



Contribution à l'étude et à la mise en forme d'une cellule de pile à combustible à conduction protonique P.C.F.C.

Rémi Costa

► To cite this version:

Rémi Costa. Contribution à l'étude et à la mise en forme d'une cellule de pile à combustible à conduction protonique P.C.F.C.. Sciences de l'ingénieur [physics]. école nationale supérieure des mines de Paris, 2009. Français. NNT : 2009ENMP0024 . tel-03765841

HAL Id: tel-03765841

<https://pastel.hal.science/tel-03765841>

Submitted on 31 Aug 2022

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.



ED n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

TH E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité “ Sciences et génie des matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Rémi COSTA

le 9 Juillet 2009

**Contribution à l'étude et à la mise en forme d'une cellule de pile à
combustible à conduction protonique P.C.F.C.**

Directeur de thèse : Alain Thorel

Jury

M. Jean-Marc Bassat	Rapporteur
M. Christian Guizard	Rapporteur
M. Syed Asif Ansar	Examineur
Mme. Marie-Hélène Berger	Examineur
M. Laurent Dessemond	Examineur
M. Guilhem Dezanneau	Examineur
M. Massimo Viviani	Examineur
M. Dominique Jeulin	Invité
M. Alain Thorel	Directeur de thèse

Remerciements

L'ensemble des travaux exposés dans ce manuscrit ont été réalisés entre les mois de Janvier 2006 et Mars 2009 au Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt de Mines Paristech, dirigé par M. Busso.

En premier lieu, mes remerciements vont à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer et de juger ce manuscrit :

Tout d'abord, M. Laurent Dessemond, du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de l'INP Grenoble pour avoir accepté de présider à mon jury de thèse ;

MM. Jean-Marc Bassat, de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux, et Christian Guizard du Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques à Cavaillon, qui ont accepté la lourde tâche de rapporter mon travail dans des délais des plus brefs ;

Enfin, MM. Asif Ansar, du Centre de Recherche Aérospatial Allemand (DLR – Stuttgart, Allemagne), Guilhem Dezanneau, de l'Ecole Centrale Paris, et Massimo Viviani du Conseil National italien pour la Recherche (CNR – Gênes, Italie), en qualité d'examineurs.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance aux trois personnes qui ont suivi l'évolution de ces travaux au cours des trois années :

M. Alain Thorel, directeur de thèse, qui a su me faire confiance tout au long de ces recherches pour la conduite de cette étude en parallèle des travaux spécifiques au projet TECTONIC, et qui m'a également permis de participer au projet européen IDEAL CELL ;

Mme Marie-Hélène Berger, qui a toujours été disponible pour discuter et pour passer de longues heures au MET à observer les échantillons ;

M. Dominique Jeulin, pour ses riches conseils et idées concernant l'aspect « caractérisation morphologique » de cette étude.

Ces travaux ayant été effectués en parallèle du projet TECTONIC, coordonné par monsieur Mathieu Marrony (EDF/EIFER - Karlsruhe, Allemagne), je tiens à associer l'ensemble des partenaires pour les discussions, parfois animées, que nous avons pu avoir au cours des réunions et qui m'ont donné un regain de motivation pour approfondir des points fondamentaux de cette étude.

Qu'on me permette aussi d'exprimer ma gratitude à l'ensemble des partenaires du projet IDEAL CELL, et plus particulièrement M. Nikolaos Bonanos (Risoe – Roskilde, Danemark), membre du comité consultatif, pour ses commentaires et les précieuses discussions que nous avons eues au sujet des cérates de baryum.

J'associerai également l'ensemble des personnes extérieures au Centre des Matériaux, venant d'horizons divers (ESRF, LEPMI, Université de Bourgogne) et qui ont collaboré activement à cette étude en apportant une complémentarité bienvenue aux techniques de caractérisation mises en œuvre au Centre des Matériaux.

Pour terminer, une chaleureuse pensée pour l'ensemble du personnel du Centre des Matériaux que j'ai côtoyé pendant plus de trois années (responsables scientifiques, thésards, techniciens, secrétaires...) et qui d'une façon ou d'une autre a contribué à ces travaux.

Table des matières

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I : Problématique de l'élaboration d'une P.C.F.C.....	4
---	----------

I.1. Cellule galvanique élémentaire	6
--	----------

I.2. Caractéristique d'une pile à combustible	7
--	----------

<i>I.2.1. Tension théorique.....</i>	<i>7</i>
--------------------------------------	----------

<i>I.2.2. Tension de Nernst, influence de la pression</i>	<i>8</i>
---	----------

<i>I.2.3. Tension réelle.....</i>	<i>8</i>
-----------------------------------	----------

<i>I.2.3.1. Polarisation d'activation</i>	<i>8</i>
---	----------

<i>I.2.3.2. Polarisation de résistance.....</i>	<i>9</i>
---	----------

<i>I.2.3.3. Polarisation de concentration</i>	<i>9</i>
---	----------

<i>I.2.3.4. Tension réelle</i>	<i>9</i>
--------------------------------------	----------

I.3. Matériaux pour P.C.F.C.....	10
---	-----------

<i>I.3.1. Matériaux céramiques à conduction protonique</i>	<i>10</i>
--	-----------

<i>I.3.1.1. Structure pérovskite</i>	<i>11</i>
--	-----------

<i>I.3.1.2. Défauts protoniques dans les composés de type pérovskite</i>	<i>14</i>
--	-----------

<i>I.3.1.3. Conduction protonique et choix de l'électrolyte.....</i>	<i>16</i>
--	-----------

<i>I.3.2. Matériaux pour anode de P.C.F.C.....</i>	<i>17</i>
--	-----------

<i>I.3.3. Matériaux de cathode pour P.C.F.C.....</i>	<i>18</i>
--	-----------

I.4. Problématique de l'élaboration et plan d'action	19
---	-----------

<i>I.4.1. Problématique de l'élaboration des P.C.F.C</i>	<i>19</i>
--	-----------

<i>I.4.2. Plan d'action.....</i>	<i>20</i>
----------------------------------	-----------

Chapitre II : Synthèse de la poudre de base de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.....	22
--	-----------

II.1. Synthèse du précurseur de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.....	24
---	-----------

<i>II.1.1. Problématique de la co-précipitation</i>	<i>25</i>
---	-----------

<i>II.1.2. Cas de la synthèse de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.....</i>	<i>26</i>
---	-----------

<i>II.1.2.1. Précipitation dissociée par l'oxalate.....</i>	<i>26</i>
---	-----------

<i>II.1.2.2. Précipitation simultanée et homogène par l'oxalate</i>	<i>26</i>
---	-----------

<i>II.1.3. Protocole de synthèse.....</i>	<i>27</i>
---	-----------

<i>II.1.4. Détermination des Ks</i>	<i>30</i>
---	-----------

<i>II.1.5. Résultats</i>	<i>30</i>
--------------------------------	-----------

<i>II.1.6. Discussion</i>	<i>33</i>
---------------------------------	-----------

<i>II.1.6.1. Dissolution des oxalates simples</i>	<i>33</i>
---	-----------

<i>II.1.6.2. Dissolution de l'oxalate précurseur de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$</i>	<i>33</i>
---	-----------

<i>II.1.6.3. Cas de la précipitation l'oxalate précurseur de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$</i>	<i>34</i>
--	-----------

II.1.7. Conclusion	35
II.2. Calcination et caractérisation de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	35
II.2.1. Techniques d'investigation	35
II.2.1.1. Détermination des paramètres de calcination	35
II.2.1.2. Caractérisation de la poudre	36
II.2.2. Résultats	36
II.2.2.1. Cycle thermique de calcination	36
II.2.2.2. Evolution de la composition	38
II.2.2.3. Morphologie de la poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	40
II.2.3. Discussion	41
II.2.3.1. Mécanisme réactionnel de formation de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	41
II.2.3.2. Stœchiométrie de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	44
II.2.3.3. Diffusion à l'état solide & morphologie de la poudre	45
II.2.4. Conclusion	45
II.3. Conclusion	45

Chapitre III : Frittage et propriétés de conduction protonique de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$47

III.1. Problématique du frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	49
III.2. Méthode expérimentale	51
III.2.1. Frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	51
III.2.2. Structure cristalline et stœchiométrie post-frittage	51
III.2.3. Etude des microstructures et transitions de phases.	52
III.2.4. Etude des propriétés de transport	53
III.2.4.1. Principe	53
III.2.4.2. Montage expérimental	54
III.3. Résultats et discussion	56
III.3.1. Transitions de phases de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	56
III.3.2. Frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	58
III.3.3. Stœchiométrie de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	59
III.3.3.1. Caractérisation par D.R.X.....	59
III.3.3.2. Caractérisation par E.P.M.A. W.D.S.	60
III.3.3.3. Distribution des éléments : cartographie X	61
III.3.3.4. Conclusion	63
III.3.4. Microstructure de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ fritté dense (1450°C – 24h).....	63
III.3.4.1. Morphologie et taille de grains	63
III.3.4.2. Microstructure locale : domaines et parois de domaines	64
III.3.4.3. Microstructure locale : relation d'ordre entre les domaines	66
III.3.4.4. Conclusion	68
III.3.5. Propriétés de transport de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	69
III.3.4.1. Conductivité protonique.....	70
III.3.4.2. Rupture de pente.....	70
III.3.4.3. Origine de la baisse de conductivité pour $T > 600^\circ\text{C}$	71
III.3.4.4. Conclusion	71

