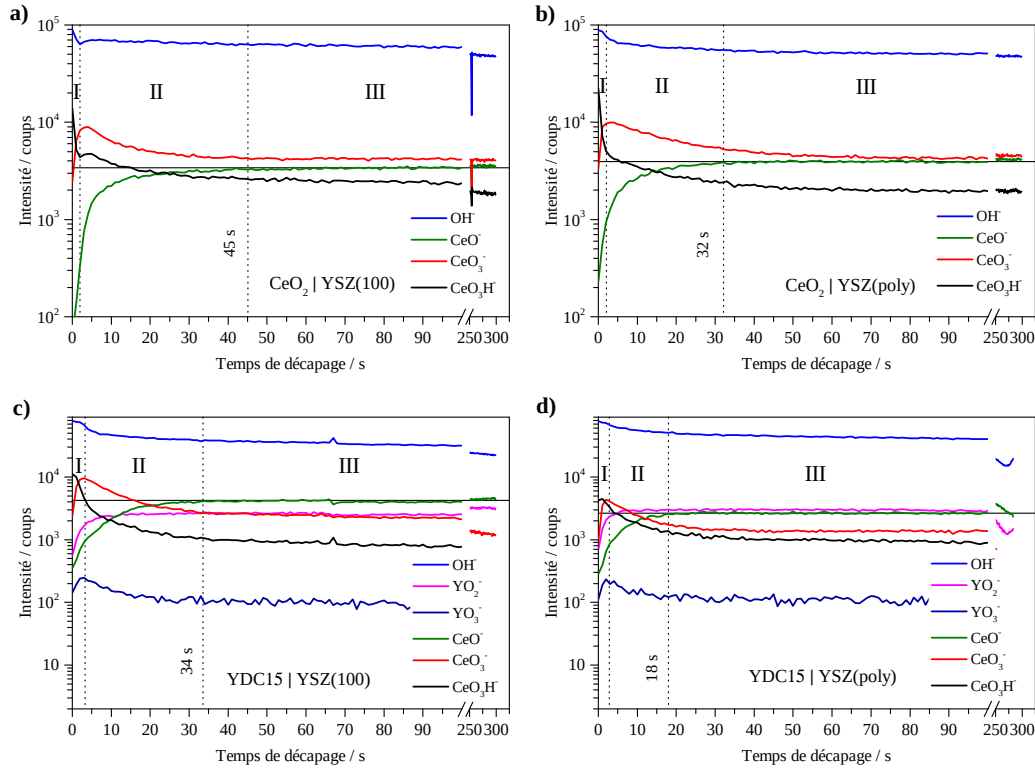


FIG. III.22. — Profils de concentrations ioniques obtenus par ToF-SIMS pour les couches minces de  $\text{CeO}_2$  pur (a, b) et de YDC15 (c, d) déposées sur les substrats de YSZ monocristallin et polycristallin après les mesures sous atmosphère d'hydrogène par spectroscopie d'impédance. La vitesse de décapage est d'environ 0,1 nm/s. Ions caractéristiques :  $\text{CeO}_3^-$  pour  $\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{CeO}^-$  pour  $\text{Ce}^{4+}$ ; et  $\text{YO}_2^-$  pour  $\text{Y}^{3+}$ .

sondant encore plus profondément, on observe que, à partir de 45 s pour la couche épitaxiée et 32 s pour la couche polycristalline, on entre dans une zone III où tous les signaux atteignent un plateau d'intensité. Nous pouvons donc dire que cette troisième région correspond au volume (*bulk*) de  $\text{CeO}_2$ . Par conséquent, l'ion  $\text{CeO}^-$  dont le signal atteint son intensité maximale dans la troisième zone est caractéristique de l'oxyde de  $\text{Ce}^{4+}$  contenu dans la couche mince. En nous intéressant désormais à la deuxième région, caractérisée par le maximum d'intensité du signal de  $\text{CeO}_3^-$ , nous pouvons déduire qu'elle ne correspond majoritairement pas à un oxyde de  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{CeO}_2$ ). La couche ayant été réduite sous hydrogène, on peut attribuer la région II sur les graphiques à un oxyde de  $\text{Ce}^{3+}$ , soit  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Il est important de noter que bien que la zone II soit majoritairement constituée de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , il n'est pas possible, à partir de ces mesures, d'exclure la présence d'une faible quantité de  $\text{CeO}_2$ . Nous considérerons donc la position de cette interface entre les zones II et III comme le critère déterminant afin d'identifier la profondeur maximale à laquelle le matériau a été



réduit par  $H_2$ .

Ainsi, en comparant la position de cette interface pour les couches de  $CeO_2$ , nous pouvons conclure que la réduction est plus profonde sur la couche épitaxiée, indiquant une réactivité supérieure vis-à-vis de l'hydrogène par rapport au matériau polycristallin.

Sur les profils ioniques provenant des échantillons avec les couches de YDC15 orientée (III.22(c)) et polycristalline (III.22(d)), nous pouvons également distinguer les trois zones identifiées précédemment sur les couches de cérine non dopée, à savoir la couche d'hydroxyde en surface, puis la couche de cérine réduite ( $Ce_2O_3$ ) et enfin, la couche de  $Ce^{4+}$  ( $CeO_2$ ). En s'intéressant désormais aux signaux contenant de l'yttrium, on remarque que la zone I se caractérise par le signal intense de l'ion  $YO_3^-$ , que l'on associe à des hydroxydes d'yttrium en extrême surface. Dans les zones II et III, seul le signal du  $YO_2^-$  est observé; il est attribué à la présence de  $Y^{3+}$ . Le profil de ce dernier montre que la composition est homogène en dopant ( $Y^{3+}$ ) dans l'épaisseur des couches de cérine substituée YDC15.

En examinant les positions de l'interface entre les zones II et III pour les échantillons YDC15 épitaxié et polycristallin, nous pouvons remarquer, comme dans le cas précédent, que cette interface est mise en évidence à des temps plus longs de décapage (vers la droite) pour une couche monocristalline que pour une microstructure polycristalline (34 s contre 18 s respectivement). Cela vient conforter notre propos sur la réactivité plus importante vis-à-vis de l'hydrogène des microstructures orientées et corrobore les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance.

Cependant, pour les couches minces contenant le dopant, la profondeur de réduction est plus faible que pour celles de la cérine pure, et ce, indépendamment de leurs microstructures. Cela voudrait dire que le dopant ( $Y^{3+}$ ) stabilise dans une certaine mesure l'oxyde de cérium contre la réduction plus profonde sous  $H_2$ . Soulignons, par ailleurs, qu'il est difficile à partir de ces analyses par ToF-SIMS d'émettre un avis sur la cinétique de réduction des couches en fonction de leurs compositions chimiques, car il faudrait prendre en considération des temps de réduction variés. Les pentes des signaux ioniques de la deuxième zone dépendent essentiellement de la rugosité de la surface qui varie en fonction de la microstructure donnée.

### III.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré la faisabilité de la synthèse par ALD de couches minces de microstructures différentes et de compositions chimiques variées, en nous focalisant sur l'oxyde de cérium dopé à l'yttrium (YDC). Ces différentes microstructures ont fait l'objet d'études cristallographiques et structurales approfondies, essentiellement au moyen de la diffraction des rayons X, mais également en recourant à la microscopie électronique (MEB et METHR). L'influence de l'architecture de ces matériaux en couches minces (polycristallines ou texturées) sur leurs propriétés électrocatalytiques et oxydo-réductrices a été éclaircie à la fin de cette étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sous atmosphère réductrice d'hydrogène.

Concernant la partie de dépôt par ALD, nous avons optimisé les paramètres, ainsi que le procédé pour le dépôt de l'oxyde de cérium dopé à l'yttrium en couches minces. La fenêtre ALD pour le dépôt de ce composé a été fixée à  $250^\circ\text{C}$ ; les temps de pulse des précurseurs et de purge ont été optimisés. En outre, les températures des sources des précurseurs  $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  et  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$  ont été précisées par une étude séparée (TG–DSC), consistant en la détermination des températures de leur sublimation dans des conditions proches de celles maintenues à l'intérieur des sources ALD. Suivant le procédé établi, des couches minces de différentes épaisseurs de YDC ( $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ) ont été déposées sur les substrats polycristallin et monocristallin de YSZ en vue de leur caractérisation structurale et électrochimique.

Des études structurales et cristallographiques ont été essentiellement menées pour les couches de YDC déposées sur le substrat YSZ orienté. Des couches d'une épaisseur importante, de l'ordre de 100 nm, ont été choisies. Aussi, en utilisant le substrat approprié, la possibilité du dépôt par ALD d'une couche de YDC présentant un degré de texturation très élevé et étant en relation épitaxiale avec ce substrat a été rigoureusement démontrée.

La diffraction des rayons X dans sa configuration conventionnelle a été complétée par celle dans le plan (*in-plane*), permettant ainsi de mettre en évidence la relation d'épitaxie de la couche de YDC (15 %at. en  $\text{Y}^{3+}$ ) de 100 nm, qui est la suivante :  $(100)\text{YDC} \parallel (100)\text{YSZ}$  et  $[001]\text{YDC} \parallel [001]\text{YSZ}$ . L'analyse des figures de pôles obtenues dans la même configuration *in-plane* a permis de mettre en évidence un fort degré de texturation, ainsi que la remarquable qualité cristallographique de cette couche de YDC déposée sur le substrat orienté à  $250^\circ\text{C}$  sans aucun traitement thermique postérieur.

La microstructure de la couche ainsi élaborée a été précisée en recourant à la microscopie électronique en transmission à haute résolution. La remarquable qualité cristallographique de la couche YDC15 a été constatée, et sa structure colonnaire a été mise en évidence : celle-ci est constituée de grains fins, avec une légère désorientation cristallographique suivant l'axe  $[100]$  perpendiculaire à la surface. Ce type de microstructure donne lieu à une faible rugosité en surface et se caractérise généralement par un début de croissance ALD en mode Volmer-Weber par îlots et des vitesses lentes.

Le comportement des couches minces de YDC épitaxiées et polycristallines sous atmosphère réductrice d'hydrogène a été étudié par spectroscopie d'impédance en comparaison avec des couches de cérine pure (également épitaxiées ou polycristallines). Concernant la réactivité des couches minces de YDC, il a été montré que la couche présentant une orientation cristallographique (100) en surface est plus réactive vis-à-vis de l'hydrogène, comparée à la couche polycristalline et présentant donc une orientation (111). Ces résultats confirment les conclusions antérieures du laboratoire d'accueil sur le rôle de l'orientation cristallographique de la cérine vis-à-vis de sa réactivité avec l'hydrogène.

La cinétique du processus de réduction a pu être mise en évidence en recourant à différentes représentations des diagrammes d'impédance.

Par ailleurs, il a été démontré que le dopage à l'yttrium de l'oxyde de cérium permet d'améliorer les propriétés du transport ionique au sein de sa structure, en contribuant également à l'augmentation de la cinétique de réduction par  $\text{H}_2$ .

Ces résultats sont cohérents avec ceux des analyses des profils ioniques des couches,

obtenus *ex situ* par ToF-SIMS. Cette analyse a montré que la réduction des couches minces de  $\text{CeO}_2$  et de YDC15 sous hydrogène est plus intense et profonde pour une structure fortement texturée (couches épitaxiées avec l'orientation (100) de surface) que pour les couches polycristallines. Bien qu'il soit difficile d'évaluer la cinétique de réduction en fonction de la composition chimique des couches analysées, l'yttrium semble stabiliser la cérine contre une réduction plus poussée.

## Chapitre IV

# Électrolytes composites oxyde–carbonate. Étude du système SDC – (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

### Sommaire

---

|                                                                                                                                                       |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>IV.1 Travaux antérieurs au sein du laboratoire d'accueil . . . . .</b>                                                                             | <b>120</b> |
| <b>IV.2 Choix de la composition et objectifs de l'étude . . . . .</b>                                                                                 | <b>123</b> |
| <b>IV.3 Caractérisations physico-chimiques de l'électrolyte synthétisé . . . .</b>                                                                    | <b>124</b> |
| IV.3.1 Caractérisation structurale par DRX . . . . .                                                                                                  | 124        |
| IV.3.2 Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à<br>balayage (MEB) . . . . .                                                    | 126        |
| IV.3.3 Analyse thermogravimétrique couplée à la DSC . . . . .                                                                                         | 127        |
| <b>IV.4 Caractérisations électriques par spectroscopie d'impédance . . . . .</b>                                                                      | <b>129</b> |
| IV.4.1 Rôle de la température . . . . .                                                                                                               | 129        |
| IV.4.2 Étude du comportement électrique sous air . . . . .                                                                                            | 131        |
| IV.4.3 Rôle de la teneur en H <sub>2</sub> . . . . .                                                                                                  | 133        |
| IV.4.4 Influence de H <sub>2</sub> O sur le comportement électrique . . . . .                                                                         | 142        |
| IV.4.5 Comportement électrique du composite SDC–LiNaK en présence<br>de CO <sub>2</sub> . . . . .                                                     | 147        |
| <b>IV.5 Caractérisations microstructurales <i>ex situ</i> par DRX et par MEB . .</b>                                                                  | <b>155</b> |
| <b>IV.6 Performances électrochimiques d'une cellule complète avec l'élec-<br/>            trolyte SDC–(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> . . . . .</b> | <b>161</b> |
| <b>IV.7 Conclusion . . . . .</b>                                                                                                                      | <b>164</b> |

---

## Introduction

Le présent chapitre porte sur l'étude de l'électrolyte composite SDC-(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, qui comporte deux phases : oxyde (SDC pour oxyde de cérium dopé au samarium) et carbonate ((LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour le mélange eutectique). Comme cela a été mentionné précédemment, l'électrolyte dans les piles à combustible, et plus précisément sa composition, peut également être considéré comme un des leviers de l'abaissement de la température de fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide. En particulier, afin de remédier aux pertes de nature ohmique supplémentaires, qui croissent d'autant plus que la température de fonctionnement est plus basse, il suffirait de remplacer l'électrolyte communément admis à ce jour pour les SOFC, YSZ (oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium généralement à 8 %mol. en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), par des compositions possédant une meilleure conductivité à une température donnée.

À cet égard, les électrolytes de type composite ont attiré l'attention des chercheurs en raison de performances électriques avantageuses comparées à celles des électrolytes tout solide. Depuis leurs premières mentions dans la littérature [186], le nombre de travaux sur cette famille d'électrolyte, associant la phase oxyde à celle de carbonates des métaux alcalins, n'a cessé d'augmenter, et grâce aux efforts de nombreuses équipes de recherche internationales, nous pouvons à ce jour considérer ces électrolytes comme une vraie alternative aux électrolytes conventionnels (comme YSZ) des SOFC. Par exemple, un des premiers électrolytes étudiés de ce type associant la cérine dopée au samarium et le mélange eutectique Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> présente une conductivité de 0,1 S/cm à 600 °C, soit à 400 °C de moins que YSZ. Ainsi, grâce à leurs remarquables performances électriques, ces électrolytes ouvrent une nouvelle voie de développement pour les piles à combustible fonctionnant à des températures intermédiaires (IT-SOFC), soit entre 500 et 700 °C.

L'équipe d'accueil a grandement contribué à l'étude de ces nouveaux électrolytes de type composite dès le début, en y apportant entre autres son expertise dans le domaine des sels fondus. C'est pourquoi nous avons décidé d'ouvrir ce chapitre par un court aperçu des travaux antérieurs menés par l'équipe d'accueil, dont découle une section portant sur le choix du matériau et les objectifs de la présente étude. Suivra la présentation des principaux résultats qui mettront en rapport les performances électriques et la stabilité du système SDC-(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sous différentes atmosphères à des analyses thermiques, ainsi qu'à des analyses structurales *ex situ*.

## IV.1 Travaux antérieurs au sein du laboratoire d'accueil

Trois thèses préparées au sein de l'équipe I2E résument les travaux du groupe sur les électrolytes composites oxydes-carbonates : [127,348,349]. Au cours des travaux de M. Benamira [216, 261, 348] sur les composites à base de Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub> (noté GDC) associé à

deux mélanges de carbonates de systèmes différents (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), des efforts considérables ont été déployés tout d’abord pour mieux comprendre le comportement thermique de ces électrolytes composites, depuis les différentes étapes de leur synthèse jusqu’au cyclage thermique sous atmosphères anodique et cathodique séparément ou lors du fonctionnement en mode pile ; les performances électrochimiques des matériaux ont été étudiées par spectroscopie d’impédance.

La discontinuité des valeurs de conductivité sur les diagrammes d’Arrhenius propre aux composites, jusqu’à lors peu explicitée dans la littérature, a été mise en évidence, permettant de souligner la conductivité dominante de la phase carbonate au-dessus de son point de fusion. Enfin, il faut remarquer l’apport de ces travaux dans la compréhension des mécanismes de conduction mis en jeu au sein des composites oxydes–carbonates. L’évaluation de la conductivité sous différentes atmosphères a permis de confirmer le rôle négatif de l’eau sur la conductivité du composite GDC–(LiK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. L’influence du gaz cathodique, contenant 10% de CO<sub>2</sub>, sur le comportement électrique du composite s’est avérée peu importante, et, d’après Benamira et coll., cela est dû à la modération du processus de décarbonatation du matériau en raison d’une pression partielle déjà élevée de CO<sub>2</sub> et, donc, de la stabilité chimique de la phase carbonate. En revanche, sous atmosphère réductrice contenant 20% de CO<sub>2</sub> sous hydrogène, il a été démontré que la discontinuité (« saut ») sur les diagrammes d’Arrhenius est déplacée vers des températures plus basses que dans le cas des atmosphères contenant de l’air ou du CO<sub>2</sub> dans l’air. Cela a permis aux auteurs de proposer une hypothèse importante, qui consiste en la formation des hydroxydes OH<sup>–</sup> contribuant, d’une part, à l’abaissement de la température de fusion de l’eutectique, et, d’autre part, à l’amélioration de la conductivité totale ionique du composite.

Par ailleurs, une bonne stabilité des composites étudiés a été révélée lors d’un cyclage thermique sous air sec ou humidifié. Il est à noter ici que l’approche employant le cyclage thermique a été entreprise pour la première fois, et même si elle présente certaines difficultés, essentiellement liées au maintien de la stabilité du système de mesure et à la durée importante des tests nécessaires à la réalisation de mesures précises, elle peut fournir des informations cruciales sur d’éventuels changements du comportement des électrolytes pouvant apparaître durant leur fonctionnement au sein des dispositifs complets.

Enfin, un test de vieillissement a également été réalisé pour le composite GDC–(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 72,7–27,3 %mol.) (70–30 %mass.), montrant une relativement bonne stabilité à 600 °C sous air pendant 6000 h, durant lesquelles la conductivité a légèrement baissé de  $9 \cdot 10^{-2}$  à  $7 \cdot 10^{-2}$  S/cm.

L’approche recourant au cyclage thermique a été poursuivie dans les travaux de B. Medina-Lott [349], dont une partie concernait également l’électrolyte composite GDC–(LiK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ((LiK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour l’eutectique Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : (62–38) %mol.). Cet électrolyte a été étudié en vue d’élucider son comportement électrique d’abord sous plusieurs atmosphères réductrices, contenant des taux variés en hydrogène mélangé à l’azote, puis en présence simultanée de l’eau.

Deux éléments principaux découlant de ces travaux méritent être soulignés. Tout d’abord, la stabilité de cet électrolyte composite sous air en termes de conductivité a pu être confir-

mée. Par ailleurs, sous atmosphères hydrogénées, les auteurs ont supposé une transformation progressive des carbonates et l'apparition des ions hydroxyde. En outre, les auteurs ont démontré que ces modifications s'avèrent plus importantes en présence d'eau dans l'atmosphère environnante.

Enfin, la réduction partielle de la cérine dopée (GDC) a été supposée responsable de l'augmentation de la conductivité totale des composites à haute température en présence d'hydrogène.

Une autre partie du mémoire B. Medina-Lott et coll. qui mérite d'être mentionnée ici concerne l'étude de l'influence des additifs — cations des métaux alcalins  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  ou encore  $\text{La}^{3+}$  — sur la conductivité des électrolytes composites sous air.

Comme l'ont remarqué Benamira et coll. [216, 261], des « sauts » de conductivité sur les diagrammes d'Arrhenius dans le cas des composites pourraient être dus à la création d'une zone de conduction super-ionique au voisinage de l'interface des deux phases, qui se caractérise, selon la littérature, par une conduction protonique ( $\text{O}^{2-}/\text{H}^+$ ) [230, 231, 350]. Pour mieux appréhender les phénomènes interfaciaux dans ce type de matériaux, une approche combinée consistant en calculs quantiques par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) et par dynamique moléculaire, couplés à des investigations expérimentales sur des électrolytes composites contenant différentes phases oxydes et carbonates, a été entreprise dans les travaux de C. Ricca [296–298, 300, 301].

Ces calculs théoriques ont permis de construire puis d'évaluer la réactivité des interfaces  $\text{YSZ-LiKCO}_3$  et  $\text{TiO}_2\text{-LiKCO}_3$  en termes d'énergie d'adhésion et, par conséquent, l'intensité des phénomènes d'interaction entre les phases. Cette intensité a été par la suite corroborée par la mise en évidence expérimentale des propriétés électriques ou structurales de ces électrolytes.

En résumé, C. Ricca et coll. [298, 301] ont pu démontrer que la conductivité de la phase carbonate influe directement sur celle de l'électrolyte composite. Quant à la deuxième phase — oxyde —, sa contribution dans la conductivité totale du composite ne saurait être interprétée de manière unilatérale (par ex., le composite basé en  $\text{CeO}_2$  présente une conductivité ionique supérieure à celui contenant du GDC, tandis que ce dernier, isolé, est meilleur conducteur que la cérine pure) et suggère le rôle primordial de l'interface oxyde-carbonate dans les mécanismes de conduction.

Quant à la stabilité des électrolytes comportant YSZ ou  $\text{TiO}_2$  comme phase oxyde, elle s'est révélée totalement inacceptable en vue de leur application dans les SOFC. En effet, ces matériaux perdent drastiquement en conductivité aux températures supérieures au point de fusion des eutectiques associés, ce qui indique une forte réactivité chimique à l'interface, surtout sous des atmosphères réductrices contenant de l'hydrogène. Ainsi, la formation des zirconates a été démontrée pour les deux électrolytes  $\text{YSZ-LiNaCO}_3$  et  $\text{YSZ-LiKCO}_3$  aux environs de  $550^\circ\text{C}$ ; elle est renforcée en présence de  $\text{H}_2$  et engendre une perte importante en conductivité. Quant au composite  $\text{TiO}_2\text{-LiKCO}_3$ , la formation des phases titanates isolantes a été révélée dès la fin de la synthèse et s'est vue considérablement intensifiée par la réduction de  $\text{TiO}_2$  sous hydrogène, rendant l'électrolyte beaucoup moins performant également en termes de conductivité. Ces pertes se manifestent très rapidement :

les matériaux d'électrolytes se modifient au cours du premier cycle, soit en montée, soit en descente de température.

## IV.2 Choix de la composition et objectifs de l'étude

Dans le cadre du présent travail, nous avons arrêté notre choix sur le composite associant les deux phases suivantes : Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> (noté SDC) pour l'oxyde et le mélange eutectique Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (noté (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou LiNaK) pour la phase carbonate. La composition de ce dernier, ainsi que le diagramme de phase, ont été présentés dans le chapitre I (cf. p. 31). Ce choix a été guidé par plusieurs facteurs. Tout d'abord, la cérine dopée au samarium ou gadolinium a fait l'objet de nombreux travaux visant l'amélioration de la conductivité des électrolytes pour des SOFC en vue de l'abaissement de la température de fonctionnement [77, 351–353]. En effet, pour Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>, la valeur de conductivité 0,1 S/cm est atteinte à 800 °C, ce qui représente une différence de 200 °C par rapport à l'électrolyte conventionnel YSZ pour lequel la même valeur est mesurée à 1000 °C (cf. fig. IV.1) [354, 355].

Quant au choix de la phase carbonate, l'eutectique (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été retenu en raison d'une température de fusion (397 °C) plus basse que pour celle des eutectiques binaires de carbonates déjà étudiés. Comme indiqué sur la figure IV.1, dans le cas des électrolytes composites à base de GDC, une même conductivité de 0,1 S/cm est mesurée pour des températures plus basses dans le cas du ternaire (400 °C) que pour le binaire (LiNa)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (500 °C).

À la suite des travaux antérieurs du laboratoire d'accueil sur les électrolytes composites, nous allons poursuivre ces études, en gardant la même démarche et en l'appliquant au système SDC–LiNaK. Afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction mis en jeu, des investigations sur le comportement électrique de l'électrolyte sous atmosphères réductrices et oxydantes, associées aux analyses structurales *ex situ* par DRX, seront réalisées. Premièrement, le comportement de SDC–LiNaK sous des atmosphères réductrices en fonction du taux d'hydrogène sera analysé. Puis, l'influence de H<sub>2</sub>O sera mise en évidence. Enfin, la même démarche sera appliquée pour l'étude des propriétés de l'électrolyte sous atmosphères réductrices ou oxydantes contenant, entre autres, du CO<sub>2</sub>. Dans le premier et le dernier cas, les résultats issus de l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composite sous les mêmes atmosphères seront discutés.



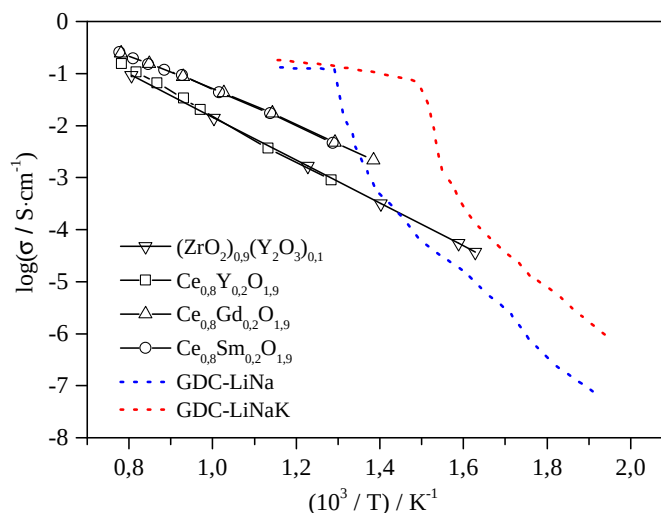


FIG. IV.1. — Conductivité ionique totale de certains oxydes de cérium dopés et des électrolytes composites GDC-carbonates sous air [354, 355].

### IV.3 Caractérisations physico-chimiques de l'électrolyte composite SDC-(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> synthétisé

#### IV.3.1 Caractérisation structurale par DRX

L'électrolyte composite a été synthétisé suivant la procédure précédemment décrite (cf. II.2, p. 56). Les diffractogrammes X du composite ainsi que les deux phases oxyde et carbonates sont reportés sur la figure IV.2. Alors que la phase cristalline cubique, appartenant au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (225) et attribuée à l'oxyde de cérium, a pu être indexée sans difficulté, ce n'est pas le cas de la phase carbonate associée. En effet, ses maxima d'intensité ne peuvent pas être distingués du bruit de fond. Mise à part la préparation conventionnelle de l'échantillon sous forme de poudre, l'explication de l'obtention de ce très faible rapport signal / bruit proviendrait d'un temps de comptage insuffisant (d'environ 4 s/pas).

Il s'est également avéré au cours des expériences que les phases minoritaires des carbonates deviennent plus visibles sur les diffractogrammes (toutes les conditions d'enregistrement étant par ailleurs identiques) si l'échantillon est installé directement sous forme de pastille, sans broyage préalable, comme cela est exigé par la méthode des poudres. À cela, nous voyons deux explications possibles. Premièrement, le coefficient d'absorption des rayons X de la phase oxyde est beaucoup plus important que celui de la phase constituée des éléments plus légers ; cela peut provoquer l'atténuation de l'intensité du faisceau incident sur les cristallites de l'oxyde (phase majoritaire) avant qu'il n'atteigne la phase carbonate et, par conséquent, diminuer l'intensité émise du faisceau diffracté. Par ailleurs,

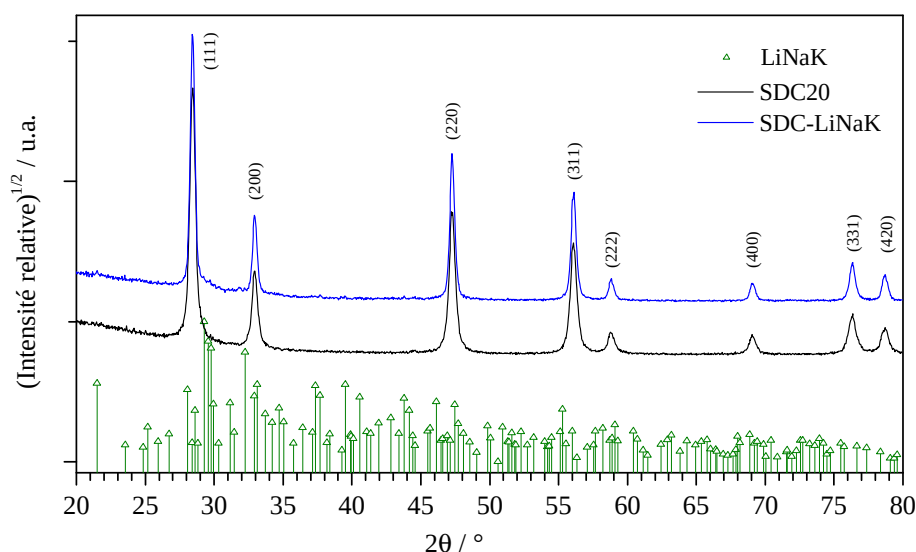
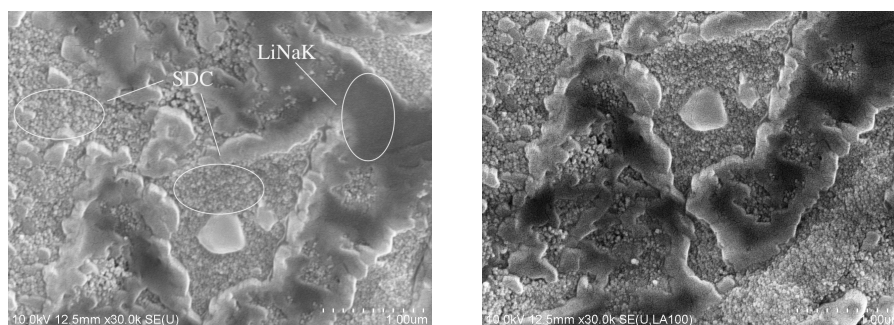


FIG. IV.2. — Diffractogrammes de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (SDC20), de l'eutectique  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$  : (43,5–31,5–25) %mol. (LiNaK) et du composite SDC–LiNaK : (30–70) %mass. L'antécathode en Cu :  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54053 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été collectés avec un pas de  $0,0390^\circ(2\theta)$ , et 4,4 s/pas en mode continu.

surtout pour des échantillons caractérisés *ex situ* après des tests électrochimiques, dont les deux faces d'une pastille sont recouvertes d'or (électrodes), les modifications sont supposées avoir lieu à l'interface électrode–électrolyte, donc au voisinage de sa surface, d'où une concentration des espèces plus importante.

Néanmoins, en adoptant cette configuration pour la réalisation des analyses par DRX, nous avons systématiquement veillé à la planéité de la surface des échantillons, ainsi qu'à l'absence de résidus du matériau d'électrode utilisé, en polissant manuellement et à sec sur papier SiC 800.

Afin de pouvoir améliorer le rapport signal / bruit, le temps de comptage a été augmenté à 15 s/pas en maintenant le même pas, mais en utilisant un diffractomètre D8 Endeavor (BRUKER) équipé d'antécathode en Co (cf. tableau II.2, p. 59). Le diffractogramme exploitable, provenant du composite synthétisé, est représenté sur la figure IV.19, p. 159. Nous relevons toujours la présence de la phase cubique attribuée à SDC avec laquelle d'autres phases ont pu être indexées. Tout d'abord, en accord avec des résultats d'Asghar et coll. [260],  $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$  et  $(\text{LiK})_2\text{CO}_3$  sont présents dans l'échantillon issu de la synthèse ; selon ces travaux, l'eutectique ternaire en est composé. Néanmoins, nous avons pu détecter (avec moins de certitude, en raison des nombreuses superpositions des maxima d'intensité, ainsi que des intensités relativement faibles) la présence simultanée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . L'oxalate de sodium  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a aussi pu être détecté dans l'électrolyte synthé-



(a) Aspect morphologique. Image à partir des électrons secondaires.

(b) Répartition des phases. Signal provenant des électrons rétrodiffusés.

FIG. IV.3. — Micrographies de l'échantillon d'électrolyte composite SDC-LiNaK (70 %mass. SDC20 et 30 %mass. de  $(\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 : 43,5-31,5-25 \text{ %mol.})$ ) synthétisé, recuit sous air à  $600^\circ\text{C}$  pendant une heure.

tisé. En effet, l'ion oxalate peut se former lors de la synthèse du matériau composite selon l'équation (IV.3.1). Le monoxyde de carbone peut provenir de la phase oxyde (SDC) dont la surface contient en permanence une certaine quantité, en s'en désorbant à haute température.



### IV.3.2 Caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'échantillon synthétisé a été préparé pour des observations par microscopie électronique à balayage (MEB), comme décrit dans la section II.3.2.1, p. 64 ; le même protocole a été appliqué par la suite à l'ensemble des composites analysés. Afin de révéler son aspect morphologique, nous avons employé la détection en électrons secondaires, tandis que pour mieux distinguer les phases présentes, nous avons recouru à l'observation en électrons rétrodiffusés permettant de visualiser leur contraste chimique.

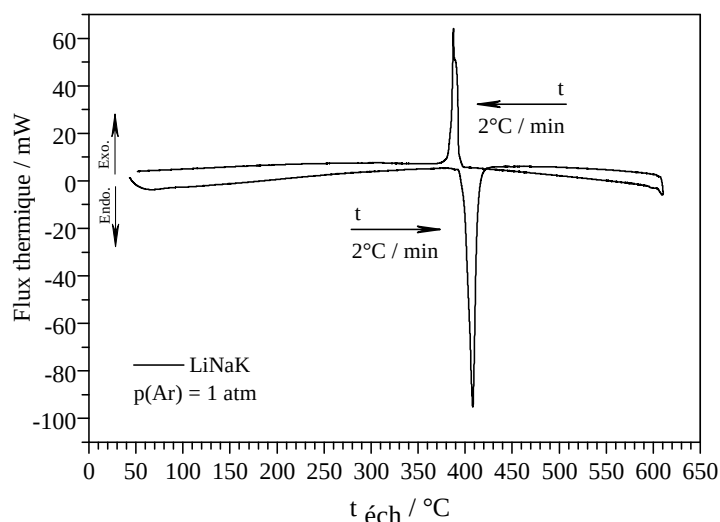
La figure IV.3 montre les micrographies de l'échantillon d'électrolyte composite issu de la synthèse, recuit à  $600^\circ\text{C}$  sous air pendant une heure. Les phases oxyde et carbonates présentes simultanément peuvent être clairement distinguées grâce aux différences prononcées de leurs morphologies : des particules d'oxyde de cérium dopé (SDC) gardent leur morphologie granulaire avec une distribution autour de 50–100 nm, tandis que l'eutectique  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  se présente comme fondu et recristallisé sous forme d'îlots. À première vue, après le frittage de la pastille d'électrolyte, sa distribution semble être hétérogène ; elle sert d'élément de cohésion des particules d'oxyde, assurant ainsi une bonne compacité du composite synthétisé. Par ailleurs, l'absence de microporosité à l'intérieur de l'échantillon est un facteur positif quant au rôle de l'électrolyte dans les piles à combustible (séparation des atmosphères réductrice et oxydante).

Nous pouvons ainsi conclure que l'optimisation de la composition du matériau d'électrolyte en termes de teneurs massiques des deux phases, de paramètres de compactage des pastilles ainsi que de ceux du traitement thermique, menée au laboratoire lors de travaux antérieurs [348, 349], ont conduit à l'élaboration d'un protocole de synthèse d'électrolytes composites bien établi.

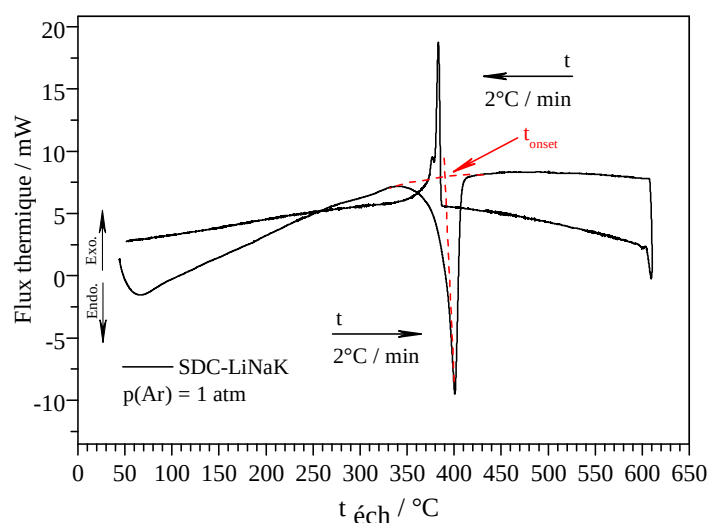
### IV.3.3 Analyse thermogravimétrique couplée à la DSC

La poudre de composite a également été analysée par thermogravimétrie (ATG) couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous atmosphère neutre (Ar). Cette analyse a plusieurs objectifs. Tout d'abord, il a été nécessaire de confirmer l'exactitude des proportions molaires des carbonates de Li, Na et de K constituant le mélange eutectique utilisé pour la synthèse. Par ailleurs, afin de constituer une référence pour les études suivantes, la poudre de composite a été analysée sous la même atmosphère neutre d'argon, afin de s'affranchir de tout risque de réactivité chimique avec l'atmosphère gazeuse et de ne considérer dans ces conditions que les transformations de phases (fusion et recristallisation).

Comme nous le montre la figure IV.4a, seuls deux pics nets sont présents : un pic endothermique, correspondant à la fusion de l'eutectique, et un autre exothermique reflétant sa recristallisation. Les températures ont été relevées à l'intersection de la tangente à l'amorçement du pic dans le sens du balayage avec la ligne de base du signal de flux thermique ( $t_{\text{onset}}$ ) : le principe d'une telle construction géométrique est montré sur la figure IV.4b. La température de fusion du mélange eutectique (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ainsi déterminée est de 400 °C, et se trouve en parfait accord avec le diagramme de phase de ce système ternaire (cf. fig. I.15) et la littérature [356] ; sa température de recristallisation est légèrement inférieure : elle a été relevée à 393 °C. Quant au composite (cf. fig. IV.4b), sa température de fusion dans les mêmes conditions a été relevée à 387 °C, et celle de recristallisation à 385 °C. Ce phénomène d'abaissement de la température de fusion des carbonates a déjà été rapporté dans la littérature pour les composites contenant SDC et des eutectiques binaires : (LiK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou (LiNa)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [249, 357, 358], ainsi que des carbonates de Li<sup>+</sup> et de K<sup>+</sup> isolés coexistant avec des phases  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> ou MgO [359]. Selon les auteurs de ces travaux, il existe une forte interaction entre les deux phases (oxyde et carbonate), impliquant la configuration de l'interface même. Cela a notamment été démontré par spectroscopie infrarouge dans les travaux de Hou et coll. [357]. Visiblement, cet abaissement de la température de fusion des carbonates est indépendant de la nature chimique de la phase oxyde constituant aussi le composite, mais dépend, en revanche, de la microstructure du matériau, de son traitement thermique lors de la synthèse, ainsi que de la teneur en phase carbonate (les températures de fusion de carbonates sont d'autant plus basses que la teneur en carbonates diminue [249]). Ce phénomène, également observé pour le système contenant l'eutectique ternaire (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, fait objet du présent chapitre. Nous pouvons également supposer que la phase secondaire d'oxyde au sein du composite peut être considérée comme une impureté, diminuant la température de fusion de l'eutectique pur de même qu'une impureté abaisse la température de fusion d'une solution solide, en induisant une variation du potentiel chimique.



(a) Mélange eutectique  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$  (43,5–31,5–25) %mol. sous atmosphère d'argon sec.



(b) Poudre de composite SDC–LiNaK sous atmosphère d'argon sec.

FIG. IV.4. — Résultats des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du mélange eutectique  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  (a) et du composite SDC–LiNaK (b) sous atmosphère d'argon sec. Les vitesses de montée et de descente en température sont de  $2^\circ/\text{min}$ . En rouge est représentée une construction géométrique explicitant le relevé des températures des transition de phases ( $t_{\text{onset}}$ ).