III.3.5. Conclusion	72
III.4. Endommagement thermique de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	72
III.4.1. A propos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	72
III.4.2. Modèle d'endommagement thermique	75
III.4.3. Incertitude du modèle	77
III.5. Conclusion	77
 Chapitre IV : Effets de NiO sur le comportement au frittage et les propriétés de transport de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	 79
IV.1. NiO et les matériaux à structure pérovskite	81
IV.2. Méthodes expérimentales	82
IV.2.1. Préparation des échantillons	82
IV.2.1.1. Diffusion de NiO au sein de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	82
IV.2.1.2. Effet de NiO sur $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	83
IV.2.1.3. Phase pérovskite au nickel	83
IV.2.2. Méthodes de caractérisation	84
IV.2.2.1. Densité relative	84
IV.2.2.2. Structure cristalline et composition chimique	84
IV.2.2.3. Etude des microstructures	84
IV.2.2.4. Propriétés de transport	85
IV.3. Résultats	85
IV.3.1. Diffusion de NiO	85
IV.3.1.1. Distribution des éléments : cartographie X	85
IV.3.1.2. Composition chimique moyenne, profil de concentration	89
IV.3.1.3. Conclusion	91
IV.3.2. Effets de la diffusion du nickel	91
IV.3.2.1. Comportement au frittage	91
IV.3.2.2. Structure cristalline	92
IV.3.2.3. Etude de la microstructure	94
IV.3.2.4. Microstructure et variations locales de composition chimique	95
IV.3.2.5. Conclusion	99
IV.3.3. Structure pérovskite dérivée de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	100
IV.3.3.1. Structure cristalline	100
IV.3.3.2. Composition chimique de la phase pérovskite	101
IV.3.3.3. Limite de solubilité du nickel dans la phase pérovskite	102
IV.3.3.4. Conclusion	106
IV.3.4. Endommagement thermique de la phase pérovskite au nickel	107
IV.3.5. Conclusion	108
IV.4. Discussion	108
IV.4.1. Diffusion aux joints de grains : NiO agent de frittage	108
IV.4.2. Diffusion en volume : formation d'une pérovskite au nickel	110
IV.4.2.1. Diffusion volumique de l'élément : rôle de l'yttrium	110
IV.4.2.2. Stabilisation du nickel au sein de la structure	113
IV.4.2.3. Endommagement thermique	115

IV.4.2.4 Conclusion	115
IV.4.3. <i>Propriétés de transport</i>	116
IV.4.3.1. Frittage à 1250°C pendant 10h.....	116
IV.4.3.2. Frittage à 1450°C pendant 24h.....	118
IV.4.3.3. Frittage à 1450°C pendant 72h.....	119
IV.4.3.4. Conclusion	120
IV.5. Conclusion	121

Chapitre V : Mise en forme de la demi-cellule anode-électrolyte.....122

V.1. Problématique du coulage en bande.....	125
V.1.1. <i>Interactions particules - solvant</i>	126
V.1.2. <i>Stabilisation des barbotines</i>	127
V.1.2.1. Stabilisation par répulsion électrostatique	128
V.1.2.2. Stabilisation par effet stérique	129
V.1.2.3. Conclusion	130
V.1.3. <i>Rôle du liant</i>	130
V.1.4. <i>Conclusion</i>	130
V.2. Cas de la P.C.F.C. : point sur les matériaux	131
V.2.1. <i>Electrolyte</i>	131
V.2.2. <i>Anode</i>	131
V.2.3. <i>A propos du co-coulage et du co-frittage anode - électrolyte</i>	131
V.3. Méthodes expérimentales	132
V.3.1. <i>Composition des barbotines</i>	132
V.3.1.1. Sélection des produits organiques	132
V.3.1.2. Réalisation des barbotines	132
V.3.2. <i>Protocole de coulage en bande</i>	133
V.3.2.1. Banc de coulage.....	133
V.3.2.2. Procédure de coulage en bande.....	133
V.3.3. <i>Protocole de frittage</i>	134
V.3.4. <i>Méthodes de caractérisation</i>	134
V.3.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayge	134
V.3.4.2. Caractérisation par microtomographie des rayons X.....	134
V.4. Résultats	135
V.4.1. <i>Réalisation des demi-cellules symétriques</i>	135
V.4.1.1. Optimisation de la barbotine d'électrolyte	135
V.4.1.2. Optimisation du traitement thermique.....	136
V.4.1.3. Optimisation de la barbotine d'anode	137
V.4.1.4. Conclusion : réalisation de demi-cellule symétriques	139
V.4.2. <i>Réalisation de demi-cellules bicouches anode-électrolyte</i>	140
V.4.2.1. Caractérisation macroscopique.....	140
V.4.2.2. Caractérisation microscopique.....	141
V.4.2.3 Conclusion	145
V.4.3. <i>Conclusion</i>	146

V.5. Discussion	146
<i>V.5.1. Modélisation du frittage.....</i>	<i>146</i>
V.5.1.1. A propos de la modélisation du frittage.....	147
V.5.1.2. Effet du gradient de taille de grains	147
V.5.1.3. Effet de la cinétique de frittage.....	149
V.5.1.4. Effet combiné	150
V.5.1.4. Conclusion	151
<i>V.5.2. Quelle action corrective adopter ?</i>	<i>152</i>
V.5.2.1. Utilisation de poudre monodisperse.....	152
V.5.2.2. Frittage sous contrainte	152
V.5.2.3. Conclusion	153
V.6. Conclusion	154

Chapitre VI : Vers une approche métal support.....155

VI.1. Problématique	157
VI.2. Protocole expérimental	158
<i>VI.2.1. Mousse de nickel</i>	<i>158</i>
<i>VI.2.2. Mise en forme</i>	<i>159</i>
VI.2.2.1. Préparation de la poudre	159
VI.2.2.2. Barbotines	159
VI.2.2.3. Procédé d'imprégnation.....	159
VI.2.2.4. Procédé par collage	160
VI.2.2.5. Protocole de frittage	161
VI.3. Résultats et discussion	162
<i>VI.3.1. Morphologie des échantillons</i>	<i>162</i>
VI.3.1.1. Echantillons plans.....	162
VI.3.1.2. Echantillons déformés	163
VI.3.1.3. Conclusion	165
<i>VI.3.2. Microstructure.....</i>	<i>166</i>
VI.4. Conclusion	167

Discussion et conclusion.....168

Bibliographie.....172

Annexes.....180

« ...je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir. »

JULES VERNE, L'île mystérieuse, 1874.

Lorsque Jules Verne écrit ces quelques mots dans L'île mystérieuse, il expose, sans le savoir, les bases de ce qui constitue aujourd'hui une filière énergétique majeure pleine d'avenir: la filière hydrogène. Vision géniale du romancier ? Pas si sûr, car les premières constatations scientifiques et techniques lui sont largement antérieures.

En effet, c'est en 1800 que deux Anglais, William Nicholson et Anthony Carlisle réalisent la première électrolyse de l'eau en la décomposant en ses constituants élémentaires : l'hydrogène et l'oxygène. Un premier pas est fait vers l'utilisation de l'hydrogène comme combustible. Il faudra cependant attendre 1838 pour que le Suisse Christian Schönbein découvre la réaction inverse de l'électrolyse, à savoir l'effet pile à combustible, capable de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique, sans étape mécanique intermédiaire. Parallèlement à ces travaux, c'est un Anglais, William Robert Grove, qui mentionnera en 1839 le potentiel de cet effet comme source de courant et qui présentera en 1843 un premier prototype de pile à combustible. Dès lors, tous les principes fondamentaux d'une filière énergétique reposant sur l'hydrogène sont posés.

Pourtant, il faudra attendre un peu plus d'un siècle avant le passage à une phase active de développement pour une utilisation à grande échelle. Pendant cette période, la concurrence est rude avec la houille, dont l'exploitation massive est à l'origine de la première révolution industrielle, puis du pétrole. Ainsi, pendant plus d'un siècle toute la politique énergétique mondiale va reposer autour des ressources énergétiques fossiles, d'exploitation plus commode mais cependant beaucoup plus polluante. Qu'à cela ne tienne ! Les recherches autour de la pile à combustible se poursuivent. Ce fut notamment le cas avec Walter Hermann Nernst, qui, récompensé d'un prix Nobel en 1920 pour sa contribution au développement de la thermodynamique, appliqua ces principes aux systèmes électrochimiques et développa une équation fondamentale permettant de calculer la tension d'une pile en fonction, entre autres paramètres, de la température.

Comme bien souvent dans l'histoire, c'est un conflit majeur qui va être à l'origine de révolutions technologiques dont la pile à combustible va bénéficier. L'issue de la seconde guerre mondiale marque la fin de la domination culturelle, économique et scientifique des pays européens. On assiste alors à la montée en puissance des deux blocs, américains et soviétiques, qui ne cesseront de s'affronter pendant 40 ans sur tous les terrains, avec comme point d'orgue, la conquête spatiale. Ainsi, à partir des années 50, les américains (General Electric) s'intéressent de près à la pile à combustibles. Ces études très coûteuses seront rapidement reprises par l'armée américaine et la N.A.S.A. dans les années 60 afin de développer une source d'énergie pour ses vols spatiaux. Ainsi les modules utilisés pour les missions Gemini développaient une puissance totale de 2kW. Et il en allait de même dans le bloc soviétique avec les missions Soyouz. Une première étape était franchie, mais la pile à combustible n'était pas encore jugée crédible comme source alternative d'énergie, en raison des coûts excessifs de la technologie qui limitaient son application à des fins stratégiques.

Il faudra attendre les krachs successifs sur les marchés financiers, ainsi qu'une instabilité géopolitique croissante dans les pays exportateurs de pétrole, pour amener les pays occidentaux à réviser profondément leur politique énergétique. Une première fois, d'abord, dans les années 1970, qui verra l'essor de la filière nucléaire. Puis, à la fin des années 1980, compte tenu de considérations environnementales (émissions de CO₂, réchauffement

climatique) et de la pression toujours plus fortes sur les ressources exploitables prouvées (pénurie annoncée de pétrole), une deuxième réflexion conduira à l'émergence de sources d'énergie alternatives peu polluantes comme le solaire photovoltaïque, l'éolien et, enfin, la pile à combustible. 150 ans après les constatations de Schönbein, on évoque à nouveau une filière énergétique basée sur l'hydrogène, et cette fois-ci, les piles à combustibles vont faire l'objet d'une attention particulière et de développements majeurs pour une utilisation pacifique à grande échelle.

Le principe de fonctionnement est très simple : la pile est alimentée à l'aide d'un gaz combustible et d'un gaz comburant. Les réactions d'oxydo-réduction conduisant à la création d'un courant électrique se font par l'intermédiaire de l'empilement Anode/Electrolyte/Cathode, sans étape de conversion en énergie mécanique comme dans les dispositifs thermiques de production d'électricité (Charbon, fuel, nucléaire). Suivant la nature du matériau d'électrolyte employé, on distingue les différents types de pile à combustible :

- les piles protoniques à polymères (P.E.M.F.C. : Proton Exchange Membrane Fuel Cell) dans lesquelles l'électrolyte est constitué d'une fine membrane polymère conductrice de protons ;
- les piles alcalines (A.F.C. : Alkaline Fuel Cell) : l'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ;
- les piles à acide phosphorique (P.A.F.C. : Phosphoric Acid Fuel Cell) : dans ce cas, l'électrolyte est constitué d'acide phosphorique ;
- les piles à carbonate fondu (M.C.F.C. : Molten Carbonate Fuel Cell) : le fonctionnement repose sur l'utilisation d'un carbonate alcalin fondu, contenu dans une matrice inerte ;
- les piles à oxyde solide (S.O.F.C. : Solid Oxide Fuel Cell) : l'électrolyte est alors constitué d'une céramique à conduction ionique.

Parmi ces différents types de pile, aujourd'hui, seuls deux d'entre eux ont atteint un degré de développement suffisant pour pouvoir envisager une mise sur le marché dans un avenir relativement proche. Il s'agit des P.E.M.F.C. et S.O.F.C. Ainsi, il existe, à ce jour, différents générateurs de courant basés sur ces technologies et permettant de couvrir une large gamme de puissance, de quelques watts à plusieurs mégawatts. Si les P.E.M.F.C., fonctionnant à basse température, sont plutôt pressenties pour une utilisation nomade, les piles de type S.O.F.C., dont la température de fonctionnement dépasse classiquement les 800°C, devraient se positionner sur le marché des applications stationnaires. Cependant, bien que déjà très développés, ces deux types de piles présentent certains inconvénients qui contribuent à retarder un peu plus leur émergence sur le marché et à limiter certaines de leurs applications. S'il s'agit avant tout d'un problème de catalyseurs (coût, raréfaction des ressources, stabilité) pour les P.E.M.F.C., les inconvénients des S.O.F.C. reposent essentiellement sur leur température de fonctionnement élevée qui engendre de nombreuses contraintes sur la nature des matériaux à utiliser et sur leur durabilité en fonctionnement.

Au sujet des S.O.F.C., ces contraintes ont entraîné une mobilisation importante de la communauté de recherche pour réduire la température de fonctionnement. C'est dans cette mouvance que s'inscrivent les travaux de la présente thèse.

Un des points clés dans le fonctionnement de la pile réside dans la conductance ionique affichée par la couche d'électrolyte. Afin d'améliorer celle-ci, de nombreuses solutions sont possibles. En premier lieu, au niveau technologique en réduisant de façon significative l'épaisseur de la couche d'électrolyte minimisant de ce fait les pertes ohmiques associées au transport du porteur de charge. En second lieu en changeant la nature de ce matériau d'électrolyte, permettant d'afficher une conductivité ionique plus forte à une

température de fonctionnement plus basse que l'électrolyte de référence. Si le matériau d'électrolyte choisi est classiquement une céramique à conduction d'ions oxygène, une solution alternative est apparue à la fin du XXème siècle avec les céramiques à conduction de protons. Pressentis pour une utilisation dans la gamme de température comprise entre 400°C et 600°C, ces matériaux font l'objet de nombreuses études qui ont conduit à l'émergence de la famille des P.C.F.C. (Proton Conducting Fuel Cell) comme sous classe des S.O.F.C. En 2006, L'Agence Nationale Française pour la Recherche finance le projet TECTONIC (TEchnologie pile à combustible à base de matériaux conducteur proTONique Céramiques dans la gamme de température 400°C-600°C) piloté par EDF-EIFER, proposant de démontrer l'efficacité opérationnelle d'une telle technologie. Les présents travaux s'inscrivent largement dans ce projet et proposent une étude approfondie des matériaux ainsi qu'une réflexion sur le procédé d'élaboration et sur les technologies destinées à la mise en œuvre d'une P.C.F.C.

Chapitre I :

Problématique de l'élaboration d'une P.C.F.C.

Sommaire

I.1. Cellule galvanique élémentaire	6
I.2. Caractéristique d'une pile à combustible	7
<i>I.2.1. Tension théorique.....</i>	<i>7</i>
<i>I.2.2. Tension de Nernst, influence de la pression</i>	<i>8</i>
<i>I.2.3. Tension réelle.....</i>	<i>8</i>
I.2.3.1. Polarisation d'activation	8
I.2.3.2. Polarisation de résistance.....	9
I.2.3.3. Polarisation de concentration.....	9
I.2.3.4. Tension réelle.....	9
I.3. Matériaux pour P.C.F.C.....	10
<i>I.3.1. Matériaux céramiques à conduction protonique</i>	<i>10</i>
I.3.1.1. Structure pérovskite	11
I.3.1.2. Défauts protoniques dans les composés de type pérovskite	14
I.3.1.3. Conduction protonique et choix de l'électrolyte	16
<i>I.3.2. Matériaux pour anode de P.C.F.C.</i>	<i>17</i>
<i>I.3.3. Matériaux de cathode pour P.C.F.C.</i>	<i>18</i>
I.4. Problématique de l'élaboration et plan d'action	19
<i>I.4.1. Problématique de l'élaboration des P.C.F.C.</i>	<i>19</i>
<i>I.4.2. Plan d'action.....</i>	<i>20</i>

Replacé dans l'histoire de la pile à combustible, le concept de P.C.F.C. est récent. Il apparaît en 1981 avec les travaux d'Hiroyasu Iwahara. Celui-ci met en évidence le transport de protons au sein de matériaux de type pérovskite comme SrCeO_3 [2]. Ces travaux vont très rapidement démontrer des niveaux de conductivité protonique élevés dès 600°C , autorisant alors leur emploi comme électrolyte solide dans des dispositifs électrochimiques comme les pompes à hydrogène, ou encore les piles à combustible [3]. Ainsi de nombreuses recherches vont être menées principalement sur les propriétés de transport de ces matériaux. Ce n'est qu'à partir du milieu des années 90 que la réalisation de P.C.F.C. sera concrètement abordée [4-7]. Ces recherches aboutiront au début des années 2000 aux premières réalisations de cellules P.C.F.C.