Lors de ce cycle thermique sous Ar, la valeur de la variation de masse a été estimée inférieure à 0,03 % pour une masse donnée de poudre analysée, ce qui est conforme à la littérature (cf. [356]). Il a par conséquent été beaucoup plus difficile de l'extraire avec exactitude en lui soustrayant le signal du blanc (enregistré dans les mêmes conditions mais avec les deux creusets vides). C'est pourquoi nous ne représenterons pas par la suite la courbe TG des graphes, nous appuyant au cours de la discussion uniquement sur le signal de la DSC.

## IV.4 Caractérisations électriques par spectroscopie d'impédance

### IV.4.1 Rôle de la température

Les performances électriques des électrolytes composites ont été mises en évidence par spectroscopie d'impédance dans la configuration symétrique avec des électrodes d'or (laque recuite à 600 °C) : Au|SDC–LiNaK|Au. L'amplitude de la tension périodique appliquée a été fixée à 100 mV afin de respecter la linéarité du système. Par ailleurs, le test de linéarité nous a permis de séparer la réponse des électrodes de celle de l'électrolyte suivant la gamme de fréquences, exactement comme dans le cas de mesures sur les couches minces (cf. section III.3, fig. III.18, p.110). Le balayage en fréquence entre 1 MHz et 0,01 Hz a été systématiquement maintenu à 11 points de mesure par décade.

La figure IV.5 explicite le rôle de la température sur la résistance totale de l'électrolyte : plus la température est élevée, plus la résistance de l'électrolyte est faible, sa valeur étant relevée sur l'axe des réels  $Z'$  du plan complexe. À partir de la température de fusion de l'eutectique carbonate (397 °C), l'électrolyte composite devient à tel point conducteur que nous n'observons que la réponse de l'électrode. La réponse provenant de l'électrolyte, dans ce cas, correspond à la résistance pure suivant l'axe des réels ( $Z'$ ). En outre, la partie des diagrammes correspondant aux valeurs négatives de la partie imaginaire (axe  $-Z''$ ) traduit l'inductance des différentes bornes et des câbles électriques.

Ainsi, nous pouvons établir une dépendance de la conductivité du matériau en fonction de la température, en remontant à ces valeurs par l'équation (II.5.2) (configuration symétrique). La loi d'Arrhenius (IV.4.1) relie l'énergie d'activation de conduction au sein d'un matériau (par un mécanisme donné) à la température :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (\text{IV.4.1})$$

avec  $\sigma$ , la conductivité, S ;  $\sigma_0$ , le facteur préexponentiel dépendant de la concentration des porteurs de charge et de la distance effective du saut activé ;  $E_a$ , l'énergie d'activation de conduction, eV ;  $k_B = 1,380650 \cdot 10^{-23}$ , la constante de Boltzmann, J/K ;  $T$ , la température thermodynamique, K. Cette dépendance est traditionnellement représentée dans les coordonnées d'Arrhenius (logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la tempéra-

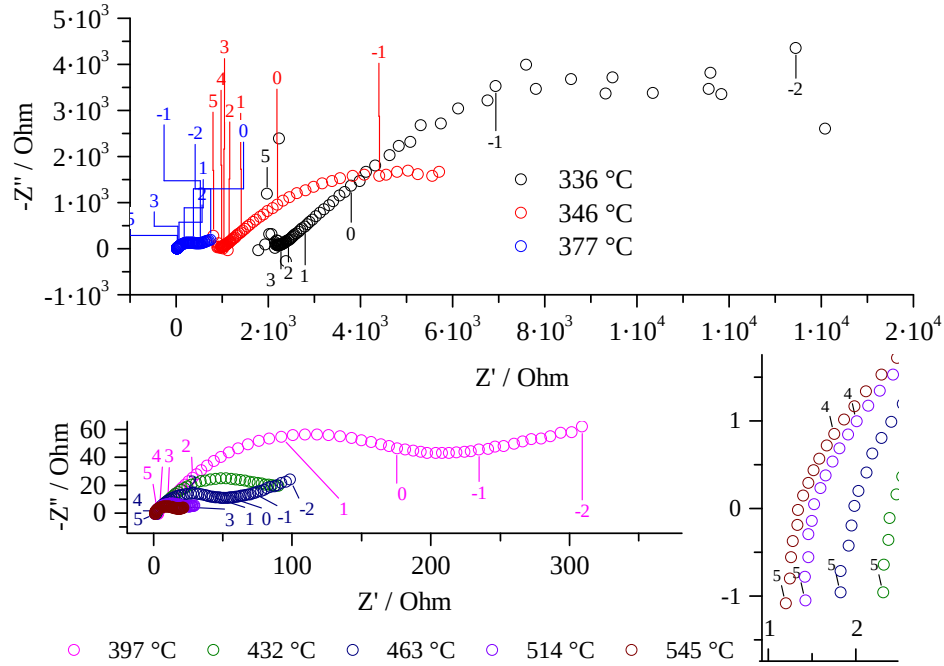


FIG. IV.5. — Diagrammes d'impédance représentés sur le plan complexe de Nyquist enregistrés à différentes températures en configuration symétrique pour le système Au|SDC-LiNaK|Au. L'amplitude de signal est  $V_0 = 100$  mV. Les chiffres représentent le logarithme décimal de la fréquence du signal.

ture) par une droite dont la pente inclut la valeur de l'énergie d'activation (IV.4.2) :

$$\log \sigma = \frac{-E_a}{2,303k_B T} + \log \sigma_0 \quad (\text{IV.4.2})$$

La conductivité totale de l'électrolyte composite SDC-LiNaK sous atmosphère d'azote pour deux cycles de montée et de descente en température est représentée en coordonnées d'Arrhenius sur la figure IV.6. L'évolution de la conductivité avec la température du composite a une allure particulière propre à ce type de matériaux. Elle augmente progressivement avec la température, suivant la loi linéaire (IV.4.1), puis commence à croître de façon brusque autour de 360 °C pour retrouver de nouveau une dépendance linéaire après 400 °C environ, donc au-delà de la température de fusion de l'eutectique ternaire  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ . Les valeurs moyennes de l'énergie d'activation déduites des tronçons linéaires à basse et haute température se situent, respectivement, autour de 2 et 0,3 eV. Notons ici que dans la région de transition, la température d'amorçement ne peut être définie qu'approximativement par l'extrapolation des droites à leurs points d'inflexion, comme indiqué sur le diagramme de la figure IV.6. Sous atmosphère d'azote neutre, les valeurs des températures de transition, ainsi que celles des énergies d'activation, ne présentent aucune variation lors

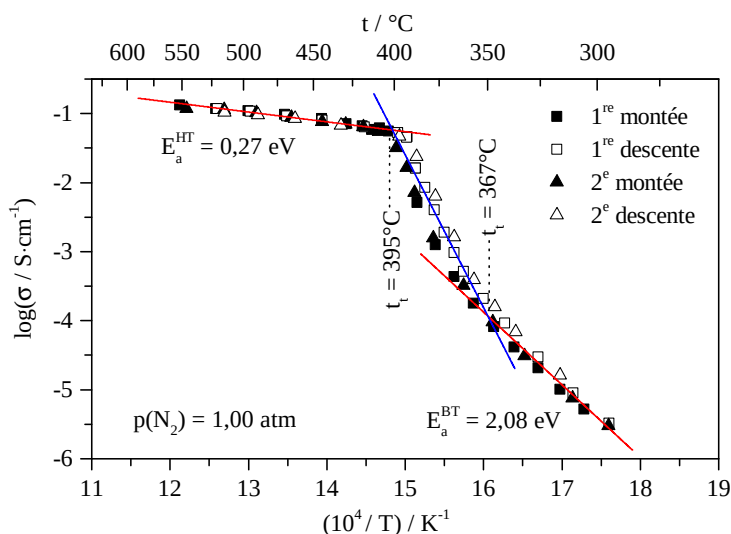


FIG. IV.6. — Diagramme d'Arrhenius du composite SDC–LiNaK au cours de deux cycles thermiques sous atmosphère d'azote sec.

des deux cycles thermiques effectués. Le matériau d'électrolyte composite demeure alors thermiquement stable sous azote jusqu'à 600 °C, et une valeur de conductivité de 0,1 S/cm est déjà atteinte à 470 °C.

#### IV.4.2 Étude du comportement électrique sous air

La conductivité de l'électrolyte composite a été ensuite mesurée sous air, suivant également les deux cycles de montée et de descente en température, dont les résultats sont représentés sur la figure IV.7. La conductivité varie de  $10^{-6}$  à 0,16 S/cm dans une plage de températures allant de 250 à 600 °C, et ses valeurs à des températures supérieures au point de fusion de l'eutectique sont de 10 à 100 fois plus élevées que pour la cérine samariée (SDC) seule (cf. la fig. IV.1). Les valeurs de conductivité relevées à 450 et 550 °C sont respectivement de 0,08 et 0,13 S/cm, et sont supérieures à celles mentionnées dans la littérature [249, 259] pour la même composition de l'électrolyte composite. Cependant, Asghar et coll. [260] ont récemment obtenu des conductivités bien supérieures (0,4 S/cm à 550 °C), avec la cérine dopée à 15 %at. en Sm et le même mélange eutectique des carbonates. Une telle différence de valeurs peut être attribuée à la méthode de préparation particulière de leur matériau d'électrolyte. Remarquons ici qu'une conductivité de 0,1 S/cm, répondant aux exigences relatives à l'utilisation des électrolytes dans les SOFC, est atteinte dans notre cas à 475 °C.

Tout comme ces auteurs [249, 259, 260], nous pouvons aussi distinguer sur nos diagrammes trois régions en fonction des plages de température (cf. fig. IV.7). La première à



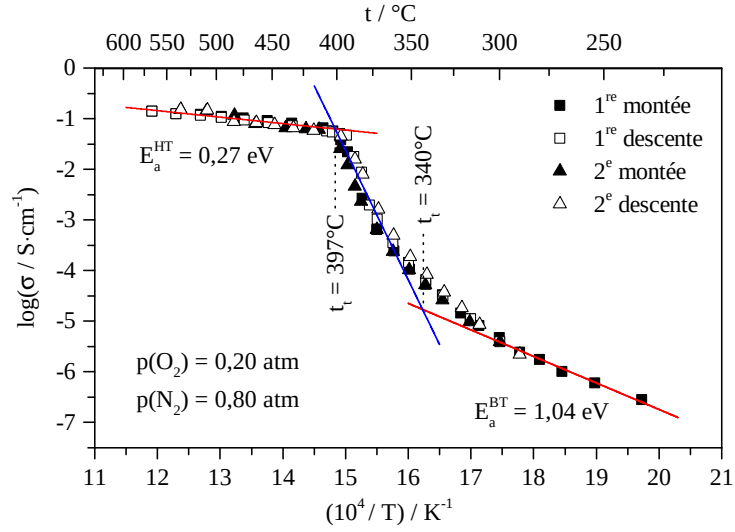


FIG. IV.7. — Diagramme d'Arrhenius du composite SDC-LiNaK au cours de deux cycles thermiques sous air sec.

basse température, linéaire, se caractérise par une conductivité inférieure à celle de SDC20 isolé, ce qui est très certainement dû à sa discontinuité au sein du composite. Ce fait a déjà été expliqué dans les travaux précédents par un blocage des chemins de conduction par les carbonates non fondus à cette température. Il s'agit là d'une propriété intrinsèque aux électrolytes composites, et cette différence en conductivité avant la température de fusion est d'autant plus prononcée que la teneur massique en carbonates est plus élevée [249]. Par ailleurs, la valeur de l'énergie d'activation déduite de ce premier tronçon des diagrammes d'Arrhenius se situe autour de 1 eV. Elle est supérieure à celle de la SDC20 (0,84 eV, [355]) et inférieure à celle de  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  — définie par [360] comme étant de 2,4 eV entre 250 et 300°C —, ce qui signifierait que la conduction, visiblement mixte, est tout de même majoritairement assurée par le mécanisme lacunaire de la cérine dopée au samarium dans cette plage de températures en raison d'une teneur massique plus importante.

Le début de la deuxième région se caractérise par une augmentation abrupte de la conductivité : 60°C avant le point de fusion de l'eutectique. L'apparition de cette région de conduction — souvent appelée *superionique* —, est attribuée selon Maier et coll. [231] au rôle de l'interface entre les deux phases conductrices présentes, où la concentration des défauts cationiques ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) est beaucoup plus importante que dans le volume. Ce phénomène est de plus en plus prononcé à mesure que la température monte, avant d'arriver à la fusion de l'eutectique carbonate lui-même, conduisant dans une certaine mesure à l'effet de percolation en conductivité à condition, selon certains auteurs [59, 262], que la phase carbonate soit continue au sein du matériau, de façon à assurer des chemins de conduction continus. Cette continuité est atteinte à partir du moment où sa teneur massique dans le composite se

situe entre 30 et 35 %mass.

Il semble que l'interface oxyde-carbonate commence à jouer un rôle important dans le processus de conduction au sein des électrolytes composites à partir d'une certaine température. Un modèle expliquant son rôle a été adopté par un grand nombre d'auteurs [193, 195, 249, 290]; il consiste en une migration des ions de H<sup>+</sup> ou HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> à l'interface oxyde solide-carbonate. De toute évidence, l'absence d'hydrogène sous une forme quelconque dans l'atmosphère de l'air sec exclut la manifestation de ce mécanisme, et la conduction au sein du matériau sous une telle atmosphère n'est assurée que par des ions propres à chacune des phases constitutives. En revanche, les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> deviennent de plus en plus mobiles avec la croissance de la température, ce par quoi nous expliquons l'exaltation de la conductivité sous air sec dans cette plage de températures intermédiaires.

La troisième région se distingue à partir du point de fusion de la phase carbonate, estimé à 397 °C selon le point d'inflexion sur les diagrammes d'Arrhenius. C'est à partir de cette température que nous pouvons considérer que la conduction est assurée par les espèces suivantes (qui constituent les deux phases du matériau composite) : Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et O<sup>2-</sup>. Comme nous l'avons évoqué, la conductivité du composite SDC–LiNaK est de 10 à 100 fois supérieure à celle du SDC seul dans cette région, et est apparemment dominée par des ions de la phase carbonate fondue. Il a été démontré par Benamira et coll. [261] pour GDC–LiNaK, et plus tard par Xia et coll. [249] pour SDC–LiNaK, que le composite contenant le plus de carbonates en proportion massique présente une conductivité plus importante après le point de fusion (hautes températures). La valeur moyenne de l'énergie d'activation déduite du tronçon linéaire correspondant à des températures supérieures à 400 °C vaut 0,27 eV. Cette valeur est inférieure à celle de la cérine dopée à 20 %at. en Sm définie sous air (0,84 eV selon [355]), ce qui confirme l'augmentation de la conductivité à haute température dans le cas du composite. Il s'avère en effet que son ordre de grandeur est en cohérence avec celui attribué à l'énergie d'activation de conduction par des ions de (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> liquide : entre 0,42 et 0,26 eV selon les investigations de Ward et Janz [212].

Il découle également de la figure IV.7 que les diagrammes issus de chaque partie du cycle se superposent parfaitement. Cela signifierait qu'au moins au cours de deux cycles complets en montée et en descente en température, le matériau d'électrolyte ne subit aucune transformation chimique, comme c'est également le cas sous atmosphère neutre d'azote (cf. *supra*).

#### IV.4.3 Rôle de la teneur en H<sub>2</sub>

Dans cette section, nous avons poursuivi les travaux antérieurs du laboratoire d'accueil portant sur l'étude du comportement électrique des électrolytes composites contenant la phase de carbonates [127, 348, 349] sous atmosphères réductrices, afin de préciser les mécanismes de conduction mis en jeu au sein de ces matériaux. Pour ce faire, nous avons adopté la même approche consistant à varier la composition de l'atmosphère environnante et à effectuer un cyclage thermique, tout en suivant les variations de la conductivité et des énergies d'activation associées. Cette approche est donc appliquée au cas du composite SDC–LiNaK,

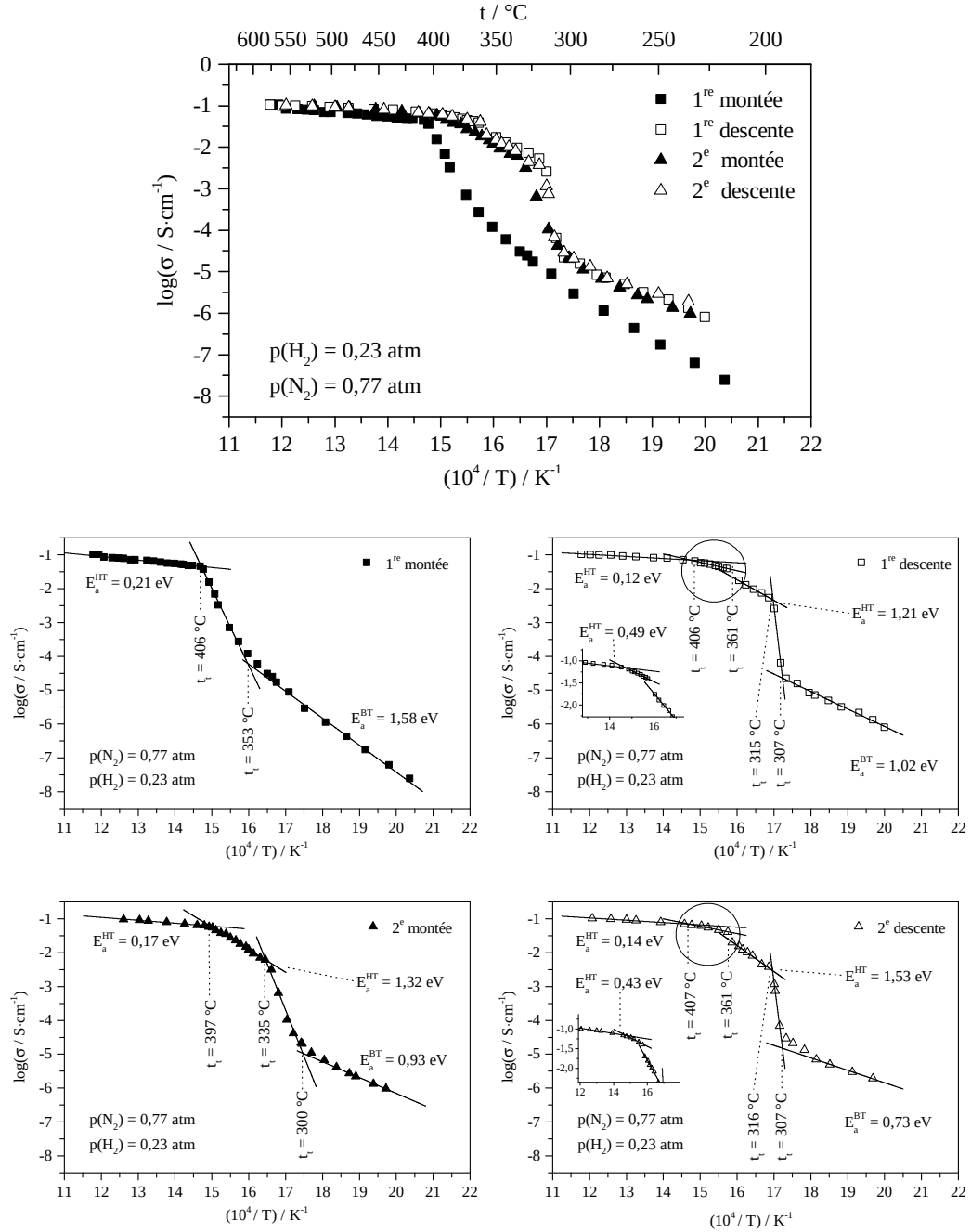
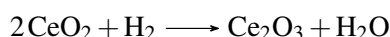


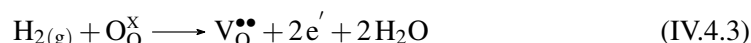
FIG. IV.8. — Diagrammes d'Arrhenius issus des mesures de la conductivité de l'électrolyte SDC–LiNaK au cours de deux cycles thermiques sous 23 %vol. de  $\text{H}_2$  dans l'azote. Les constructions géométriques montrant la détermination des valeurs des énergies d'activation et des températures de transition sont représentées séparément pour chaque moitié de cycle.

pour lequel les travaux ne cessent de se multiplier ; leurs auteurs, cependant, se contentent pour la plupart d'évaluer ses propriétés électriques uniquement sous air lors d'une seule montée en température [249, 259, 260].

Tout d'abord, le comportement électrique de SDC–LiNaK a été étudié sous une atmosphère sèche contenant 23 %vol. d'hydrogène dans l'azote. En haut de la figure IV.8 sont représentés les diagrammes d'Arrhenius de la conductivité mesurée lors des deux cycles de montée et de descente en température. Au bas de cette même figure, chaque partie de cycle est reprise séparément et contient les constructions géométriques employées afin de distinguer les différentes températures de transition, et de déterminer les valeurs des énergies d'activation propres à chaque partie du diagramme. Comme on peut le constater, l'évolution de la conductivité au cours de la première montée se caractérise par la même allure que celle révélée sous azote ou sous air : la température de fusion de l'eutectique varie très peu et est de 406 °C. En revanche, l'énergie d'activation à haute température se trouve abaissée par rapport à celle sous air (0,21 contre 0,27 eV). Ceci peut être expliqué par la manifestation d'une conduction électronique en présence d'hydrogène, ce dernier provoquant la réduction partielle du Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> de la cérine selon l'équation simplifiée :



Elle peut également être représentée en recourant à la chimie des défauts, suivant la notation de Kröger-Vink :



où O<sub>O</sub><sup>×</sup> est l'oxygène dans sa position régulière dans la maille d'oxyde de cérium et V<sub>O</sub><sup>••</sup>, la lacune d'oxygène.

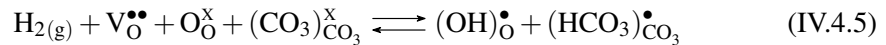
La situation change dès la première descente en température (dès 600 °C). Nous retrouvons une transformation prononcée du diagramme : au moins trois changements de pente peuvent être constatés lors de cette première descente à partir de 406 °C, donc aux environs de 360, 315 et 307 °C, qui forment ainsi une hystérésis avec la courbe correspondant à la première montée en température ; il est en outre évident que le matériau d'électrolyte subit des transformations importantes en raison de l'interaction chimique avec l'atmosphère réductrice au cours du premier cycle thermique.

Les valeurs de l'énergie d'activation correspondant à des pentes aux températures intermédiaires, autour de 0,45 eV, ont particulièrement retenu notre attention. Cette valeur pourrait être associée à celle correspondant à l'eutectique ternaire à l'état liquide, déterminée sous air à 0,42 eV dans les travaux de Ward et coll. [212]. Cependant, elle s'étend à 490 °C, température au-delà de laquelle cette énergie d'activation est de 0,26 eV. Dans notre cas, ce changement de pente dans la plage de températures entre 360 et 406 °C ne peut donc pas être relié à l'eutectique ternaire seul. Il pourrait en revanche être attribué à la valeur dont l'ordre de grandeur correspond à la conduction par H<sup>+</sup> dans des électrolytes à conduction protonique [350, 361, 362]. Par ailleurs, de manière difficilement explicable, il reste un tronçon très bien défini de la courbe entre 361 et 315 °C, qui se caractérise par une énergie d'activation se situant autour de 1,2 eV.

Les changements de pente de la courbe se manifestent à des températures particulières de transition : 406, 361, 315 et 307 °C (dans le sens de la température). Cela signifierait, contrairement aux observations sous atmosphère d'air ou d'azote, qu'après la fusion, on observe soit la recristallisation des carbonates en de nouvelles phases, soit l'abaissement de leur température de recristallisation. À ce stade, en accord avec les travaux de Benamira [348] puis de Medina Lott [349], qui sont les premiers à avoir mis en évidence cette forme d'hystérésis sur les diagrammes d'Arrhenius au cours des expérimentations sous atmosphères hydrogénées, nous pouvons nous aussi émettre l'hypothèse suivante : en présence de carbonate, l'oxydation de l'hydrogène de l'atmosphère environnante peut donner lieu à la formation d'ions hydroxyde suivant la réaction :



Dans ce mécanisme (IV.4.4), déjà suggéré par Benamira et coll. [216], la formation d'eau au voisinage de l'interface oxyde-carbonate est rendue possible grâce à la libération d'électrons, comme indiqué précédemment par l'équation (IV.4.3). Le rôle de l'interface peut être mieux explicité par l'équation qui en tient compte, suivant la notation de Kröger-Vink :



avec  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ , la lacune d'oxygène dans SDC ;  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ , l'oxygène dans sa position régulière dans SDC ;  $(\text{CO}_3)_{\text{CO}_3}^{\times}$ , l'ion carbonate ;  $(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$ , le défaut d'hydroxyde résidant dans la maille de SDC ; et  $(\text{HCO}_3)_{\text{CO}_3}^{\bullet}$ , l'espèce protonique conductrice, résidant dans la phase carbonate.

Ce dernier mécanisme (IV.4.5) a été proposé par Xiong et coll. [363] à la suite de travaux sur le composite constitué d'une part de zirconate de baryum dopé à yttrium (BZY) — l'électrolyte par conduction protonique — et, d'autre part, d'un mélange eutectique  $(\text{LiNa})_2\text{CO}_3$ . Étant donné que la concentration des défauts cationiques est élevée à l'interface SDC-carbonate, nous pouvons également supposer la formation simultanée des ions hydrogénocarbonate avec des ions hydroxyde. En effet, lors du refroidissement de l'échantillon, le mélange peut recristalliser en de nouvelles phases, et former les hydroxydes avec les cations des métaux alcalins constituant l'eutectique. Les hydroxydes mélangés à l'eutectique ternaire sont connus pour abaisser sa température de fusion [208, 356], ce qui correspondrait au deuxième « saut » sur les diagrammes se manifestant autour de 360 °C. Le troisième saut important dans le sens du balayage est compris entre 315 et 307 °C, et pourrait être attribué à la recristallisation de NaOH pour lequel la température de fusion est de 319 °C [364].

La forme du diagramme d'Arrhenius appartenant à la deuxième montée en température reproduit généralement la forme de celui de la première montée, mais se trouve tout de même décalée par rapport à cette dernière. Seules trois régions peuvent être définies par les énergies d'activation figurant sur le graphique (cf. également IV.1). Les températures de transition sont systématiquement décalées vers des valeurs inférieures (cf. fig. IV.8 en bas), ce qui n'est pas tout à fait cohérent vu le sens de balayage : lors de la montée en température, le matériau aurait dû fondre à des températures supérieures à celles de la recristallisation.

Mais à ce stade, il est difficile de dire la raison d'une telle différence, étant donnée surtout la particularité de la technique employée : les transformations de phase sont déterminées en fonction de la conductivité mesurée. Des analyses plus appropriées ont été mises en œuvre, comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), dont les résultats seront discutés par la suite (cf. p. 139).

En revanche, la deuxième descente en température terminant le cyclage est identique à la première en termes de valeurs de conductivité atteintes, ainsi que de température de transition. Cela signifie que le comportement électrique du composite SDC–LiNaK se stabilise au cours du premier cycle thermique effectué entre 250 et 600 °C.

Il s'agit dès lors de vérifier la plausibilité des hypothèses émises et de mettre en évidence la stabilité du composite. Pour ce faire, nous avons procédé à une série d'expériences de mesures de conductivité de SDC–LiNaK sous des atmosphères à différents teneurs en hydrogène. Leurs résultats sont regroupés en fonction de la montée ou de la descente en température sur la figure IV.9, et ce pour deux cycles. À titre comparatif, les diagrammes d'Arrhenius issus des mesures sous atmosphère neutre d'azote sont également repris.

La conductivité mesurée en montée en température ne présente aucune différence en fonction de la teneur en hydrogène. Les valeurs des énergies d'activation des deux plages de températures ainsi que les températures de transition demeurent quasi identiques pour les trois concentrations d'hydrogène en comparaison avec celles précédemment discutées pour l'atmosphère d'azote : cf. tableau IV.1 à la p. 151 (dorénavant, les valeurs relevées de chaque diagramme d'Arrhenius seront systématiquement regroupées dans les tableaux récapitulatifs afin de faciliter leur comparaison). Seules les valeurs de  $E_a$  aux basses et hautes températures sont moins élevées (excepté dans le cas de 100%vol. de H<sub>2</sub>) par rapport à celles sous azote, et une conductivité de 0,1 S/cm n'est atteinte qu'autour de 560 °C. La valeur de l'énergie d'activation aux basses températures est certainement surestimée du fait de l'incomplétude de la courbe dans cette plage ; concernant la valeur à haute température, nous allons, dans un premier temps, nous passer de l'explication de cette différence, qui peut être tout simplement due à une différence en efficacité des contacts électriques entre les différents montages utilisés (les contacts sont en effet plus fiables dans le montage du système complet (cf. section II.6, p. 78)).

L'hystérésis formée avec la première montée s'accroît quand le taux en H<sub>2</sub> augmente : les températures de transition s'abaissent alors systématiquement de façon plus ou moins prononcée (cf. tableau IV.1), et le saut le plus important des diagrammes se trouve donc décalé à environ 300 °C. Cela nous indique que la transformation du matériau d'électrolyte est d'autant plus importante que la concentration en hydrogène est plus élevée.

Quant aux énergies d'activation, nous constatons leur abaissement à basse température de 1 eV pour une teneur de 23 %vol. à 0,8 eV pour 50 et 100 %vol. en H<sub>2</sub>. C'est également le cas des valeurs définies aux températures supérieures à 400 °C : nous évaluons cet abaissement (la teneur en H<sub>2</sub> étant croissante) à environ 40% par rapport à la première montée. Il est à noter qu'indépendamment de la concentration d'hydrogène, ainsi que du nombre de cycles, le tronçon de la courbe, se caractérisant par des valeurs d'énergie d'activation proches des valeurs caractéristiques de la conduction protonique autour de 0,45 eV (cf. *su-*

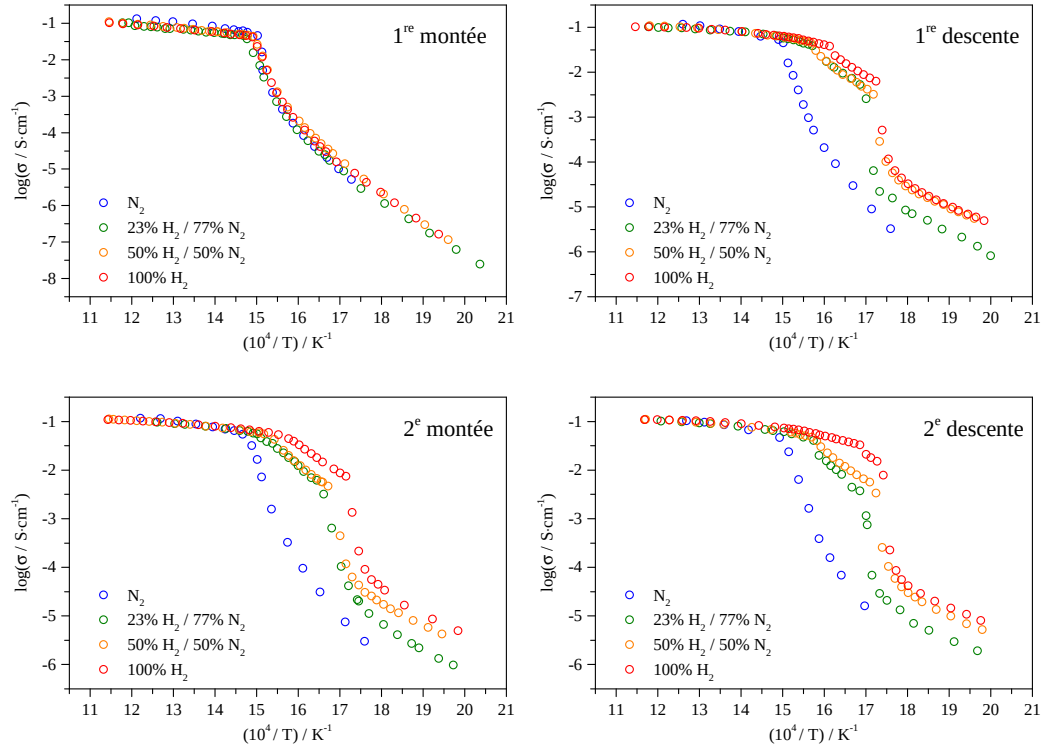


FIG. IV.9. — Évolution de la conductivité du composite SDC-LiNaK en fonction de la température et de la teneur en  $\text{H}_2$  représentée en coordonnées d'Arrhenius. Les différentes parties de cycle thermique (montées et descentes) sont représentées séparément pour chaque composition d'atmosphère environnante à différentes teneurs en hydrogène.

*pra*), est toujours présent. Cela peut confirmer notre hypothèse selon laquelle la conduction se fait par des espèces extrinsèques formées lors de l'oxydation des carbonates par  $\text{H}_2$  selon (IV.4.5) :  $\text{OH}^-$  ou  $\text{HCO}_3^-$ .

Remarquons que la notion de conduction ionique extrinsèque pour les matériaux composites a été introduite par Marques et coll. [365]. Selon cette notion, les porteurs de charge peuvent provenir de l'atmosphère environnante, alors que le matériau ne les contient pas initialement. Zhu et coll. [366, 367], dans leurs travaux sur les composites à base de fluorures et de chlorures, ont développé une approche de conduction par les protons. Celle-ci a ensuite été poursuivie dans les travaux de Huang et coll. [239] sur des électrolytes composites oxyde-carbonate. Le rôle de l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  dans ce processus a été élucidé par Wang et coll. [290], puis approfondi dans de nombreux travaux [197, 368, 369]. Selon cette approche, le proton interagit à la fois avec les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  à travers des liaisons hydrogène métastables à l'interface, où la rotation et la mobilité de l'ion carbonate favorise la mobilité du proton, rompant les liaisons métastables, etc. À haute température,

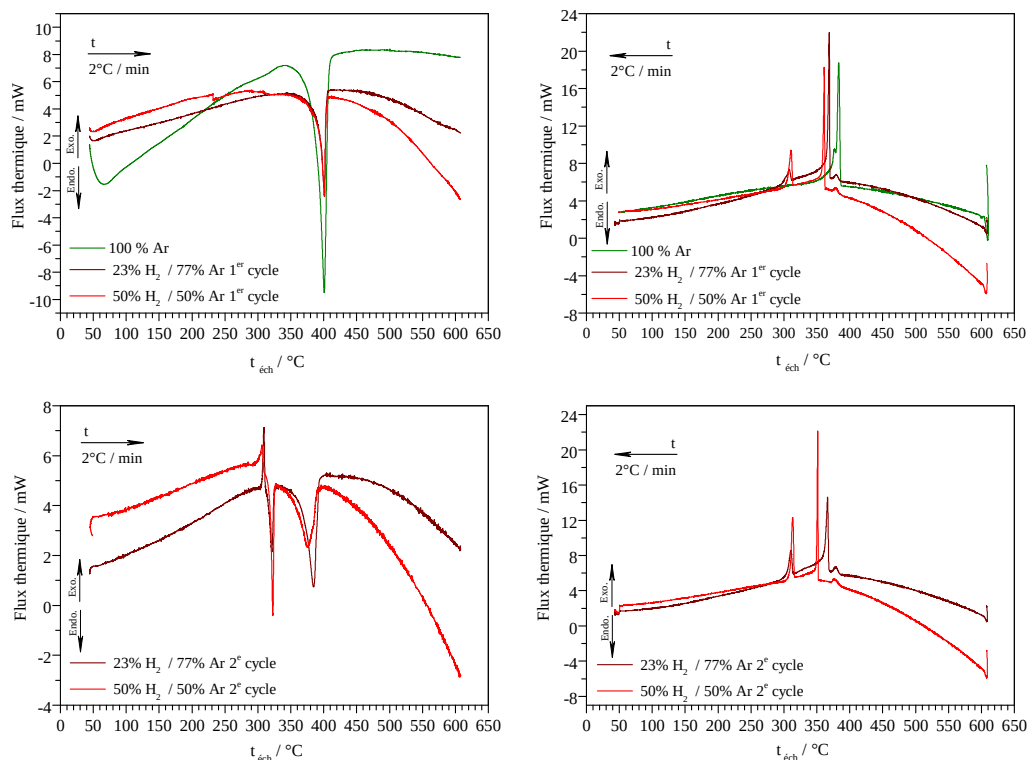


FIG. IV.10. — Signal provenant du flux de chaleur en fonction de la température de l'échantillon lors des analyses des poudres du composite SDC–(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous atmosphères à différents taux en H<sub>2</sub>. Le premier cycle (en haut) est suivi du deuxième (en bas) pour le même échantillon. Le sens du balayage est indiqué par des flèches, comprenant au-dessous la vitesse de balayage.

c'est-à-dire au-delà du point de fusion, cette mobilité est très importante, assurant ainsi une conductivité élevée du matériau composite, qui se caractérise du point de vue mécanistique par une énergie d'activation relativement faible; le mécanisme est par conséquent activé à des températures plus basses. Par ailleurs, les travaux récents de Xiong et coll. [363] ont démontré expérimentalement pour l'électrolyte composite BZY–(LiNa)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en recourant eux aussi à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*), que l'espèce préférentielle de conduction impliquant le proton est bien HCO<sub>3</sub><sup>–</sup> dans le milieu des carbonates et qu'elle se manifeste au voisinage de l'interface avec l'oxyde (cf. *supra*), conformément à l'équation (IV.4.5).

Pour revenir aux températures de transition, leur vérification a été effectuée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). En examinant les courbes d'un cycle thermique provenant des analyses par DSC (cf. en haut de la fig. IV.10), nous pouvons constater un abaissement progressif des températures de recristallisation de l'eutectique à l'issue du pre-



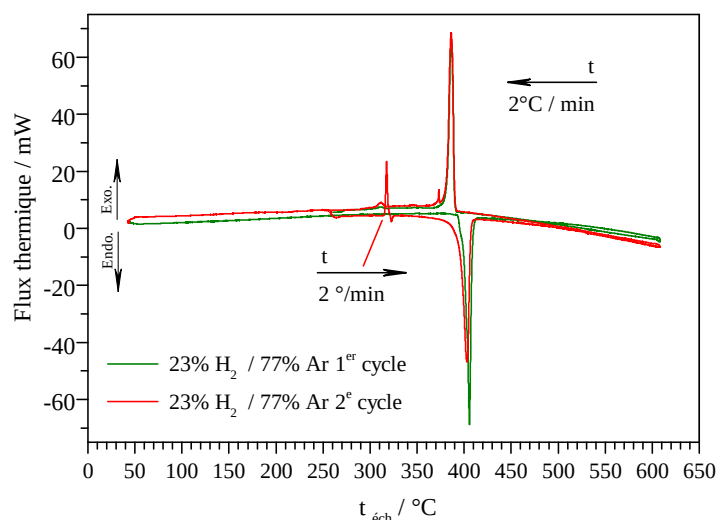


FIG. IV.11. — Résultats de la calorimétrie différentielle à balayage de l'eutectique  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  lors des deux cycles thermiques sous atmosphère réductrice contenant 23 %vol. de  $\text{H}_2$  dans Ar.

mier cycle montée–descente en fonction du taux de l'hydrogène :  $\Delta t = 20$  et  $27^\circ\text{C}$  respectivement pour 23 et 50 %vol. de  $\text{H}_2$  (cf. tableau IV.2), tandis que les températures de fusion restent très proches, indépendamment de la composition du gaz. Par ailleurs, de pics supplémentaires apparaissent lors du premier refroidissement. Un premier pic ( $358\text{--}365^\circ\text{C}$ ), dont la température ne dépend pas de la concentration de  $\text{H}_2$ , se caractérise par un faible effet thermique. Il peut indirectement révéler la recristallisation de  $\text{KOH}$ , sa température de fusion étant de  $400^\circ\text{C}$  [364]. Un autre pic supplémentaire (après le pic principal dans le sens du balayage) apparaît à  $307\text{--}309^\circ\text{C}$  ; il ne dépend pas non plus de la concentration d'hydrogène et peut, quant à lui, indiquer la recristallisation de  $\text{NaOH}$  (température de fusion  $320^\circ\text{C}$  [364]). Il est connu que la présence de ces hydroxydes peut provoquer un abaissement de la température de fusion du mélange  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  [208, 356]. En effet, cette température de recristallisation de l'eutectique (pic principal) est d'autant moins importante que la concentration de  $\text{H}_2$  est plus élevée.

Lors de la deuxième montée en DSC en température, nous avons observé trois pics, dont le premier est dû à un effet exothermique (son apparition reste difficile à expliquer). Le deuxième pic endothermique correspond à la fusion d'une phase et, si l'hypothèse de formation des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  est maintenue, alors la température de cette transition ( $313\text{--}315^\circ\text{C}$ ), ne dépendant pas non plus de la concentration d'hydrogène, pourrait être attribuée à la fusion de l'hydroxyde de sodium recristallisé à la fin du premier cycle. En revanche, la présence de  $\text{KOH}$  ne peut pas être mise en évidence directement à cause de la superposition des pics, sa température de fusion étant proche de celle de l'eutectique (l'élargissement du pic principal est par ailleurs très prononcé).