I.1. Cellule galvanique élémentaire

Le principe d'une pile à combustible, quelle qu'elle soit, consiste à convertir l'enthalpie libre de réaction d'oxydation de l'hydrogène (1.1) en énergie électrique.



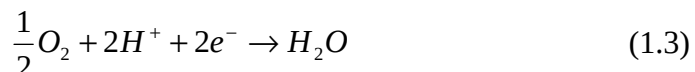
La conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique se fait par l'intermédiaire d'une cellule galvanique. Il s'agit d'un dispositif électrochimique idéalement constitué de deux conducteurs électroniques purs séparés par un conducteur ionique pur [8]. Pour une pile, les deux conducteurs électroniques purs situés à chacune des extrémités de la chaîne galvanique sont les électrodes, respectivement l'anode et la cathode. Ces deux électrodes permettent de dissocier la réaction globale (1.1) en deux demi-réactions faisant intervenir les espèces réactives gazeuses, des électrons et un ion commun.

A l'anode, pour une P.C.F.C., l'hydrogène est décomposé et oxydé selon la demi-réaction (1.2):



Les deux protons formés vont migrer vers la cathode à travers l'électrolyte. Il s'agit du conducteur ionique, purement protonique dans ce cas précis, qui assure la continuité et le fonctionnement de la cellule galvanique.

Les deux électrons libérés vont circuler à travers l'anode pour être acheminés vers le circuit extérieur puis vers la cathode où ils sont recombinaés à la cathode avec l'oxygène et les ions H^+ selon la demi-réaction (1.3) :



Ce principe de fonctionnement est résumé sur la figure I.1 et peut se caractériser macroscopiquement par une tension de cellule E et un courant I .

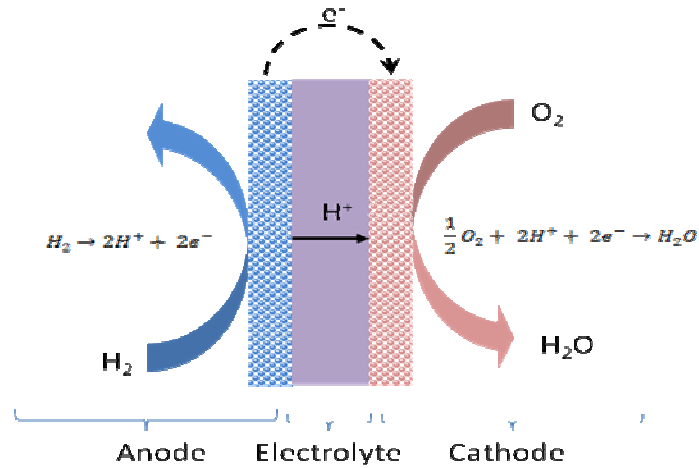


Figure I.1 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'une P.C.F.C.

I.2. Caractéristique d'une pile à combustible

I.2.1. Tension théorique

Dans un système électrochimique, la tension à l'équilibre thermodynamique est donnée par la différence des potentiels ΔE° à chaque extrémité de la chaîne galvanique. L'énergie maximale qui peut être fournie par une pile à combustible dans les conditions normales de température et de pression est alors l'enthalpie libre de la réaction (1.1). La relation de Faraday relie alors directement l'énergie libre de Gibbs à la différence de potentiel :

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (1.4)$$

où n est le nombre d'électrons échangés pour l'oxydation de l'hydrogène (2), et F la constante de Faraday ($9,6485 \cdot 10^4 \text{ J.V}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Dans les conditions normales de température et de pression, l'eau formée par la réaction (1.1) est liquide et $\Delta G^\circ = -237,3 \text{ kJ/mol}$. La tension théorique aux bornes du système est alors $\Delta E^\circ = 1,23 \text{ V}$.

Si, dans ces mêmes conditions, on considère que l'eau apparaît sous forme de vapeur, $\Delta G = -228,6 \text{ kJ/mol}$ et ainsi $\Delta E = 1,19 \text{ V}$. La diminution de la tension théorique est due à l'enthalpie de vaporisation de l'eau.

De façon plus générale, dans les conditions normales de pression, la tension E° mesurée aux bornes de la chaîne diminue avec l'augmentation de la température. En effet, on a toujours la relation :

$$\Delta G^\circ(T) = -nFE^\circ(T) \quad (1.5)$$

Or, à 600°C dans les conditions de fonctionnement d'une P.C.F.C. alimentée en hydrogène pur et en oxygène pur, $\Delta G^\circ = -199,6$ kJ/mol. La tension théorique dans ces conditions est alors de 1,04V. La diminution est due à la différence d'entropie du système.

I.2.2. Tension de Nernst, influence de la pression

En dehors de conditions normales de température et de pression, l'équation de Nernst, permet de calculer la tension en fonction des pressions partielles de chacun des réactifs et produits de la réaction (1.1).

$$E(T) = E^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (1.6)$$

E° représente le potentiel standard dans les conditions normales de pression. Q représente le produit de réaction (1.1) qui traduit les activités de chacun des constituants.

Pour de l'eau formée à l'état de vapeur, l'expression de Q est alors la suivante :

$$Q = \frac{P_{H_2O, cathode}}{P_{H_2, anode} \cdot P_{O_2, cathode}^{1/2}} \quad (1.7)$$

La tension théorique est alors donnée par la relation (1.8).

$$E(T) = E^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2O, cathode}}{P_{H_2, anode} \cdot P_{O_2, cathode}^{1/2}} \right) \quad (1.8)$$

Ainsi, en jouant sur la pression relative de gaz, il est possible d'influer sur la tension. Augmenter la pression en H_2 et O_2 , respectivement à l'anode et à la cathode revient à augmenter la tension théorique de la cellule. Ainsi, une cellule alimentée directement en oxygène présentera une tension théorique plus grande qu'en cas d'alimentation en air. Néanmoins la tension théorique n'est potentiellement atteinte que dans des conditions d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire à courant nul.

I.2.3. Tension réelle

Lorsque la pile débite, la tension réelle est inférieure à la tension théorique suite aux phénomènes irréversibles qui se produisent. On distingue trois types de polarisation qui conduisent généralement à la chute de la tension :

I.2.3.1. Polarisation d'activation

La polarisation d'activation η_{act} est directement reliée à la cinétique de réaction des électrodes (1.2) et (1.3). Elle est due à l'énergie d'activation de ces réactions. Il y a une polarisation d'activation pour chaque réaction d'électrode. La cinétique de réduction de l'oxygène étant particulièrement complexe, la polarisation d'activation de la cathode est

généralement plus importante que la polarisation d'activation de l'anode. Elle traduit également l'activité catalytique des matériaux d'électrodes, elle sera d'autant plus faible que le matériau d'électrode considéré est un bon catalyseur des réactions considérées.

I.2.3.2. Polarisation de résistance

La polarisation de résistance, $\eta_{rés}$, résulte de la résistance électrique des éléments de la pile. Lorsque la pile débite, la résistance interne entraîne une diminution de la tension aux bornes de la cellule. La chute de tension s'exprime par analogie à la loi d'Ohm comme une fonction de la résistance R_e de l'électrolyte à la circulation du courant ionique i .

$$\eta_{rés} = R_e \cdot i \quad (1.9)$$

Cette grandeur est donc directement corrélée au matériau d'électrolyte. Elle peut être minimisée soit en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte ce qui nécessite un procédé de mise en forme adéquat, soit en augmentant sa conductivité protonique.

I.2.3.3. Polarisation de concentration

La polarisation de concentration η_{conc} dépend de l'équilibre des concentrations en espèces réactives au niveau des sites réactionnels. En effet, les électrodes considérées n'étant pas ponctuelles, il faut tenir compte de la diffusion de chacune des espèces réactives. Le réactif étant consommé au fur et à mesure de sa migration au sein des électrodes, un gradient de concentration apparaît au sein du volume d'électrode. Ainsi, lorsque la densité de courant débité par la pile augmente de façon importante, les phénomènes de transport deviennent limitants. Un tel phénomène entraîne l'existence d'un courant limite i_l .

La polarisation de concentration dépendant des propriétés de transport des électrodes relatives aux différentes espèces, elle peut être limitée en sélectionnant les matériaux adaptés mais également en optimisant les propriétés morphologiques (porosité, tortuosité, surface d'échange...) des électrodes.

I.2.3.4. Tension réelle

La tension réelle mesurée aux bornes d'une cellule de pile à combustible est donc :

$$E_{réelle} = E(T) - \eta_{act} - \eta_{rés} - \eta_{conc} \quad (1.10)$$

Il est alors possible de tracer la courbe de polarisation de la pile, c'est à dire de représenter la tension aux bornes de la pile en fonction de la densité de courant débité. La figure (I.2) donne une courbe typique de polarisation.