Quant à la température de fusion de l'eutectique, elle se trouve d'autant plus abaissée par rapport à la première montée que la teneur en H<sub>2</sub> est plus importante : 362 et 354 °C (respectivement pour 23 et 50 %vol. de H<sub>2</sub>) contre 389 °C. Au cours de ce cyclage en DSC, qui est lent — sa vitesse est de 2 °C/min —, l'oxydation de l'hydrogène en présence des carbonates décrite par l'équation (IV.4.5) peut également avoir lieu et conduire à des transformations chimiques du composite d'autant plus importantes que la concentration en hydrogène est plus élevée. En effet, les décalages en température de recristallisation de l'eutectique sont relevés à la fin du deuxième refroidissement d'abord de 22 °C (23 %vol.) — donc, sans changement notable —, puis de 38 °C pour 50 %vol. de H<sub>2</sub> — la différence est alors plus importante par rapport à la première montée en température (cf. IV.2). Les pics à faibles effets exothermiques, attribués à la présence de KOH, sont également présents lors du dernier refroidissement ; ils apparaissent à la même température de 378–379 °C, toujours indépendamment du taux en H<sub>2</sub>.

Tout cela renforce l'hypothèse d'une formation des OH<sup>-</sup> au sein du matériau composite, favorisée par la présence de la phase d'oxyde. Cela peut être également confirmé par comparaison entre deux cycles sous 23 % H<sub>2</sub> de l'eutectique seul, représentés sur la figure IV.11 : en comparant les effets thermiques des pics supplémentaires par rapport au pic principal (correspondant au mélange de carbonates), on constate que leurs aires sont beaucoup moins importantes que dans le cas du composite.

Un deuxième cycle thermique a également été effectué par la suite pour toutes les teneurs en H<sub>2</sub>, dont les diagrammes d'Arrhenius sont représentés en bas de la figure IV.9. Lors de la deuxième montée en température, l'évolution de la conductivité ne présente que très peu de changements par rapport à la première descente : seule la diminution des énergies d'activation — donc, l'augmentation de la conductivité pour une température donnée — sous atmosphère ne contenant que de l'hydrogène pur peut être constatée aux températures intermédiaires comprises entre 310 et 366 °C. Le début de la fusion (marqué par un « saut » sur le diagramme) est maintenant situé entre 305 et 320 °C pour les trois atmosphères, ce qui peut éventuellement indiquer une formation progressive de NaOH ou de KOH.

Au cours de la deuxième descente en température (donc, en fin du cyclage), nous observons des changements plus importants sur les diagrammes par rapport à la première descente : l'hystérésis, encore plus prononcée, se traduit par un décalage progressif des températures de transition quand la concentration en hydrogène est plus élevée, et une conductivité de 0,1 S/cm est atteinte autour de 440 °C (et non pas à 560 °C comme lors de la première descente) sous toutes les atmosphères. Rappelons ici que pour l'atmosphère contenant 23 %vol. de H<sub>2</sub>, le comportement électrique de l'électrolyte ne change plus : nous l'avons donc considéré comme « stabilisé ». Ce ne peut évidemment pas être le cas sous atmosphère contenant de l'hydrogène pur : c'est pourquoi il a été décidé de réaliser un troisième cycle pour cet échantillon. Les diagrammes d'Arrhenius de celui-ci sous 100 %vol. de H<sub>2</sub> ne sont pas montrés ici (cf. annexe E) ; en revanche, les valeurs extraites sont répertoriées dans le tableau IV.1. Nous pouvons en déduire une diminution générale des valeurs d'énergies d'activation, ce qui renforce l'hypothèse d'une réduction partielle de la cérine par l'hydrogène, qui induirait une partie de la conductivité électronique, augmentant ainsi

la conductivité totale mesurée du matériau.

Pour conclure, notons que les propriétés électriques (la conductivité) de l'électrolyte composite SDC–LiNaK varient en fonction du taux d'hydrogène et se stabilisent d'autant plus rapidement que la concentration en hydrogène est plus faible. De façon générale, la conductivité croît progressivement en même temps que le taux de  $H_2$  introduit, ce qui est certainement la conséquence de la réduction de la cérine (phase oxyde). En tenant compte des résultats obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), on constate en outre que le matériau composite est également modifié chimiquement, et que cette modification est d'autant plus importante que la concentration du réducteur est plus élevée. Elle est notamment liée à la présence des carbonates constituant l'électrolyte, et est due à la formation d'autres phases, supposées être majoritairement des hydroxydes des métaux alcalins.

#### IV.4.4 Influence de $H_2O$ sur le comportement électrique

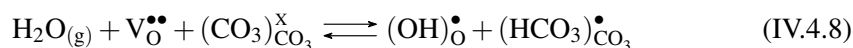
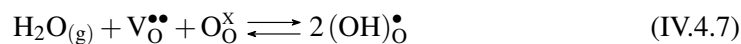
Afin de mettre en évidence l'influence des atmosphères contenant de l'eau sur les propriétés électriques du matériau composite SDC–LiNaK, la même approche consistant en un cyclage thermique entre 230 et 600 °C a été poursuivie. Les mesures ont d'abord été effectuées sous air humidifié à 20%. Lors d'une deuxième étape, une atmosphère réductrice dont la composition a été fixée à 23 %vol. de  $H_2$  également humidifiée à environ 20% a été choisie.

Comme le montrent les diagrammes d'Arrhenius reliant la conductivité à la température en fonction du nombre de cycles — voir la figure IV.12 —, lors de la première montée en température, aucun changement important dans le comportement électrique du matériau n'apparaît : les énergies d'activation à basse température sont très proches, tout comme les allures des courbes. Tout de même, la fusion des carbonates sous atmosphère d'hydrogène humidifié est retardée d'environ 10 °C par rapport à celle sous air humidifié ; et l'énergie d'activation dans la région des hautes températures se révèle moins importante dans le cas de l'hydrogène humidifié (cf. fig. IV.12b et tableau IV.3).

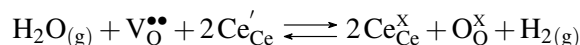
En revanche, au cours de la première descente en température, les courbes correspondant aux deux atmosphères forment des hystérésis avec celles de la première montée, comme c'était le cas sous atmosphères réductrices sèches (cf. fig. IV.8). Cette hystérésis est également formée par des changements de pente des diagrammes aux températures qu'on a déjà nommées températures de transition. En présence d'eau, elle est beaucoup plus prononcée en termes de décalage des températures de transition vers des valeurs plus basses (cf. fig. IV.8 et IV.12b). En effet, en se référant au dernier saut (température décroissante), ce décalage entre l'atmosphère réductrice (23 %vol. de  $H_2$ ) sèche et l'atmosphère humidifiée correspond environ à 40 °C. Apparemment, l'eau amplifie les phénomènes précédemment décrits dans le cas de l'atmosphère hydrogénée, et conduit en outre à leur manifestation sous air (certes, moins prononcée), comme nous le constatons sur la figure IV.12a. Ainsi, nous observons un abaissement des températures du début de fusion, conduisant à des valeurs de conductivité plus élevées à une température donnée. Ce décalage relativement prononcé en conductivité entre les diagrammes obtenus sous les deux atmosphères sèche et humidi-

fiée montre explicitement l'importante influence de l'eau sur le comportement électrique de l'électrolyte composite SDC–LiNaK. À notre avis, ces différences se manifestant en présence d'eau peuvent encore une fois se traduire ici par la formation d'hydroxydes lors de l'oxydation de H<sub>2</sub> par des carbonates selon l'équation (IV.4.4).

Dans le cas de l'air humidifié (sans H<sub>2</sub>), nous pouvons expliquer l'apparition des sauts sur les diagrammes par la formation des ions OH<sup>−</sup>, qui pourraient causer, d'une part, un abaissement de la température de fusion des carbonates, et, d'autre part, la recristallisation de ces derniers en de nouvelles phases hydrogénées à plus basse température. Conformément à la littérature [363, 370], ce phénomène peut se décrire par les réactions suivantes lorsque le composite SDC–LiNaK est en contact avec une atmosphère humidifiée, et ce, indépendamment de la présence d'hydrogène :



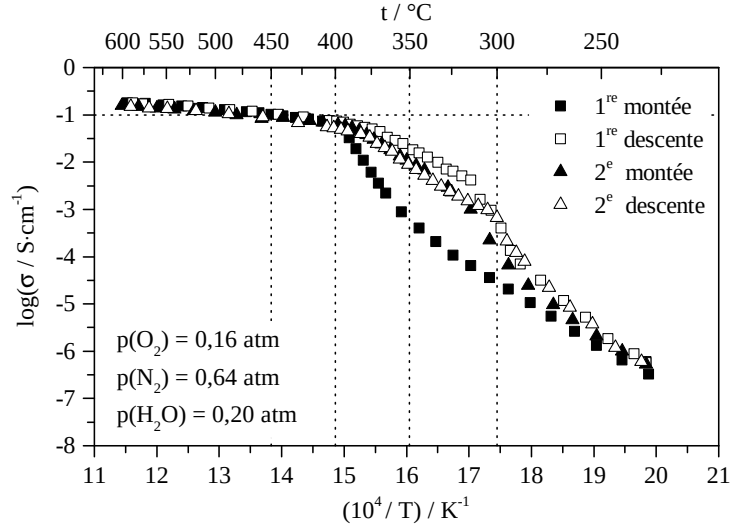
Comme on peut le constater, les ions hydroxyde peuvent se former d'abord lors du simple processus d'hydrolyse des carbonates (IV.4.6), puis au voisinage de l'interface avec l'oxyde (IV.4.7), ce qui peut aussi donner lieu à la formation des ions hydrogénocarbonates (IV.4.8) selon Xia et coll. [249]. Notons ici qu'en présence d'eau, la cérine dopée peut également être réoxydée selon [370] :



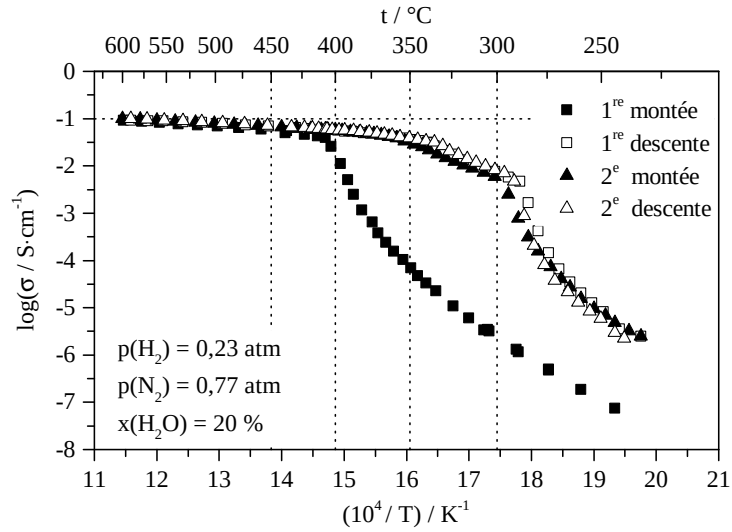
ce qui pourrait expliquer la différence entre les valeurs moyennes d'énergie d'activation au delà de 400 °C entre ces deux atmosphères humidifiées : 0,23 eV dans le cas de l'air humidifié contre 0,15 eV pour l'hydrogène humidifié (cf. tableau IV.12). Malheureusement, il n'a pas été techniquement possible de reproduire les mêmes compositions de gaz humidifié afin de fonder ces propos par des analyses thermiques (DSC), comme c'était le cas dans la section précédente. Néanmoins, ces hypothèses nous semblent plausibles.

Quant à la stabilité du comportement électrique de SDC–LiNaK durant le cyclage thermique en présence d'eau, nous pouvons supposer qu'elle est globalement atteinte après la première montée en température. Seules de minimes différences peuvent être notées : une légère augmentation de la conductivité entre 400 et 300 °C lors du premier refroidissement du système sous air humidifié (cf. fig. IV.12a) ; et sa diminution, tout aussi peu significative, sous hydrogène humidifié au cours de la deuxième montée entre 300 et 350 °C (cf. fig. IV.12b).

Compte tenu de la stabilité du matériau atteinte au bout d'un certain temps sous les deux atmosphères, nous pouvons constater que la valeur de référence de la conductivité de



(a) Diagrammes d'Arrhenius de deux cycles thermiques sous atmosphère d'air humidifié à 20%.



(b) Diagrammes d'Arrhenius de deux cycles thermiques sous atmosphère 23 %vol. d'hydrogène humidifié à 20%.

FIG. IV.12. — Influence de l'eau sur le comportement électrique de l'électrolyte composite SDC-LiNaK sous air (a) et sous 23 %vol. d'hydrogène dans l'azote (b).

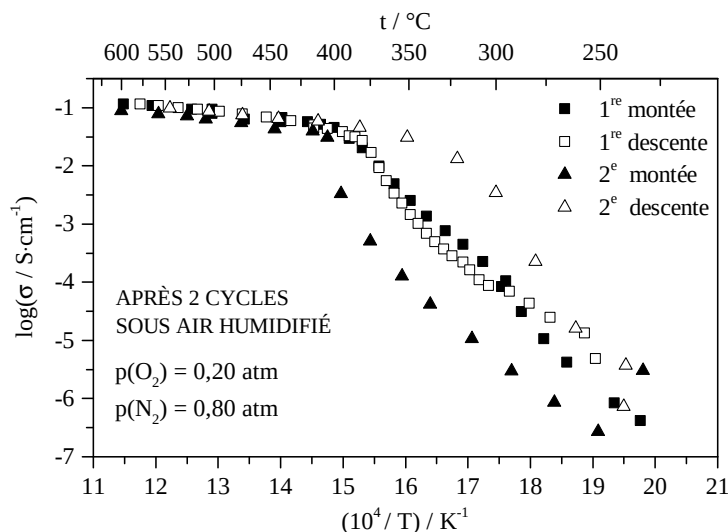


FIG. IV.13. — Diagrammes d'Arrhenius issus des mesures de conductivité sous air sec lors des deux cycles thermiques pour le même échantillon de SDC–LiNaK à la suite de deux cycles sous air humidifié (cf. fig. IV.12a).

0,1 S/cm est atteinte à des températures plus basses dans le cas de l'air humidifié (aux environs de 450 °C), tandis que, pour l'atmosphère réductrice, nous relevons la même valeur au voisinage de 600 °C. Le fait que des valeurs plus basses en conductivité aient été obtenues sous hydrogène peut s'expliquer, d'abord, par la différence en fiabilité des contacts électriques entre les collecteurs de courant et les électrodes, qui sont plus sûrs pour le banc de test en système complet (cf. section II.6, p.78). En effet, on retrouve une conductivité plus élevée sous air humidifié, dont les mesures ont été réalisées en employant ce système. Une autre explication pourrait provenir de la différence entre les valeurs du facteur préexponentiel  $\sigma_0$  contenu dans l'équation d'Arrhenius ((IV.4.1)). Ce facteur est fonction, entre autres, du rapport des porteurs de charge de différentes natures. En supposant donc que l'on introduise davantage d'ions hydroxyde au sein du matériau d'électrolyte sous hydrogène humidifié, ce facteur changeant pourrait faire baisser  $\sigma$  dans l'équation d'Arrhenius à condition que l'énergie d'activation ne varie pas entre les deux atmosphères (cf. tableau IV.3).

Notons que la région associée à la conduction protonique  $E_a \approx 0,5$  eV est également présente dans les deux cas pour les atmosphères humidifiées.

Afin de vérifier l'éventuelle réversibilité des phénomènes induits en présence d'eau, à la fin de ces deux cycles de mesures sous air humidifié, celles-ci ont été poursuivies avec le même échantillon, mais sous air sec. Les diagrammes d'Arrhenius obtenus pour les deux cycles supplémentaires sous air sec sont présentés sur la figure IV.13.

Comme nous pouvons le voir, en première montée en température, les variations sont li-

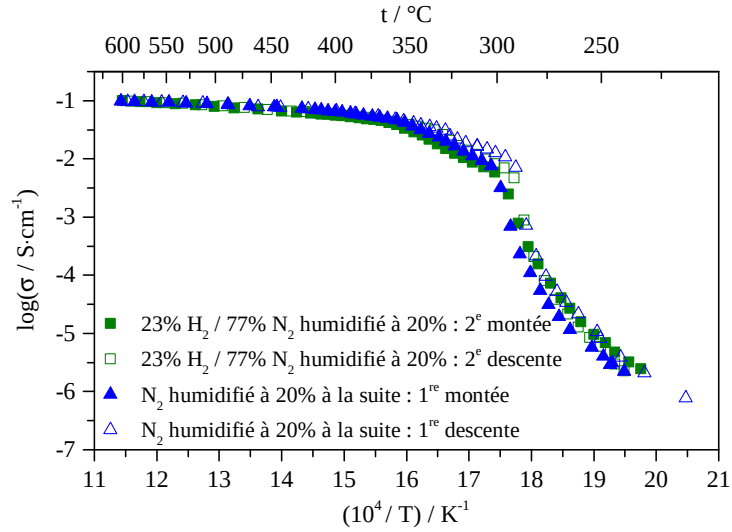


FIG. IV.14. — La conductivité mesurée lors un cycle thermique (une montée et une descente en température) sous azote humidifié à 20% pour l'échantillon de SDC-LiNaK, issu des deux cycles de mesures sous atmosphère d'hydrogène humidifié (cf. fig. IV.12b). Les valeurs obtenues lors du deuxième moitié du cycle précédent sont reportées à titre de comparaison.

néaires ( $E_a=2,12$  eV), atteignant maintenant un unique point de transition à  $396^\circ\text{C}$  — température de fusion de l'eutectique —, puis suivent de nouveau une loi linéaire ( $E_a=0,23$  eV). Aucune autre température de transition n'a été relevée. Cela peut indiquer que sitôt l'eau retirée, le matériau retrouverait ses propriétés électriques d'origine, correspondant au début de cette expérience sous air humidifié (cf. 1<sup>re</sup> montée sur la fig. IV.12a). Cependant, lors de la descente en température, nous avons pu distinguer une pente supplémentaire (entre  $444^\circ\text{C}$  et  $382^\circ\text{C}$ ), correspondant à une valeur caractéristique d'énergie d'activation, autour de 0,43 eV. Cette région se caractérisant par une valeur proche en énergie d'activation était présente sur les diagrammes lors des deux descentes en température du cycle initial sous air humidifié (cf. tableau IV.3). Cela signifie que nous retrouvons à nouveau la conduction par des espèces protonées même sous air sec. Comme c'était également le cas sous air humidifié, cette région caractéristique n'a pas pu être distinguée lors de la deuxième montée sous air sec. En revanche, la conductivité de l'électrolyte a considérablement baissé sur toute la gamme de températures lors de cette partie de cyclage. L'expérience s'est terminée par la descente finale en température, qui a révélé la réactivation des mêmes phénomènes que sous air humidifié : les températures de transition se sont manifestées, induisant ainsi un décalage en conductivité à des températures intermédiaires. Nous pouvons donc constater que des phénomènes observés sous air humidifié se manifestent également à la suite du cyclage sous air sec. Cela nous permet de conclure que la présence d'eau dans l'air induit des modifications irréversibles au sein du matériau composite SDC-LiNaK lors du cyclage

thermique.

Le point de fusion des carbonates, quant à lui, a été relevé à une température habituelle de 396 °C au début de cette deuxième partie du cyclage. Ce fait peut s'expliquer par le renversement de l'équilibre (retour à la normale), parce que le matériau n'a pas été assez profondément décarbonaté lors du cyclage thermique et qu'une concentration des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est encore suffisante pour permettre le rétablissement de cet équilibre.

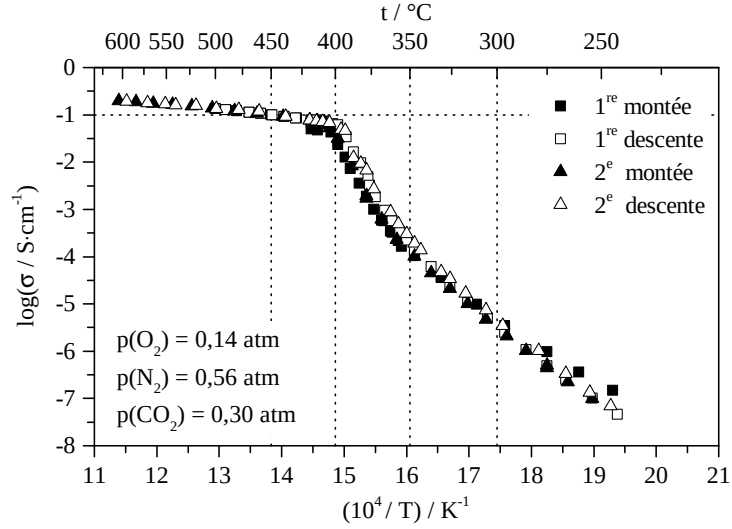
Notons également que le comportement électrique du composite sous atmosphère réductrice humidifiée se stabilise encore plus rapidement que pour la même composition gazeuse sèche, et est atteint dès la première descente en température, contrairement à ce qui se produit sous la même atmosphère sèche (stabilisation au cours de la deuxième montée). L'eau favorise donc la modification de SDC–LiNaK en présence simultanée d'hydrogène. Plus encore, ces changements en présence d'eau semblent être également irréversibles, comme le montre la figure IV.14 représentant un cycle thermique sous azote humidifié à 20% réalisé à la suite des deux cycles sous 23 %vol. d'hydrogène humidifié au même taux. En effet, on ne constate aucun changement dans l'allure des deux courbes (montée et descente) pour ce cycle supplémentaire par rapport au dernier cycle sous hydrogène humidifié. Cela confirme l'importance de l'influence de l'eau, qui contribue aux modifications du matériau selon l'équation (IV.4.7).

#### IV.4.5 Comportement électrique du composite SDC–LiNaK en présence de CO<sub>2</sub>

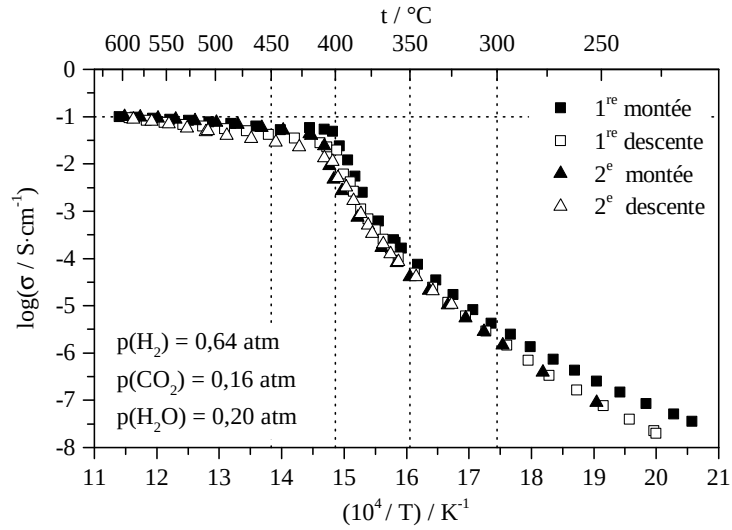
Dans cette avant-dernière section, nous allons présenter les résultats révélant le comportement électrique du SDC–LiNaK sous deux atmosphères contenant du dioxyde de carbone : celle de l'air (avec 30 %vol. de CO<sub>2</sub>) et celle de l'hydrogène humidifié (20 %vol. de H<sub>2</sub>O et 16 %vol. de CO<sub>2</sub>). Le choix de la deuxième composition a été guidé par le souhait de s'approcher des conditions de fonctionnement sous atmosphère anodique standard des MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) afin d'évaluer le comportement de l'électrolyte composite SDC–LiNaK dans ces conditions.

La figure IV.15a montre les quatre diagrammes d'Arrhenius superposés issus des mesures de conductivité lors des deux cycles thermiques sous air sec contenant 30 %vol. de CO<sub>2</sub>. Nous ne constatons aucune différence notable en termes de comportement électrique du matériau d'électrolyte, que ce soit en fonction du nombre de cycles, ou en fonction du sens de balayage en température (montée ou descente). Les quatre courbes se superposent parfaitement, ce qui démontre une stabilité élevée du composite SDC–LiNaK dans ces conditions. Le point de fusion des carbonates a été relevé à 407 °C lors des deux montées en température, tandis que celui de recristallisation de la phase carbonate a été estimé entre 396 et 400 °C (cf. tableau IV.4). En comparant ces valeurs avec celles issues des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) représentées sur la figure IV.16 (cf. également tableau IV.5), nous avons constaté un écart important, qui est probablement dû à la différence de la composition du gaz (l'air ne contenait que 10 % de CO<sub>2</sub> lors de l'analyse thermique par DSC). Indépendamment de cela, à partir des données provenant de la DSC,





(a) Diagrammes d'Arrhenius de deux cycles thermiques sous atmosphère d'air sec contenant 30 %vol. de  $\text{CO}_2$ .



(b) Diagrammes d'Arrhenius de deux cycles thermiques sous atmosphère réductrice humidifiée à 20% contenant 16 %vol. de  $\text{CO}_2$ .

FIG. IV.15. — Influence de dioxyde de carbone sur le comportement électrique de l'électrolyte composite SDC-LiNaK sous air sec (a) et sous 64 %vol. d'hydrogène humidifié (b).

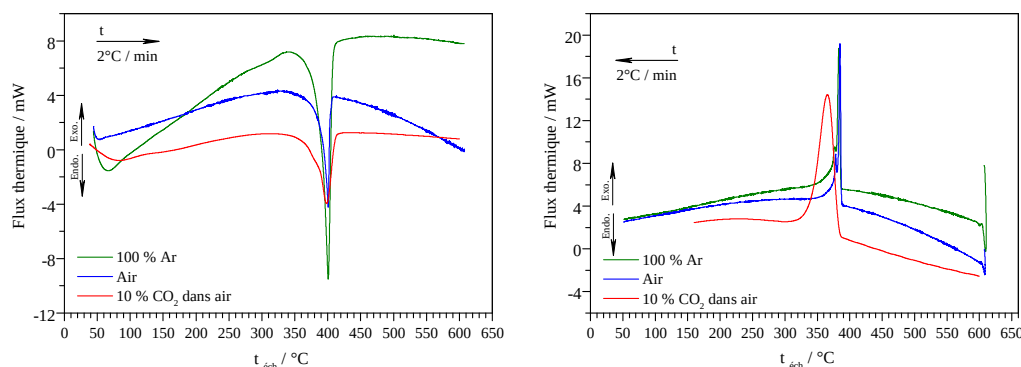


FIG. IV.16. — Influence du CO<sub>2</sub> sur le comportement thermique du SDC–LiNaK représentée par le signal provenant du flux thermique lors des analyses par DSC. La courbe enregistrée sous argon pur est reportée à titre de comparaison.

nous pouvons constater l'indépendance des températures de transition de phase (fusion des carbonates) par rapport à la présence de CO<sub>2</sub>.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus sous air seul (section IV.4.2), nous ne constatons pas de différences notables dans les propriétés électriques du composite entre ces deux atmosphères. Seul un écart de 10 °C en température de fusion de l'eutectique peut être signalé.

En présence simultanée de CO<sub>2</sub> dans le mélange d'hydrogène humidifié, la situation est semblable à celle décrite précédemment, mais diffère totalement de celle où l'électrolyte a été placé dans l'atmosphère hydrogénée humide (cf. fig. IV.12b). La seule présence simultanée de CO<sub>2</sub> (16 % vol.) avec H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O modifie drastiquement le comportement du composite SDC–LiNaK : aucun changement de température de transition n'a été observé lors des deux cycles thermiques (cf. fig. IV.15b et tableau IV.4). En revanche, nous pouvons observer une augmentation faible mais progressive des énergies d'activation à haute température, qui est, par ailleurs, plus prononcée au cours des descentes en température. Cette augmentation est d'environ 60% de la valeur initiale de 0,17 eV ; elle entraîne une baisse de conductivité au-delà du point de fusion des carbonates. Nous aurions pu expliquer cet abaissement de la conductivité par la décomposition partielle des carbonates conformément à l'équilibre menant à l'appauvrissement de cette phase :



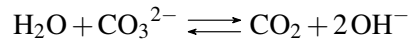
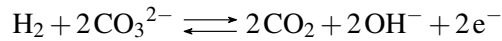
En revanche, en raison de la pression partielle élevée de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère environnante, cette explication n'est pas plausible, car l'équilibre de la réaction (IV.4.9) est déplacé vers la formation des ions carbonate. En fonction de l'atmosphère environnante, Randao et coll. ont déterminé pour le composite CeO<sub>2</sub>–(LiNa)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50–50 %mass.) qu'au-delà du point de fusion, où la conductivité est déterminée majoritairement par la concentration et la mobilité des ions carbonates, la dépendance est la suivante :  $\sigma(\text{H}_2) > \sigma(\text{O}_2) > \sigma(\text{CO}_2)$ ,

la conductivité étant quasiment la même pour  $O_2$  et  $CO_2$ . Dans leurs travaux, ils relient l'abaissement de la conductivité sous  $CO_2$  à la formation des ions dicarbonate ( $C_2O_5^{2-}$ ) selon l'équation (IV.4.10) :



La possible formation de cet ion, démontrée dans les travaux [371–373], peut donc conduire à la diminution de la concentration en  $CO_3^{2-}$ , ainsi qu'à la réduction de leur mobilité (les ions  $C_2O_5^{2-}$  étant plus encombrants), ce qui aura pour conséquence la diminution de la conductivité dans ce cas-ci.

Quant à la stabilité générale qui a été révélée pour le SDC–LiNaK en particulier sous atmosphère contenant de l'eau, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone, nous pouvons supposer qu'elle est due à la stabilité chimique de la phase carbonate du composite. En effet, sous cette atmosphère complexe, outre la réduction de la cérine par  $H_2$ , différentes réactions peuvent avoir lieu, comme nous avons pu le voir au cours de la discussion, notamment l'oxydation de l'hydrogène en présence de carbonates, ainsi que l'hydrolyse de carbonates en présence d'eau selon les équations (IV.4.4) et (IV.4.6) que l'on donne à nouveau :



Comme pour le simple processus de dissociation des carbonates selon (IV.4.9), la stabilité chimique de la phase est maintenue grâce à la pression partielle élevée de  $CO_2$  présent dans l'atmosphère anodique de MCFC. Sa teneur de 16 %vol. dans notre cas contribue visiblement au déplacement de l'équilibre de ces deux réactions, en empêchant la formation des hydroxydes et, ainsi, la recristallisation de nouvelles phases lors du refroidissement du système pendant le cyclage.

TABLEAU IV.1. — Valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) et des températures de transition ( $t_i$ ) pour SDC–LiNaK sous atmosphères à différents taux en hydrogène en fonction des cycles thermiques.  $M_i$  est la montée en température et  $D_i$ , la descente, avec  $i$ , le numéro d'ordre du cycle. Les valeurs de températures de transition sont indiquées dans le sens de balayage et correspondent aux points d'inflexion des droites à partir desquelles les énergies d'activation sont définies. HT est la haute température et BT, la basse température.

| Cycle | N <sub>2</sub> 100 %vol.                          |                 |            | Cycle  | H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = (23 : 77) %vol. |                 |            |
|-------|---------------------------------------------------|-----------------|------------|--------|---------------------------------------------------|-----------------|------------|
|       | $E_a$ , eV (BT)                                   | $E_a$ , eV (HT) | $t_i$ , °C |        | $E_a$ , eV (BT)                                   | $E_a$ , eV (HT) | $t_i$ , °C |
| M1    | 2,08 ± 0,06                                       | 0,27 ± 0,02     | 367        | M1     | 1,58 ± 0,05                                       | 0,21 ± 0,01     | 353        |
|       |                                                   |                 | 395        |        |                                                   |                 | 406        |
| D1    |                                                   |                 |            | D1     | 1,02 ± 0,03                                       | 0,12 ± 0,01     | 406        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   | 0,49 ± 0,02     | 361        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   | 1,21 ± 0,04     | 315        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   |                 | 307        |
| M2    |                                                   |                 |            | M2     | 0,93 ± 0,03                                       | 1,32 ± 0,04     | 300        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   | 0,17 ± 0,01     | 335        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   |                 | 397        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   |                 | 407        |
| D2    |                                                   |                 |            | D2     | 0,73 ± 0,02                                       | 0,14 ± 0,01     | 361        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   | 0,43 ± 0,04     | 316        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   | 1,53 ± 0,07     | 307        |
| Cycle | H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = (50 : 50) %vol. |                 |            | Cycle  | H <sub>2</sub> 100 %vol.                          |                 |            |
|       | $E_a$ , eV (BT)                                   | $E_a$ , eV (HT) | $t_i$ , °C |        | $E_a$ , eV (BT)                                   | $E_a$ , eV (HT) | $t_i$ , °C |
| M1    | 1,63 ± 0,03                                       | 0,21 ± 0,01     | 357        | M1     | 1,66 ± 0,02                                       | 0,28 ± 0,01     | 359        |
|       |                                                   |                 | 397        |        |                                                   |                 | 398        |
|       |                                                   |                 | 406        |        |                                                   |                 | 413        |
| D1    | 0,81 ± 0,02                                       | 0,13 ± 0,01     | 397        | D1     | 0,85 ± 0,02                                       | 0,16 ± 0,01     | 345        |
|       |                                                   | 0,39 ± 0,02     | 310        |        |                                                   | 0,42 ± 0,02     | 308        |
|       |                                                   | 1,35 ± 0,05     | 297        |        |                                                   | 1,20 ± 0,02     | 295        |
|       |                                                   |                 | 305        |        |                                                   |                 | 296        |
| M2    | 0,84 ± 0,01                                       | 1,43 ± 0,05     | 324        | M2     | 0,85 ± 0,02                                       | 1,20 ± 0,02     | 310        |
|       |                                                   | 0,24 ± 0,01     | 386        |        |                                                   | 0,31 ± 0,02     | 366        |
|       |                                                   | 0,12 ± 0,01     | 442        |        |                                                   | 0,18 ± 0,01     | 420        |
|       |                                                   |                 | 394        |        |                                                   |                 | 394        |
| D2    | 0,75 ± 0,03                                       | 0,13 ± 0,01     | 362        | D2     | 0,75 ± 0,01                                       | 0,16 ± 0,01     | 318        |
|       |                                                   | 0,41 ± 0,01     | 309        |        |                                                   | 0,45 ± 0,02     | 305        |
|       |                                                   | 1,23 ± 0,04     | 294        |        |                                                   | 1,09 ± 0,07     | 291        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   |                 | 298        |
|       |                                                   |                 |            | 151 M3 | 0,75 ± 0,02                                       | 0,82 ± 0,03     | 308        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   | 0,36 ± 0,02     | 349        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   | 0,09 ± 0,01     | 405        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   |                 | 386        |
|       |                                                   |                 |            | D3     | 0,66 ± 0,03                                       | 0,08 ± 0,01     | 309        |
|       |                                                   |                 |            |        |                                                   | 0,40 ± 0,01     | 296        |

TABLEAU IV.2. — Influence de la teneur en  $H_2$  sur les températures de transition de phases ( $t_{\text{onset}}$ ) pour SDC–LiNaK et l'eutectique LiNaK révélées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en cyclage sous différentes atmosphères environnantes. En montée de température, tous les pics, sauf mention contraire, se révèlent endothermiques ; en descente, ils sont exothermiques.

| SDC–LiNaK             | Atmosphère | Ar 100%vol.  | $t_{\text{onset}}, ^\circ\text{C}$ |           |
|-----------------------|------------|--------------|------------------------------------|-----------|
|                       |            |              | H <sub>2</sub> %vol. dans Ar       |           |
|                       |            |              | 23                                 | 50        |
| 1 <sup>er</sup> cycle | Montée     | 387          | 389                                | 389       |
|                       |            |              | 379                                | 380       |
|                       | Descente   | 385<br>377   | 365                                | 358       |
|                       |            |              | 307                                | 309       |
| 2 <sup>e</sup> cycle  | Montée     | —            | 302 (exo)                          | 297 (exo) |
|                       |            |              | 313                                | 315       |
|                       |            |              | 362                                | 354       |
|                       | Descente   | —            | 379                                | 378       |
|                       |            |              | 363                                | 347       |
|                       |            |              | 309                                | 311       |
| LiNaK                 | Atmosphère | Ar 100 %vol. | $t_{\text{onset}}, ^\circ\text{C}$ |           |
|                       |            |              | H <sub>2</sub> %vol. dans Ar       |           |
|                       |            |              | 23                                 | 50        |
| 1 <sup>er</sup> cycle | Montée     | 400          | 398                                | —         |
|                       | Descente   | 393<br>388   | 389                                | —         |
| 2 <sup>e</sup> cycle  | Montée     | —            | 312 (exo)                          | —         |
|                       |            |              | 391                                | —         |
|                       | Descente   | —            | 385<br>369<br>311                  | —         |

TABLEAU IV.3. — Valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) et des températures de transition ( $t_t$ ) pour SDC–LiNaK sous atmosphères humidifiées de différentes compositions en fonction des cycles thermiques.  $M_i$  est la montée en température ;  $D_i$  est la descente, avec  $i$ , le numéro d'ordre du cycle. Les valeurs des températures de transition sont indiquées dans le sens de balayage ; elles correspondent aux points d'inflexion des droites à partir desquelles les énergies d'activation sont définies. HT est la haute température et BT, la basse température.

| Cycle              | Air : H <sub>2</sub> O = (80 : 20) %vol. |                                           |                     | Cycle | H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = (23 : 77) %vol. / 20% H <sub>2</sub> O |                                           |                     |
|--------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|
|                    | E <sub>a</sub> , eV (BT)                 | E <sub>a</sub> , eV (HT)                  | t <sub>t</sub> , °C |       | E <sub>a</sub> , eV (BT)                                                 | E <sub>a</sub> , eV (HT)                  | t <sub>t</sub> , °C |
| M1                 | 1,62 ± 0,02                              | 0,24 ± 0,01                               | 353<br>396          | M1    | 1,61 ± 0,03                                                              | 0,19 ± 0,01                               | 362<br>407          |
| D1                 | 1,95 ± 0,07                              | 0,22 ± 0,01<br>0,55 ± 0,02<br>1,39 ± 0,03 | 403                 | D1    | 2,07 ± 0,17                                                              | 0,12 ± 0,01<br>0,37 ± 0,01<br>1,10 ± 0,02 | 395                 |
|                    |                                          |                                           | 369                 |       |                                                                          |                                           | 343                 |
|                    |                                          |                                           | 314                 |       |                                                                          |                                           | 288                 |
|                    |                                          |                                           | 286                 |       |                                                                          |                                           | 270                 |
| M2                 | 1,75 ± 0,06                              | 1,60 ± 0,02<br>0,22 ± 0,01                | 295                 | M2    | 1,72 ± 0,07                                                              | 1,06 ± 0,02<br>0,27 ± 0,01<br>0,14 ± 0,01 | 275                 |
|                    |                                          |                                           | 325                 |       |                                                                          |                                           | 298                 |
|                    |                                          |                                           | 392                 |       |                                                                          |                                           | 360                 |
| D2                 | 2,13 ± 0,12                              | 0,24 ± 0,02<br>0,55 ± 0,02<br>1,71 ± 0,03 | 407                 | D2    | 2,10 ± 0,09                                                              | 0,14 ± 0,01<br>0,39 ± 0,01<br>1,06 ± 0,01 | 386                 |
|                    |                                          |                                           | 378                 |       |                                                                          |                                           | 342                 |
|                    |                                          |                                           | 302                 |       |                                                                          |                                           | 292                 |
|                    |                                          |                                           | 279                 |       |                                                                          |                                           | 277                 |
| Suite du cyclage : |                                          |                                           |                     |       |                                                                          |                                           |                     |
| Cycle              | Air sec 100 %vol.                        |                                           |                     | Cycle | N <sub>2</sub> 100 %vol. / 20% H <sub>2</sub> O                          |                                           |                     |
|                    | E <sub>a</sub> , eV (BT)                 | E <sub>a</sub> , eV (HT)                  | t <sub>t</sub> , °C |       | E <sub>a</sub> , eV (BT)                                                 | E <sub>a</sub> , eV (HT)                  | t <sub>t</sub> , °C |
| M1                 | 2,12 ± 0,04                              | 0,23 ± 0,02                               | 396                 | M1    | 1,59 ± 0,16                                                              | 1,07 ± 0,02                               | 280                 |
|                    |                                          |                                           |                     |       |                                                                          | 0,27 ± 0,01                               | 303                 |
|                    |                                          |                                           |                     |       |                                                                          | 0,07 ± 0,01                               | 355                 |
|                    |                                          |                                           |                     |       |                                                                          |                                           | 425                 |
| D1                 | 1,30 ± 0,13                              | 0,20 ± 0,01<br>0,43 ± 0,08                | 444                 | D1    | 1,26 ± 0,04                                                              | 0,10 ± 0,01                               | 382                 |
|                    |                                          |                                           | 382                 |       |                                                                          | 0,46 ± 0,01                               | 327                 |
|                    |                                          |                                           | 338                 |       |                                                                          | 0,78 ± 0,03                               | 292                 |
|                    |                                          |                                           |                     |       |                                                                          |                                           | 274                 |
| M2                 | 1,57 ± 0,05                              | 0,24 ± 0,01                               | 366<br>408          | —     |                                                                          |                                           |                     |
| D2                 | —                                        | 0,19 ± 0,01                               | —                   | —     |                                                                          |                                           |                     |

TABLEAU IV.4. — Valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) et des températures de transition ( $t_i$ ) pour SDC–LiNaK sous différentes atmosphères contenant du  $\text{CO}_2$  en fonction des cycles thermiques.  $M_i$  est la montée en température;  $D_i$ , la descente, avec  $i$ , le numéro d'ordre du cycle. Les valeurs de températures de transition sont indiquées dans le sens de balayage et correspondent aux points d'inflexion des droites à partir desquelles les énergies d'activation sont définies. HT est la haute température et BT, la basse température.

| Cycle | Air : $\text{CO}_2 = (70 : 30)$ %vol. |                 |            | Cycle | $\text{H}_2 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = (64 : 16 : 20)$ %vol. |                 |            |
|-------|---------------------------------------|-----------------|------------|-------|------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------|
|       | $E_a$ , eV (BT)                       | $E_a$ , eV (HT) | $t_i$ , °C |       | $E_a$ , eV (BT)                                                        | $E_a$ , eV (HT) | $t_i$ , °C |
| M1    | $1,65 \pm 0,05$                       | $0,31 \pm 0,01$ | 354<br>407 | M1    | $1,17 \pm 0,03$                                                        | $0,17 \pm 0,01$ | 347<br>403 |
| D1    | $1,97 \pm 0,03$                       | $0,33 \pm 0,01$ | 396<br>352 | D1    | $1,51 \pm 0,04$                                                        | $0,31 \pm 0,01$ | 404<br>357 |
| M2    | $1,95 \pm 0,03$                       | $0,26 \pm 0,01$ | 356<br>407 | M2    | $1,69 \pm 0,05$                                                        | $0,23 \pm 0,02$ | 377<br>412 |
| D2    | $2,05 \pm 0,03$                       | $0,27 \pm 0,02$ | 400<br>344 | D2    | $2,06 \pm 0,08$                                                        | $0,44 \pm 0,01$ | 408<br>367 |

TABLEAU IV.5. — Influence du  $\text{CO}_2$  sur des températures de transition de phases ( $t_{\text{onset}}$ ) comparées à celles sous air pour SDC–LiNaK, révélées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en cyclage. En montée de température, tous les pics se révèlent endothermiques; en descente, ils sont exothermiques.

| SDC–LiNaK | $t_{\text{onset}}$ , °C |               |                                 |
|-----------|-------------------------|---------------|---------------------------------|
|           | Atmosphère              | Air 100 %vol. | $\text{CO}_2$ 10 %vol. dans air |
| Cycle     | Montée                  | 389           | 388                             |
|           | Descente                | 382<br>375    | 382                             |
| LiNaK     | $t_{\text{onset}}$ , °C |               |                                 |
|           | Atmosphère              | Air 100 %vol. | $\text{CO}_2$ 10 %vol. dans air |
| Cycle     | Montée                  | 399           | —                               |
|           | Descente                | 388<br>383    | —                               |

## IV.5 Caractérisations microstructurales *ex situ* par DRX et par MEB

Nous présenterons dans cette section les résultats des analyses structurales des échantillons d'électrolyte SDC–LiNaK effectuées *ex situ* à l'issue de chaque cyclage thermique lors des mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance. Chaque pastille d'électrolyte a d'abord été systématiquement analysée par diffraction des rayons X sans être broyée (la couche d'or formant l'électrode étant préalablement ôtée par polissage à sec sur du papier SiC 800). Ensuite, les pastilles d'électrolyte ont été fracturées afin de préparer les échantillons en vue de leur observation par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour certains d'entre eux, une analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (analyse EDS) a été effectuée ; ces résultats font l'objet de l'annexe F, (cf. p. 187).

Sur la figure IV.17 sont regroupées les micrographies obtenues à partir des échantillons de SDC–LiNaK ayant subi un traitement thermique sous atmosphères oxydantes. Comme nous pouvons le constater, l'aspect morphologique des échantillons traités sous air ou avec un ajout de 30 %vol. de CO<sub>2</sub> ne présente pas de différences notables. Cela signifie qu'il n'y a pas d'interactions de nature chimique entre les phases constituant le matériau composite. L'absence de ce type de réactivité est systématiquement évoquée dans la littérature [195, 374]. En revanche, la présence d'eau dans l'air induit visiblement un changement qui se traduit par une faible augmentation de la taille des grains de la phase oxyde (SDC). Quoi qu'il en soit, la distribution de celle-ci dans la phase carbonate reste homogène, comme pour l'échantillon synthétisé.

Contrairement aux atmosphères sans hydrogène, la morphologie du composite SDC–LiNaK n'est pas stable sous atmosphères réductrices sèches. L'influence de l'hydrogène sur la microstructure du composite est d'autant plus importante que son taux est élevé. Les micrographies (fig. IV.18, b–c) illustrent cette influence, qui se traduit par la recristallisation de la phase oxyde en des grains de taille plus importante, diminuant ainsi la surface interfaciale oxyde–carbonate et rendant l'homogénéité de la distribution des phases beaucoup moins favorable. L'ajout d'eau à environ 20 %vol. semble empêcher la manifestation de ce phénomène de recristallisation prononcée (fig. IV.18, e), ce qui laisse indirectement supposer une certaine importance du mécanisme de réduction de la cérine par H<sub>2</sub> dans ce processus (rappelons que la cérine se ré-oxyde en présence d'eau selon la réaction (IV.4.7)).

En se référant à la dernière micrographie obtenue pour un échantillon ayant cyclé sous atmosphère anodique de MCFC (fig. IV.18, f), nous pouvons conclure que de telles conditions s'avèrent très favorables quant au maintien de la microstructure initiale du SDC–LiNaK, voire à sa légère amélioration en termes d'homogénéité de la distribution des phases par rapport à l'échantillon synthétisé. Il est clair que cette stabilité structurale de l'électrolyte est en partie responsable du comportement stable lors du cyclage thermique sous atmosphère en question, et influe positivement sur ses propriétés électriques.

La croissance des grains de la phase oxyde en présence d'hydrogène rendue visible par MEB peut être corroborée par des analyses de DRX (cf. fig. IV.19). Sans même recourir à



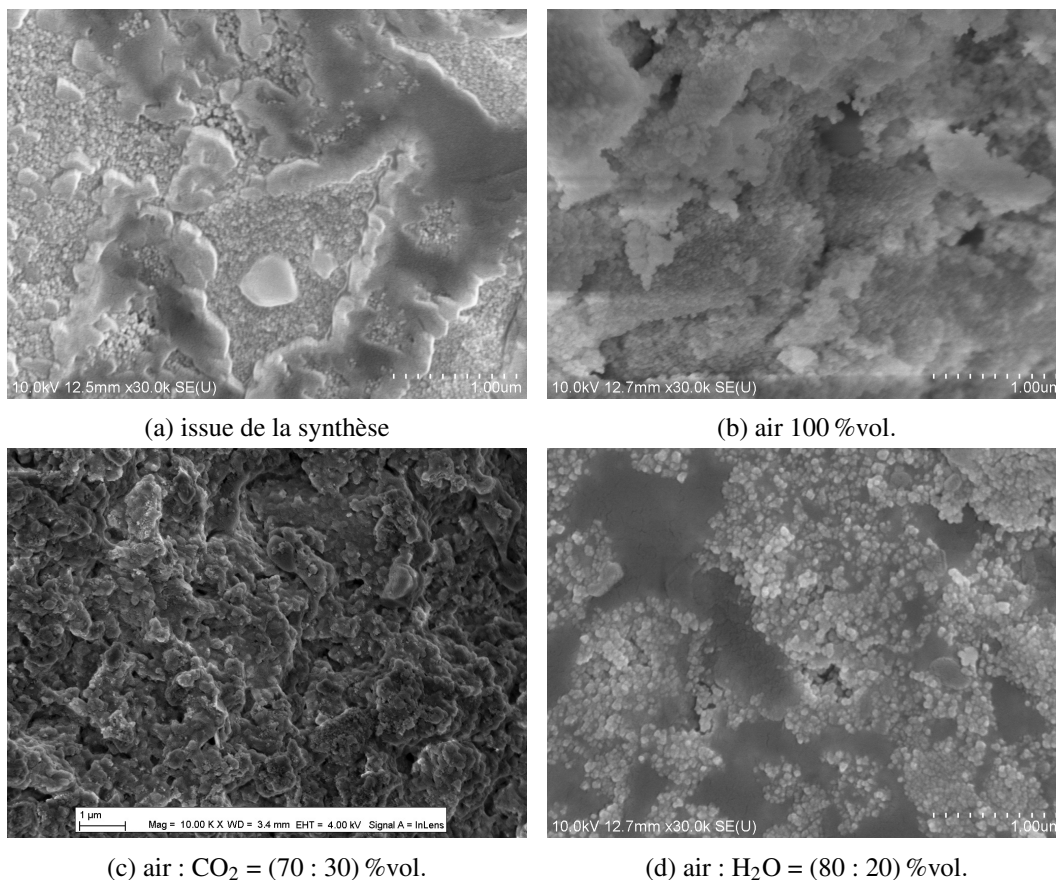


FIG. IV.17. — Micrographies obtenues pour des échantillons d'électrolyte composite SDC-LiNaK après cyclage thermique sous atmosphères oxydantes sèches et humidifiée. La micrographie de l'échantillon issu de la synthèse est également reportée à titre de comparaison. Signal provenant des électrons secondaires.

la modélisation des diffractogrammes, nous pouvons constater un rétrécissement progressif (taux d'hydrogène croissant) des maxima de diffraction correspondant à la cérine dopée (pics indexés) par rapport à l'échantillon issu de la synthèse. Le fait que la largeur à mi-hauteur de ces maxima diminue reflète la croissance des cristallites de la phase oxyde.

Dans ce contexte, notons que nous avons voulu procéder à l'affinement de la structure suivant la méthode de Rietveld [375], mais cette modélisation des diffractogrammes s'est avérée impossible à réaliser, et ce essentiellement pour deux raisons. Premièrement, afin que l'affinement de la structure puisse être réalisé, il est primordial de pouvoir indexer avec exactitude toutes les phases présentes dans le matériau donné. Nous n'avons pas pu pallier entièrement cette difficulté à cause de nouvelles phases formées avec des carbonates très minoritaires, ne donnant pas lieu à l'apparition nette de certains des maxima sur les diffractogrammes malgré un temps de comptage considérable (15 s/pas, le pas étant de

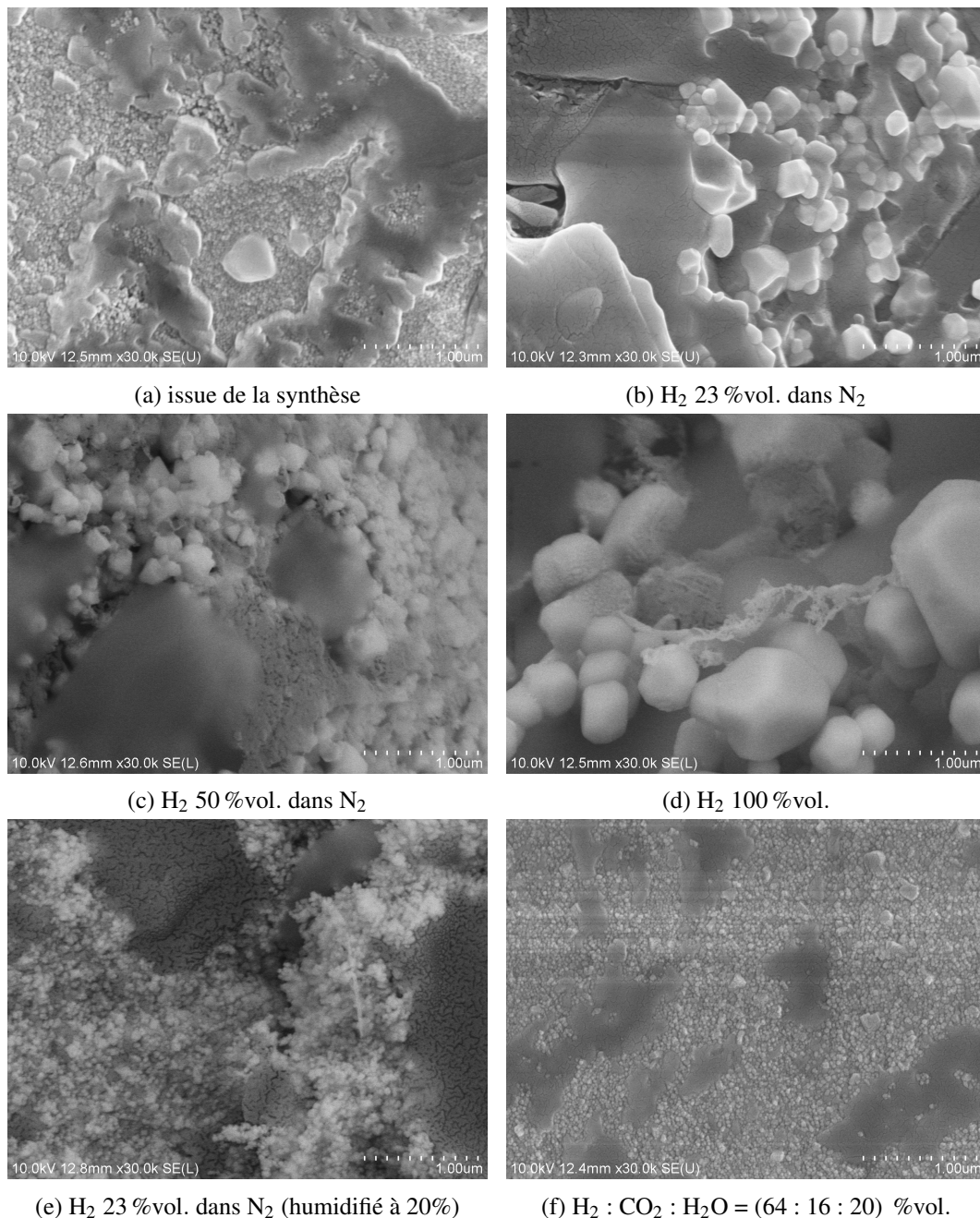


FIG. IV.18. — Micrographies obtenues pour des échantillons d'électrolyte composite  $\text{SDC}-\text{LiNaK}$  après cyclage thermique sous atmosphères réductrices sèches et humidifiée. La micrographie de l'échantillon issu de la synthèse est également reportée à titre de comparaison. Signal provenant des électrons secondaires.

0,026°), ce qui empêche l'indexation. Plus encore, ces phases étant complexes, certaines d'entre elles peuvent ne pas figurer dans les bases de données utilisées, et, quand elles y figurent, leurs fiches peuvent se révéler d'une qualité insuffisante. Deuxièmement, l'appareil utilisé au moment des enregistrements des diffractogrammes présentait un défaut dû à un problème mécanique ayant faussé le rapport entre les intensités des maxima de diffraction. Pour autant, cela n'a pas empêché l'indexation des phases, puisqu'on a utilisé le critère de la distance inter-réticulaire, définie à une longueur d'onde donnée par l'angle de diffraction  $2\theta$ , qui ne tient pas compte des rapports entre les intensités. C'est pourquoi nous devons nous contenter de discuter des résultats de la présente section en termes uniquement qualitatifs, n'ayant pas accès aux paramètres exacts que nous espérons obtenir avec la méthode de Rietveld.

Sur la figure IV.19 sont représentés les diffractogrammes obtenus pour des échantillons d'électrolyte issus des analyses par spectroscopie d'impédance sous atmosphères réductrices sèches et humidifiées. Pour un échantillon traité sous 23 %vol. d'hydrogène sec, avec la cérine samariée (SDC), nous avons pu indexer les phases suivantes :  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (PDF n° 04-008-0471),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (PDF n° 04-010-2762),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (PDF n° 00-049-1093). L'une des phases ( $\text{KNaCO}_3$  (PDF n° 00-001-1038)), également contenue dans l'échantillon synthétisé, est aussi détectée. Avec l'augmentation du taux d'hydrogène, l'intensité des maxima correspondant à ces phases diminue et, dans le cas de l'échantillon ayant subi trois cycles thermiques sous hydrogène pur, nous pouvons constater l'apparition d'une nouvelle phase de carbonate hydrogéné hydraté  $\text{NaK}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF n° 04-010-8201). Néanmoins, celle de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  reste présente d'après notre indexation. L'apparition de cette nouvelle phase est nettement plus visible dans le cas de l'hydrogène humidifié (diffractogramme en bleu). Cela nous semble confirmer les hypothèses émises au cours des sections précédentes, consistant en la formation des ions hydroxyde à des températures supérieures au point de fusion de l'eutectique, et en leur recristallisation durant le refroidissement en de nouvelles phases associées aux carbonates.

L'influence de l'eau dans l'intensification de ces processus peut être encore confirmée par l'examen du diffractogramme correspondant à l'échantillon traité sous air humidifié sans hydrogène ; il est représenté en bleu sur la figure IV.20. Contrairement à celui obtenu pour l'échantillon traité sous air sec (pour lequel aucune nouvelle phase n'a été identifiée), seule la phase de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  reste présente, tandis que la majorité des pics nous indique la formation d'hydrogénocarbonates dont les compositions sont les suivantes :  $\text{NaK}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF n° 00-029-1447) et  $\text{KHCO}_3$  (PDF n° 04-013-5503).

Quant à l'échantillon issu des analyses par spectroscopie d'impédance sous 30 %vol. de  $\text{CO}_2$  dans l'air, il semble contenir certaines des phases hydrogénées précédemment citées, ce qui nous paraît aberrant, car l'atmosphère environnante ne contenait pas du tout d'hydrogène. Dans tous les cas, nous n'avons pas pu constater dans cet échantillon la présence des phases dont on pouvait espérer la formation par le biais de  $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$  selon l'équation (IV.4.10) et qui auraient pu apparaître sous une atmosphère à forte teneur en  $\text{CO}_2$ . Raisons pour lesquelles le diffractogramme correspondant n'a pas été indexé.

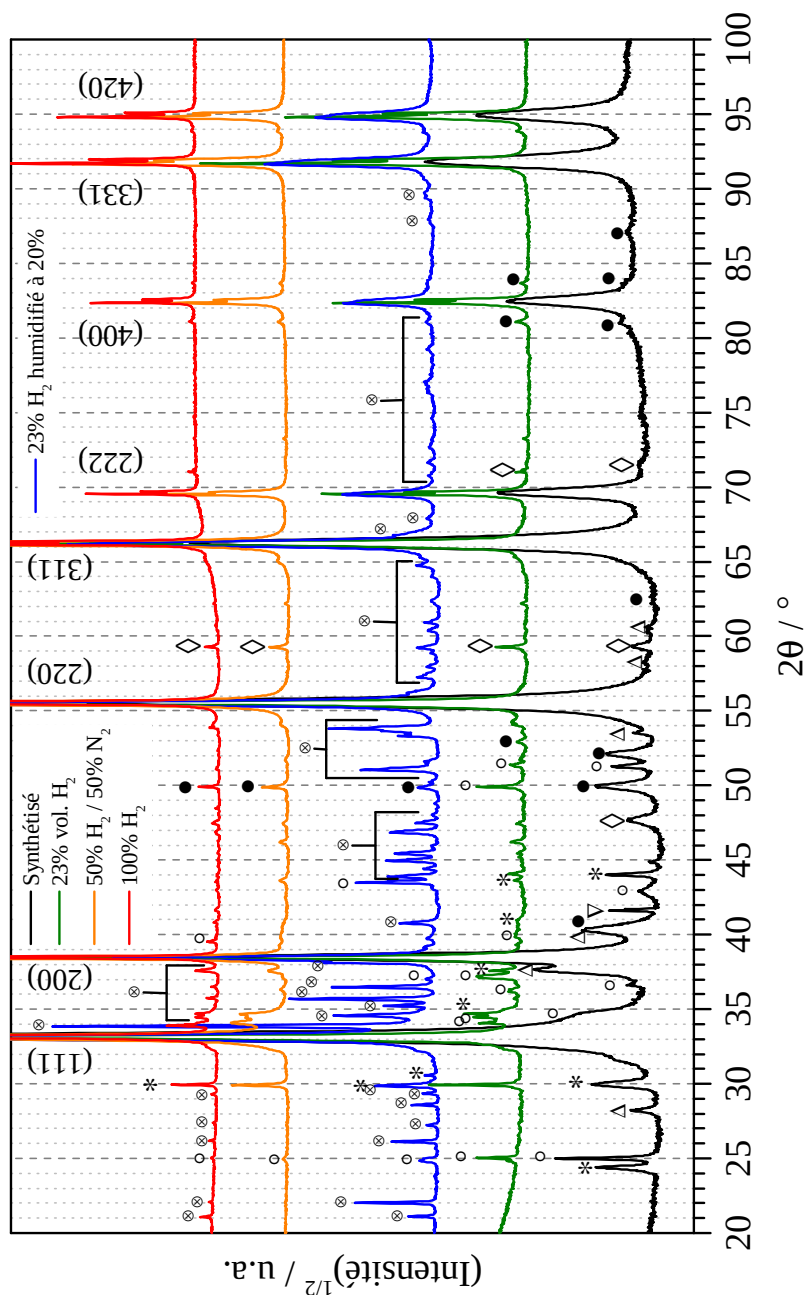


FIG. IV.19. — Diffractogrammes X des échantillons d'électrolyte composite SDC–LiNaK analysés après cyclage thermique sous atmosphères hydrogénées sèches et humidifiée.  $\circ$  —  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;  $\bullet$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (PDF n° 04-010-2762 (PDF n° 04-008-0471);  $*$  —  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (PDF n° 00-049-1093);  $\triangle$  —  $\text{NaLiCO}_3$  (PDF n° 00-021-0954);  $\diamond$  —  $\text{KNaCO}_3$  (PDF n° 00-001-1038);  $\otimes$  —  $\text{NaK}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF n° 04-010-8201);  $\nabla$  —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (PDF n° 04-013-1742). Les pics indexés les plus importants correspondent à l'oxyde de cérium dopé au Sm  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (PDF n° 04-013-0036).

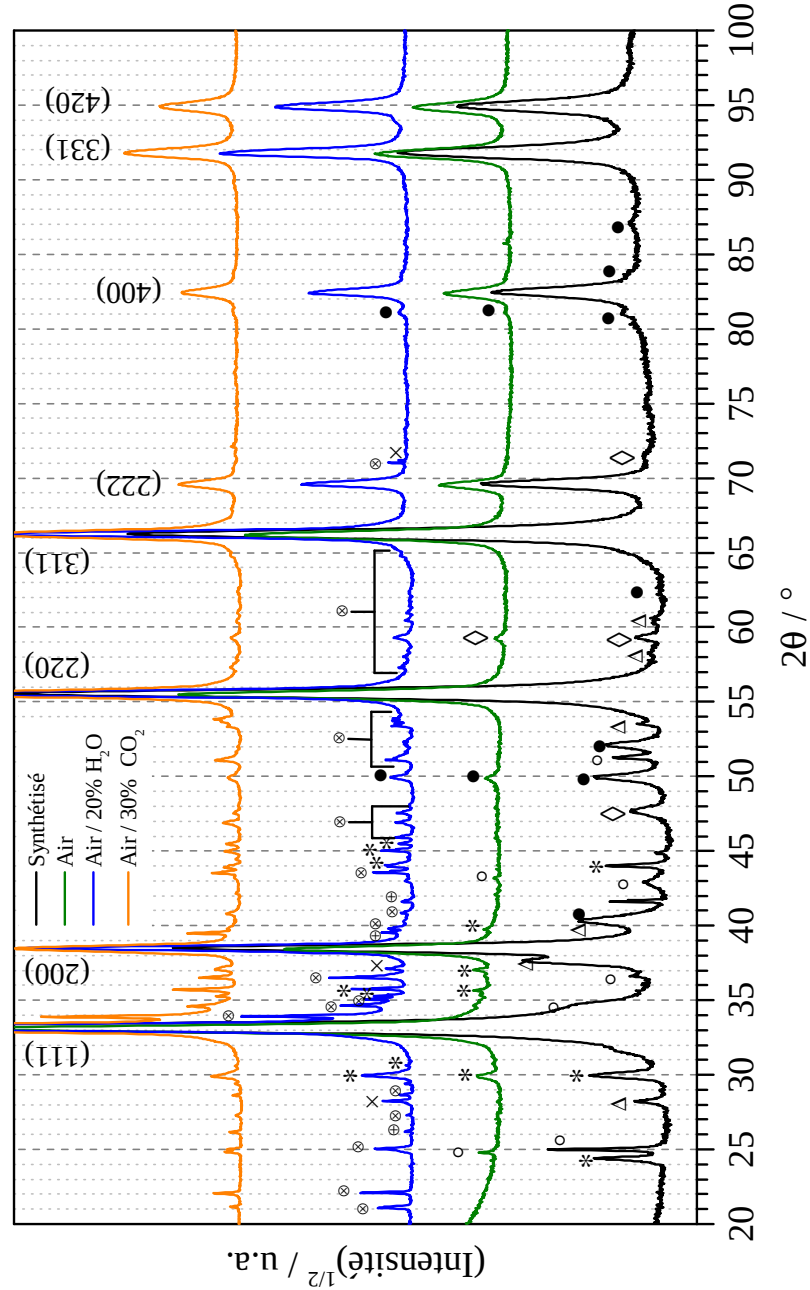


FIG. IV.20. — Diffractogrammes X des échantillons d'électrolyte composite SDC-LiNaK analysés après cyclage thermique sous atmosphères oxydantes sèches et humidifiée.  $\circ$  —  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ;  $\bullet$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (PDF n° 04-010-2762 (PDF n° 04-008-0471));  $*$  —  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (PDF n° 00-049-1093);  $\triangle$  —  $\text{NaLiCO}_3$  (PDF n° 00-021-0954);  $\diamond$  —  $\text{KNaCO}_3$  (PDF n° 00-001-1038);  $\otimes$  —  $\text{NaK}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF n° 04-010-8201);  $\nabla$  —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (PDF n° 04-013-1742);  $\oplus$  —  $\text{Na}_3[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PDF n° 00-029-1447);  $\times$  —  $\text{KHCO}_3$  (PDF n° 04-013-5503). Les pics indexés les plus importants correspondent à l'oxyde de cérium dopé au Sm  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (PDF n° 04-013-0036).

## IV.6 Performances électrochimiques d'une cellule complète avec l'électrolyte SDC–(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Afin de pouvoir envisager l'utilisation potentielle de l'électrolyte composite SDC–LiNaK dans les systèmes SOFC, nous avons déterminé ses performances électrochimiques dans une cellule complète en mode pile. En outre, pour mettre en évidence l'effet de couches minces à base de cérium sur ses performances, une couche de 100 nm de CeO<sub>2</sub> a été déposée à l'interface anode–électrolyte par ALD. Soulignons ici qu'il s'agit des tout premiers tests dans cette configuration, jamais réalisés auparavant dans le laboratoire d'accueil. C'est la raison pour laquelle, dans un premier temps, a été choisi le système le plus simple : la cérine non dopée a ainsi été privilégiée par rapport à YDC, et des électrodes d'or ont été déposées sur les deux faces de la pastille afin de former une cellule unitaire symétrique.

Pour les tests en cellule complète, un montage expérimental spécifique a été utilisé (cf. section II.6). La préparation d'une cellule unitaire mécaniquement supportée par l'électrolyte comportant une couche mince d'oxyde de cérium a consisté dans les étapes suivantes :

- la préparation d'une pastille d'électrolyte selon le protocole précédemment décrit (cf. section II.2) ;
- le dépôt de couche mince par ALD sur une des faces ;
- le dépôt des électrodes à partir de la laque d'Or sur les deux faces (cf. II.5.2) ;
- le recuit de la laque à 600 °C pendant 1 heure à l'air.

Ainsi préparée, la cellule unitaire sans électrode déposée a une dimension de 0,9 cm de diamètre et de 0,1 cm d'épaisseur. L'épaisseur de la couche interfaciale déposée par ALD est de 100 nm. Après le dépôt des électrodes, la cellule est placée entre deux grilles d'or (collecteurs de courant) au sein du dispositif à flasques métalliques FIAXELL. Afin d'assurer l'étanchéité et de délimiter la surface des électrodes, la cellule avec les collecteurs de courant est placée entre plusieurs feuilles de mica d'épaisseur équivalente, et est recouverte d'une feuille du même matériau de chaque côté. Au centre de chacune de ces feuilles, un orifice de 0,8 cm en diamètre a été percé afin d'avoir accès aux gaz et de délimiter géométriquement la surface accessible des électrodes. Ainsi, l'anode et la cathode ont une surface de 0,5 cm<sup>2</sup> exposée aux gaz. L'ensemble a été isolé de la surface métallique des flasques par les feuilles d'aluminosilicate.

Les performances de la cellule ont été évaluées à 600 °C à partir de courbes de polarisation enregistrées et des valeurs de puissance délivrée. Les atmosphères standard des SOFC ont été utilisées : 97% d'H<sub>2</sub> humidifié à 3% à l'anode et l'air à la cathode. Le débit à l'anode a été fixé pour toutes les mesures à 150 cm<sup>3</sup>/min. Notons qu'une cellule identique, mais ne comportant pas de couche mince de CeO<sub>2</sub>, a également été testée dans les mêmes conditions expérimentales afin de servir de référence.

La figure IV.21 montre les courbes de polarisation, ainsi que celles de densité de puissance en fonction de la densité de courant pour la cellule comportant une couche de CeO<sub>2</sub> de 100 nm à l'interface anode–électrolyte ; ces courbes sont enregistrées à différents débits

d'air à la cathode. Les données obtenues sont également regroupées dans le tableau IV.6.

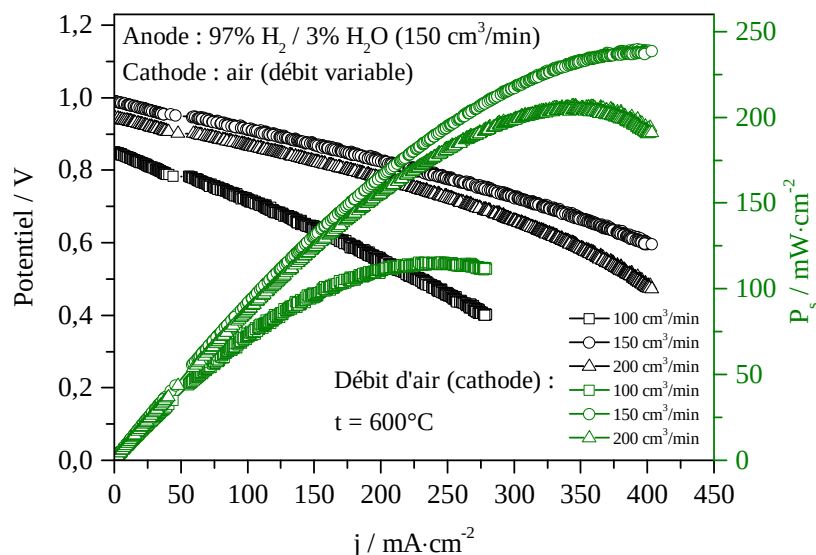


FIG. IV.21. — Courbes de polarisation et de densité de puissance enregistrées pour une cellule unitaire (—) Au|CeO<sub>2</sub>|SDC-LiNaK|Au (+) à 600 °C dans les conditions standard des SOFC. L'épaisseur de la couche interfaciale est de 100 nm et la vitesse de balayage est de 10 mV/s.

Nous constatons tout d'abord que les valeurs de potentiel ( $\Delta E^0$ ) à courant nul sont proches de la valeur thermodynamique calculée pour la même température (I.1.1) :  $\Delta E^0_{600\text{ °C}} = 1,03\text{ V}$ . Cette proximité des valeurs de  $\Delta E^0$  à celle de  $\Delta E^0_{600\text{ °C}}$  signifie que le montage est étanche et qu'il n'y pas de fuite d'un compartiment à l'autre.

Quant à la densité de puissance délivrée par la cellule, nous pouvons remarquer la variation de sa valeur maximale en fonction du débit d'air à la cathode (cf. tableau IV.6). Les performances maximales en termes de densité de puissance et de densité de courant correspondent au cas des débits équilibrés entre les deux compartiments de la cellule, qui valent 150 cm<sup>3</sup>/min pour chaque électrode. A un débit inférieur à la cathode comme à un débit supérieur, les performances diminuent. Une explication peut être trouvée dans la manifestation de contraintes diffusionnelles à l'anode (le débit à la cathode est supérieur à celui de l'anode) aussi bien qu'à la cathode quand le débit à l'anode est supérieur.

Une autre explication peut être également prise en compte. En effet, une diminution de la densité de courant dans un cas comme dans l'autre (quand les débits de gaz ne sont pas égaux des deux côtés) peut être provoquée par l'abaissement de la valeur de différence de potentiel à courant nul (cf. fig.IV.21). Dans ce cas de figure, nous pouvons supposer la diffusion forcée du combustible (ou du comburant) d'un compartiment vers l'autre, puis leur réaction en dehors des électrodes et, ainsi, la baisse de la différence de potentiel à circuit

ouvert.

Quelle que soit l'explication, notons seulement que la valeur maximale de densité de puissance délivrée par une cellule unitaire (–) Au|CeO<sub>2</sub>|SDC–LiNaK|Au (+) a été atteinte avec les débits de gaz équilibrés, et est d'environ 240 mW/cm<sup>2</sup> à 600 °C dans les atmosphères standard des SOFC. Comparons maintenant ces performances avec celles obtenues pour une cellule de référence ne comportant pas de couche de CeO<sub>2</sub> à l'interface, dans les mêmes conditions expérimentales. Ces performances sont présentées sur la figure cf. IV.22. Les diagrammes d'impédance correspondants sont consultables dans l'annexe G, p. 193.

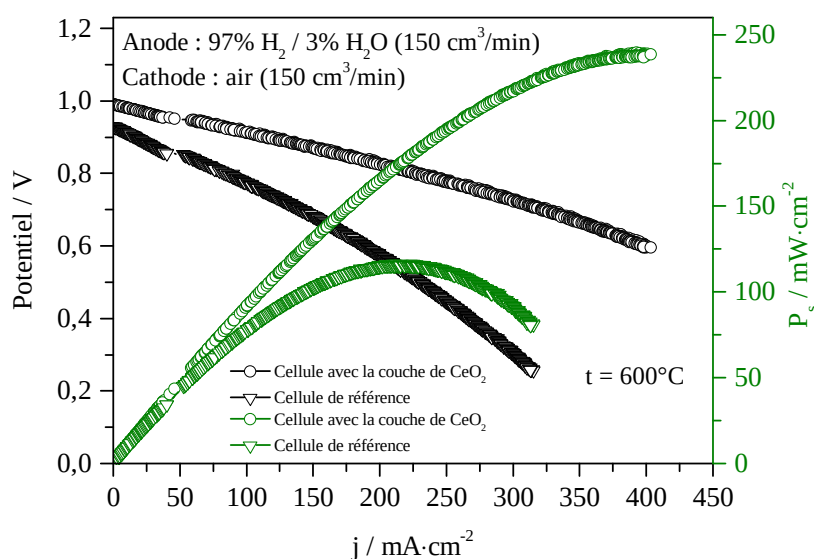


FIG. IV.22. — Courbes de polarisation et de densité de puissance enregistrées pour une cellule unitaire (–) Au|CeO<sub>2</sub>|SDC–LiNaK|Au (+) et pour une cellule de référence ne comportant pas de couche interfaciale à 600 °C dans les mêmes conditions expérimentales. La vitesse de balayage est de 10 mV/s.

Comme on peut le voir, les performances électrochimiques en termes de densités de courant et de puissance délivrées par une cellule avec une interface non modifiée sont nettement moins importantes et sont pour cette dernière de 115 mW/cm<sup>2</sup> à 600 °C.

Les performances de cette cellule utilisant SDC–(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme électrolyte avec l'interface non modifiée sont aussi inférieures à celles rapportées dans la littérature, qui varient globalement de 224 à 801 mW/cm<sup>2</sup> entre 550 et 650 °C pour les électrolytes oxyde–(LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de même composition ou de composition proche [249, 251, 259, 260]. Soulignons que dans ces travaux, les électrodes classiquement employées pour des SOFC ont été utilisées : cermet de Ni mélanges à l'électrolyte comme anode et LSCF (La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3–δ</sub>), qui forme quant à lui une cathode composite avec le matériau d'électrolyte. Les atmosphères



TABLEAU IV.6. — Résultats des performances électrochimiques de la cellule unitaire avec une couche interfaciale de  $\text{CeO}_2$  de 100 nm (–)  $\text{Au}|\text{CeO}_2|\text{SDC-LiNaK}|\text{Au}$  (+) comparés à celles d’une cellule de référence ne comportant pas de couche dans les conditions standard des SOFC.

| Cellule                                                     | t, °C | Débit de gaz, $\text{cm}^3/\text{min}$                  |                  | j, $\text{mA}/\text{cm}^2$<br>à $E=0,7\text{ V}$ | $P_{s,\text{max}}$ ,<br>$\text{mW}/\text{cm}^2$ |
|-------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|                                                             |       | Anode<br>(97% $\text{H}_2$ / 3 % $\text{H}_2\text{O}$ ) | Cathode<br>(air) |                                                  |                                                 |
| (–) $\text{Au} \text{CeO}_2 \text{SDC-LiNaK} \text{Au}$ (+) | 600   | 150                                                     | 100              | 115                                              | 115                                             |
|                                                             |       |                                                         | 150              | 325                                              | 240                                             |
|                                                             |       |                                                         | 200              | 270                                              | 205                                             |
| (–) $\text{Au} \text{SDC-LiNaK} \text{Au}$ (+)              | 600   | 150                                                     | 150              | 140                                              | 115                                             |

anodiques et cathodiques contenaient également, dans la majorité des cas, du  $\text{CO}_2$ .

Pour notre étude, même si l’or est un bon catalyseur pour les réactions à l’anode et la cathode, nous sommes nécessairement limités en performances par la structure des électrodes ne possédant pas d’organisation poreuse suffisamment développée, ce qui engendre des polarisations de concentration importantes, provoquant ainsi la baisse des performances globales.

Néanmoins, nous pouvons constater un effet extrêmement positif en termes de densité de courant et de puissance délivrées pour une cellule avec une couche mince de  $\text{CeO}_2$  à l’interface anode–électrolyte. En effet, nous constatons une hausse de la densité de puissance de facteur 2 ; la valeur de la densité de courant (à  $E = 0,7\text{ V}$ ) a quant à elle plus que doublé.

À notre connaissance, il n’y a pas, dans la littérature, de travaux adoptant la même approche de fonctionnalisation des interfaces des piles employant les composites oxyde–carbonate comme électrolytes. En revanche, par analogie avec les travaux portant sur les SOFC classiques ainsi que sur les couches minces modèles, nous pouvons relier cette hausse en performances dans le cas de l’emploi d’une couche de  $\text{CeO}_2$  à l’interface à l’amélioration des propriétés électrochimiques de l’interface électrode–électrolyte. Cette amélioration se traduit par la diminution de la résistance de polarisation interfaciale qui, elle, conduit à l’augmentation des cinétiques réactionnelles et d’échange ionique entre l’électrode et l’électrolyte.

## IV.7 Conclusion

En nous basant sur les travaux antérieurs sur les électrolytes composites menés au sein de l’équipe d’accueil, nous avons choisi d’étudier un système comportant de la cérine dopée au samarium ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ) et un mélange eutectique ternaire  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ , choisi en raison de sa température de fusion, la plus basse de tous les eutectiques carbonates. Le comportement électrique ainsi que la stabilité de  $\text{SDC-LiNaK}$  ont été étudiés par spectroscopie d’impédance électrochimique (SIE) en utilisant l’approche du cyclage thermique, et ce sous atmosphères réductrices et oxydantes de différentes compositions (sèches ou humidifiées).

Sous atmosphères oxydantes, le matériau d'électrolyte a montré une stabilité importante, ainsi que des valeurs de conductivité plus élevées que celles rapportées dans certains travaux [249, 259] pour le même électrolyte. Néanmoins, l'optimisation de la procédure de synthèse mériterait une attention particulière, car ses paramètres constituent des leviers prometteurs en vue de l'amélioration des performances électriques du composite, comme cela a été montré par Asghar et coll. [260].