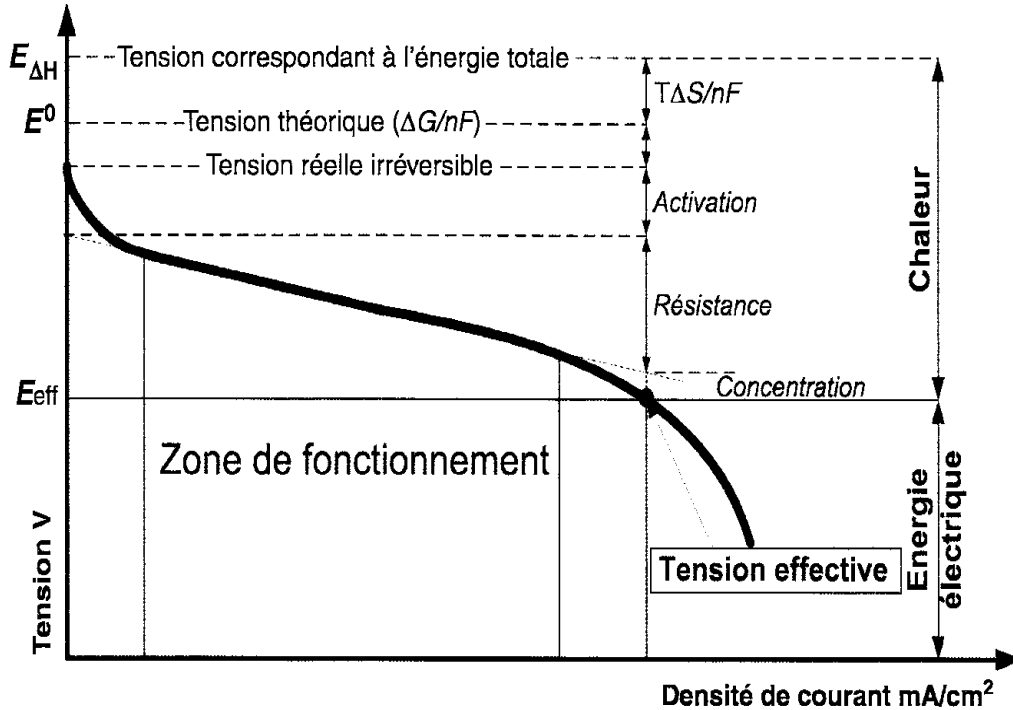


Figure I.2 : Représentation schématique de la courbe de polarisation d'une pile à combustible (D'après [1])

Généralement, le point de fonctionnement de la pile est déterminé pour le maximum de puissance débitée. Cette valeur dépend bien évidemment de la nature des matériaux employés ainsi que des microstructures. Néanmoins, aujourd'hui, une densité de puissance de l'ordre de 100 à 200 mW/cm² et une tension de cellule comprise entre 0,5V et 0,7V semblent être un ensemble de valeurs typiques aujourd'hui [9-11] et qui restent encore à optimiser.

I.3. Matériaux pour P.C.F.C.

La courbe de polarisation de la pile constitue ses caractéristiques intrinsèques et détermine son efficacité énergétique. Cette signature dépend de bien des paramètres. En premier lieu, il dépend de la nature des matériaux constitutifs de chacun des compartiments (anode, électrolyte, cathode). En ce qui concerne les deux électrodes, les propriétés de conduction ainsi que leurs activités électro-catalytiques respectives déterminent certainement le cœur du fonctionnement. A partir des considérations basiques, il est alors possible d'établir un rapide cahier des charges pour chacun des compartiments.

I.3.1. Matériaux céramiques à conduction protonique

En ce qui concerne l'électrolyte, ce sont principalement les propriétés de conduction protonique qui vont primer. A ce jour, plusieurs familles de composés ont été identifiées. Historiquement, il s'agit des composés de type pérovskite comme SrCeO₃, BaCeO₃ ou encore BaZrO₃ [4,17,19]. Plus récemment, les ortho-niobates et ortho-tantalates de terre rare de type RENbO₄ et RETaO₄ [12], les phases de type Ln₆WO₁₂ [13,14], ou encore les phases de type brownmillerite Ba₂In₂O₅ [15,16] ont été identifiées comme conducteurs protoniques.

Ces composés présentent la particularité d'incorporer des protons en leur sein sous la forme de défauts protoniques issus généralement d'une réaction avec de la vapeur d'eau. Ce phénomène a été particulièrement étudié pour les composés de type BaCeO₃ et BaZrO₃.

I.3.1.1. Structure pérovskite

La structure pérovskite, en hommage au minéralogiste russe L.A. Perowski, désigne les composés de type ABO₃. Elle se caractérise par l'association d'un cation A de grande taille, de rayon r_A (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) et de cations B (métaux de transitions, terres rares), de rayon r_B plus petit [20]. La structure pérovskite idéale est cubique. Si l'on positionne le cation B aux sommets d'un cube, le cation A en occupe, lui, le centre ; et les ions oxygènes (r_o) sont alors disposés au milieu de chacune des arêtes. La coordinence relative de chacun des cations vis-à-vis de l'oxygène est donc :

- 12 pour les cations A
- 6 pour les cations B

Concrètement, il est possible de décrire cette structure par des octaèdres BO₆ liés par le sommet. Le cation B occupant le centre de l'octaèdre et les cations A occupant les sites laissés vacants entre les octaèdres. Cette description idéale de la structure pérovskite idéale implique alors la condition géométrique suivante :

$$(r_A + r_o) = \sqrt{2}(r_B + r_o) \quad (1.11)$$

Cependant, les pérovskites réelles s'écartent souvent de cette structure idéale. Il existe, en effet, un facteur de tolérance t , dit facteur de Goldschmidt, qui, introduit dans la relation (1.11), autorise une plus large gamme de rayons ioniques :

$$(r_A + r_o) = t \cdot \sqrt{2}(r_B + r_o) \quad (1.12)$$

Ainsi pour des valeurs de t comprises entre 0,8 et 1,1 [20], la structure pérovskite est observée, avec différentes distorsions cristallines. Pour les matériaux à conduction protonique, on trouve par exemple pour BaCeO₃, $t=0,94$ ($r_{Ba^{2+}}^{XII} = 1,61 \text{ \AA}$, $r_{Ce^{4+}}^{VI} = 0,87 \text{ \AA}$, $r_{O^{2-}}^{VI} = 1,4 \text{ \AA}$) alors que pour BaZrO₃, $t=1,01$ ($r_{Zr^{4+}}^{VI} = 0,78 \text{ \AA}$) et $t=0,88$ pour SrCeO₃ ($r_{Sr^{2+}}^{XII} = 1,44 \text{ \AA}$) [21]. Ainsi, si le composé BaZrO₃ présente une structure cubique idéale décrite par le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (#221), BaCeO₃ et SrCeO₃ présentent, tous deux, une distorsion orthorhombique [25]. Leur structure est alors décrite par le groupe d'espace $Pmcn$ (#62). Si, dans le cas de SrCeO₃, cette forte distorsion (plus faible valeur de t) a pu être corrélée avec une certaine instabilité structurelle, la phase BaCeO₃ s'est elle avérée beaucoup plus stable de ce point de vue. Pour ce composé, la distorsion observée est liée à l'éclatement du réseau oxygène provoqué par la taille du cation en site B ($r_{Ce^{4+}}^{VI} = 0,87 \text{ \AA}$). Cette distorsion se traduit par un réarrangement des octaèdres d'oxygène, destiné à minimiser l'énergie de la structure.

Considérons une couche d'octaèdres d'oxygène dans un plan (100). Lorsque $t=1$, tous les octaèdres sont équivalents (Figure I.3.a). En revanche, lorsque $t \neq 1$, les octaèdres se réorganisent pour réduire le volume du site A par un jeu de rotations (Figure I.3.b). La

rotation d'un octaèdre de cette couche entraîne la distorsion alternée de tous les autres octaèdres. Cela entraîne un doublement des paramètres du motif élémentaire suivant les deux axes de base du plan.

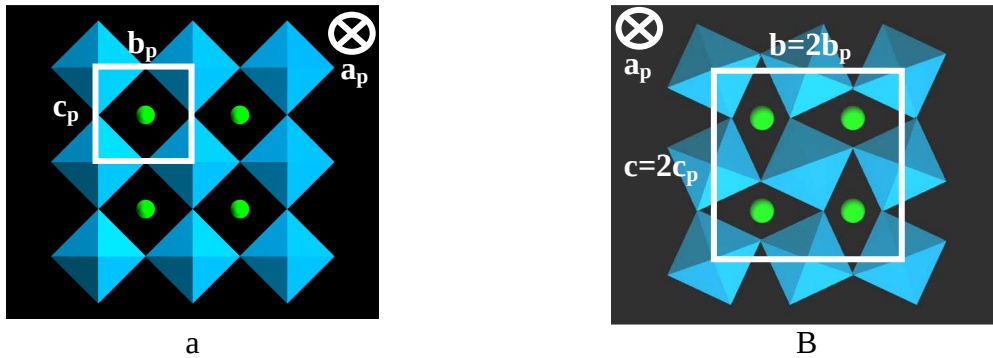


Figure I.3 : Représentation d'une couche d'octaèdre,

a : $t=1$, aucune distorsion.

b : $t \neq 1$, rotation des octaèdres d'oxygène autour de $[100]$.