Quant aux atmosphères réductrices, des mesures précises de conductivité par SIE ont permis de confirmer des tendances importantes relatives au comportement électrique de ce type d'électrolytes dans de telles conditions, mises en évidence lors des précédents travaux du groupe I2E [348, 349]. La manifestation des discontinuités (« sauts ») sur les diagrammes d'Arrhenius a été confirmée lors d'un cyclage thermique plus minutieux, consistant en deux voire trois cycles complets en montée et en descente en température. Ces discontinuités sont de nature différente : d'abord, elles correspondent à la fusion des carbonates, menant à l'augmentation de la conductivité de façon assez brusque ; elles peuvent également refléter indirectement la formation de nouvelles phases au sein du matériau d'électrolyte ; enfin, elles peuvent éclaircir les différents régimes de conduction en fonction de la température.

Ainsi, en effectuant une série de mesures sur la conductivité du SDC–LiNaK sous des atmosphères contenant un taux variable en H<sub>2</sub>, et en la couplant aux analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), nous avons émis l'hypothèse d'une formation d'hydroxydes dans ces conditions. Conjugués à l'eutectique carbonate, les hydroxydes abaissent la température de fusion, provoquant le décalage d'un des sauts sur le diagramme d'Arrhenius vers les plus basses températures. Ce décalage a été évalué comme d'autant plus important que la concentration d'hydrogène est plus élevée, donnant visiblement lieu à une formation plus importante d'hydroxydes. La recristallisation des hydroxydes avec les carbonates en de nouvelles phases de carbonates hydrogénés peut être également supposée, vu les nombreux changements de pente aux différentes températures sur les diagrammes.

La présence simultanée d'eau et d'hydrogène s'est révélée très importante dans l'intensification de ces processus ayant lieu sous hydrogène sec : le décalage des températures de transition devient plus important, reflétant indirectement l'augmentation de la concentration des OH<sup>-</sup>. Cela a été démontré par la réalisation d'une série d'expériences sous air humidifié en absence d'hydrogène.

En ce qui concerne le rôle du dioxyde de carbone présent simultanément avec H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, il s'est avéré extrêmement favorable quant à la stabilité des propriétés électriques de SDC–LiNaK. Son ajout protège essentiellement la composition chimique de la phase carbonate, en empêchant son appauvrissement (décarbonatation) par divers processus précédemment décrits, qui ont lieu sous atmosphères réductrices complexes aux températures élevées.

Par ailleurs, des mesures rigoureuses par SIE nous ont également permis de mettre en évidence des zones de conductivité se caractérisant par une valeur d'énergie d'activation proche de 0,5 eV, ce qui indique un mécanisme de conduction par des espèces protonées en présence de H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O. Nous supposons que dans ces régions de température, la conduction au sein de SDC–LiNaK est régie par l'ion hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Les analyses microstructurales *ex situ* par MEB et DRX réalisées sur des échantillons d'électrolyte à l'issue des mesures par spectroscopie d'impédance corroborent les propos précédents. Nous avons pu confirmer la présence des phases hydrogénocarbonates présentes dans les échantillons après leur cyclage thermique sous atmosphères hydrogénées sèches et humides, ainsi que sous air humidifié. La phase majoritaire correspond dans ces cas-là à une composition  $\text{NaK}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

D'une part, ces résultats renforcent les hypothèses initialement émises par Benamira et coll. [216, 261, 348] concernant le mécanisme de formation sous certaines conditions d'espèces conductrices extrinsèques aux composites, ainsi que leur stabilité chimique et thermique. D'autre part, l'ensemble de cette étude permet de mettre en relief la formation de carbonates hydrogénés au sein de ce type d'électrolytes sous conditions réductrices, ainsi qu'en présence d'eau. Enfin, l'hypothèse consistant en la conduction par l'ion  $\text{HCO}_3^-$  au voisinage de l'interface oxyde-carbonate, et non par un proton isolé  $\text{H}^+$ , se trouve renforcée.

Venons-en à présent aux perspectives relatives à l'utilisation de ce même électrolyte dans les piles à combustible en vue d'abaisser la température de leur fonctionnement. À cet effet,  $\text{SDC}-(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  a été intégré dans une cellule unitaire symétrique employant l'or comme électrodes. Les performances électrochimiques d'une telle cellule ont été évaluées dans les conditions standard des SOFC (avec 97% d'hydrogène humidifié à 3% à l'anode et l'air à la cathode) dans le montage de la cellule complète. Une densité de courant d'environ  $140 \text{ mA/cm}^2$  (à  $\Delta E = 0,7 \text{ V}$ ) et une densité de puissance de  $115 \text{ mW/cm}^2$  ont été relevées lors du fonctionnement en mode pile à  $600^\circ\text{C}$ .

Bien qu'ayant constaté des performances inférieures à celles rapportées dans la littérature pour les électrolytes de même composition (ou de composition proche), nous avons pu constater l'effet très positif sur les performances électrochimiques de l'emploi d'une couche interfaciale de  $\text{CeO}_2$  de 100 nm d'épaisseur, déposée par ALD entre l'électrolyte et l'anode. En effet, une augmentation d'un facteur 1,5 de densité de puissance, ainsi qu'une hausse d'un facteur supérieur à 2 de la densité de courant délivré par une telle cellule ont été constatées. Nous attribuons l'augmentation des performances électrochimiques de la pile à l'amélioration de la qualité de l'interface fonctionnalisée par une couche mince d'oxyde de cérium en termes de réactivité.

## Conclusion et perspectives

Les piles à combustible à haute température sont des dispositifs permettant de produire de façon efficace de l'énergie électrique et thermique. Leur développement actuel, qui prend de l'essor dans le résidentiel et la production décentralisée d'électricité, est toutefois limité par les performances électrochimiques et le vieillissement de matériaux dans les conditions d'utilisation usuelles (température, atmosphères à l'anode et à la cathode). L'enjeu pour les systèmes de piles à combustible à oxyde solide SOFC est donc d'en diminuer la température de fonctionnement afin de freiner la dégradation des matériaux constitutifs (voire l'utilisation de nouveaux matériaux moins onéreux) tout en conservant de hauts rendements pour des durées de vie élevées. Ce travail s'est essentiellement focalisé sur l'optimisation des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) par des voies originales : l'une consistant en l'exaltation des propriétés catalytiques de l'anode par inclusion de couches ultra-minces à forte orientation cristalline ; l'autre, consistant à augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte en utilisant un composite oxyde-sel fondu dans un système hybride SOFC / MCFC.

Le premier axe de cette étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation microstructurale et électrochimique de couches minces texturées de cérine non dopée ou dopée à l'yttrium, YDC. Nous avons pu démontrer la faisabilité de la synthèse par ALD (dépôt par couches atomiques) de telles couches connues pour leurs bonnes propriétés catalytiques à l'anode des SOFC. Ces couches ont fait l'objet d'études structurales, morphologiques et électrochimiques approfondies, notamment pour mettre en évidence la différence entre dépôts polycristallins et texturés.

Nous avons tout d'abord optimisé les conditions de dépôts par ALD : choix des précurseurs ( $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$  et  $\text{Y}(\text{tmhd})_3$ ), temps de pulse et de purge et fenêtres ALD, pour lesquelles la croissance ne varie pas en fonction de la température. Des couches minces de différentes épaisseurs de YDC ( $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ ) ont été déposées sur des substrats polycristallins et monocristallins de zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ.

Des études cristallographiques ont été menées plus particulièrement sur des couches de YDC déposées sur substrat de YSZ orienté. Nous avons ainsi pu démontrer l'obtention de couches de YDC de l'ordre de 100 nm avec un haut degré de texturation et en relation épitaxiale avec le substrat. Pour ce faire, une analyse par diffraction X de configuration conventionnelle a été complétée par une étude dans le plan, *in-plane*, permettant de mettre

en évidence la relation d'épithaxie de la couche de YDC15 (à 15 %at. de taux de dopage). L'analyse des figures de pôles obtenues dans la configuration *in-plane* a permis de mettre en évidence un fort degré de texturation, ainsi que la remarquable qualité cristallographique de YDC déposé par ALD à 250 °C sans subir de traitement thermique postérieur. Par la suite, la morphologie de YDC a été étudiée par MEB et METHR (microscopie électronique en transmission à haute résolution) montrant la qualité cristallographique de la couche YDC15 et sa structure colonnaire constituée de grains fins, avec une légère désorientation cristallographique suivant l'axe [100] perpendiculaire à la surface. Ce type de microstructure donne lieu à une faible rugosité en surface et se caractérise généralement par un début de croissance ALD en mode Volmer-Weber par îlots et à faibles vitesses.

L'analyse des couches polycristallines et épithaxiées de YDC et de cérine pure, déposées sur substrats de YSZ (polycristallins ou orientés), par spectroscopie d'impédance électrochimique, a permis d'obtenir des résultats significatifs. En effet, dans les deux cas (cérine pure et dopée), les couches présentant une orientation cristalline (100) sont toujours plus réactives vis-à-vis de l'hydrogène par rapport aux couches polycristallines. Ces résultats confirment des conclusions antérieures sur le rôle de l'orientation cristallographique de la cérine vis-à-vis de sa réactivité avec l'hydrogène. La cinétique du processus de réduction a pu être mise en évidence à partir de diagrammes d'impédance. Il a ainsi été démontré que le dopage à l'yttrium de la cérine améliore les propriétés de transport ionique au sein de sa structure, ce qui se manifeste par une augmentation de la cinétique de réduction par H<sub>2</sub>. Ces résultats sont en bon accord avec une analyse par ToF-SIMS des profils ioniques des couches superficielles qui montre que la réduction de YDC sous hydrogène est plus intense et plus profonde pour une structure fortement texturée, épithaxiée (100).

Le deuxième axe du présent travail s'est concentré sur l'analyse du comportement électrique par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) d'électrolytes composites oxyde-carbonates sous différentes conditions expérimentales se rapprochant du fonctionnement des SOFC. Afin d'éclaircir et de projeter des travaux antérieurs sur les électrolytes composites menés au sein de l'équipe d'accueil, nous avons sélectionné un système composite : cérine dopée au samarium SDC et eutectique ternaire de carbonates fondus (LiNaK)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Sous atmosphère oxydante, l'électrolyte composite a montré une grande stabilité comme attendu, ainsi que des valeurs de conductivité plus élevées que celles rapportées dans la littérature. Ceci est vraisemblablement dû à notre procédure de synthèse, dont les paramètres mériteraient d'être optimisés afin d'en améliorer davantage encore les performances électriques.

En revanche, sous atmosphère réductrice, des discontinuités, ou « sauts », ont été observées sur les diagrammes d'Arrhenius de conductivité lors de plusieurs cycles successifs en montée et en descente en température. Ces discontinuités ont des origines différentes, allant de l'augmentation brusque de la conductivité due à la fusion des carbonates à la formation de nouvelles phases au sein du matériau d'électrolyte. En faisant varier la teneur en hydrogène de l'atmosphère réductrice et en couplant les mesures de conductivité à des analyses

thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), nous avons pu confirmer l'hypothèse de la formation d'hydroxydes fondus. Cette phase dont la température de fusion est plus basse que celle des carbonates fondus provoque un saut de conductivité sur le diagramme d'Arrhenius vers les plus basses températures, lequel est d'autant plus important que le taux d'hydrogène est élevé. La recristallisation des hydroxydes avec les carbonates peut conduire à de nouvelles phases correspondant à des variations de pentes aux différentes températures sur les diagrammes. La présence simultanée d'eau et d'hydrogène s'est révélée très importante dans l'exaltation de ces processus par rapport à l'hydrogène sec (décalage des températures de transition dû à l'augmentation de la concentration des hydroxydes). L'ajout de  $\text{CO}_2$  à l'atmosphère  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , empêchant la décarbonatation, s'est avéré très favorable à la stabilisation des propriétés électriques de l'électrolyte.

Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence des zones de conductivité se caractérisant par une valeur d'énergie d'activation de l'ordre de 0,5 eV, ce qui indique un mécanisme de conduction par des espèces protonées en présence de  $\text{H}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ . Il est donc très vraisemblable que, dans ces domaines de température, la conduction au sein du composite soit régie par des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ , dont la présence a été corroborée par des analyses *ex situ* MEB et DRX, après études sous atmosphères  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  et air humidifié. La phase majoritaire correspond dans ces cas-là à  $\text{NaK}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ce qui contredit l'hypothèse de la littérature d'une conduction par des protons isolés.

Par la suite, nous avons intégré l'électrolyte  $\text{SDC}-(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  dans une cellule unitaire symétrique avec des électrodes d'or, dont les performances électrochimiques ont été évaluées dans les conditions des SOFC (97% d'hydrogène humidifié à 3% à l'anode et air à la cathode), obtenant une valeur de densité de puissance acceptable pour un système non optimisé fonctionnant en mode pile à 600 °C : 115 mW/cm<sup>2</sup>. L'inclusion entre l'anode et l'électrolyte d'une couche interfaciale de 100 nm de  $\text{CeO}_2$  déposée par ALD a permis d'améliorer et de doubler cette valeur : 240 mW/cm<sup>2</sup>.

L'ensemble de cette étude et les résultats significatifs obtenus sont très prometteurs et ouvrent plusieurs voies croisées de travaux scientifiques et technologiques. La réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de couches minces de  $\text{CeO}_2$  ou de YDC fortement orientées a été mise en évidence, mais deux aspects fondamentaux restent à développer : le vieillissement de telles couches à différentes températures sous des atmosphères caractéristiques des SOFC et leur fonctionnement en cellules unitaires en mode pile, voire électrolyseur (dans un premier temps avec des électrodes en laques d'or, puis dans des systèmes réels). La compréhension du fonctionnement des systèmes hybrides SOFC / MCFC avec des électrolytes composites permettant d'opérer à des températures inférieures à 600 °C est une avancée importante et a conduit à des premières mesures en cellules unitaires. Les premiers tests montrent la faisabilité de ces systèmes et l'intérêt de l'inclusion d'une couche mince à l'anode ; ils doivent être complétés sur des durées beaucoup plus importantes et dans des systèmes plus proches des conditions des piles SOFC, avec des électrodes adaptées. La combinaison d'une approche fondamentale, qui devra inclure une composante modélisation (déjà amorcée lors de précédents travaux au laboratoire d'accueil), et d'un savoir-faire technique (notamment dans la

mise en forme des matériaux et de l'ensemble de la cellule), permettra de mettre en compétition ces dispositifs hybrides comprenant des couches minces avec les systèmes les plus performants à l'heure actuelle. Le défi est d'autant plus passionnant que deux éléments-clés sont dans la balance : des températures plus basses de fonctionnement grâce aux composites et un pouvoir catalytique plus élevé à l'anode grâce à des couches minces à base de  $\text{CeO}_2$ , de préférence à structures orientées.

## Annexe A

# Techniques expérimentales

### A.1 Méthode des poudres

Comme mentionné dans le chapitre II, la méthode des poudres est l'une des techniques les plus répandues dans les laboratoires. L'échantillon est alors préparé sous forme de poudre qui, idéalement, est constituée d'un très grand nombre de cristallites orientés de manière aléatoire. Parmi ces cristallites, il en existe donc toujours un certain nombre pour lesquels les familles de plans (hkl) sont parallèles à la surface de l'échantillon. Irradiés par le faisceau sous un angle d'incidence  $\theta$ , ces plans satisferont la condition de diffraction selon la relation de Bragg (II.3.1).

Ce mode est généralement employé pour les échantillons polycristallins sous forme de poudre. Suivant la géométrie Bragg-Brentano, la focalisation des faisceaux est assurée par les plans diffractants dont le modèle est illustré par la figure A.1. La source de rayonnement et la fente de collection sont disposées sur un cercle de focalisation primaire du rayon qui n'est pas constant et varie lors du changement de l'angle de réflexion  $\theta$  :  $r = R/2 \sin \theta$ , où  $R$  est le rayon constant du cercle goniométrique le long duquel la fente de collection se déplace. Pour remplir strictement les conditions de focalisation imposées par cette dernière équation, il est nécessaire de conférer une courbure à l'échantillon, qui dépend de l'angle  $\theta$ . Mais, en pratique, il n'est pas toujours possible d'obtenir un tel échantillon, et pour que les conditions de focalisation soient satisfaites, on utilise la méthode de balayage  $\theta-2\theta$  : lorsque la position de la fente de collection est modifiée d'un angle de  $2\theta$ , l'échantillon est tourné suivant un angle  $\theta$ . Le rayonnement diffracté pénètre dans le compteur, qui convertit les quanta de rayons X en signaux électriques, dont le nombre est proportionnel à l'intensité du rayonnement. Cette intensité est représentée ensuite en fonction de l'angle  $2\theta$ .

Par conséquent, en géométrie Bragg-Brentano, nous avons affaire à une focalisation approchée, d'autant meilleure que  $r$  est plus grand ( $\theta$  plus petit) et que l'angle d'ouverture du faisceau incident est plus limité. Les diffractomètres sont en général équipés de monochromateurs destinés à supprimer les raies gênantes de la source ( $K_\beta$ ) et dont certaines configurations permettent également la résolution du doublet  $K_{\alpha 1}-K_{\alpha 2}$ . Ils peuvent être placés à la



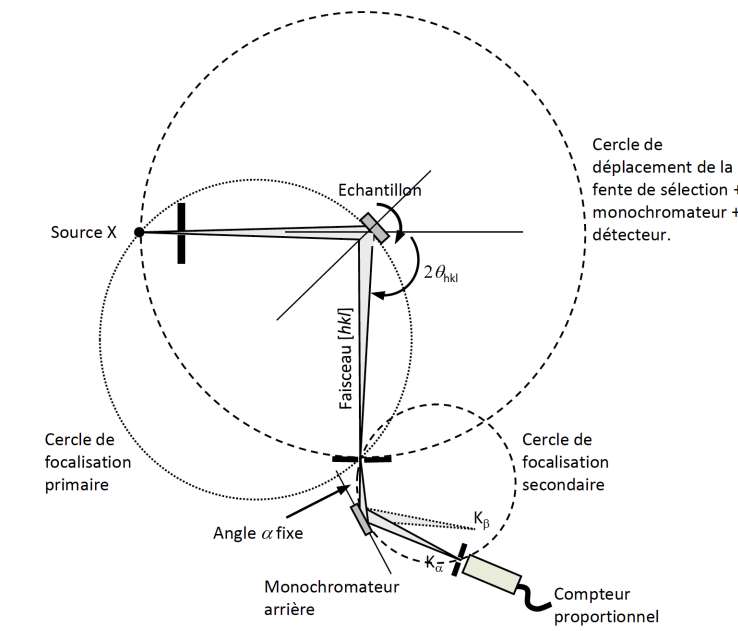


FIG. A.1. — Schéma d'un diffractomètre de poudres à géométrie Bragg-Brentano : montage  $\theta-2\theta$  avec un monochromateur arrière [309].

sortie de la source des rayons X ou à l'arrière (sur le faisceau diffracté), comme c'est le cas sur la figure A.1. La position à l'arrière permet l'atténuation d'un éventuel rayonnement de fluorescence de l'échantillon qui se rajoute au fond continu du diffractogramme.

## A.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de l'imagerie électronique est basé sur l'effet d'interaction d'un faisceau d'électrons accélérés avec la matière et sur l'analyse des phénomènes issus de cette interaction. En résumé, ces phénomènes ont pour conséquence l'émission de plusieurs types de rayonnement, provenant de différentes zones de l'échantillon analysé. La figure A.2 présente un schéma du principe d'une telle interaction, appelée poire d'interaction.

Tout d'abord, les électrons Auger sont émis de la couche supérieure, d'une épaisseur de 0,5 à 2 nm. De la zone suivante (d'une épaisseur de l'ordre de 5 nm) proviennent les électrons secondaires. Leur énergie étant très faible, seuls les électrons secondaires émis à proximité de la surface peuvent sortir du matériau et atteindre le détecteur où ils sont collectés. Le mode d'observation utilisant ce signal produit est appelé mode SEI (*Secondary Electron Imaging*). Celui-ci fournit des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires sont plus énergétiques que les électrons rétro-diffusés qui proviennent d'une profondeur plus importante. Ils sont collectés par un autre

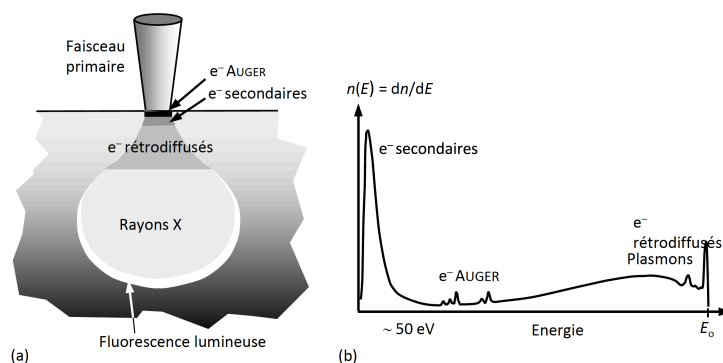


FIG. A.2. — Zones d'interaction électrons-matière (poire d'interaction) et phénomènes observables associés (a) ; distribution des charges électroniques en fonction de leur énergie (b) [309].

type de détecteur, et le signal collecté forme l'image en mode BEI ou BSE (*Backscattered Electron Imaging*). Ce mode d'observation est utilisé pour l'application à l'imagerie chimique (contraste chimique). En effet, l'émission de ces électrons est directement fonction du nombre de protons dans un atome (numéro atomique  $Z$ ) : plus un élément est lourd, plus le rendement de diffusion d'électrons de ce type est important. Notons ici que le mode SEI n'est pas complètement insensible à la composition chimique (à l'exception des éléments légers et des basses tensions). Il peut donc, sous certaines conditions, faire apparaître un contraste à dominante chimique. La position du détecteur dans ce cas sera également un facteur important.

La zone la plus importante d'interaction, bien plus élargie que le faisceau incident (fig. A.2), est le siège de l'émission photonique X. Ce type d'émission est utilisé en mode EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) où l'énergie  $h\nu$  de chaque photons X émis est mesurée. Elle reflète la présence d'un élément en vertu de la relation  $\Delta E = h\nu$  ( $\Delta E$  étant la différence d'énergie des niveaux atomiques excité et désexcité de l'atome). Le détecteur EDS transfère le signal produit par les photons X (nombre de coups) lors du balayage de l'échantillon à l'ordinateur qui se traduit sous forme d'un pic caractéristique d'un élément. Ce mode peut être étendu à l'imagerie X (ou cartographie X) qui se traduit par une carte de distribution de différents éléments dans une zone choisie. Enfin, la zone la plus profonde de la poire est le siège d'émission des photons lumineux par un mécanisme de luminescence, qui est valable seulement pour les matériaux semi-conducteurs ou pour les composés iono-covalents.



## Annexe B

# Projection stéréographique standard [001] en symétrie cubique

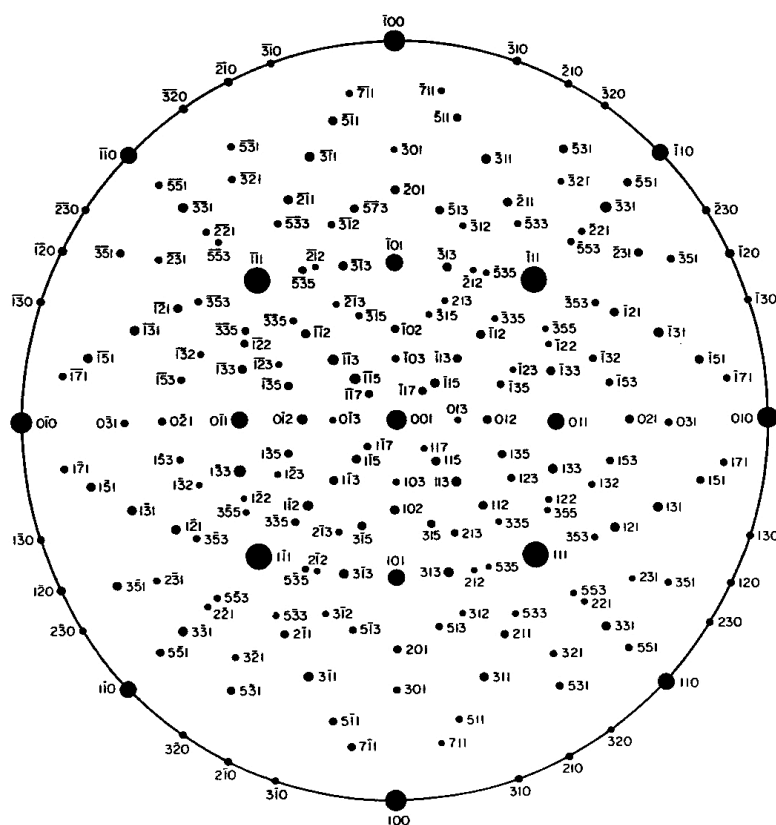


FIG. B.1. — Projection stéréographique standard [001] en symétrie cubique [376].



## **Annexe C**

# **Représentation de la texture par la fonction de distribution des orientations**

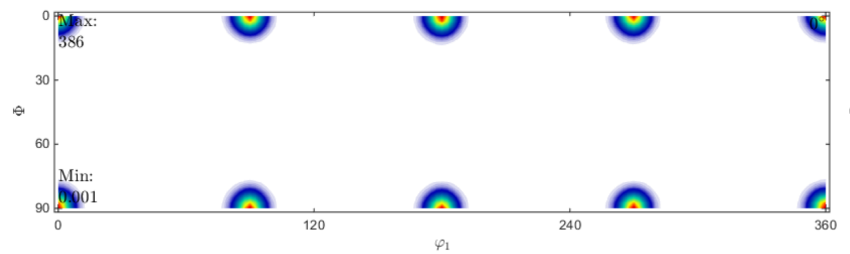
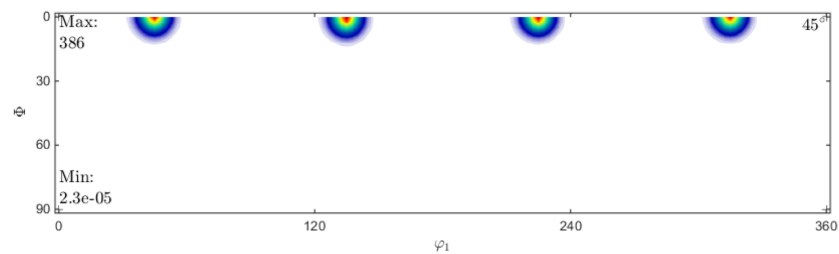
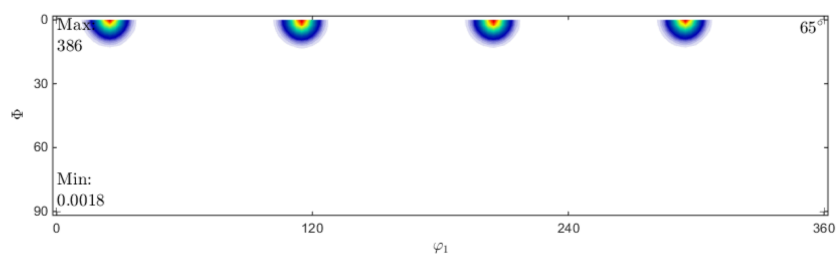
(a)  $\Psi = 0^\circ$ (b)  $\Psi = 45^\circ$ (c)  $\Psi = 65^\circ$ 

FIG. C.1. — Représentation de la texture par la fonction de distribution des orientations (FDO) pour l'échantillon YDC15 de 100 nm d'épaisseur déposée sur le substrat orienté YSZ(100) par ALD. La FDO a été calculée à partir des trois figures de pôles directes collectées à des valeurs  $2\theta$  de  $33,22^\circ$ ,  $47,68^\circ$  et  $28,66^\circ$ , correspondant respectivement à des réflexions  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  et  $\{111\}$  de la couche (cf. III.9, p.99).

## Annexe D

# Comportement des couches minces à base de $\text{CeO}_2$ sous atmosphère réductrice

### D.1 Conductivité de substrat YSZ monocristallin sous $\text{N}_2$ . Configuration symétrique

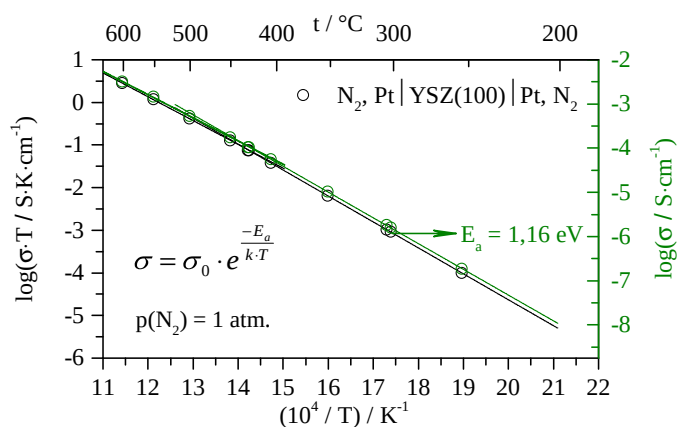


FIG. D.1. — Diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité du substrat YSZ(100) monocristallin mesurée sous atmosphère d'azote pur. La configuration électrochimique symétrique a été utilisée avec des électrodes en Pt.



## D.2 Échantillon de référence : YSZ monocristallin sans couche mince d'oxyde. Configuration asymétrique

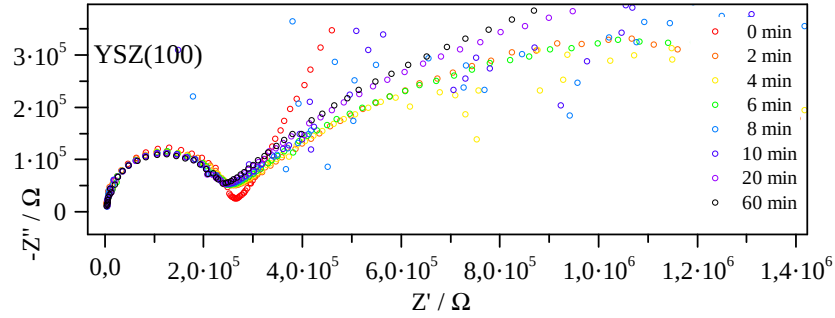


FIG. D.2. — Diagrammes d'impédance représentés sur le plan complexe de Nyquist enregistrés à  $430 \pm 1$  °C à différents moments de réduction du substrat YSZ(100) orienté sans couche mince. Le taux d'hydrogène est à 10%vol. dans l'azote. La configuration asymétrique est adoptée ; l'amplitude du signal est  $V_0 = 100$  mV. N.B. : par souci de clarté, les fréquences n'ont pas été reportées.

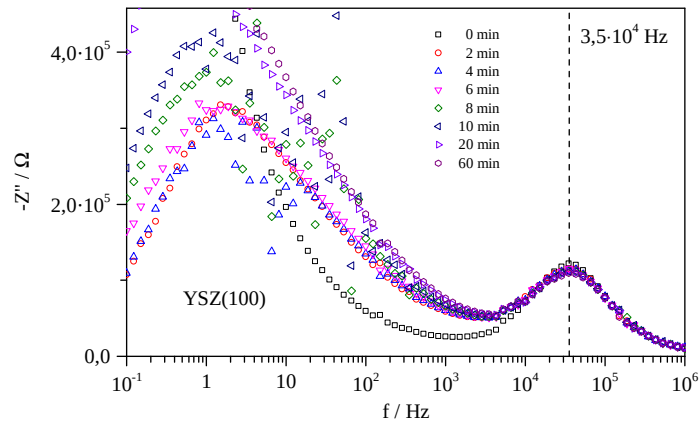


FIG. D.3. — Évolution de la distribution des valeurs de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de fréquence du signal appliqué à différents temps de l'exposition à 10% d'hydrogène à 430 °C pour le substrat YSZ(100) orienté sans couche.

Annexe D. Comportement des couches minces à base de  $\text{CeO}_2$  sous atmosphère réductrice

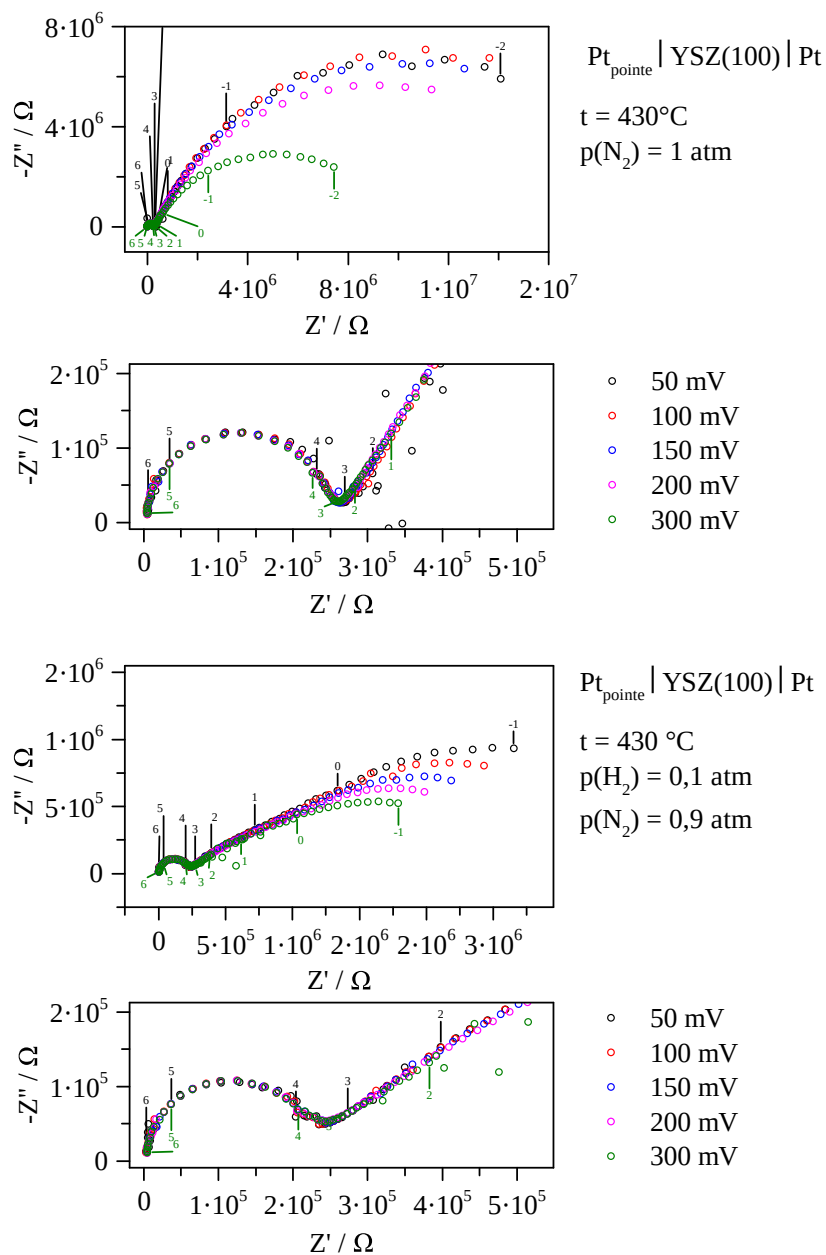


FIG. D.4. — Diagrammes d'impédance enregistrés au début et à la fin de l'exposition à l'hydrogène à  $430^\circ\text{C}$  pour l'échantillon de référence sans couche à différentes amplitudes de signal  $V_0$ . Dans cette représentation dans le plan complexe de Nyquist, les chiffres représentent le logarithme décimal de la fréquence du signal.

### D.3 Réductibilité des couches minces à base de $\text{CeO}_2$ sous hydrogène. Résultats supplémentaires

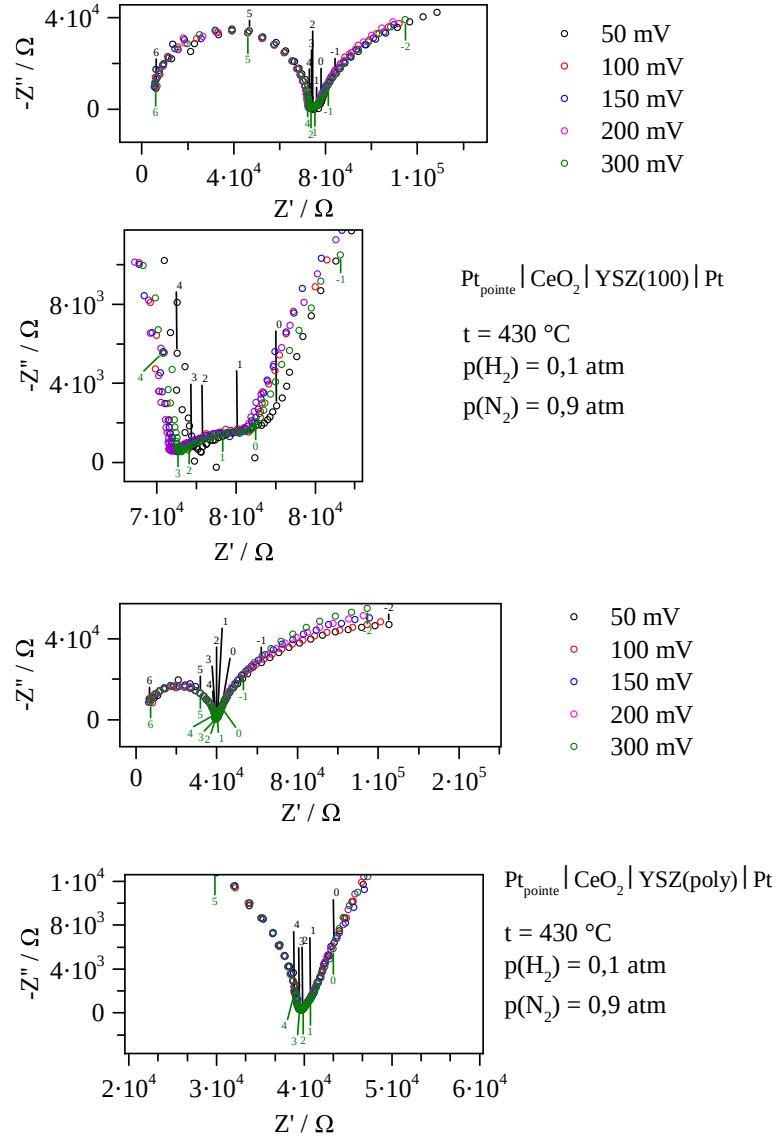


FIG. D.5. — Diagrammes d'impédance enregistrés à la fin de l'exposition des échantillons comportant des couches épitaxiée et polycristalline de  $\text{CeO}_2$  à 10%vol. d'hydrogène (4 h) à  $430 \text{ }^\circ\text{C}$  à différentes amplitudes de signal  $V_0$ .

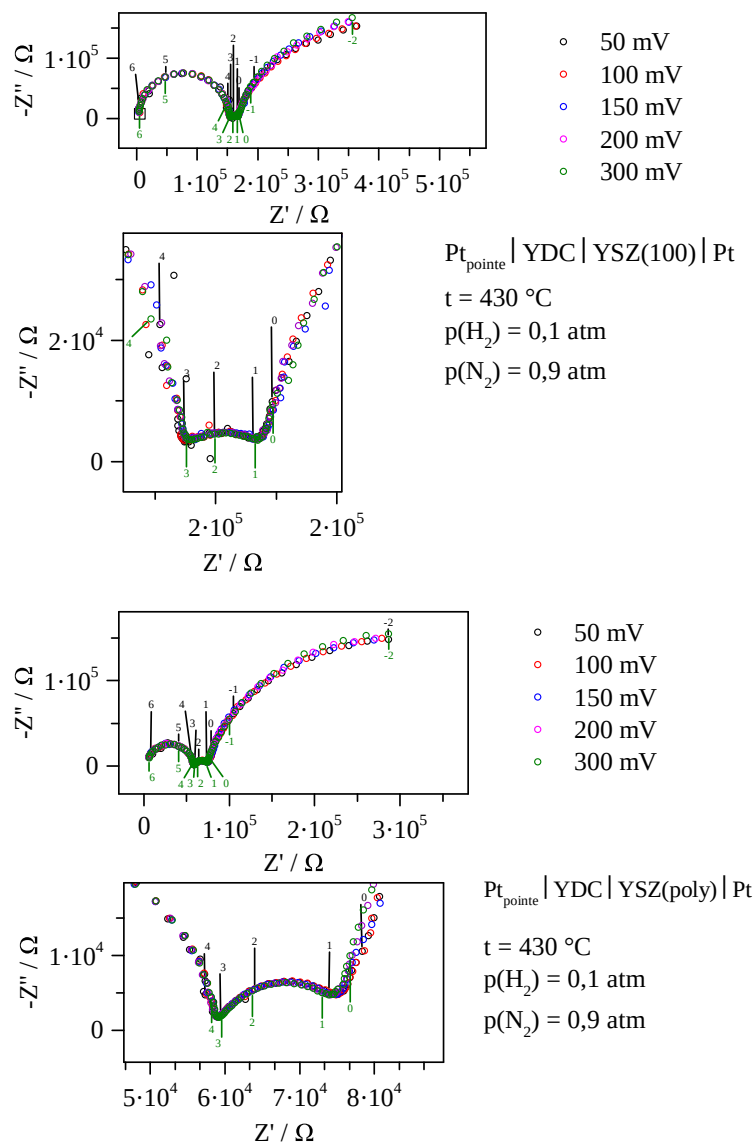


FIG. D.6. — Diagrammes d'impédance enregistrés à la fin de l'exposition des échantillons comportant des couches épitaxiée et polycristalline de YDC15 à 10%vol. d'hydrogène (4 h) à 430 °C à différentes amplitudes de signal  $V_0$ .