Considérons maintenant, la couche d'octaèdres immédiatement supérieure. La structure cubique ne laisse aucune alternative possible pour le positionnement des octaèdres, qui est alors identique à celui de sa couche vicinale.

En revanche, lorsque $t \neq 1$, deux configurations sont possibles :

- Les octaèdres subissent des rotations identiques à celles de leurs voisins inférieurs (figure I.4.a). La nouvelle couche se superpose parfaitement à sa voisine (figure I.4.b). On désigne cette configuration par l'anglicisme « in-phase tilt ». Cette configuration double la périodicité suivant $[011]$ et fait apparaître des réflexions supplémentaires de type $(0, k+1/2, l+1/2)$ en diffraction [24].

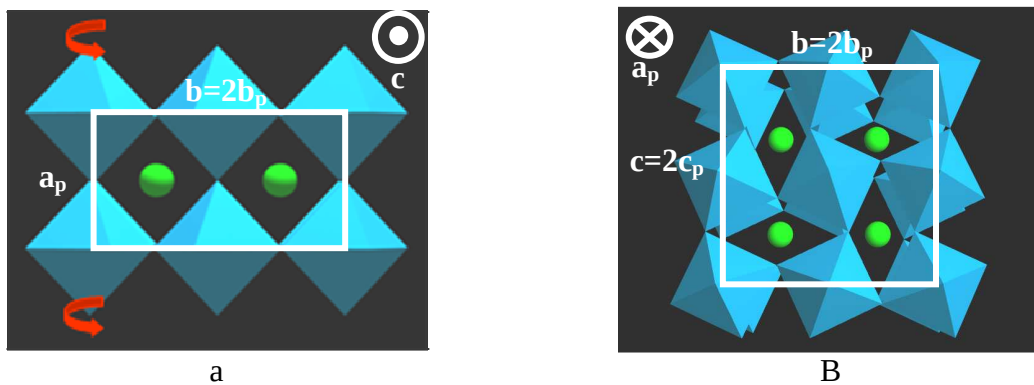


Figure I.4 : Configuration « in-phase tilt ».

a : projection sur (001) .

b : projection sur (100) .

- Les octaèdres subissent une rotation de même intensité que celle de son voisin inférieur, mais en opposition de phase (figure I.5.a). La nouvelle couche d'octaèdres ne se superpose pas parfaitement à la couche immédiatement inférieure (figure I.5.b). On désigne cette configuration par l'anglicisme « anti-phase tilt ». Cette rotation fait

apparaître un doublement de périodicité suivant [111] et, en diffraction, des réflexions supplémentaires de type $h + \frac{1}{2} \quad k + \frac{1}{2} \quad l + \frac{1}{2}$.

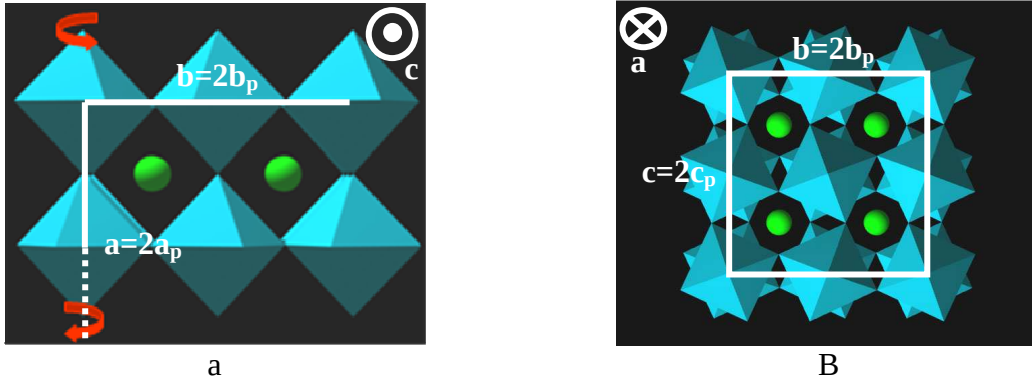


Figure I.5 : Configuration « anti-phase tilt ».

a: projection sur (001).

b: projection sur (100).

La distorsion des octaèdres ne présente aucune incidence sur le positionnement du cation B au sein de la structure. En revanche, il n'en va pas de même pour le cation en site A. Si la configuration « anti-phase tilt » tend à maintenir un environnement sphérique pour le site A (figure I.5.b), la configuration « in-phase tilt » se traduit par une elongation de la cavité de ce site (figure I.4.b), rompant l'environnement sphérique et autorisant un déplacement du cation [24]. Dans notre cas d'exemple, ce déplacement se fait suivant la direction [011] et définit deux positions occupées alternativement (figure I.6.a). Ce cas de figure est défini par l'anglicisme « anti-paralle shift ». Cette configuration entraîne en conséquence un doublement de périodicité selon la direction [100] et les réflexions supplémentaires des plans $(h+1/2, k, l)$ sur les clichés de diffraction.

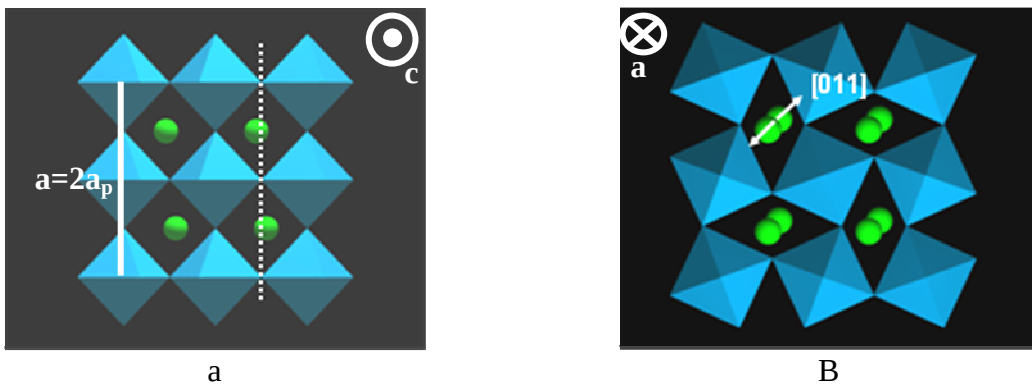


Figure I.6 : Configuration « anti-parallel shift ».

a: projection sur (001).

b: projection sur (100).

Ce raisonnement effectué sur un plan (100) peut être généralisé à (010) et (001). Glazer [22][23] a élaboré un système de notation simple permettant de décrire la distorsion des octaèdres suivant les trois directions cristallographiques principales de la maille cubique idéale.

Ainsi, les lettres a, b et c caractérisent la rotation suivant [100], [010], et [001]. Par exemple, la séquence *abc* décrit des rotations d'octaèdres différentes suivant les trois axes principaux.

Lorsque les rotations sont identiques, on répète la lettre appropriée. Par exemple *aac*, désigne des rotations identiques suivant [100] et [010], alors qu'avec *abb*, elles sont identiques selon [010] et [001].

On associe à chacune de ces lettres l'exposant +, - ou 0 pour désigner respectivement, une configuration « in-phase tilt », « anti-phase tilt » ou bien encore « zero tilt ».

Suivant cette notation, la pérovskite BaCeO_3 à distorsion orthorhombique ($Pm\bar{c}n$, #62) est décrite par la séquence $a^+b^-b^-$. La pérovskite cubique BaZrO_3 ($Pm\bar{3}m$, #221) se décrit quant à elle par la séquence $a^0a^0a^0$. Cette différence de structure cristalline (figure I.7) présente un intérêt particulier lorsqu'il s'agit de considérer la propagation du défaut protonique au sein du réseau cristallin.

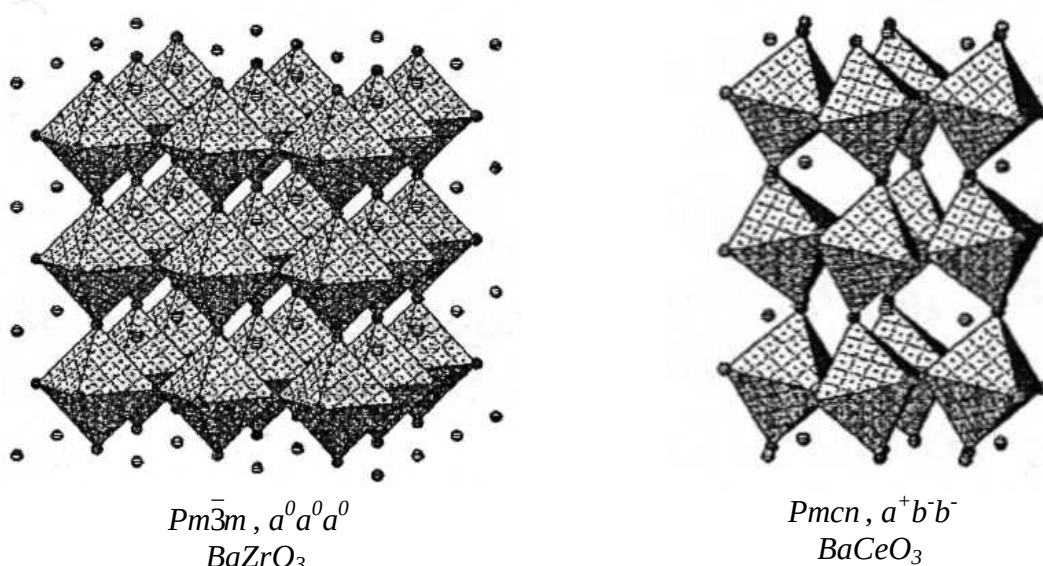


Figure I.7 : Représentation des structures cristallines de BaZrO_3 et BaCeO_3 ; d'après [26].

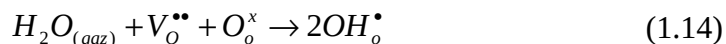
I.3.1.2. Défauts protoniques dans les composés de type pérovskite

Pour cette famille, les cations métalliques sont très faiblement électronégatifs et confèrent au sous-réseau oxygène des propriétés basiques particulièrement prononcées [27,28]. Ces propriétés basiques constituent un désavantage lorsqu'il s'agit de s'intéresser à la stabilité chimique de ces composés vis-à-vis de gaz acides au sens de Lewis. En effet, on observe une instabilité chronique de BaCeO_3 vis-à-vis du CO_2 [29]. Dans ce cas précis, on observe la décomposition suivante :

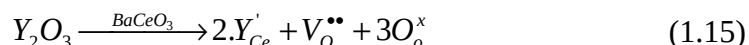


En revanche, BaZrO_3 présente une plus grande stabilité vis-à-vis du CO_2 où la cinétique de décomposition est nettement plus défavorable que pour BaCeO_3 [29,30]. Ceci en fait donc un bon candidat comme matériau d'électrolyte pour P.C.F.C.

Néanmoins, si ces propriétés basiques sont néfastes pour la stabilité du composé vis-à-vis de gaz acides, elles sont primordiales pour l'incorporation des défauts protoniques. Ainsi, l'incorporation de ces défauts est le résultat d'un équilibre entre la vapeur et le réseau d'oxygène. La molécule d'eau se comporte alors comme un acide de Bronsted, capable de céder un proton, et l'oxygène comme une base de Bronsted, c'est-à-dire capable d'accepter un proton. En réalité, la réaction d'incorporation du proton fait intervenir des lacunes d'oxygène et peut s'écrire, suivant la notation de Kröger-Vink de la façon suivante [31]:



La création des porteurs de charge, au sein de la structure pérovskite, fait intervenir des lacunes (1.14). L'incorporation des protons est donc particulièrement sensible à la thermodynamique des défauts ponctuels. Ainsi, pour un composé purement stœchiométrique la quantité de lacunes en oxygène reste faible et directement proportionnelle à la température. Aussi, afin d'obtenir un comportement extrinsèque du matériau, c'est-à-dire d'avoir une concentration en lacunes d'oxygène indépendante de la température, une substitution est généralement effectuée sur le site B à l'aide d'un cation hétérovalent comme Y^{3+} , ou encore des cations de Terres Rares de type RE^{3+} . La conservation de l'électroneutralité de l'édifice impose alors la création de lacunes sur le sous réseau oxygène (1.15) :



Généralement, une substitution de l'ordre de 10 à 15 at.% est effectuée sur le site B, que ce soit pour $BaZrO_3$ ou $BaCeO_3$, afin de créer suffisamment de lacunes, lesquelles pourront alors réagir avec l'eau suivant (1.11) pour former les défauts protoniques [27, 28, 31,32]. Les phases alors considérées sont $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ de structure cubique idéale ($Pm\bar{3}m$, #221, $a^0a^0a^0$) et $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ à distorsion orthorhombique ($Pm\bar{c}n$, #62, $a^+b^-b^-$).

La réaction de création des défauts protoniques au sein de ses phases (1.14) s'apparente à une hydratation. Celle-ci est d'autant plus favorisée que le caractère électronégatif du sous-réseau oxygène est affirmé. Ainsi si l'on se limite à la comparaison d'enthalpie d'hydratation des matériaux (tableau I.1), $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ apparait plus apte à former des défauts protoniques que $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ et constituerait donc de ce point de vue un meilleur conducteur protonique.

Composé	$\Delta H^\circ (kJ / mol)$
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	-162,2
$BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	-75,73

Tableau I.1 : Enthalpies d'hydratation de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ et $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$; d'après [27].

Cependant, l'entropie associée à cette réaction d'hydratation est plus faible pour $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ que pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (tableau I.2).

Composé	$\Delta S^\circ (J / mol / K)$
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	-166,7
$BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	-86,24

Tableau I.2 : Entropies d'hydratation de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ et $BaZr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$; d'après [27].

Macroscopiquement, cela signifie que les défauts protoniques seront plus stabilisés au sein de la structure cubique de $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ que dans la structure orthorhombique de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Autrement dit, la déshydratation de $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ se fera à plus haute température que pour $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ [27].

Bien que le degré d'hydratation et de stabilité de la structure soit un paramètre important pour pouvoir assurer la conduction protonique, l'utilisation de ce seul critère est bien trop limitatif. En effet, une fois incorporée dans la pérovskite, encore faut-il pouvoir propager aisément ces défauts à travers la structure afin d'assurer la conduction protonique.

I.3.1.3. Conduction protonique et choix de l'électrolyte

La conduction protonique, faisant intervenir la propagation d'un défaut protonique au sein d'une structure cristalline, est un mécanisme thermiquement activé qui obéit à une loi d'Arrhénius (1.16).

$$\sigma(H^+) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (1.16)$$

où A représente le facteur pré-exponentiel, indépendant de la température en première approximation, E_A représente l'énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et T la température (K).

Concrètement, cela signifie que l'énergie d'activation, nécessaire au porteur de charge pour le franchissement d'une barrière de potentiel, détermine la conduction. Dans le cas présent de conduction protonique, il s'agit de l'énergie nécessaire au passage d'un proton d'un oxygène à l'autre, le long des octaèdres. Ce processus de transfert du proton au sein de la pérovskite peut s'assimiler à un mécanisme de type Grotthus [33-35]. Dans ce mécanisme, la disposition des octaèdres joue un rôle majeur. En effet, une disposition parfaitement alignée comme dans la structure cubique idéale ($\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$; figure 1.7) ne permettra pas les mêmes sauts que dans une structure présentant une distorsion orthorhombique ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$; figure I.7). A ce jour, la nature même des sauts responsable de la propagation des protons au sein de ces structures pérovskite fait toujours débat. Deux types de mécanismes sont en effet possibles (figure I.8). Le mécanisme inter-octaèdres, faisant appel à une déformation locale instantanée des octaèdres d'oxygène pour assurer le saut de proton [32], et le mécanisme intra-octaèdres qui, lui, est une combinaison de sauts de protons le long des cages d'oxygène et de rotation de liaison OH à chaque sommet d'octaèdre [36].

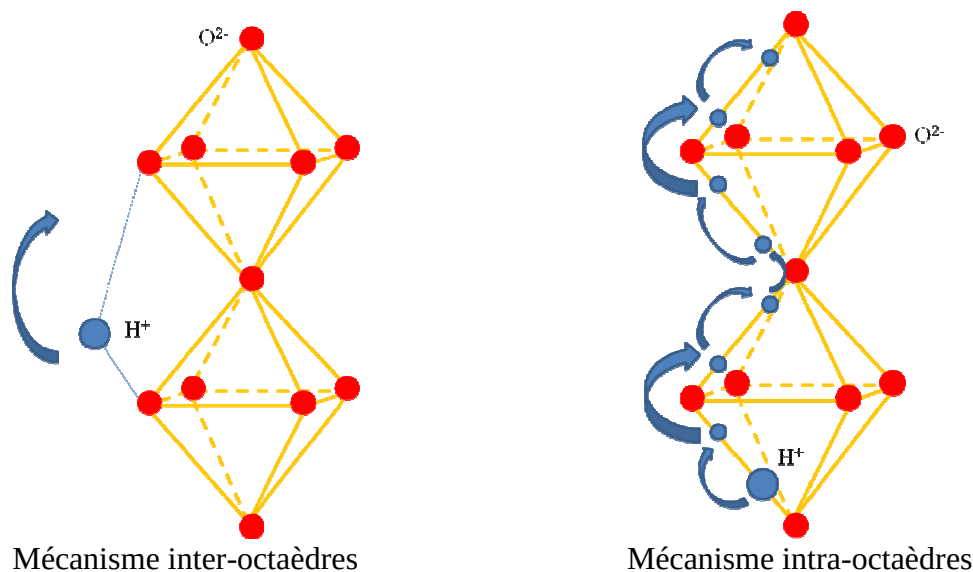


Figure I.8 : Illustration schématique du transfert de proton au sein d'une structure pérovskite.