## Annexe E

### Diagrammes d'Arrhenius pour les trois cycles thermiques de SDC–LiNaK sous H<sub>2</sub> pur

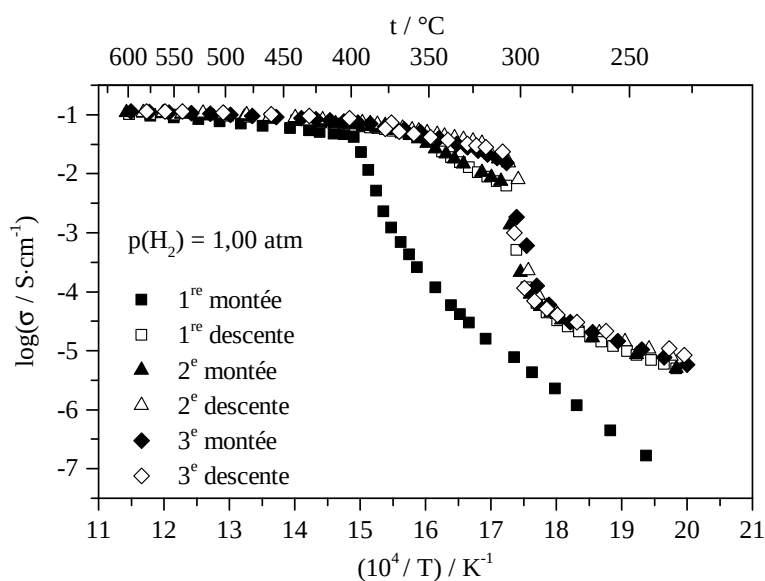


FIG. E.1. — Diagrammes d'Arrhenius superposés issus des trois cycles thermiques sous hydrogène sec pour l'échantillon de SDC–LiNaK. Les valeurs de la conductivité, ainsi celles des énergies d'activation sont reportées dans le tableau IV.1 sur la p. 151.

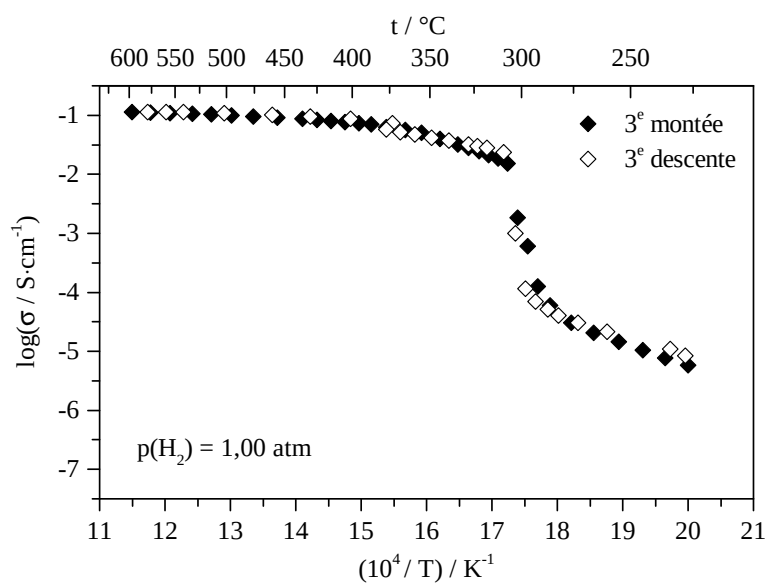


FIG. E.2. — Diagrammes d'Arrhenius reflétant le comportement de l'échantillon de SDC-LiNaK lors du troisième cycle thermique sous atmosphère d'hydrogène sec. Les valeurs de la conductivité, ainsi celles des énergies d'activation sont reportées dans le tableau IV.1 sur la p. 151.

## **Annexe F**

### **Résultats d'analyses EDS pour certains échantillons de l'électrolyte composite SDC–LiNaK**



Sample: SDC LiNaK as synth  
Type: Default  
ID:

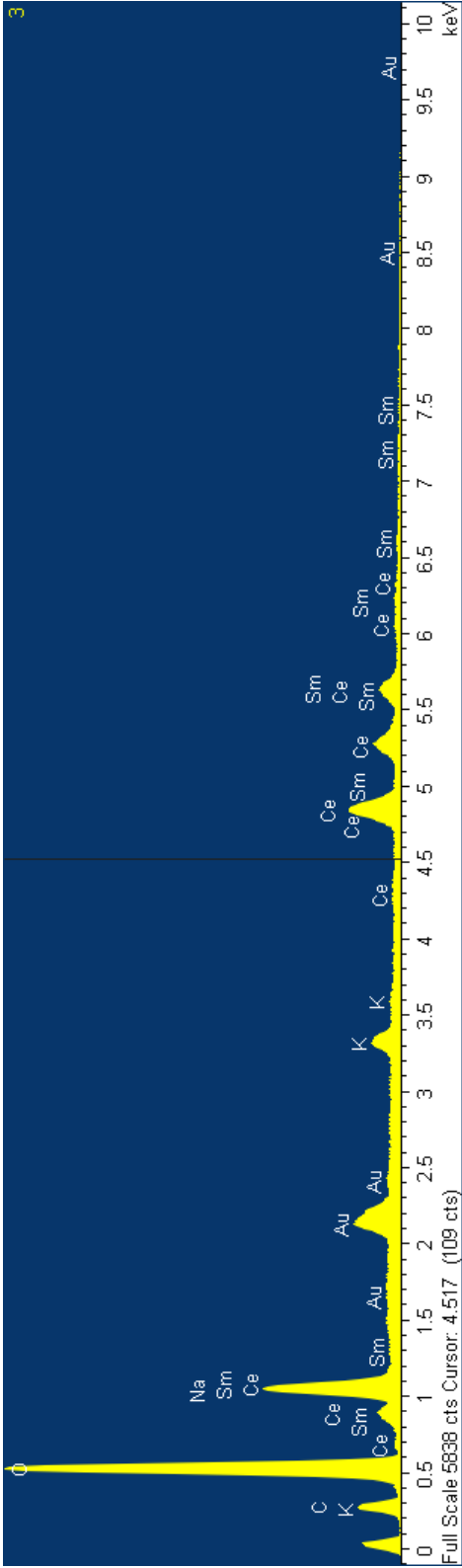
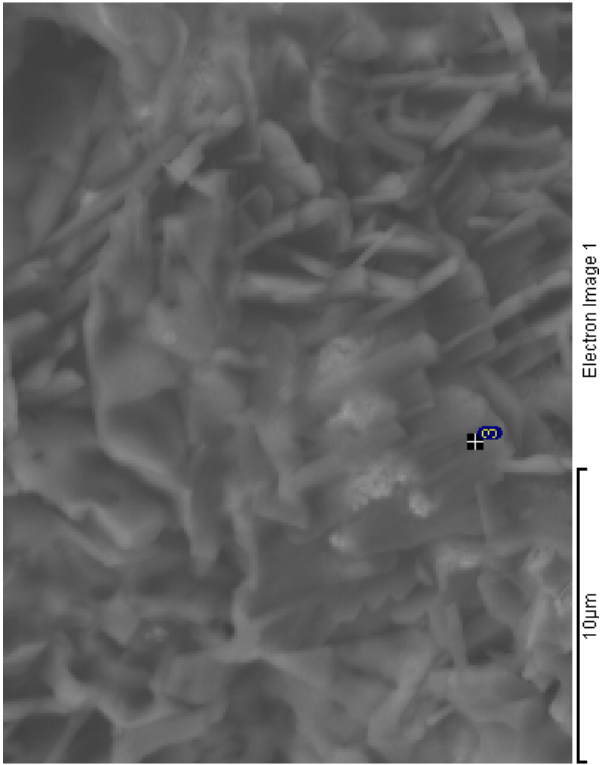
Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed  
Number of iterations = 3

Standard :

C C - CaCO3 10 kV 16-avr-2018 11:44 AM  
O O - Al2O3 10 kV 13-mars-2018 10:43 AM  
Na Na - NaCl 10 kV 13-mars-2018 10:41 AM  
K K - KBr 10 kV 13-mars-2018 01:33 PM  
Ce Ce - CeO2 10 kV 20-mars-2018 05:18 PM  
Sm SmF3 1-juin-1999 12:00 AM

| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| CK      | 3.34    | 18.52   |
| OK      | 12.19   | 50.73   |
| NaK     | 3.96    | 11.48   |
| KK      | 1.51    | 2.57    |
| CeL     | 27.23   | 12.94   |
| SmL     | 8.51    | 3.77    |



Spectrum Label: 3

Livetime 20.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):  
Tilt = 0.0  
Azimuth = 0.0  
Elevation = 30.0

Accelerating voltage = 10.00 kV

Total spectrum counts = 359518

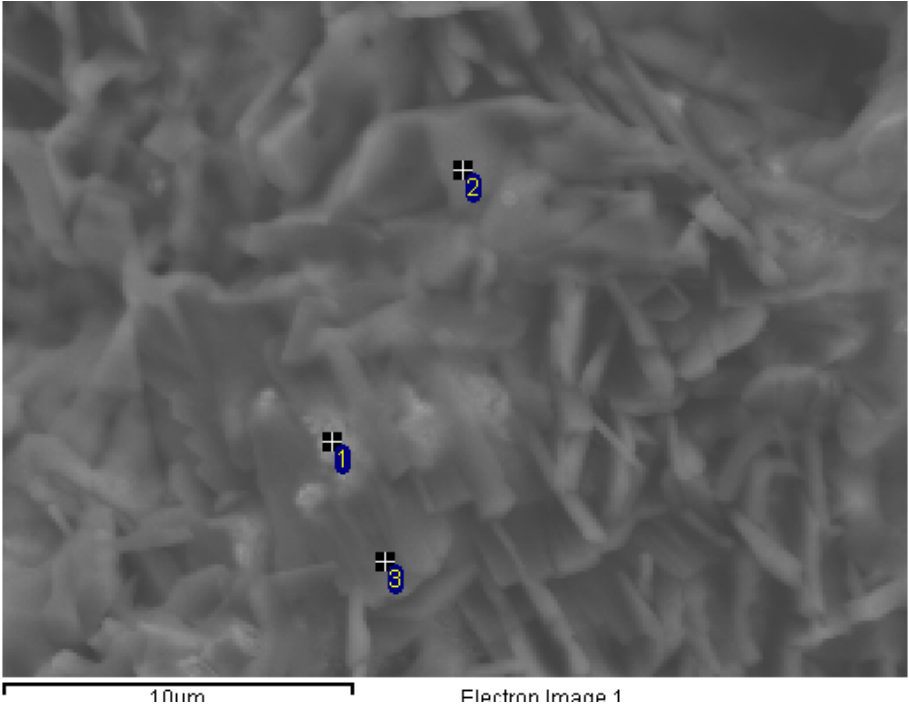
|               |             |            |        |
|---------------|-------------|------------|--------|
| Sample data : | Energy (eV) | Resn. (eV) | Area   |
| Strobe :      | 1.3         | 46.16      | 329839 |

Processing option : All elements analysed

| Spectrum       | In stats. | C   | O    | Na  | K   | Ce   | Sm  | Total |
|----------------|-----------|-----|------|-----|-----|------|-----|-------|
| 1              | Yes       | 2.5 | 7.5  | 0.3 | 1.4 | 23.2 | 6.9 | 41.8  |
| 2              | Yes       | 0.6 | 0.7  | 0.4 | 1.6 | 11.7 | 3.8 | 18.9  |
| 3              | Yes       | 3.3 | 12.2 | 4.0 | 1.5 | 27.2 | 8.5 | 56.7  |
| Mean           |           | 2.1 | 6.8  | 1.6 | 1.5 | 20.7 | 6.4 | 39.2  |
| Std. deviation |           | 1.4 | 5.8  | 2.1 | 0.1 | 8.0  | 2.4 |       |
| Max.           |           | 3.3 | 12.2 | 4.0 | 1.6 | 27.2 | 8.5 |       |
| Min.           |           | 0.6 | 0.7  | 0.3 | 1.4 | 11.7 | 3.8 |       |

All results in weight%

Sample: SDC LiNaK as synth  
Type: Default  
ID:



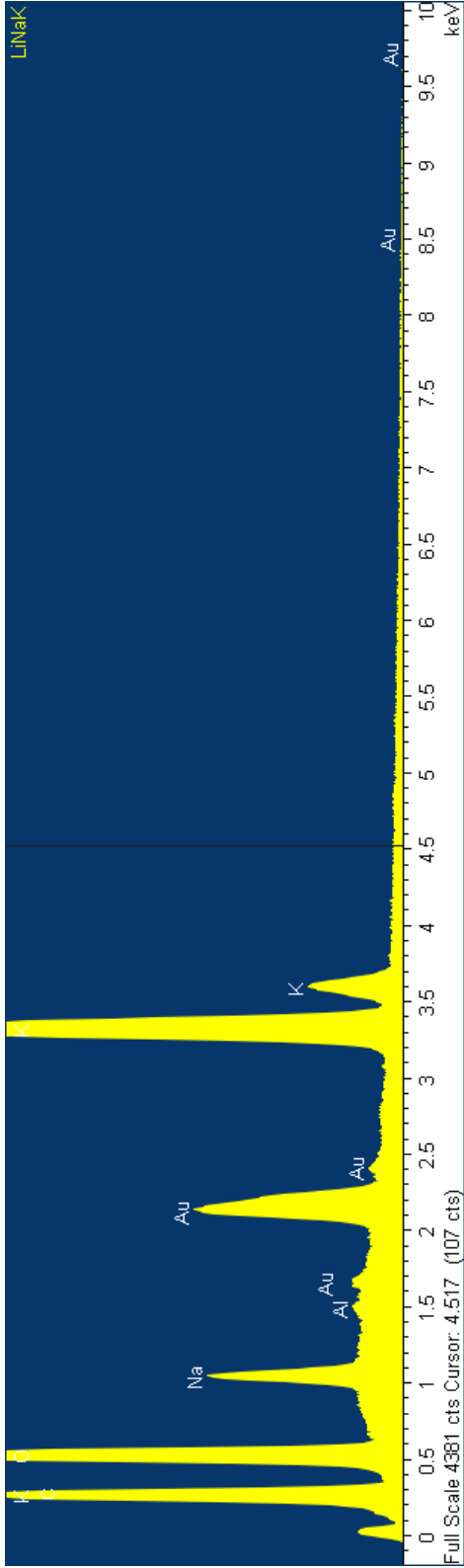
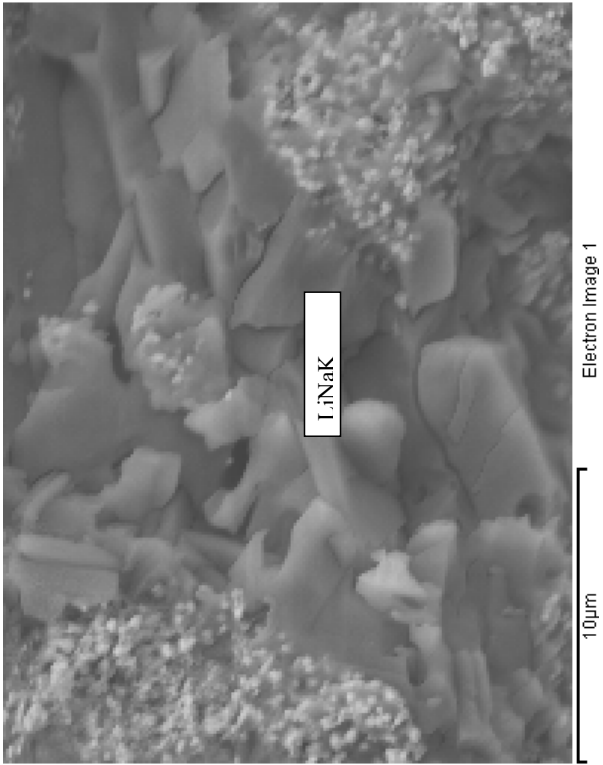
Sample: SDC LiNaK H2 23  
Type: Default  
ID:

Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed  
Number of iterations = 4

Standard :  
C - CaCO3 10 kV 16-avr-2018 11:44 AM  
O - Al2O3 10kV 13-mars-2018 10:43 AM  
F - MgF2 10kV 13-mars-2018 10:42 AM  
Na Na - NaCl 10 kV 13-mars-2018 10:41 AM  
Al Al - Al2O3 10kV 13-mars-2018 10:42 AM  
K K - KBr 10kV 13-mars-2018 01:33 PM  
Ce Ce - CeO2 10 kV 20-mars-2018 05:18 PM  
Sm SmF3 1-jun-1999 12:00 AM

| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 13.73   | 23.23   |
| O K     | 38.23   | 48.56   |
| F K     | 0.09    | 0.09    |
| Na K    | 3.49    | 3.09    |
| Al K    | 0.19    | 0.14    |

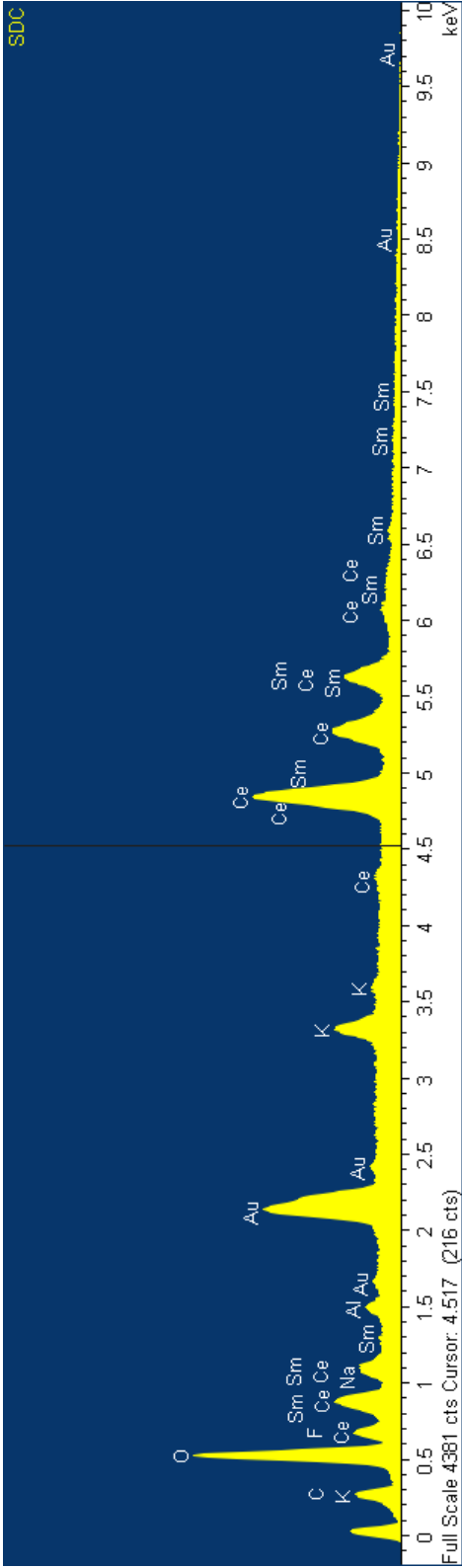
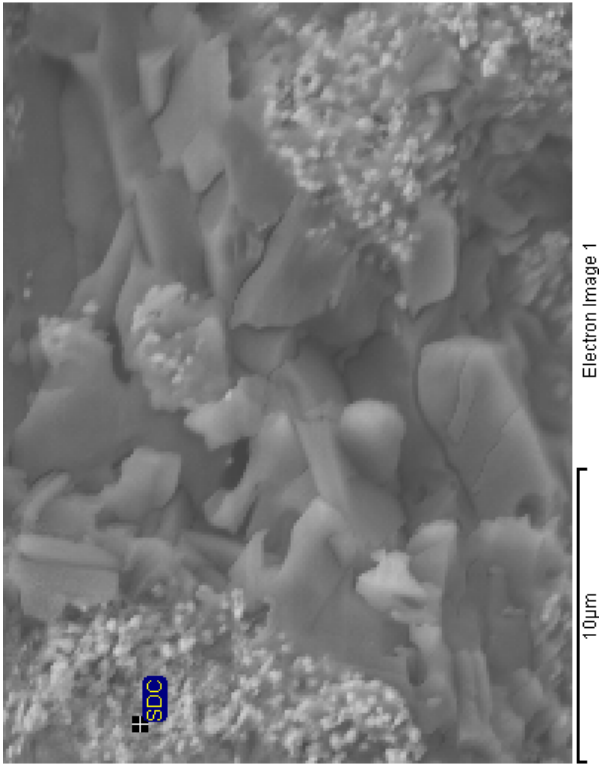


Sample: SDC LiNaK H2 23  
Type: Default  
ID:

Spectrum processing :  
No peaks omitted  
Processing option : All elements analyzed  
Number of iterations = 3

Standard :  
C - CaCO3 10 kV 16-avr-2018 11:44 AM  
O - Al2O3 10kV 13-mars-2018 10:43 AM  
F - MgF2 10kV 13-mars-2018 10:42 AM  
Na - NaCl 10 kV 13-mars-2018 10:41 AM  
Al - Al2O3 10kV 13-mars-2018 10:42 AM  
K - KBr 10kV 13-mars-2018 01:33 PM  
Ce - CeO2 10 kV 20-mars-2018 05:18 PM  
Sm SmF3 1-jun-1999 12:00 AM

| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 1.56    | 14.34   |
| O K     | 4.43    | 30.62   |
| F K     | 0.00    | 0.00    |
| Na K    | 0.00    | 0.00    |
| Al K    | 0.36    | 1.46    |



Spectrum Label: SDC

Livetime 20.0 s

Acquisition geometry ( degrees ):  
Tilt = 0.0  
Azimuth = 0.0  
Elevation = 30.0

Accelerating voltage = 10.00 kV

Total spectrum counts = 494865

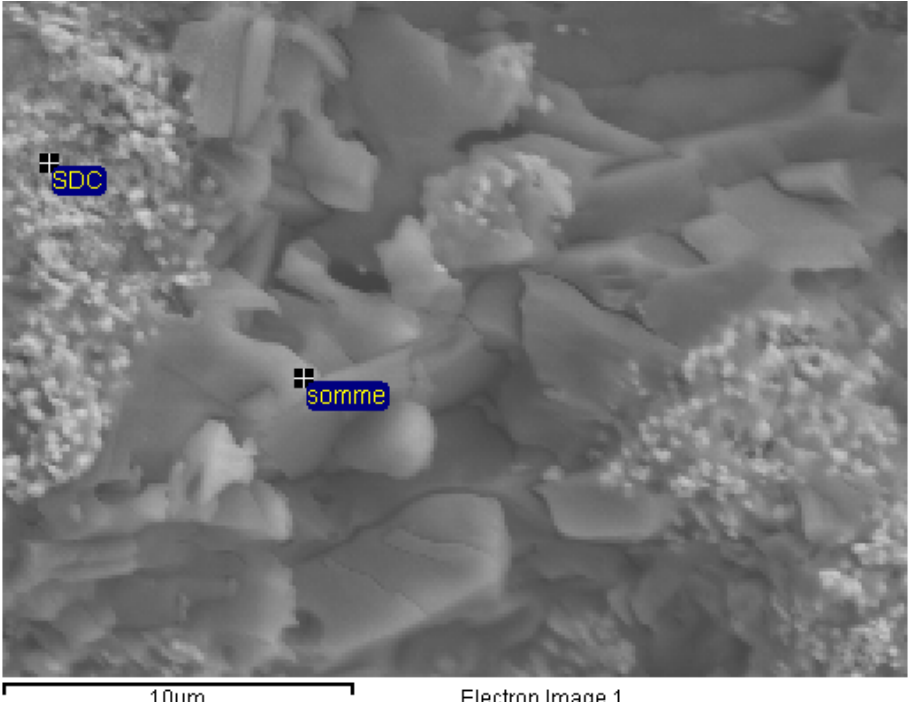
Sample: SDC LiNaK H2 23  
Type: Default  
ID:

|               |             |            |        |
|---------------|-------------|------------|--------|
| Sample data : | Energy (eV) | Resn. (eV) | Area   |
| Strobe :      | 1.3         | 46.34      | 325870 |

Processing option : All elements analysed

| Spectrum       | In stats. | C    | O    | F   | Na  | Al  | K    | Ce   | Sm   | Total |
|----------------|-----------|------|------|-----|-----|-----|------|------|------|-------|
| somme          | Yes       | 3.8  | 4.9  | 0.0 | 0.9 | 0.0 | 15.4 | 41.1 | 10.7 | 76.9  |
| SDC            | Yes       | 1.6  | 4.4  | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 2.1  | 49.3 | 11.9 | 69.6  |
| LiNaK          | Yes       | 13.7 | 38.2 | 0.1 | 3.5 | 0.2 | 47.6 | 1.0  | 0.1  | 104.4 |
| Mean           |           | 6.4  | 15.9 | 0.0 | 1.5 | 0.2 | 21.7 | 30.5 | 7.6  | 83.6  |
| Std. deviation |           | 6.5  | 19.4 | 0.0 | 1.8 | 0.2 | 23.4 | 25.9 | 6.5  |       |
| Max.           |           | 13.7 | 38.2 | 0.1 | 3.5 | 0.4 | 47.6 | 49.3 | 11.9 |       |
| Min.           |           | 1.6  | 4.4  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.1  | 1.0  | 0.1  |       |

All results in weight%



## Annexe G

# Diagrammes d'impédance enregistrés lors des tests électrochimiques des cellules complètes

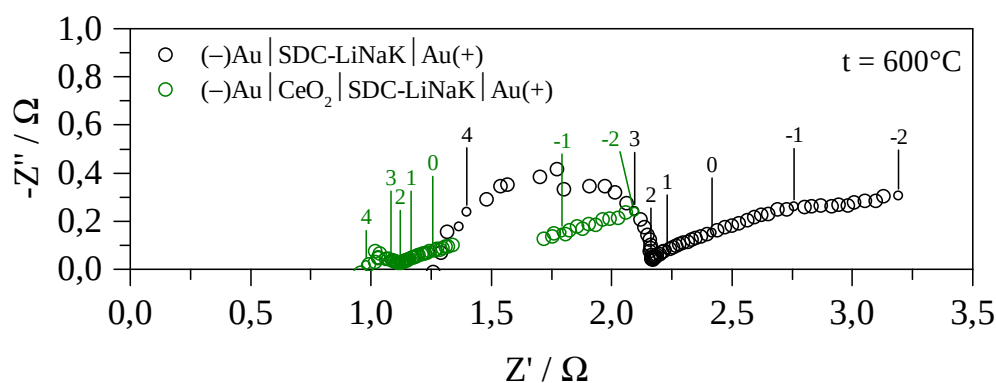


FIG. G.1. — Diagrammes d'impédance représentés sur le plan complexe de Nyquist enregistrés pour une cellule unitaire  $(-)\text{Au} \mid \text{CeO}_2 \mid \text{SDC-LiNaK} \mid \text{Au}(+)$  et pour une cellule de référence ne comportant pas de couche interfaciale à  $600^\circ\text{C}$  dans les conditions standard des SOFC. L'épaisseur de la couche interfaciale est de 100 nm. L'amplitude de signal est  $V_0 = 50\text{ mV}$ . Les chiffres représentent le logarithme décimal de la fréquence du signal.



# Bibliographie

- [1] S. P. JIANG & X. WANG ; *Fuel Cells : Advances and Challenges* ; chapitre 5, p. 179–264 (John Wiley & Sons, Ltd) (2011).
- [2] U. LUCIA ; «Overview on fuel cells» ; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **30**, p. 164–169 (2014).
- [3] F. LEFEBVRE-JOUD, G. GAUTHIER & J. MOUGIN ; «Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development» ; *Journal of Applied Electrochemistry* **39**, p. 535–543 (2009).
- [4] M. CASSIR, D. DALLEL, A. MELENDEZ-CEBALLOS, M.-H. CHAVANNE & A. RINGUEDÉ ; «ALD pour les piles à combustible à haute température ALD pour les piles à combustible à haute température» ; *Techniques de l'Ingénieur. Principes et applications de la technique ALD (Atomic Layer Deposition)* **RE256**, p. 153–167 (2016).
- [5] L. YANG, C. ZUO & M. LIU ; «High-performance anode-supported Solid Oxide Fuel Cells based on Ba(Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> (BZCY) fabricated by a modified co-pressing process» ; *Journal of Power Sources* **195**, p. 1845–1848 (2010).
- [6] J. DAILLY, S. FOURCADE, A. LARGETEAU, F. MAUVY, J. C. GRENIER & M. MARRONY ; «Perovskite and A<sub>2</sub>MO<sub>4</sub>-type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells» ; *Electrochimica Acta* **55**, p. 5847–5853 (2010).
- [7] J. DAILLY, G. TAILLADES, M. ANCELIN, P. PERS & M. MARRONY ; «High performing BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> - Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> based protonic ceramic fuel cell» ; *Journal of Power Sources* **361**, p. 221–226 (2017).
- [8] M. BOUDELLAL ; *La pile à combustible. L'hydrogène et ses applications* ; Environnement et sécurité ; 2<sup>e</sup> édition (Dunod) (2012).
- [9] B. C. H. STEELE & A. HEINZEL ; *Materials for fuel-cell technologies* ; p. 224–231 (Co-Published with Macmillan Publishers Ltd) (2010).
- [10] M. C. WILLIAMS, J. P. STRAKEY, W. A. SURDOVAL & L. C. WILSON ; «Solid oxide fuel cell technology development in the U.S.» ; *Solid State Ionics* **177**, p. 2039–2044 (2006).
- [11] D. M. SILVA-MOSQUEDA, F. ELIZALDE-BLANCAS, D. PUMIGLIA, F. SANTONI, C. BOIGUES-MUÑOZ & S. J. MCPHAIL ; «Intermediate temperature solid oxide fuel



- cell under internal reforming : Critical operating conditions, associated problems and their impact on the performance» ; *Applied Energy* **235**, p. 625–640 (2019).
- [12] A. A. A. AGLL, Y. M. HAMAD, T. A. HAMAD, M. THOMAS, S. BAPAT, K. B. MARTIN & J. W. SHEFFIELD ; «Study of a molten carbonate fuel cell combined heat, hydrogen and power system : Energy analysis» ; *Applied Thermal Engineering* **59**, p. 634–638 (2013).
  - [13] H. GHEZEL-AYAGH, M. FAROOQUE & H. C. MARU ; *Carbonate Fuel Cell : Principles and Applications* ; p. 217–247 (Springer New York) (2007).
  - [14] Y. M. HAMAD, T. A. HAMAD, A. A. AGLL, K. B. MARTIN, T. MATHEW, G. B. SUSHRUT & J. W. SHEFFIELD ; «Molten carbonate fuel cell combined heat, hydrogen and power system : feedstock analysis» ; *Energy Science and Technology* **6**, p. 31–35 (2013).
  - [15] W. G. BESSLER, M. VOGLER, H. STÖRMER, D. GERTHSEN, A. UTZ, A. WEBER & E. IVERS-TIFFÉE ; «Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells» ; *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, p. 13 888–13 903 (2010).
  - [16] S. A. N. P. JIANG & S. H. W. A. CHAN ; «A review of anode materials development in solid oxide fuel cells» ; *Journal of Materials Science* **39**, p. 4405–4439 (2004).
  - [17] S. C. SINGHAL ; «Solid oxide fuel cells for power generation» ; *Wiley Interdisciplinary Reviews : Energy and Environment* **3**, p. 179–194 (2014).
  - [18] S. ARUNA, M. MUTHURAMAN & K. PATIL ; «Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet : anode material for solid oxide fuel cells» ; *Solid State Ionics* **111**, p. 45–51 (1998).
  - [19] M. BROWN, S. PRIMDAHL & M. MOGENSEN ; «Structure/performance relations for Ni/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells» ; *Journal of The Electrochemical Society* **147**, p. 475–485 (2000).
  - [20] J.-H. KOH, Y.-S. YOO, J.-W. PARK & H. C. LIM ; «Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel» ; *Solid State Ionics* **149**, p. 157–166 (2002).
  - [21] V. ALZATE-RESTREPO & J. M. HILL ; «Effect of anodic polarization on carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to methane» ; *Applied Catalysis A : General* **342**, p. 49–55 (2008).
  - [22] A. CHITSAZ, M. SADEGHI, M. SADEGHI & E. GHANBARLOO ; «Exergoenvironmental comparison of internal reforming against external reforming in a cogeneration system based on solid oxide fuel cell using an evolutionary algorithm» ; *Energy* **144**, p. 420–431 (2018).
  - [23] A. BENYOUCEF, D. KLEIN, C. CODDET & B. BENYOUCEF ; «Development and characterisation of (Ni, Cu, Co)-YSZ and Cu-Co-YSZ cermets anode materials for SOFC application» ; *Surface and Coatings Technology* **202**, p. 2202–2207 (2008).

- [24] H. KAN & H. LEE; «Enhanced stability of Ni-Fe/GDC solid oxide fuel cell anodes for dry methane fuel»; *Catalysis Communications* **12**, p. 36–39 (2010).
- [25] D. P. FAGG, J. R. FRADE, M. MOGENSEN & J. T. S. IRVINE; «Effects of firing schedule on solubility limits and transport properties of  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  fluorites»; *Journal of Solid State Chemistry* **180**, p. 2371–2376 (2007).
- [26] S. E. HOU, A. AGUADERO, J. A. ALONSO & J. B. GOODENOUGH; «Fe-based perovskites as electrodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells»; *Journal of Power Sources* **196**, p. 5478–5484 (2011).
- [27] Y. H. HUANG, R. I. DASS, Z. L. KING & J. B. GOODENOUGH; «Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells»; *Science* **312**, p. 254–257 (2006).
- [28] S. CHO, D. E. FOWLER, E. C. MILLER, J. S. CRONIN, K. R. POEPELMEIER & S. A. BARNETT; «Fe-substituted  $\text{SrTiO}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  composite anodes for solid oxide fuel cells»; *Energy and Environmental Science* **6**, p. 1850–1857 (2013).
- [29] N. MINH & T. TAKAHASHI; *Cathode*; chapitre 5, p. 117–146 (Elsevier Science Ltd, Oxford) (1995).
- [30] Y. SAKAKI, Y. TAKEDA, A. KATO, N. IMANISHI, O. YAMAMOTO, M. HATTORI, M. IIO & Y. ESAKI; « $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm and Gd}$ ) as the cathode material for solid oxide fuel cells»; *Solid State Ionics* **118**, p. 187–194 (1999).
- [31] A. MITTERDORFER & L. J. GAUCKLER; « $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  formation and oxygen reduction kinetics of the  $\text{LaSrMnO}_3\text{-O}_2$  (g) YSZ system»; *Solid State Ionics* **111**, p. 185–218 (1998).
- [32] M. C. BRANT, T. MATENCIO, L. DESSEMOND & R. Z. DOMINGUES; «Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface»; *Solid State Ionics* **177**, p. 915–921 (2006).
- [33] J. KIM, H.-I. JI, H. P. DASARI, D. SHIN, H. SONG, J.-H. LEE, B.-K. KIM, H.-J. JE, H.-W. LEE & K. J. YOON; «Degradation mechanism of electrolyte and air electrode in solid oxide electrolysis cells operating at high polarization»; *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, p. 1225–1235 (2013).
- [34] E. P. MURRAY & S. A. BARNETT; « $(\text{La, Sr})\text{MnO}_3\text{-(Ce, Gd)}\text{O}_{2-x}$  composite cathodes for solid oxide fuel cells»; *Solid State Ionics* **143**, p. 265–273 (2001).
- [35] A. BARBUCCI, R. BOZZO, G. CERISOLA & P. COSTAMAGNA; «Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy. Analysis of Pt/YSZ and LSM/YSZ electrodes»; *Electrochimica Acta* **47**, p. 2183–2188 (2002).
- [36] A. GRIMAUD, F. MAUVY, J. M. BASSAT, S. FOURCADE, L. ROCHERON, M. MARRONY & J. C. GRENIER; «Hydration properties and rate determining steps of the oxygen reduction reaction of perovskite-related oxides as  $\text{H}^+$ -SOFC cathodes»; *Journal of The Electrochemical Society* **159**, p. B683–B694 (2012).

- [37] P. ODIER, C. ALLAN & J. M. BASSAT; «Oxygen exchange in  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  at high temperature and direct formation of  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ »; *Journal of Solid State Chemistry* **385**, p. 381–385 (2000).
- [38] J. G. RAILSBACK, Z. GAO & S. A. BARNETT; «Oxygen electrode characteristics of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -infiltrated porous  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ »; *Solid State Ionics* **274**, p. 134–139 (2015).
- [39] B. PHILIPPEAU, F. MAUVY, C. MAZATAUD, S. FOURCADE & J.-C. GRENIER; «Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ) and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as SOFC cathodes associated to  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  electrolytes»; *Solid State Ionics* **249-250**, p. 17–25 (2013).
- [40] Z. SHAO & S. M. HALLE; «A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells»; *Nature* **431**, p. 170–173 (2004).
- [41] Z. SHAO & S. M. HAILE; *A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells*; p. 255–258 (Elsevier) (2004).
- [42] V. KHARTON, F. MARQUES & A. ATKINSON; «Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics : a brief review»; *Solid State Ionics* **174**, p. 135–149 (2004).
- [43] J. W. FERGUS; «Electrolytes for solid oxide fuel cells»; *Journal of Power Sources* **162**, p. 30–40 (2006).
- [44] H. YOKOKAWA; *Overview of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*; p. 17–43 (Springer US, Boston, MA) (2009).
- [45] W. Z. ZHU & S. C. DEEVI; «Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells»; *Materials Science and Engineering A* **348**, p. 227–243 (2003).
- [46] T. NAKAMURA, G. PETZOW & L. J. GAUCKLER; «Stability of the perovskite phase  $\text{LaBO}_3$ »; *Materials Research Bulletin* **14**, p. 649–659 (1979).
- [47] H. U. ANDERSON; *Fabrication and Property Control of  $\text{LaCrO}_3$  Based Oxides*; p. 469–477 (Springer US, Boston, MA) (1978).
- [48] C. JOHNSON, X. LIU & R. GEMMEN; «Solid oxide fuel cell performance using metallic interconnects coated by electroplating methods»; dans A. S. OF MECHANICAL ENGINEERS (rédacteur), «The 5<sup>th</sup> international conference on fuel cell science, engineering and technology», (2007).
- [49] Y. LARRING & T. NORBY; «Spinel and perovskite functional layers between plansee metallic interconnect ( $\text{Cr-5 wt.\% Fe-1 wt.\% Y}_2\text{O}_3$ ) and ceramic  $((\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.91}\text{MnO}_3$  cathode materials for solid oxide fuel cells»; *Journal of The Electrochemical Society* **147**, p. 3251 (2000).
- [50] X. CHEN, P. Y. HOU, C. P. JACOBSON, S. J. VISCO & L. C. DE JONGHE; «Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs : oxidation kinetics and electrical properties»; *Solid State Ionics* **176**, p. 425–433 (2005).

- [51] P. A. LESSING ; «A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells» ; *Journal of Materials Science* **42**, p. 3465–3476 (2007).
- [52] M. BRAM, S. BRUNINGS, F. MESCHKE, W. MEULENBERG, H. BUCHKREMER & R. STEINBRECH ; «Application of metallic gaskets in SOFC stacks» ; *Electrochemical Society Proceedings* **16**, p. 875–884 (2001).
- [53] Y. S. CHOU & J. W. STEVENSON ; «Novel silver/mica multilayer compressive seals for solid-oxide fuel cells : The effect of thermal cycling and material degradation on leak behavior» ; *Journal of Materials Research* **18**, p. 2243–2250 (2003).
- [54] M. BRAM, S. RECKERS, P. DRINOVAC, J. M. R. W. STEINBRECH, H. P. BUCHKREMER & D. STOVER ; «Characterisation and evaluation of compression loaded sealing concepts for SOFC stacks» ; dans «The Electrochemical Society», , tome 2003-7p. 888–897 (2003).
- [55] Y. S. CHOU, J. W. STEVENSON & L. A. CHICK ; «Novel compressive mica seals with metallic interlayers for solid oxide fuel cell applications» ; *Journal of the American Ceramic Society* **86**, p. 1003–1007 (2003).
- [56] E. P. MURRAY, M. J. SEVER & S. A. BARNETT ; «Electrochemical performance of (La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3</sub>–(Ce, Gd)O<sub>3</sub> composite cathodes» ; *Solid State Ionics* **148**, p. 27–34 (2002).
- [57] N. T. HART, N. P. BRANDON, M. J. DAY & N. LAPEÑA-REY ; «Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells» ; *Journal of Power Sources* **106**, p. 42–50 (2002).
- [58] Z. SHAO, W. ZHOU & Z. ZHU ; «Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells» ; *Progress in Materials Science* **57**, p. 804–874 (2012).
- [59] J. HUANG, F. XIE, C. WANG & Z. MAO ; «Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation» ; *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, p. 877–883 (2012).
- [60] Y. ZHAO, C. XIA, L. JIA, Z. WANG, H. LI, J. YU & Y. LI ; «Recent progress on solid oxide fuel cell : Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels» ; *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, p. 16 498–16 517 (2013).
- [61] E. WACHSMAN, T. ISHIHARA & J. KILNER ; «Low-temperature solid-oxide fuel cells» ; *MRS Bulletin* **39**, p. 773–779 (2014).
- [62] Z. GAO, L. V. MOGNI, E. C. MILLER, J. G. RAILSBACK & S. A. BARNETT ; «A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells» ; *Energy and Environmental Science* **9**, p. 1602–1644 (2016).
- [63] B. SINGH, S. GHOSH, S. AICH & B. ROY ; «Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE) : A review» ; *Journal of Power Sources* **339**, p. 103–135 (2017).

- [64] L. FAN, B. ZHU, P. C. SU & C. HE; «Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells : Recent advances, challenges and opportunities»; *Nano Energy* **45**, p. 148–176 (2018).
- [65] B. SHRI PRAKASH, R. PAVITRA, S. SENTHIL KUMAR & S. T. ARUNA; «Electrolyte bi-layering strategy to improve the performance of an intermediate temperature solid oxide fuel cell : A review»; *Journal of Power Sources* **381**, p. 136–155 (2018).
- [66] A. TARANCÓN; «Strategies for lowering solid oxide fuel cells operating temperature»; *Energies* **2**, p. 1130–1150 (2009).
- [67] A. N. BUSAWON, D. SARANTARIDIS & A. ATKINSON; «Ni infiltration as a possible solution to the redox problem of SOFC anodes»; *Electrochemical and Solid-State Letters* **11**, p. B186–B189 (2008).
- [68] T. KLEMENSØ, K. THYDÉN, M. CHEN & H. J. WANG; «Stability of Ni-yttria stabilized zirconia anodes based on Ni-impregnation»; *Journal of Power Sources* **195**, p. 7295–7301 (2010).
- [69] A. BUYUKAKSOY, V. PETROVSKY & F. DOGAN; «Redox stable solid oxide fuel cells with Ni-YSZ cermet anodes prepared by polymeric precursor infiltration»; *Journal of The Electrochemical Society* **159**, p. B232–B234 (2012).
- [70] Z. GAO, D. KENNOUCHE & S. A. BARNETT; «Reduced-temperature firing of solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bi-layer electrolytes»; *Journal of Power Sources* **260**, p. 259–263 (2014).
- [71] A. ATKINSON, S. J. SKINNER & J. A. KILNER; *Solid Oxide Fuel Cells solid oxide fuel cell (SOFC)*; p. 9885–9904 (Springer New York, New York, NY) (2012).
- [72] G. MURCH; *Diffusion in Crystalline Solids*; Materials Science and Technology (Elsevier Science) (2012).
- [73] N. AS; *Atom transport in oxides of the fluorite structure*; chapitre 3, p. 143–188 (Academic) (1984).
- [74] N. MAHATO, A. BANERJEE, A. GUPTA, S. OMAR & K. BALANI; «Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : a review»; *Progress in Materials Science* **72**, p. 141–337 (2015).
- [75] P. C. SU, C. C. CHAO, J. H. SHIM, R. FASCHING & F. B. PRINZ; «Solid oxide fuel cell with corrugated thin film electrolyte»; *Nano Letters* **8**, p. 2289–2292 (2008).
- [76] H. HUANG, M. NAKAMURA, P. SU, R. FASCHING, Y. SAITO & F. B. PRINZ; «High-performance ultrathin solid oxide fuel cells for low-temperature operation»; *Journal of The Electrochemical Society* **154**, p. B20–B24 (2007).
- [77] B. C. H. STEELE & A. HEINZEL; «Materials for fuel-cell technologies»; *Nature* **414**, p. 345–52 (2001).
- [78] J. GARCIA-BARRIOCANAL, A. RIVERA-CALZADA, M. VARELA, Z. SEFRIQUI, E. IBORRA, C. LEON, S. J. PENNYCOOK & J. SANTAMARIA; «Colossal ionic

- conductivity at interfaces of epitaxial  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures»; *Science* **321**, p. 676–680 (2008).
- [79] T. VAN GESTEL, D. SEBOLD, H. P. BUCHKREMER & D. STÖVER; «Assembly of 8YSZ nanoparticles into gas-tight 1-2  $\mu\text{m}$  thick 8YSZ electrolyte layers using wet coating methods»; *Journal of the European Ceramic Society* **32**, p. 9–26 (2012).
- [80] T. VAN GESTEL, D. SEBOLD, W. A. MEULENBERG & H. P. BUCHKREMER; «Development of thin-film nano-structured electrolyte layers for application in anode-supported solid oxide fuel cells»; *Solid State Ionics* **179**, p. 428–437 (2008).
- [81] T. V. GESTEL, F. HAN, D. SEBOLD, H. P. BUCHKREMER & D. STÖVER; «Nano-structured solid oxide fuel cell design with superior power output at high and intermediate operation temperatures»; *Microsystem Technologies* **17**, p. 233–242 (2011).
- [82] S.-C. PARK, J.-J. LEE, S.-H. LEE, J. MOON & S.-H. HYUN; «Design and preparation of SOFC unit cells using scandia-stabilized zirconia electrolyte for intermediate temperature operation»; *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **8**, p. 044 501–1–044 501–6 (2011).
- [83] J. BAE, S. LIM, H. JEE, J. H. KIM, Y. S. YOO & T. LEE; «Small stack performance of intermediate temperature-operating solid oxide fuel cells using stainless steel interconnects and anode-supported single cell»; *Journal of Power Sources* **172**, p. 100–107 (2007).
- [84] M. MORI, Y. LIU, S. MA, S.-I. HASHIMOTO & K. TAKEI; «Investigation of Li dopant as a sintering aid for ScSZ electrolyte for IT-SOFC»; *Journal of the Korean Ceramic Society* **45**, p. 760–765 (2008).
- [85] A. WEBER & E. IVERS-TIFFÉE; «Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications»; *Journal of Power Sources* **127**, p. 273–283 (2004).
- [86] C. SUN, H. LI & L. CHEN; «Nanostructured ceria-based materials : Synthesis, properties, and applications»; *Energy and Environmental Science* **5**, p. 8475–8505 (2012).
- [87] C. ARTINI; «Rare-earth-doped ceria systems and their performance as solid electrolytes : a puzzling tangle of structural issues at the average and local scale»; *Inorganic Chemistry* **57**, p. 13 047–13 062 (2018).
- [88] B. STEELE; «Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C»; *Solid State Ionics* **129**, p. 95–110 (2000).
- [89] M. MOGENSEN, N. M. SAMMES & G. A. TOMPSETT; «Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria»; *Solid State Ionics* **129**, p. 63–94 (2000).
- [90] C. XIA; *Electrolytes*; chapitre 1, p. 1–72 (CRC Press; Taylor & Francis Group) (2009).

- [91] T. ISHIHARA, H. MATSUDA & Y. TAKITA ; «Doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor» ; Journal of the American Chemical Society **116**, p. 3801–3803 (1994).
- [92] J. STEVENSON, T. ARMSTRONG, L. PEDERSON, J. LI, C. LEWINSOHN & S. BASKARAN ; «Effect of A-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate» ; Solid State Ionics **113-115**, p. 571–583 (1998).
- [93] J. W. STEVENSON, K. HASINSKA, N. L. CANFIELD & T. R. ARMSTRONG ; «Influence of cobalt and iron additions on the electrical and thermal properties of (La, Sr)(Ga, Mg)O<sub>3-δ</sub>» ; Journal of The Electrochemical Society **147**, p. 3213–3218 (2000).
- [94] I. YASUDA, Y. MATSUZAKI, T. YAMAKAWA & T. KOYAMA ; «Electrical conductivity and mechanical properties of alumina-dispersed doped lanthanum gallates» ; Solid State Ionics **135**, p. 381–388 (2000).
- [95] T. ISHIHARA, T. AKBAY, H. FURUTANI & Y. TAKITA ; «Improved oxide ion conductivity of Co doped La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> perovskite type oxide» ; Solid State Ionics **113-115**, p. 585–591 (1998).
- [96] N. TROFIMENKO ; «Transition metal doped lanthanum gallates» ; Solid State Ionics **118**, p. 215–227 (1999).
- [97] V. V. KHARTON, A. P. VISKUP, A. A. YAREMCHENKO, R. T. BAKER, B. GHARBAGE, G. C. MATHER, F. M. FIGUEIREDO, E. N. NAUMOVICH & F. M. MARQUES ; «Ionic conductivity of La(Sr)Ga(Mg, M)O<sub>3-δ</sub> (M = Ti, Cr, Fe, Co, Ni) : Effects of transition metal dopants» ; Solid State Ionics **132**, p. 119–130 (2000).
- [98] A. ROLLE, P. ROUSSEL, N. V. GIRIDHARAN, E. SUARD & R. N. VANNIER ; «A neutron diffraction study of the oxygen diffusion in molybdenum doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>» ; Solid State Ionics **179**, p. 1986–1995 (2008).
- [99] N. KOCHETOVA, I. ANIMITSA, D. MEDVEDEV, A. DEMIN & P. TSIAKARAS ; «Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications» ; RSC Advances **6**, p. 73 222–73 268 (2016).
- [100] J. JANKOVIC, D. P. WILKINSON & R. HUI ; «Preparation and characterization of Ce- and La-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as candidates for intermediate temperature (100–500 °C) solid proton conductors» ; Journal of Power Sources **201**, p. 49–58 (2012).
- [101] I. ANIMITSA, N. TARASOVA & Y. FILINKOVA ; «Electrical properties of the fluorine-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>» ; Solid State Ionics **207**, p. 29–37 (2012).
- [102] M. S. ISLAM, R. A. DAVIES, C. A. FISHER & A. V. CHADWICK ; «Defects and protons in the CaZrO<sub>3</sub> perovskite and Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> brownmillerite : Computer modelling and EXAFS studies» ; Solid State Ionics **145**, p. 333–338 (2001).
- [103] G. B. ZHANG & D. M. SMYTH ; «Protonic conduction in Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>» ; Solid State Ionics **82**, p. 153–160 (1995).

- [104] G. ZHANG & D. SMYTH; «Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity -  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ »; *Solid State Ionics* **82**, p. 161–172 (2013).
- [105] T. HASHIMOTO, Y. UEDA, M. YOSHINAGA, K. KOMAZAKI, K. ASAOKA & S. WANG; «Observation of two kinds of structural phase transitions in the  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  system»; *Journal of The Electrochemical Society* **149**, p. A1381–A1384 (2002).
- [106] T. SCHÖBER & J. FRIEDRICH; «The oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  : Thermogravimetry of proton uptake»; *Solid State Ionics* **113-115**, p. 369–375 (1998).
- [107] T. Q. TA, T. TSUJI & Y. YAMAMURA; «Thermal and electrical properties of  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  substituted for in-site by rare earth elements»; *Journal of Alloys and Compounds* **408-412**, p. 253–256 (2006).
- [108] M. YOSHINAGA, M. YAMAGUCHI, T. FURUYA, S. WANG & T. HASHIMOTO; «The electrical conductivity and structural phase transitions of cation-substituted  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ »; *Solid State Ionics* **169**, p. 9–13 (2004).
- [109] R. HUI, R. MARIC, C. DECÈS-PETIT, E. STYLES, W. QU, X. ZHANG, J. ROLLER, S. YICK, D. GHOSH, K. SAKATA & M. KENJI; «Proton conduction in ceria-doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  nanocrystalline ceramic at low temperature»; *Journal of Power Sources* **161**, p. 40–46 (2006).
- [110] F. GOUTENOIRE, O. ISNARD, E. SUARD, O. BOHNKE, Y. LALIGANT, R. RETOUX & P. LACORRE; «Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ »; *Journal of Materials Chemistry* **11**, p. 119–124 (2001).
- [111] S. GEORGES, F. GOUTENOIRE, F. ALTORFER, D. SHEPTYAKOV, F. FAUTH, E. SUARD & P. LACORRE; «Thermal, structural and transport properties of the fast oxide-ion conductors  $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  (R = Nd, Gd, Y)»; *Solid State Ionics* **161**, p. 231–241 (2003).
- [112] J. R. FRADE & V. V. KHARTON; «OSSEP workshop on ionic and mixed conductors : methods and processes, Aveiro, Portugal, April 2003»; *Journal of Solid State Electrochemistry* **8**, p. 577–577 (2004).
- [113] S. GEORGES, F. GOUTENOIRE, O. BOHNKE, M.C. STEIL, S. SKINNER, H.-D. WIEMHÖFER & P. LACORRE; «The LAMOX family of fast oxide-ion conductors : overview and recent results»; *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **7**, p. 51–57 (2004).
- [114] D. MARRERO-LÓPEZ, J. PEÑA-MARTÍNEZ, J. C. RUIZ-MORALES, D. PÉREZ-COLL, M. C. MARTÍN-SEDEÑO & P. NÚÑEZ; «Applicability of  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$  materials as solid electrolyte for SOFCs»; *Solid State Ionics* **178**, p. 1366–1378 (2007).
- [115] S. GUILLOT, S. BEAUDET-SAVIGNAT, S. LAMBERT, R. N. VANNIER, P. ROUSSEL & F. PORCHER; «Evidence of local defects in the oxygen excess apatite  $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$  from high resolution neutron powder diffraction»; *Journal of Solid State Chemistry* **182**, p. 3358–3364 (2009).



- [116] N. F. UVAROV; «Composite solid electrolytes : Recent advances and design strategies»; *Journal of Solid State Electrochemistry* **15**, p. 367–389 (2011).
- [117] R. C. AGRAWAL & R. K. GUPTA; «Superionic solids : composite electrolyte phase - an overview»; *Journal of Materials Science* **34**, p. 1131–1162 (1999).
- [118] P. KNAUTH; «Ionic conductor composites : theory and materials»; *Journal of Electroceramics* **5**, p. 111–125 (2000).
- [119] W. JANDER; «Neuere Forschungen über Diffusion und elektrische Leitfähigkeit fester Salze»; *Angewandte Chemie* **42**, p. 462–467 (1929).
- [120] C. C. LIANG; «Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes»; *Journal of The Electrochemical Society* **120**, p. 1289–1292 (1973).
- [121] Y. XIA, Y. BAI, X. WU, D. ZHOU, X. LIU & J. MENG; «The competitive ionic conductivities in functional composite electrolytes based on the series of M-NLCO ( $M = \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ;  $\text{NLCO} = 0.53\text{Li}_2\text{CO}_3 - 0.47\text{Na}_2\text{CO}_3$ )»; *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, p. 6840–6850 (2011).
- [122] X. LI, N. XU, L. ZHANG & K. HUANG; «Combining proton conductor  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  with carbonate : Promoted densification and enhanced proton conductivity»; *Electrochemistry Communications* **13**, p. 694–697 (2011).
- [123] L. ZHANG, R. LAN, A. KRAFT & S. TAO; «A stable intermediate temperature fuel cell based on doped-ceria-carbonate composite electrolyte and perovskite cathode»; *Electrochemistry Communications* **13**, p. 582–585 (2011).
- [124] A. S. V. FERREIRA, T. SARADHA, F. L. FIGUEIREDO & F. M. B. MARQUES; «Compositional and microstructural effects in composite electrolytes for fuel cells»; *International Journal of Energy Research* **35**, p. 1090–1099 (2011).
- [125] T. PU, W. TAN, H. SHI, Y. NA, J. LU & B. ZHU; «Steam /  $\text{CO}_2$  electrolysis in symmetric solid oxide electrolysis cell with barium cerate-carbonate composite electrolyte»; *Electrochimica Acta* **190**, p. 193–198 (2016).
- [126] F. M. B. MARQUES, F. J. A. LOUREIRO, S. RAJESH, F. M. L. FIGUEIREDO & F. M. B. MARQUES; «Stability of metal oxides against Li/Na carbonates in composite electrolytes»; *RSC Adv.* **4**, p. 59 943–59 952 (2014).
- [127] C. RICCA; *Combined theoretical and experimental study of the ionic conduction in oxide-carbonate composite materials as electrolytes for solid oxide fuel cells (SOFC)*; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie — Paris VI (2016).
- [128] M. CASSIR, A. RINGUEDÉ & L. NIINISTÖ; «Input of atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications»; *Journal of Materials Chemistry* **20**, p. 8987–8993 (2010).
- [129] M. KNEZ, K. NIELSCH & L. NIINISTÖ; «Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition»; *Advanced Materials* **19**, p. 3425–3438 (2007).

- [130] S. LEHTO, R. LAPPALAINEN, H. VIROLA & L. NIINISTO; «Quantification of antimony depth profiles in Sb-doped tin dioxide thin films»; *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **355**, p. 129–134 (1996).
- [131] J. FLEIG, H. L. TULLER & J. MAIER; «Electrodes and electrolytes in micro-SOFCs : A discussion of geometrical constraints»; *Solid State Ionics* **174**, p. 261–270 (2004).
- [132] U. P. MUECKE, D. BECKEL, A. BERNARD, A. BIEBERLE-HÜTTER, S. GRAF, A. INFORTUNA, P. MÜLLER, J. L. RUPP, J. SCHNEIDER & L. J. GAUCKLER; «Micro solid oxide fuel cells on glass ceramic substrates»; *Advanced Functional Materials* **18**, p. 3158–3168 (2008).
- [133] E. FABBRI, D. PERGOLES, A. D'EPIFANIO, E. DI BARTOLOMEO, G. BALESTRINO, S. LICOCIA & E. TRAVERSA; «Design and fabrication of a chemically-stable proton conductor bilayer electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs)»; *Energy and Environmental Science* **1**, p. 355–359 (2008).
- [134] Y. B. KIM, J. S. PARK, T. M. GÜR & F. B. PRINZ; «Oxygen activation over engineered surface grains on YDC/YSZ interlayered composite electrolyte for LT-SOFC»; *Journal of Power Sources* **196**, p. 10 550–10 555 (2011).
- [135] J. H. SHIM, C. C. CHAO, H. HUANGO & F. B. PRINZ; «Atomic layer deposition of yttria-stabilized zirconia for solid oxide fuel cells»; *Chemistry of Materials* **19**, p. 3850–3854 (2007).
- [136] K. KERMAN, B. K. LAI & S. RAMANATHAN; «Pt/Y<sub>0.16</sub>Zr<sub>0.84</sub>O<sub>1.92</sub>/Pt thin film solid oxide fuel cells : Electrode microstructure and stability considerations»; *Journal of Power Sources* **196**, p. 2608–2614 (2011).
- [137] C. XIA & M. LIU; «Low-temperature SOFCs based on Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> fabricated by dry pressing»; *Solid State Ionics* **144**, p. 249–255 (2001).
- [138] E. GOURBA, P. BRIOIS, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR & A. BILLARD; «Electrical properties of gadolinia-doped ceria thin films deposited by sputtering in view of SOFC application»; *Journal of Solid State Electrochemistry* **8**, p. 633–637 (2004).
- [139] E. D. WACHSMAN, P. JAYAWEERA, N. JIANG, D. M. LOWE & B. G. POUND; «Stable high conductivity ceria/bismuth oxide bilayered electrolytes»; *Journal of The Electrochemical Society* **144**, p. 233–236 (1997).
- [140] A. VIRKAR; «Theoretical-analysis of solid oxide fuel-cells with 2-layer, composite electrolytes - electrolyte stability»; *Journal of the Electrochemical Society* **138**, p. 1481–1487 (1991).
- [141] J.-Y. PARK, H. YOON & E. D. WACHSMAN; «Fabrication and characterization of high-conductivity bilayer electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells»; *Journal of the American Ceramic Society* **88**, p. 2402–2408 (2005).
- [142] S. AZAD, O. A. MARINA, C. M. WANG, L. SARAF, V. SHUTTHANANDAN, D. E. MCCREADY, A. EL-AZAB, J. E. JAFFE, M. H. ENGELHARD, C. H. PEDEN &

- S. THEVUTHASAN; «Nanoscale effects on ion conductance of layer-by-layer structures of gadolinia-doped ceria and zirconia»; *Applied Physics Letters* **86**, p. 1–3 (2005).
- [143] J. WILL, A. MITTERDORFER, C. KLEINLOGEL, D. PEREDNIS & L. J. GAUCKLER; «Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells»; *Solid State Ionics* **131**, p. 79–96 (2000).
- [144] C. W. KWON, J. W. SON, J. H. LEE, H. M. KIM, H. W. LEE & K. B. KIM; «High-performance micro-solid oxide fuel cells fabricated on nanoporous anodic aluminum oxide templates»; *Advanced Functional Materials* **21**, p. 1154–1159 (2011).
- [145] M. TSUCHIYA, B. K. LAI & S. RAMANATHAN; «Scalable nanostructured membranes for solid-oxide fuel cells»; *Nature Nanotechnology* **6**, p. 282–286 (2011).
- [146] M. V. SCHLUPP, A. EVANS, J. MARTYNCZUK & M. PRESTAT; «Micro-solid oxide fuel cell membranes prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition»; *Advanced Energy Materials* **4**, p. 1–7 (2014).
- [147] G. MULLER, A. RINGUEDÉ & C. LABERTY-ROBERT; «Synthesis, characterization and electrical properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3/\text{Gd}-\text{CeO}_2$  thin films ( $\geq 500$  nm)»; *Journal of Materials Chemistry A* **2**, p. 6448–6455 (2014).
- [148] G. MULLER, A. RINGUEDÉ & C. LABERTY-ROBERT; «Discussion on a percolating conducting network of a composite thin-film electrode ( $\leq 1\mu\text{m}$ ) for micro-solid oxide fuel cell application»; *Langmuir* **30**, p. 8889–8897 (2014).
- [149] F. L. C. JUNG, F. L. J. KIM & F. L. L. TULLER; «Investigation of nanoporous platinum thin films fabricated by reactive sputtering : Application as micro-SOFC electrode»; *Journal of Power Sources* **275**, p. 860–865 (2015).
- [150] C. BRAHIM, A. RINGUEDÉ, E. GOURBA, M. CASSIR, A. BILLARD & P. BRIOIS; «Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering»; *Journal of Power Sources* **156**, p. 45–49 (2006).
- [151] A. TSOGA, A. GUPTA, A. NAOUMIDIS & P. NIKOLOPOULOS; «Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces : regarding their application for SOFC technology»; *Acta Materialia* **48**, p. 4709–4714 (2000).
- [152] T. MATSUI, M. INABA, A. MINESHIGE & Z. OGUMI; «Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs»; *Solid State Ionics* **176**, p. 647–654 (2005).
- [153] Q. L. LIU, K. A. KHOR, S. H. CHAN & X. J. CHEN; «Anode-supported solid oxide fuel cell with yttria-stabilized zirconia/gadolinia-doped ceria bilayer electrolyte prepared by wet ceramic co-sintering process»; *Journal of Power Sources* **162**, p. 1036–1042 (2006).
- [154] K. L. DUNCAN, K. T. LEE & E. D. WACHSMAN; «Dependence of open-circuit potential and power density on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells with mixed conducting electrolytes»; *Journal of Power Sources* **196**, p. 2445–2451 (2011).

- [155] D. H. MYUNG, J. HONG, K. YOON, B. K. KIM, H. W. LEE, J. H. LEE & J. W. SON; «The effect of an ultra-thin zirconia blocking layer on the performance of a 1- $\mu$ m-thick gadolinia-doped ceria electrolyte solid-oxide fuel cell»; *Journal of Power Sources* **206**, p. 91–96 (2012).
- [156] T. TSAI & S. A. BARNETT; «Increased solid-oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers»; *Solid State Ionics* **98**, p. 191–196 (1997).
- [157] T. TSAI & S. A. BARNETT; «Effect of mixed-conducting interfacial layers on solid oxide fuel cell anode performance»; *Journal of The Electrochemical Society* **145**, p. 1696–1701 (1998).
- [158] Z. FAN, C.-C. CHAO, F. HOSSEIN-BABAEI, F. B. PRINZ, B. JOHANSSON, C. S. HWANG, J. ZOU & J. DRENNAN; «Improving solid oxide fuel cells with yttria-doped ceria interlayers by atomic layer deposition»; *Journal of Materials Chemistry* **21**, p. 10 903–10 906 (2011).
- [159] Z. FAN & F. B. PRINZ; «Enhancing oxide ion incorporation kinetics by nanoscale yttria-doped ceria interlayers»; *Nano Letters* **11**, p. 2202–2205 (2011).
- [160] Y. B. KIM, T. P. HOLME, T. M. GÜR & F. B. PRINZ; «Surface-modified low-temperature solid oxide fuel cell»; *Advanced Functional Materials* **21**, p. 4684–4690 (2011).
- [161] Z. FAN, J. AN, A. IANCU & F. B. PRINZ; «Thickness effects of yttria-doped ceria interlayers on solid oxide fuel cells»; *Journal of Power Sources* **218**, p. 187–191 (2012).
- [162] J. HIERSO, P. BOY, K. VALLÉ, J. VULLIET, F. BLEIN, C. LABERTY-ROBERT & C. SANCHEZ; «Nanostructured ceria based thin films ( $\leq 1\mu\text{m}$ ) As cathode/electrolyte interfaces»; *Journal of Solid State Chemistry* **197**, p. 113–119 (2013).
- [163] W. WU, Z. ZHAO, X. ZHANG, Z. LIU, D. CUI, B. TU, D. OU & M. CHENG; «Structure-designed gadolinia doped ceria interlayer for solid oxide fuel cell»; *Electrochemistry Communications* **71**, p. 43–47 (2016).
- [164] S. J. KIM, S. W. KIM, Y. M. PARK, K. J. KIM & G. M. CHOI; «Effect of Gd-doped ceria interlayer on the stability of solid oxide electrolysis cell»; *Solid State Ionics* **295**, p. 25–31 (2016).
- [165] A. P. KULKARNI, S. GIDDEY & S. P. BADWAL; «Efficient conversion of CO<sub>2</sub> in solid oxide electrolytic cells with Pd doped perovskite cathode on ceria nanofilm interlayer»; *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **17**, p. 180–187 (2017).
- [166] Ö. ÇELIKBILEK, E. SIEBERT, D. JAUFFRÈS, C. L. MARTIN & E. DJURADO; «Influence of sintering temperature on morphology and electrochemical performance of LSCF/GDC composite films as efficient cathode for SOFC»; *Electrochimica Acta* **246**, p. 1248–1258 (2017).

- [167] Z. PAN, Q. LIU, R. LYU, P. LI & S. H. CHAN; «Effect of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  air electrode-electrolyte interface on the short-term stability under high-current electrolysis in solid oxide electrolyzer cells»; *Journal of Power Sources* **378**, p. 571–578 (2018).
- [168] J. HIERSO, O. SEL, A. RINGUEDÉ, C. LABERTY-ROBERT, L. BIANCHI, D. GROSSO & C. SANCHEZ; «Design and electrical properties of mesoporous thin films ( $\sim 200$  nm) made of rare earth oxide binaries»; *Chemistry of Materials* **21**, p. 2184–2192 (2009).
- [169] K. SHIMURA, H. NISHINO, K. KAKINUMA, M. E. BRITO & H. UCHIDA; «Effect of samaria-doped ceria (SDC) interlayer on the performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ /SDC composite oxygen electrode for reversible solid oxide fuel cells»; *Electrochimica Acta* **225**, p. 114–120 (2017).
- [170] K. SHIMURA, H. NISHINO, K. KAKINUMA, M. E. BRITO & H. UCHIDA; «High durability of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ /samaria-doped ceria (SDC) composite oxygen electrode with SDC interlayer for reversible solid oxide fuel cell/solid oxide electrolysis cell»; *Journal of the Ceramic Society of Japan* **125**, p. 218–222 (2017).
- [171] J. BAE, S. HONG, B. KOO, J. AN, F. B. PRINZ & Y.-B. KIM; «Influence of the grain size of samaria-doped ceria cathodic interlayer for enhanced surface oxygen kinetics of low-temperature solid oxide fuel cell»; *Journal of the European Ceramic Society* **34**, p. 3763–3768 (2014).
- [172] L. FREUND & S. SURESH; *Thin film materials : stress, defect formation, and surface evolution* (Cambridge University Press) (2003).
- [173] J. SANTISO & M. BURRIEL; «Deposition and characterisation of epitaxial oxide thin films for SOFCs»; *Journal of Solid State Electrochemistry* **15**, p. 985–1006 (2010).
- [174] C. TIAN & S.-W. CHAN; «Electrical Conductivities of  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  Thin Films»; *Journal of the American Ceramic Society* **85**, p. 2222–2229 (2002).
- [175] E. BALLÉE, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR, M. PUTKONEN & L. NIINISTÖ; «Synthesis of a thin-layered ionic conductor,  $\text{CeO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ , by atomic layer deposition in view of solid oxide fuel cell applications»; *Chemistry of Materials* **21**, p. 4614–4619 (2009).
- [176] C. SUN, G. HE, L. GAO, S. SONG, R. LI & Q. ZHEN; «Absorption behavior of lattice oxygen in  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  at intermediate temperature»; *Journal of Rare Earths* **36**, p. 630–634 (2018).
- [177] L. CHEN, C. L. CHEN, D. X. HUANG, Y. LIN, X. CHEN & A. J. JACOBSON; «High temperature electrical conductivity of epitaxial Gd-doped  $\text{CeO}_2$  thin films»; *Solid State Ionics* **175**, p. 103–106 (2004).
- [178] M. C. GÖBEL, G. GREGORI, X. GUO & J. MAIER; «Boundary effects on the electrical conductivity of pure and doped cerium oxide thin films»; *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, p. 14 351–14 361 (2010).

- [179] Y. B. KIM, J. H. SHIM, T. M. GÜR & F. B. PRINZ; «Epitaxial and polycrystalline gadolinia-doped ceria cathode interlayers for low temperature solid oxide fuel cells»; *Journal of The Electrochemical Society* **158**, p. B1453–B1457 (2011).
- [180] S. W. KIM, Y. LEE & G. M. CHOI; «Electrical conductivity of Gd-doped ceria film at low temperatures (300–500 °C)»; *Solid State Ionics* **262**, p. 411–415 (2014).
- [181] B. ARNDT, H. NOEI, T. F. KELLER, P. MÜLLER, V. VONK, A. NENNING, A. K. OPITZ, J. FLEIG, U. RÜTT & A. STIERLE; «Structure and stability of Gd-doped CeO<sub>2</sub> thin films on yttria-stabilized zirconia»; *Thin Solid Films* **603**, p. 56–61 (2016).
- [182] L. SHANG, W. WU, Z. ZHAO, Z. HUANG, H. QI & M. CHENG; «Oxygen-reduction reaction on preferred oriented Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> films»; *Journal of Physical Chemistry C* **122**, p. 8396–8405 (2018).
- [183] S. SANNA, V. ESPOSITO, D. PERGOLES, A. ORSINI, A. TEBANO, S. LICOCIA, G. BALESTRINO & E. TRAVERSA; «Fabrication and electrochemical properties of epitaxial samarium-doped ceria films on SrTiO<sub>3</sub>-buffered MgO substrates»; *Advanced Functional Materials* **19**, p. 1713–1719 (2009).
- [184] E. NAVICKAS, M. GERSTL, G. FRIEDBACHER, F. KUBEL & J. FLEIG; «Measurement of the across-plane conductivity of YSZ thin films on silicon»; *Solid State Ionics* **211**, p. 58–64 (2012).
- [185] E. M. MILLS, M. KLEINE-BOYMAN, J. JANEK, H. YANG, N. D. BROWNING, Y. TAKAMURA & S. KIM; «YSZ thin films with minimized grain boundary resistivity»; *Physical chemistry chemical physics : PCCP* p. 10486–10491 (2016).
- [186] B. ZHU & B. E. MELLANDER; «Proton conduction in nitrate-based oxides and related ceramics at intermediate temperatures»; *Solid State Ionics* **70-71**, p. 285–290 (1994).
- [187] B. ZHU; «Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for traction applications»; *Journal of Power Sources* **93**, p. 82–86 (2001).
- [188] B. ZHU & B. E. MELLANDER; in *Solid Oxide FCs-IV* p. 244–250 (1999).
- [189] Q. X. FU, S. W. ZHA, W. ZHANG, D. K. PENG, G. Y. MENG & B. ZHU; «Intermediate temperature fuel cells based on doped ceria–LiCl–SrCl<sub>2</sub> composite electrolyte»; *Journal of power sources* **104**, p. 73–78 (2002).
- [190] C. SLIM, L. BAKLOUTI, M. CASSIR & a. RINGUEDÉ; «Structural and electrochemical performance of gadolinia-doped ceria mixed with alkali chlorides (LiCl-KCl) for Intermediate Temperature-Hybrid Fuel Cell applications»; *Electrochimica Acta* **123**, p. 127–134 (2014).
- [191] R. SHI, W. CHEN, W. HU, J. LIU & H. WANG; «SrCe<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub> compounded with NaCl-KCl as a composite electrolyte for intermediate temperature fuel cell»; *Materials* **11** (2018).

- [192] L. SUN, R. DU, H. WANG & H. LI ; «Intermediate temperature electrochemical properties of Yb<sup>3+</sup> doped SrCeO<sub>3</sub>- carbonate and chloride composite electrolytes» ; International Journal of Electrochemical Science **13**, p. 5054–5060 (2018).
- [193] B. ZHU ; «Functional ceria–salt-composite materials for advanced ITSOFC applications» ; Journal of Power Sources **114**, p. 1–9 (2003).
- [194] B. ZHU & M. D. MAT ; «Studies on dual phase ceria-based composites in electrochemistry» ; International Journal of Electrochemical Science **1**, p. 383–402 (2006).
- [195] B. ZHU, S. LI & B. E. MELLANDER ; «Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300–600 °C) solid oxide fuel cells» ; Electrochemistry Communications **10**, p. 302–305 (2008).
- [196] C. YAO, J. MENG, X. LIU, X. ZHANG, X. LIU, F. MENG, X. WU & J. MENG ; «Enhanced ionic conductivity in Gd-doped ceria and (Li/Na)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> composite electrolytes for solid oxide fuel cells» ; Solid State Sciences **49**, p. 90–96 (2015).
- [197] J. T. KIM, T. H. LEE, K. Y. PARK, Y. SEO, K. B. KIM, S. J. SONG, B. PARK & J. Y. PARK ; «Electrochemical properties of dual phase neodymium-doped ceria alkali carbonate composite electrolytes in intermediate temperature» ; Journal of Power Sources **275**, p. 563–572 (2015).
- [198] N. C. MARTINS, S. RAJESH & F. M. MARQUES ; «Synthesis and electrochemical assessment of Ce<sub>0.5</sub>Yb<sub>0.5</sub>O<sub>1.75</sub> ceramics and derived composite electrolytes» ; Materials Research Bulletin **70**, p. 449–455 (2015).
- [199] M. ANWAR, S. A. MUHAMMED ALI, A. MUCHTAR & M. R. SOMALU ; «Synthesis and characterization of M-doped ceria-ternary carbonate composite electrolytes (M = erbium, lanthanum and strontium) for low-temperature solid oxide fuel cells» ; Journal of Alloys and Compounds **775**, p. 571–580 (2019).
- [200] A. MAHESHWARI & H.-D. WIEMHÖFER ; «Augmentation of grain boundary conductivity in Ca<sup>2+</sup> doped ceria-carbonate-composite» ; Acta Materialia **103**, p. 361–369 (2016).
- [201] N. JAISWAL, S. UPADHYAY, D. KUMAR & O. PARKASH ; «Ca<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> co-doped ceria/carbonates nanocomposites for low temperature solid oxide fuel cells : Composite effect» ; Ceramics International **41**, p. 15 162–15 169 (2015).
- [202] N. JAISWAL, S. UPADHYAY, D. KUMAR & O. PARKASH ; «Enhanced ionic conductivity in La<sup>3+</sup> and Sr<sup>2+</sup> co-doped ceria : carbonate nanocomposite» ; Ionics **21**, p. 2277–2283 (2015).
- [203] A. AHMED, R. RAZA, M. S. KHALID, M. SALEEM, F. ALVI, M. S. JAVED, T. A. SHERAZI, M. N. AKHTAR, N. AKRAM, M. A. AHMAD, A. RAFIQUE, J. IQBAL, A. ALI, M. K. ULLAH, S. K. IMRAN, I. SHAKIR, M. A. KHAN & B. ZHU ; «Highly efficient composite electrolyte for natural gas fed fuel cell» ; International Journal of Hydrogen Energy **41**, p. 6972–6979 (2016).

- [204] M. I. ASGHAR, S. JOUTTIJÄRVI & P. D. LUND; «High performance ceramic nanocomposite fuel cells utilizing LiNiCuZn-oxide anode based on slurry method»; *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, p. 12 797–12 802 (2018).
- [205] K. TANWAR, N. JAISWAL, P. SHARMA, D. KUMAR & O. PARKASH; «Structural analysis of  $\text{Ce}_{0.83}\text{Dy}_{0.14}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_{1.90}$  (CDC) and enhanced electrical conductivity of its composites with alkali carbonates for LT-SOFCs»; *Journal of Alloys and Compounds* **741**, p. 532–541 (2018).
- [206] S. TANASE, Y. MIYAZAKI, M. YANAGIDA, K. TANIMOTO & T. KODAMA; «Conductance measurements in molten alkali carbonates»; *Progress in Batteries and Solar Cells* **6**, p. 195–200 (1987).
- [207] S. RAJESH, D. A. MACEDO & R. M. NASCIMENTO; «Composite electrolytes and electrodes for intermediate temperature hybrid fuel cells»; *Materials and Process for Energy* p. 485–494 (2013).
- [208] C. CHEN, T. TRAN, R. OLIVARES, S. WRIGHT & S. SUN; «Coupled experimental study and thermodynamic modeling of melting point and thermal stability of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$  based salts»; *Journal of Solar Energy Engineering* **136**, p. 031 017–1–031 017–7 (2014).
- [209] L. VOLKOVA; «Phase diagram of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{Li}_2\text{CO}_3$ »; *Izvest. Sibirsk. Otdel. Akad. Nauk. SSSR* **7**, p. 33–35 (1958).
- [210] M. SANGSTER & A. PELTON; «Special report to the phase equilibria program»; American Ceramic Society (1987).
- [211] G. J. JANZ & M. R. LORENZ; «Solid-liquid phase equilibria for mixtures of lithium, sodium, and potassium carbonates»; *Journal of Chemical & Engineering Data* **6**, p. 321–323 (1961).
- [212] A. WARD & G. JANZ; «Molten carbonate electrolytes : Electrical conductance, density and surface tension of binary and ternary mixtures»; *Electrochimica Acta* **10**, p. 849–857 (1965).
- [213] I. A. AMAR, R. LAN, C. T. PETIT & S. TAO; «Electrochemical Synthesis of Ammonia Based on  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  Catalyst and  $\text{LiAlO}_2$ – $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$  Composite Electrolyte»; *International Journal of Electrochemical Science* **10**, p. 3757–3766 (2014).
- [214] I. KHAN, P. K. TIWARI & S. BASU; «Analysis of gadolinium-doped ceria-ternary carbonate composite electrolytes for solid oxide fuel cells»; *Ionics* **24**, p. 211–219 (2018).
- [215] J. HUANG, Z. GAO & Z. MAO; «Effects of salt composition on the electrical properties of samaria-doped ceria/carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs»; *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, p. 4270–4275 (2010).
- [216] M. BENAMIRA, A. RINGUEDÉ, V. ALBIN, R. N. VANNIER, L. HILDEBRANDT, C. LAGERGREN & M. CASSIR; «Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications : I. A thermal, structural and morphological insight»; *Journal of Power Sources* **196**, p. 5546–5554 (2011).



- [217] V. JAIN, S. BOBADE, D. GULWADE & P. GOPALAN; «Role of the salt phase in GDC and alumina-based composites»; *Ionics* **16**, p. 487–496 (2010).
- [218] C. M. LAPA, D. P. DE SOUZA, F. M. FIGUEIREDO & F. M. MARQUES; «Two-step sintering ceria-based electrolytes»; *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, p. 2737–2741 (2010).
- [219] X. WANG, Y. MA, R. RAZA, M. MUHAMMED & B. ZHU; «Novel core-shell SDC/amorphous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs»; *Electrochemistry Communications* **10**, p. 1617–1620 (2008).
- [220] R. RAZA, X. WANG, Y. MA, X. LIU & B. ZHU; «Improved ceria-carbonate composite electrolytes»; *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, p. 2684–2688 (2010).
- [221] S. SHAWUTI & M. A. GÜLGÜN; «Solid oxide carbonate composite fuel cells : Size effect on percolation»; *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, p. 20 343–20 349 (2016).
- [222] H. TULLER; «Ionic conduction in nanocrystalline materials»; *Solid State Ionics* **131**, p. 143–157 (2000).
- [223] I. SOLODKYI, H. BORODIANSKA, Y. SAKKA & O. VASYLKIV; «Effect of grain size on the electrical properties of samaria-doped ceria solid electrolyte»; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **12**, p. 1871–1879 (2012).
- [224] I. KHAN, P. K. TIWARI & S. BASU; «Development of melt infiltrated gadolinium doped ceria-carbonate composite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells»; *Electrochimica Acta* **294**, p. 1–10 (2019).
- [225] J. HUANG, L. YANG, R. GAO, Z. MAO & C. WANG; «A high-performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria-carbonate composite electrolyte at low temperatures»; *Electrochemistry Communications* **8**, p. 785–789 (2006).
- [226] Y. MA, X. WANG, R. RAZA, M. MUHAMMED & B. ZHU; «Thermal stability study of SDC/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs»; *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, p. 2580–2585 (2010).
- [227] X. WANG, Y. MA & B. ZHU; «State of the art ceria-carbonate composites (3C) electrolyte for advanced low temperature ceramic fuel cells (LTCFCs)»; *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, p. 19 417–19 425 (2012).
- [228] L. ZHANG, R. LAN, C. T. PETIT & S. TAO; «Durability study of an intermediate temperature fuel cell based on an oxide-carbonate composite electrolyte»; *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, p. 6934–6940 (2010).
- [229] B. ZHU; «Next generation fuel cell R&D»; *International Journal of Energy Research* **30**, p. 895–903 (2006).
- [230] T. SCHÖBER; «Composites of ceramic high-temperature proton conductors with inorganic compounds»; *Electrochemical and Solid-State Letters* **8**, p. A199–A200 (2005).

- [231] J. MAIER; «Ionic conduction in space charge regions»; *Progress in Solid State Chemistry* **23**, p. 171–263 (1995).
- [232] L. FAN, C. WANG, M. CHEN & B. ZHU; «Recent development of ceria-based (nano)composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells»; *Journal of Power Sources* **234**, p. 154–174 (2013).
- [233] J. PATAKANGAS, Y. MA, Y. JING & P. LUND; «Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC)»; *Journal of Power Sources* **263**, p. 315–331 (2014).
- [234] C. B. NJOKU, B. OMONDI & P. G. NDUNGU; «Physical chemical properties of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Ir}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.03-0.04$ ) and preliminary testing as cathode material for low-temperature SOFC»; *South African Journal of Chemistry* **70**, p. 171 – 180 (2017).
- [235] G. ZHANG, W. LI, W. HUANG, Z. CAO, K. SHAO, F. LI, C. TANG, C. LI, C. HE, Q. ZHANG & L. FAN; «Strongly coupled  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3$  nanocomposite for low temperature solid oxide fuel cells : One-step synthesis and super interfacial proton conduction»; *Journal of Power Sources* **386**, p. 56–65 (2018).
- [236] C. LI, Y. ZENG, Z. WANG, Z. YE & Y. ZHANG; «Processing temperature tuned interfacial microstructure and protonic nanocomposite electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells»; *Journal of Power Sources* **360**, p. 114–123 (2017).
- [237] A. GHAZANFAR, R. RIZWAN, M. A. AHMAD, M. A. KHAN, M. J. HUSSAIN, M. AHMAD, H. AZIZ, I. AHMAD, R. BATOOL, F. ALTAF & B. ZHU; «Electrochemical investigation of mixed metal oxide nanocomposite electrode for low temperature solid oxide fuel cell»; *International Journal of Modern Physics B* **31**, p. 1–15 (2017).
- [238] S. LI & J. SUN; «Electrochemical performances of NANOCOFC in MCFC environments»; *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, p. 2980–2985 (2010).
- [239] J. HUANG, Z. MAO, Z. LIU & C. WANG; «Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes»; *Electrochemistry Communications* **9**, p. 2601–2605 (2007).
- [240] J. HUANG, Z. MAO, Z. LIU & C. WANG; «Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes»; *Journal of Power Sources* **175**, p. 238–243 (2008).
- [241] J. HUANG, R. GAO, Z. MAO & J. FENG; «Investigation of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based cathodes for SDC-carbonate composite electrolyte intermediate temperature fuel cells»; *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, p. 2657–2662 (2010).
- [242] Z. GAO, Z. MAO, C. WANG, J. HUANG & Z. LIU; «Composite electrolyte based on nanostructured  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) for low-temperature solid oxide fuel cells»; *International Journal of Energy Research* **33**, p. 1138–1144 (2009).
- [243] X. YAO, P. LI, B. YU, F. YANG, J. LI, Y. ZHAO & Y. LI; «Hydrothermally synthesized NiO-samarium doped ceria nano-composite as an anode material for

- intermediate-temperature solid oxide fuel cells»; *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, p. 22 192–22 200 (2017).
- [244] C. XIA, Y. LI, Y. TIAN, Q. LIU, Z. WANG, L. JIA, Y. ZHAO & Y. LI; «Intermediate temperature fuel cell with a doped ceria-carbonate composite electrolyte»; *Journal of Power Sources* **195**, p. 3149–3154 (2010).
- [245] M. I. ASGHAR, S. JOUTTJÄRVI, R. JOKIRANTA & P. D. LUND; «Remarkable ionic conductivity and catalytic activity in ceramic nanocomposite fuel cells»; *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, p. 1–8 (2018).
- [246] J. DI, M. M. CHEN, C. Y. WANG, J. M. ZHENG & B. ZHU; «Low temperature solid oxide fuel cells with SDC-carbonate electrolytes»; *Advanced Materials Research* **105-106**, p. 687–690 (2010).
- [247] S. A. SONG, S. C. JANG, J. HAN, S. P. YOON, S. W. NAM, I. H. OH & T. H. LIM; «Enhancement of cell performance using a gadolinium strontium cobaltite coated cathode in molten carbonate fuel cells»; *Journal of Power Sources* **196**, p. 9900–9905 (2011).
- [248] Y. LI, Z. RUI, C. XIA, M. ANDERSON & Y. S. LIN; «Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO<sub>2</sub> permeation membrane»; *Catalysis Today* **148**, p. 303–309 (2009).
- [249] C. XIA, Y. LI, Y. TIAN, Q. LIU, Y. ZHAO, L. JIA & Y. LI; «A high performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cell and evidence for ternary ionic conduction»; *Journal of Power Sources* **188**, p. 156–162 (2009).
- [250] L. JIA, Y. TIAN, Q. LIU, C. XIA, J. YU, Z. WANG, Y. ZHAO & Y. LI; «A direct carbon fuel cell with (molten carbonate)/(doped ceria) composite electrolyte»; *Journal of Power Sources* **195**, p. 5581–5586 (2010).
- [251] A. ALI, F. SHEHZAD BASHIR, R. RAZA, A. RAFIQUE, M. KALEEM ULLAH, F. ALVI, M. AFZAL, M. GHURI & L. M. BELOVA; «Electrochemical study of composite materials for coal-based direct carbon fuel cell»; *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, p. 12 900–12 908 (2018).
- [252] A. ALI, A. RAFIQUE, M. KALEEMULLAH, G. ABBAS, M. AJMAL KHAN, M. A. AHMAD & R. RAZA; «Effect of alkali carbonates (single, binary, and ternary) on doped ceria : a composite electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells»; *ACS Applied Materials and Interfaces* **10**, p. 806–818 (2018).
- [253] J. LIU, J. QIAO, H. YUAN, J. FENG, C. SUI, Z. WANG, W. SUN & K. SUN; «Ni modified Ce(Mn, Fe)O<sub>2</sub> cermet anode for high-performance direct carbon fuel cell»; *Electrochimica Acta* **232**, p. 174–181 (2017).
- [254] S. G. PATRÍCIO, E. I. PAPAIOANNOU, B. M. RAY, I. S. METCALFE & F. M. B. MARQUES; «Composite CO<sub>2</sub> separation membranes : Insights on kinetics and stability»; *Journal of Membrane Science* **541**, p. 253–261 (2017).

- [255] X. YAO, L. FAN, T. GAN, N. HOU, P. LI, Y. ZHAO & Y. LI; «Coking-resistant  $\text{NbO}_x$ -Ni- $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  anode material for methanol-fueled solid oxide fuel cells»; *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, p. 12 748–12 755 (2018).
- [256] I. NETTLESHIP & R. STEVENS; «Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) — A Review»; *International Journal of High Technology Ceramics* **3**, p. 1–32 (1987).
- [257] Y. J. JIN, Z. G. LIU, Z. Y. DING, G. CAO, A. HENNICHE, H. B. ZHANG, X. Y. ZHEN & J. H. OUYANG; «Preparation and characterization of  $\text{GdSmZr}_2\text{O}_7$ -( $\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48}$ ) $_2\text{CO}_3$  composite electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells»; *Electrochimica Acta* **283**, p. 291–299 (2018).
- [258] X. L. XIA, Z. G. LIU, J. H. OUYANG & Y. ZHENG; «Influence of trivalent Gd and Dy codoping on the structure and electrical conductivity of pyrochlore-type  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ »; *Journal of Power Sources* **217**, p. 316–321 (2012).
- [259] I. KHAN, M. I. ASGHAR, P. D. LUND & S. BASU; «High conductive  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ - $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_2$  electrolyte compositions for IT-SOFC applications»; *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, p. 20 904–20 909 (2017).
- [260] M. I. ASGHAR, M. HEIKKILÄ & P. D. LUND; «Advanced low-temperature ceramic nanocomposite fuel cells using ultra high ionic conductivity electrolytes synthesized through freeze-dried method and solid-route»; *Materials Today Energy* **5**, p. 338–346 (2017).
- [261] M. BENAMIRA, A. RINGUEDÉ, L. HILDEBRANDT, C. LAGERGREN, R. N. VANNIER & M. CASSIR; «Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications : II - An electrochemical insight»; *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, p. 19 371–19 379 (2012).
- [262] B. ZHU, X. T. YANG, J. XU, Z. G. ZHU, S. J. JI, M. T. SUN & J. C. SUN; «Innovative low temperature SOFCs and advanced materials»; *Journal of Power Sources* **118**, p. 47–53 (2003).
- [263] R. RAZA, X. WANG, Y. MA & B. ZHU; «A nanostructure anode ( $\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}$ ) for low-temperature solid oxide fuel cell at 400–600 °C»; *Journal of Power Sources* **195**, p. 8067–8070 (2010).
- [264] R. RAZA, B. ZHU & T. H. FRANSSON; « $\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.3}$ /GDC composite anode for solid oxide fuel cell»; *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **8**, p. 031 010–1–031 010–5 (2011).
- [265] R. RAZA & B. ZHU; «Microwave sintered nanocomposite electrodes for solid oxide fuel cells»; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **11**, p. 5450–5454 (2011).
- [266] Z. GAO, Z. MAO, C. WANG & Z. LIU; «Development of trimetallic Ni-Cu-Zn anode for low temperature solid oxide fuel cells with composite electrolyte»; *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, p. 12 897–12 904 (2010).
- [267] G. ABBAS, M. A. CHAUDHRY, R. RAZA, M. SINGH, Q. LIU, H. QIN & B. ZHU; «Study of  $\text{CuNiZnGdCe}$ -nanocomposite anode for low temperature SOFC»; *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **4**, p. 389–393 (2012).

- [268] W. TAN, L. FAN, R. RAZA, M. AJMAL KHAN & B. ZHU ; «Studies of modified lithiated NiO cathode for low temperature solid oxide fuel cell with ceria-carbonate composite electrolyte» ; *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, p. 370–376 (2013).
- [269] Z. ZHOU, K. KATO, T. KOMAKI, M. YOSHINO, H. YUKAWA, M. MORINAGA & K. MORITA ; «Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO» ; *Journal of the European Ceramic Society* **24**, p. 139–146 (2004).
- [270] S. XU, X. NIU, M. CHEN, C. WANG & B. ZHU ; «Carbon doped MO-SDC material as an SOFC anode» ; *Journal of Power Sources* **165**, p. 82–86 (2007).
- [271] Z. GAO, R. RAZA, B. ZHU & Z. MAO ; «Development of methanol-fueled low-temperature solid oxide fuel cells» ; *International Journal of Energy Research* **35**, p. 690–696 (2011).
- [272] Z. GAO, R. RAZA, B. ZHU, Z. MAO, C. WANG & Z. LIU ; «Preparation and characterization of  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  nanocomposite electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells» ; *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, p. 3984–3988 (2011).
- [273] S. K. IMRAN, R. RAZA, G. ABBAS & B. ZHU ; «Characterization and development of bio-ethanol solid oxide fuel cell» ; *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **8**, p. 061 014 (2011).
- [274] R. RAZA, H. QIN, Q. LIU, M. SAMAVATI, R. B. LIMA & B. ZHU ; «Advanced multi-fuelled solid oxide fuel cells (ASOFCs) using functional nanocomposites for poly-generation» ; *Advanced Energy Materials* **1**, p. 1225–1233 (2011).
- [275] N. K. HOA, H. A. RAHMAN & M. R. SOMALU ; «Effects of NiO loading and pre-calcination temperature on NiO-SDCC composite anode powder for low-Temperature solid oxide fuel cells» ; *Ceramics - Silikaty* **62**, p. 50–58 (2018).
- [276] Y. D. ZHEN, A. I. Y. TOK, S. P. JIANG & F. Y. C. BOEY ; «Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells» ; *Journal of Power Sources* **178**, p. 69–74 (2008).
- [277] M. D. MAT, X. LIU, Z. ZHU & B. ZHU ; «Development of cathodes for methanol and ethanol fuelled low temperature (300–600 °C) solid oxide fuel cells» ; *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, p. 796–801 (2007).
- [278] L. FAN, M. CHEN, H. ZHANG, C. WANG & C. HE ; « $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ -Ag composite as cathode for low temperature solid oxide fuel cells : Effects of silver loading methods and amounts» ; *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, p. 1–8 (2017).
- [279] J. HU, S. TOSTO, Z. GUO & Y. WANG ; «Dual-phase electrolytes for advanced fuel cells» ; *Journal of Power Sources* **154**, p. 106–114 (2006).
- [280] J. R. PEREIRA, S. RAJESH, F. M. FIGUEIREDO & F. M. MARQUES ; «Composite electrodes for ceria-carbonate intermediate temperature electrolytes» ; *Electrochimica Acta* **90**, p. 71–79 (2013).

- [281] R. RAZA, M. A. AHMAD, J. IQBAL, N. AKRAM, Z. GAO, S. JAVED & B. ZHU; «Ce<sub>0.8</sub>(SmZr)<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-carbonate nanocomposite electrolyte for solid oxide fuel cell»; *International Journal of Energy Research* **38**, p. 524–529 (2014).
- [282] M. AFZAL, R. RAZA, S. DU, R. B. LIMA & B. ZHU; «Synthesis of Ba<sub>0.3</sub>Ca<sub>0.7</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> composite material as novel catalytic cathode for ceria-carbonate electrolyte fuel cells»; *Electrochimica Acta* **178**, p. 385–391 (2015).
- [283] L. FAN, C. WANG, M. CHEN, J. DI, J. ZHENG & B. ZHU; «Potential low-temperature application and hybrid-ionic conducting property of ceria-carbonate composite electrolytes for solid oxide fuel cells»; *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, p. 9987–9993 (2011).
- [284] A. RAFIQUE, R. RAZA, N. AKRAM, M. KALEEM ULLAH, A. ALI, M. IRSHAD, K. SIRAJ, M. A. KHAN, B. ZHU & R. DAWSON; «Significance enhancement in the conductivity of core shell nanocomposite electrolytes»; *RSC Advances* **5**, p. 86 322–86 329 (2015).
- [285] F. RAHMAWATI, W. FAJRIATI, E. HERALDY & D. G. SYARIF; «Oxygen ion-conductivity and chemical stability of ceria based-electrolyte in composite with sodium carbonate as electrolyte for direct biodiesel-fuel cells»; *Procedia Chemistry* **14**, p. 164–170 (2015).
- [286] Y. ZHAO, D. B. XIONG, H. QIN, F. GAO, H. INUI & B. ZHU; «Nanocomposite electrode materials for low temperature solid oxide fuel cells using the ceria-carbonate composite electrolytes»; *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, p. 19 351–19 356 (2012).
- [287] Y. JING, H. QIN, Q. LIU, M. SINGH & B. ZHU; «Synthesis and electrochemical performances of LiNiCuZn oxides as anode and cathode catalyst for low temperature solid oxide fuel cell»; *International Journal of Hydrogen Energy* **12**, p. 5102–5105 (2012).
- [288] R. RAZA, Q. LIU, J. NISAR, X. WANG, Y. MA & B. ZHU; «ZnO/NiO nanocomposite electrodes for low-temperature solid oxide fuel cells»; *Electrochemistry Communications* **13**, p. 917–920 (2011).
- [289] B. ZHU & B. MELLANDER; «Ionic conduction in composite materials containing one molten phase»; *Solid State Phenomena* **39-40**, p. 19–22 (1994).
- [290] X. WANG, Y. MA, S. LI, A. H. KASHYOUT, B. ZHU & M. MUHAMMED; «Ceria-based nanocomposite with simultaneous proton and oxygen ion conductivity for low-temperature solid oxide fuel cells»; *Journal of Power Sources* **196**, p. 2754–2758 (2011).
- [291] Y. ZHAO, C. XIA, Y. WANG, Z. XU & Y. LI; «Quantifying multi-ionic conduction through doped ceria-carbonate composite electrolyte by a current-interruption technique and product analysis»; *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, p. 8556–8561 (2012).

- [292] A. EVANS, W. XING & T. NORBY; «Electromotive force (emf) determination of transport numbers for native and foreign ions in molten alkali metal carbonates»; *Journal of The Electrochemical Society* **162**, p. F1135–F1143 (2015).
- [293] H. NÄFE; «Conductivity of alkali carbonates, carbonate-based composite electrolytes and IT-SOFC»; *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **3**, p. N7–N14 (2013).
- [294] H. NÄFE; «Conductivity enhancement in carbonate-based composite electrolytes : an ongoing illusion»; *Ionics* **22**, p. 297–299 (2016).
- [295] H. NÄFE; «Cause of “multi-ionic conduction” and “ionic conductivity enhancement” in carbonate-based composite electrolytes»; *Electrochimica Acta* **248**, p. 250–257 (2017).
- [296] C. RICCA, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR, C. ADAMO & F. LABAT; «Revealing the properties of the cubic  $\text{ZrO}_2$  (111) surface by periodic DFT calculations : Reducibility and stabilization through doping with aliovalent  $\text{Y}_2\text{O}_3$ »; *RSC Advances* **5**, p. 13 941–13 951 (2015).
- [297] C. RICCA, B. MEDINA-LOTT, V. ALBIN, F. LABAT, C. ADAMO, M. HINOJOSA, M. CASSIR & A. RINGUEDÉ; «Hybrid fuel cells with carbonate / oxide composite electrolytes : an electrochemical and theoretical insight»; *ECS Transactions* **68**, p. 2597–2609 (2015).
- [298] C. RICCA, A. GRISHIN, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR, C. ADAMO, F. LABAT, M. L. SABOUNGI & A. RINGUEDÉ; «Modeling composite electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cell application : structural, vibrational and electronic features of carbonate–oxide interfaces»; *Journal of Materials Chemistry A* **4**, p. 17 473–17 482 (2016).
- [299] C. RICCA, V. ALBIN, F. LABAT, C. ADAMO, M. CASSIR & A. RINGUEDÉ; «A first combined electrochemical and modelling strategy on composite carbonate/oxide electrolytes for hybrid fuel cells»; *International Journal of Hydrogen Energy* **41**, p. 18 778–18 787 (2016).
- [300] C. RICCA, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR, A. OTTOCHIAN, C. ADAMO & F. LABAT; «Defect Formation and Diffusion on the (001) Surface of  $\text{LiKCO}_3$  for Fuel Cell Applications : Insight from Hybrid DFT»; *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, p. 12 941–12 951 (2016).
- [301] C. RICCA, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR, C. ADAMO & F. LABAT; «Conduction mechanisms in oxide-carbonate electrolytes for SOFC : highlighting the role of the interface from first-principles modeling»; *Journal of Physical Chemistry C* **122**, p. 10 067–10 077 (2018).
- [302] B. ZHU, X. LIU, Z. ZHU & R. LJUNGBERG; «Solid oxide fuel cell (SOFC) using industrial grade mixed rare-earth oxide electrolytes»; *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, p. 3385–3392 (2008).

- 
- [303] H. C. M. KNOOPS, S. E. POTTS, A. A. BOL & W. M. M. KESSELS ; «Atomic Layer Deposition» ; dans «Handbook of Crystal Growth», 2<sup>e</sup> édition ; chapitre 27, p. 1101–1134 (Elsevier B.V.) (2015).
- [304] N. SCHNEIDER & F. DONSATI ; «Atomic Layer Deposition (ALD). Principes généraux, matériaux et applications» ; Techniques de l'Ingénieur. Principes et applications de la technique ALD (Atomic Layer Deposition) **RE253**, p. 9–22 (2016).
- [305] W. H. BRAGG & W. L. BRAGG ; «The reflection of X-rays by crystals» ; Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences **88**, p. 428–438 (1913).
- [306] K. RISSANEN ; *Advanced X-ray Crystallography* ; Topics in Current Chemistry (Springer Berlin Heidelberg) (2012).
- [307] P. F. FEWSTER ; «X-ray analysis of thin films and multilayers» ; Reports on Progress in Physics **59**, p. 1339–1407 (1996).
- [308] K. INABA ; «X-ray thin-film measurement techniques. I. Overview» ; The Rigaku Journal **24**, p. 10–15 (2008).
- [309] C. ESNOUF ; *Caractérisation microstructurale des matériaux : analyse par les rayonnements X et électronique* ; METIS Lyon Tech (Presses polytechniques et universitaires romandes) (2011).
- [310] RIGAKU CORPORATION ; *Windows Ultima IV Software. Instruction Manual. Appendix* ; 1<sup>re</sup> édition.
- [311] H. BUNGE ; *Texture Analysis in Materials Science : Mathematical Methods* (Elsevier Science) (2013).
- [312] I. SALZMANN & R. RESEL ; «STEREPOLE : Software for the analysis of X-ray diffraction pole figures with IDL» ; Journal of Applied Crystallography **37**, p. 1029–1033 (2004).
- [313] F. BACHMANN, R. HIELSCHER & H. SCHAE BEN ; «Texture analysis with MTEX — free and open source software toolbox» ; dans «Texture and Anisotropy of Polycrystals III», , *Solid State Phenomena*, tome 160p. 63–68 (Trans Tech Publications) (2010).
- [314] H. KIESSIG ; «Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen» ; Annalen der Physik **402**, p. 715–768 (1931).
- [315] D. NEČAS & P. Klapetek ; «Gwyddion : An open-source software for SPM data analysis» ; Central European Journal of Physics **10**, p. 181–188 (2012).
- [316] D. SKOOG, F. HOLLER & T. NIEMAN ; *Principes d'analyse instrumentale* (De Boeck) (2003).
- [317] G. MULLER ; *Conception, élaboration et caractérisation de matériaux de composition et de microstructure innovants pour les micro-piles à combustible à oxyde solide* ; Thèse de doctorat ; Université Pierre et Marie Curie (2012).



- [318] A. MARIZY, P. ROUSSEL, A. RINGUEDÉ & M. CASSIR; «Atomic layer deposition of epitaxial CeO<sub>2</sub> thin layers for faster surface hydrogen oxidation and faster bulk ceria reduction/reoxidation»; *Journal of Materials Chemistry A* **3**, p. 10 498–10 503 (2015).
- [319] A. NECHACHE, A. MANSUY, M. PETITJEAN, J. MOUGIN, F. MAUVY, B. A. BOUTKAMP, M. CASSIR & A. RINGUEDÉ; «Diagnosis of a cathode-supported solid oxide electrolysis cell by electrochemical impedance spectroscopy»; *Electrochimica Acta* **210**, p. 596 – 605 (2016).
- [320] A. HAMMOU & S. GEORGES; *Electrochimie des solides avec rappels de cours : exercices corrigés avec rappels de cours*; Grenoble Sciences (EDP Sciences) (2011).
- [321] C. BRAHIM; *Conception et performances électrochimiques de matériaux nanostructurés pour piles à combustible à oxyde solide*; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie — Paris VI (2006).
- [322] C. DÉPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT & J.-L. SOUQUET; *Electrochimie des solides*; Grenoble Sciences (EDP Sciences) (1994).
- [323] J. NEWMAN; «Resistance for flow of current to a disk»; *Journal of The Electrochemical Society* **113**, p. 501–502 (1966).
- [324] V. CHAUVAUT; *Étude de matériaux à base de titane ou de cérium en vue de leur utilisation comme revêtements protecteurs des plaques bipolaires à l'anode des piles à combustibles à carbonates fondus*; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie (1998).
- [325] A. RINGUEDÉ; *Cathode et réaction cathodique dans les piles à combustibles à oxyde électrolyte solide moyennes températures (S. O. F. C)*; Thèse de doctorat; Grenoble INPG (1999).
- [326] FIAXELL SOFC TECHNOLOGIES; <https://www.fiaxell.com> (2018).
- [327] T. SOMEKAWA, Y. MATSUZAKI, Y. TACHIKAWA, S. TANIGUCHI & K. SASAKI; «Study of the solid-state reaction at the interface between lanthanoid-doped ceria and yttria-stabilized zirconia for solid-oxide fuel cell applications»; *Solid State Ionics* **282**, p. 1–6 (2015).
- [328] C. A. T. DÉSAUNAY, B.M. LOTT, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR & F. LABAT; «Experimental and Theoretical Approach of Surface Reactivity of CeO<sub>2</sub> for SOFC Application»; *ECS Transactions* **1**, p. 1015–1019 (2011).
- [329] M. COLL, J. GAZQUEZ, A. PALAU, M. VARELA, X. OBRADORS & T. PUIG; «Low temperature epitaxial oxide ultrathin films and nanostructures by atomic layer deposition»; *Chemistry of Materials* **24**, p. 3732–3737 (2012).
- [330] STREM CHEMICALS, INC.; «Product catalogue»; [https://www.strem.com/catalog/v/58-5000/cerium\\_18960-54-8](https://www.strem.com/catalog/v/58-5000/cerium_18960-54-8) (2018).

- [331] STREM CHEMICALS, INC.; «Product catalogue»; [https://www.strem.com/catalog/v/39-1000/83/yttrium\\_15632-39-0](https://www.strem.com/catalog/v/39-1000/83/yttrium_15632-39-0) (2018).
- [332] T. OZAWA; «Volatility of metal  $\beta$ -diketonates for chemical vapor deposition of oxide superconductors»; *Thermochimica Acta* **174**, p. 185–199 (1991).
- [333] M. LESKELA, L. NIINISTO, E. NYKANEN, P. SOININEN & M. TIITTA; «Thermoanalytical and mass spectrometric studies on volatile beta-diketone chelates»; *Thermochimica Acta* **175**, p. 91–98 (1991).
- [334] M. TIITTA & L. NIINISTOU; «Volatile metal  $\beta$ -diketonates : ALE and CVD precursors for electroluminescent device thin films»; *Chemical Vapor Deposition* **3**, p. 167–182 (1997).
- [335] K. J. EISENTRAUT & R. E. SIEVERS; «Volatile rare earth chelates»; *Journal of the American Chemical Society* **87**, p. 5254–5256 (1965).
- [336] M. PUTKONEN, T. SAJAVAARA, L.-S. JOHANSSON & L. NIINISTÖ; «Low-temperature ALE deposition of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films from  $\beta$ -diketonate precursors»; *Chemical Vapor Deposition* **7**, p. 44–50 (2001).
- [337] J. PÄIVÄSAARI, M. PUTKONEN & L. NIINISTÖ; «Cerium dioxide buffer layers at low temperature by atomic layer deposition»; *Journal of Materials Chemistry* **12**, p. 1828–1832 (2002).
- [338] L. ROYER; «Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes»; *Bulletin de la Société française de minéralogie* **51**, p. 7–157 (1928).
- [339] O. NILSEN, O. B. KARLSEN, A. KJEKSHUS & H. FJELLVÅG; «Simulation of growth dynamics for nearly epitaxial films»; *Journal of Crystal Growth* **308**, p. 366–375 (2007).
- [340] T. DÉSAUNAY, B. MEDINA-LOTT, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR, C. ADAMO & F. LABAT; «Experimental and theoretical approach of surface reactivity of  $\text{CeO}_2$  for SOFC application»; dans «ECS Transactions», , tome 35p. 1015–1019 (2011).
- [341] T. DÉSAUNAY, A. RINGUEDÉ, M. CASSIR, F. LABAT & C. ADAMO; «Modeling basic components of solid oxide fuel cells using density functional theory : Bulk and surface properties of  $\text{CeO}_2$ »; *Surface Science* **606**, p. 305–311 (2012).
- [342] T. DÉSAUNAY, G. BONURA, V. CHIDO, S. FRENI, J. P. COUZINIÉ, J. BOURGON, A. RINGUEDÉ, F. LABAT, C. ADAMO & M. CASSIR; «Surface-dependent oxidation of  $\text{H}_2$  on  $\text{CeO}_2$  surfaces»; *Journal of Catalysis* **297**, p. 193–201 (2013).
- [343] T. DESAUNAY; *Approche théorique et expérimentale pour la conception de nouveaux catalyseurs à base de  $\text{CeO}_2$  pour l'anode des piles à combustible*; Thèse de doctorat; Université Paris VI — Pierre et Marie Curie (2012).
- [344] A. MARIZY, T. DÉSAUNAY, D. CHERY, P. ROUSSEL, A. RINGUEDÉ & M. CASSIR; «Atomic layer deposition, a key technique for processing thin-layered SOFC materials – case of epitaxial thin layers of  $\text{CeO}_2$  catalyst»; *Transactions ECS Society* **57**, p. 983–990 (2013).

- [345] J. JIANG, W. SHEN & J. L. HERTZ; «Structure and ionic conductivity of nanoscale gadolinia-doped ceria thin films»; *Solid State Ionics* **249-250**, p. 139–143 (2013).
- [346] J. L. HERTZ & H. L. TULLER; «Measurement and finite element modeling of triple phase boundary-related current constriction in YSZ»; *Solid State Ionics* **178**, p. 915–923 (2007).
- [347] B. E. MCNEALY, J. JIANG & J. L. HERTZ; «A Precise, reduced-parameter model of thin film electrolyte impedance»; *Journal of the Electrochemical Society* **162**, p. F537–F546 (2015).
- [348] M. BENAMIRA; *Conducteurs mixtes nanostructurés pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) : élaboration et performances de nouvelles architectures*; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie — Paris VI (2008).
- [349] B. MEDINA LOTT; *Fabrication et étude du comportement électrochimique an atmosphère réductrice de couches minces à base de cériine en vue de leur interaction dans des dispositifs électrochimiques à oxyde solide*; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie — Paris VI (2012).
- [350] T. SCHÖBER & H. RINGEL; «Proton conducting ceramics : Recent advances»; *Ionics* **10**, p. 391–395 (2004).
- [351] J. P. HUIJSMANS, F. P. VAN BERKEL & G. M. CHRISTIE; «Intermediate temperature SOFC - A promise for the 21st century»; *Journal of Power Sources* **71**, p. 107–110 (1998).
- [352] C. MILLIKEN; «Evaluation of ceria electrolytes in solid oxide fuel cells electric power generation»; *Journal of The Electrochemical Society* **146**, p. 872–882 (1999).
- [353] R. MARIC, S. OHARA, T. FUKUI, H. YOSHIDA & M. NISHIMURA; «Solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte and LaSrCoO<sub>3</sub> cathode, and Ni-samarium-doped ceria cermet anode»; *Journal of The Electrochemical Society* **146**, p. 2006–2010 (2010).
- [354] B. C. H. STEELE & R. M. DELL; «Materials for high-temperature fuel cells»; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **354**, p. 1695–1710 (1996).
- [355] V. V. KHARTON, F. M. FIGUEIREDO, L. NAVARRO, E. N. NAUMOVICH, A. V. KOVALEVSKY, A. A. YAREMCHENKO, A. P. VISKUP, A. CARNEIRO, F. M. B. MARQUES & J. R. FRADE; «Ceria-based materials for solid oxide fuel cells»; *Journal of Materials Science* **36**, p. 1105–1117 (2001).
- [356] R. I. OLIVARES, C. CHEN & S. WRIGHT; «The thermal stability of molten lithium–sodium–potassium carbonate and the influence of additives on the melting point»; *Journal of Solar Energy Engineering* **134**, p. 041 002–041 002–8 (2012).
- [357] Z. Y. HOU, X. D. WANG, J. WANG & B. ZHU; «Structural studies on ceria-carbonate composite electrolytes»; *Key Engineering Materials* **368-372**, p. 278–281 (2008).

- [358] A. BODÉN, J. DI, C. LAGERGREN, G. LINDBERGH & C. Y. WANG; «Conductivity of SDC and  $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$  composite electrolytes in reducing and oxidising atmospheres»; *Journal of Power Sources* **172**, p. 520–529 (2007).
- [359] M. MIZUHATA, Y. HARADA, G.-j. CHA, A. B. BÉLÉKÉ & S. DEKI; «Physicochemical properties of molten alkali metal carbonates coexisting with inorganic powder»; *Journal of The Electrochemical Society* **151**, p. E179–E185 (2004).
- [360] E. L. WILLIAMS & R. L. FREDERICK; « $^{22}\text{Na}$  and  $^{14}\text{C}$  diffusion in a mixture of  $\text{Li}/\text{Na}/\text{KCO}_3$ »; *Journal of The Electrochemical Society* **116**, p. 454–455 (1969).
- [361] D. PERGOLES, E. FABBRI, A. D'EPIDANIO, E. DI BARTOLOMEO, A. TEBANO, S. SANNA, S. LICOCIA, G. BALESTRINO & E. TRAVERSA; «High proton conduction in grain-boundary-free yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition»; *Nature Materials* **9**, p. 846–852 (2010).
- [362] K. D. KREUER, S. ADAMS, W. MÜNCH, A. FUCHS, U. KLOCK & J. MAIER; «Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications»; *Solid State Ionics* **145**, p. 295–306 (2001).
- [363] X. XIONG, X. LEI, C. ZHANG, J. WANG & K. HUANG; «Synergetic proton conduction in  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -carbonate composite electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells»; *Solid State Ionics* **279**, p. 66–71 (2015).
- [364] J. BROS & M. GAUNE-ESCARD; «Estimation de l'enthalpie de fusion de mélanges eutectiques de sels fondus utilisables pour le stockage thermique de l'énergie»; *Revue de Physique Appliquée (Paris)* **14**, p. 107–112 (1979).
- [365] A. S. V. FERREIRA, C. M. C. SOARES, F. M. H. L. R. FIGUEIREDO & F. M. B. MARQUES; «Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria/carbonate composite electrolytes for fuel cells»; *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, p. 3704–3711 (2011).
- [366] B. ZHU, I. ALBINSSON & B.-E. MELLANDER; «Intermediate temperature fuel cells using alkaline and alkaline earth fluoride-based electrolytes»; *Solid State Ionics* **135**, p. 1–10 (2000).
- [367] B. ZHU; «Proton and oxygen ion conduction in nonoxide ceramics»; *Materials Research Bulletin* **35**, p. 47–52 (2000).
- [368] A. I. RONDÃO, S. G. PATRÍCIO, F. M. FIGUEIREDO & F. M. MARQUES; «Role of gas-phase composition on the performance of ceria-based composite electrolytes»; *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, p. 5497–5506 (2013).
- [369] X. LEI, C. QIN & K. HUANG; «Energetics of proton transfer in alkali carbonates : a first principles calculation»; *RSC Advances* **5**, p. 56 205–56 209 (2015).
- [370] H. HANSEN & C. WOLVERTON; «Kinetics and thermodynamics of  $\text{H}_2\text{O}$  dissociation on reduced  $\text{CeO}_2(111)$ »; *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, p. 27 402–27 414 (2014).

- [371] K. P. ZELLER, P. SCHULER & P. HAISS ; «The hidden equilibrium in aqueous sodium carbonate solutions - Evidence for the formation of the dicarbonate anion» ; European Journal of Inorganic Chemistry **2005**, p. 168–172 (2005).
- [372] P. CLAES, D. MOYAUX & D. PEETERS ; «Solubility and solvation of carbon dioxide in the molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (43.5 :31.5 :25.0 mol-%) eutectic mixture at 973 K. Part I. Experimental part» ; European Journal of Inorganic Chemistry **1999**, p. 583–588 (1999).
- [373] D. PEETERS, D. MOYAUX & P. CLAES ; «Solubility and solvation of carbon dioxide in the molten II. Theoretical part» ; European Journal of Inorganic Chemistry **3**, p. 589–592 (1999).
- [374] J. HUANG, Z. MAO, L. YANG & R. PENG ; «SDC-Carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs» ; Electrochemical and Solid-State Letters **8**, p. A437–A440 (2005).
- [375] H. M. RIETVELD ; «A profile refinement method for nuclear and magnetic structures» ; Journal of Applied Crystallography **2**, p. 65–71 (1969).
- [376] J. W. EDINGTON ; *Practical Electron Microscopy in Materials Science* (Techbooks) (1991).



## RÉSUMÉ

---

Cette étude a pour objet les piles à combustible à haute température, qui se différencient par la nature de l'électrolyte : oxyde solide (SOFC) et carbonates fondus (MCFC). Malgré la maturité actuelle de ces technologies, la dégradation à haute température des matériaux freine un développement à grande échelle. Nous nous sommes essentiellement penchés sur l'évolution des systèmes SOFC. Ce travail s'intéresse tout d'abord à l'élaboration par dépôt de couches atomiques (ALD) d'oxyde de cérium dopé à l'yttrium (connu pour ses propriétés électrocatalytiques à l'anode) et leur caractérisation électrochimique, afin de mettre en évidence l'influence de leur microstructure sur la réactivité sous atmosphère réductrice d'hydrogène. L'orientation de ces couches a montré une augmentation significative de leur réactivité. Dans un deuxième temps, nous avons étudié des électrolytes composites oxyde-carbonates et, plus particulièrement, l'évolution de leur comportement électrique sous différentes conditions expérimentales se rapprochant du fonctionnement des SOFC. Nous avons pu en déduire les mécanismes régissant la conductivité ionique sous atmosphères variées et mis en évidence l'intérêt d'une couche mince entre anode et électrolyte dans une cellule unitaire. Dans les deux cas, des résultats très significatifs ont été obtenus permettant d'envisager des systèmes hybrides SOFC / MCFC, incluant des couches minces fortement orientées, compétitifs par rapport aux dispositifs existants.

## MOTS CLÉS

---

réactivité versus orientation cristalline ; composites oxyde/carbonates fondus ; dépôt par couches atomiques ; couches minces texturées ; piles à combustible haute température.

## ABSTRACT

---

This study deals with high-temperature fuel cells that differ in the nature of the electrolyte: solid oxide (SOFC) and molten carbonates (MCFC). Despite the current maturity of these technologies, the high temperature degradation of materials slows down large-scale development. We mainly focused on the evolution of SOFC systems. This work investigates first the deposition of atomic layers (ALD) of cerium oxide doped with yttrium (known for its electrocatalytic properties at the anode) and their electrochemical characterization, in order to show the influence of their microstructure on the reactivity under a reducing atmosphere of hydrogen. The orientation of these layers showed a significant increase in their reactivity. In a second time we studied composite electrolytes oxide-carbonates and, more particularly, the evolution of their electrical behavior under different experimental conditions approaching the operation of the SOFC. We have been able to deduce the mechanisms governing the ionic conductivity under various atmospheres and highlighted the interest of a thin layer between anode and electrolyte in a single cell. In both cases, very significant results have been obtained allowing SOFC / MCFC hybrid systems, including highly oriented thin films, to be considered as competitors with existing devices.

## KEYWORDS

---

reactivity versus crystalline orientation; solid oxide/molten carbonate composite; atomic layer deposition; textured thin films; high temperature fuel cells.