A ce jour, l'identification du mécanisme fait toujours débat pour toutes les distorsions de pérovskite observées. Néanmoins, de nombreuses études fondamentales réalisées à partir de calculs de dynamique moléculaire ont permis d'identifier la structure cubique idéale comme le meilleur support potentiel au transport du proton [27]. Du strict point de vue de la propagation du proton, un composé comme $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ avec une structure cubique idéale à toute température devrait présenter les meilleures propriétés de conduction protonique.

Cependant, d'un point de vu expérimental, la conductivité protonique totale mesurée sur un échantillon poly-cristallin fritté de ce composé se trouve limité à 10^{-3} S/cm, trop faible pour une application pile à combustible, avec de plus un comportement particulièrement résistif des joints de grains [37]. Ceci pouvant être expliqué par le côté extrêmement réfractaire de ce matériau et la difficulté à le densifier correctement à une température inférieure à 1600°C [37]. Avec une conduction protonique de l'ordre 10^{-2} S/cm à 600°C sous hydrogène humidifié [38], c'est le composé $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, qui, malgré une distorsion de réseau orthorhombique ($Pmcn$, #62, $a^+b^-b^-$) a été identifié, par la majeure partie des auteurs, comme le meilleur conducteur protonique.

En conséquence, et malgré l'instabilité de ce matériau vis à vis du CO_2 , nous avons retenu $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ comme matériau d'électrolyte de référence pour la P.C.F.C. au sein du projet TECTONIC.

I.3.2. Matériaux pour anode de P.C.F.C.

$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ a été sélectionné comme électrolyte solide pour P.C.F.C. Le choix de ce matériau impose alors la sélection de matériaux adaptés et compatibles pour les électrodes.

En plus de catalyser la réaction (1.2), l'anode doit être capable d'assurer le transport du réactif et des produits de réactions :

- H_2 : l'alimentation en gaz des sites réactionnels doit être assurée. Cela nécessite une microstructure poreuse.
- H^+ : les protons issus de la réaction d'oxydation doivent être acheminés jusqu'à l'électrolyte par un matériau conducteur protonique. Par conséquent, le choix se porte sur l'utilisation de la phase $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ au sein de l'anode.
- e^- : les électrons doivent être extraits des sites réactionnels de l'anode et conduits vers le circuit extérieur (figure I.1). Cette propriété est assurée par un métal, idéalement du nickel. Il présente en effet un effet catalytique important sur la dissociation de la molécule d'hydrogène.

Ainsi, le choix se porte sur un composite céramique-métal, dit « cermet », à microstructure poreuse. La réaction électrochimique (1.1) se produit alors dans les zones de contact triple entre les trois phases présentes (métal, céramique, porosité). Il est important que chacune des trois phases percole dans les trois directions de l'espace, afin d'éviter les volumes morts dans l'anode ne présentant aucun site réactionnel. Une telle approche est analogue aux cermets d'anode utilisés dans les S.O.F.C. ; elle permet en outre de limiter toute incompatibilité chimique ou thermo-mécanique entre l'anode et l'électrolyte.

Néanmoins, la réalisation d'un tel cermet suppose d'assembler des matériaux aux comportements aussi différents qu'un métal et une céramique, surtout que ce soit en terme de coefficient de dilatation ou bien en comportement au fluage. Dans ces conditions, on utilise l'oxyde de nickel NiO comme précurseur de nickel métal pour l'élaboration de l'anode. La phase métallique souhaitée est alors obtenue, après mise en forme, par réduction sous atmosphère hydrogénée.

I.3.3. Matériaux de cathode pour P.C.F.C.

Idéalement, la même approche peut être utilisée pour identifier un matériau de cathode. Si l'on analyse les réactifs et produits de la réaction cathodique, les contraintes sont les suivantes :

- O_2, H_2O : il faut assurer l'alimentation en gaz des sites réactionnels ainsi que l'évacuation de la vapeur d'eau formée. Ceci implique une diffusion de l'eau à contre flux de l'alimentation en oxygène. La microstructure doit donc être suffisamment poreuse pour pouvoir assurer les deux fonctions.
- e^- : les électrons doivent être amenés au niveau des sites réactionnels afin de réduire l'oxygène. L'utilisation d'un métal serait donc idéale. Cependant, étant donné l'atmosphère particulière oxydante qui règne dans le compartiment cathodique, seul un métal noble, le platine par exemple, peut assurer cette fonction. Pour des raisons évidentes de coût, cette solution n'est pas envisageable.
- H^+ : l'idéal est de pouvoir assurer une diffusion du proton au sein de l'électrode, afin de délocaliser la réaction (1.3) dans le volume de la cathode et d'augmenter ainsi la densité de sites réactionnels. Dans le cas contraire la réaction serait alors localisée au niveau de l'interface interne électrolyte/cathode.

Le matériau idéal pour la cathode serait incontestablement un conducteur mixte protonique/électronique sous atmosphère oxydante. Cependant, aucun composé de ce type n'a

été identifié à ce jour. Néanmoins, il existe plusieurs conducteurs mixtes de type anionique/électronique qui trouvent leur application comme matériau de cathode pour S.O.F.C. On peut citer par exemple, les composés de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (L.S.M.) purs [39] ou utilisés sous forme de composite avec le matériau d'électrolyte [40,41]. On peut citer également les composés de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\alpha}$ (L.S.C.F.) [42-44], $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{F}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ (B.S.C.F.) [45] ou encore $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [46]. Bien qu'ils ne soient pas conducteurs protoniques, certains de ces composés ont été utilisés avec succès comme cathode de P.C.F.C. [47]. Dans ces conditions, l'épaisseur de la cathode doit rester relativement faible ($50\mu\text{m}$), afin de ne pas trop limiter la diffusion gazeuse et créer une polarisation de concentration trop importante.

I.4. Problématique de l'élaboration et plan d'action

Restreindre l'efficacité d'une pile au simple choix des matériaux selon leur composition chimique est bien trop réducteur si l'on souhaite s'attacher à la diminution des surtensions du système (équation 1.10). En effet, comme on l'a exposé précédemment (paragraphe I.2.3), les caractéristiques morphologiques de chacun des compartiments ainsi que la continuité d'ensemble sont primordiales. Ainsi, on notera la nécessité d'un électrolyte dense le plus mince possible afin de limiter la chute ohmique, et d'électrodes poreuses à conduction mixte, afin d'assurer le transport des espèces électro-actives au niveau des sites réactionnels.

I.4.1. Problématique de l'élaboration des P.C.F.C.

A partir de ces considérations, on peut apporter un certain nombre de critères indépendants de la nature des matériaux pour la réalisation d'une cellule de P.C.F.C. En première approximation ces critères sont :

- une microstructure poreuse pour chacune des électrodes ;
- faible épaisseur de cathode ($\sim 30\mu\text{m}$) pour limiter la polarisation de concentration ;
- faible épaisseur d'électrolyte ($\sim 20\mu\text{m}$) pour limiter la résistance ohmique ;
- bonne qualité d'interface entre les trois couches afin d'assurer la continuité de la cellule galvanique ;
- une cellule stable mécaniquement.

Ces critères essentiellement microstructuraux et morphologiques, font plus appels au procédé d'élaboration qu'à la nature chimique même du matériau. Pourtant, ces microstructures et morphologies sont régies par les procédés d'assemblages et vont directement influencer sur les propriétés locales et impacter les performances finales de la cellule. Cette corrélation forte entre les propriétés des matériaux utilisés, leur nature chimique, leurs microstructures, et leur procédé de mise en forme, donne une définition quadripolaire d'un matériau fonctionnel en général, et constitue le cœur de la science des matériaux.

La réalisation d'une cellule de pile à combustible nécessite la mise en œuvre de différents matériaux à travers différentes étapes de procédé. En suivant la définition donnée d'un matériau fonctionnel, il apparaît alors nécessaire de contrôler chacun des quatre pôles

afin de comprendre, de déterminer les mécanismes et relations influant sur les propriétés finales de la pile, en vue de son optimisation.

Ainsi, à partir du concept de P.C.F.C. et des particularités connues des matériaux sélectionnés, il est alors possible d'imaginer un plan d'action et un séquençage de mise en forme adapté à leur intégration optimale au sein de la cellule galvanique.

I.4.2. Plan d'action

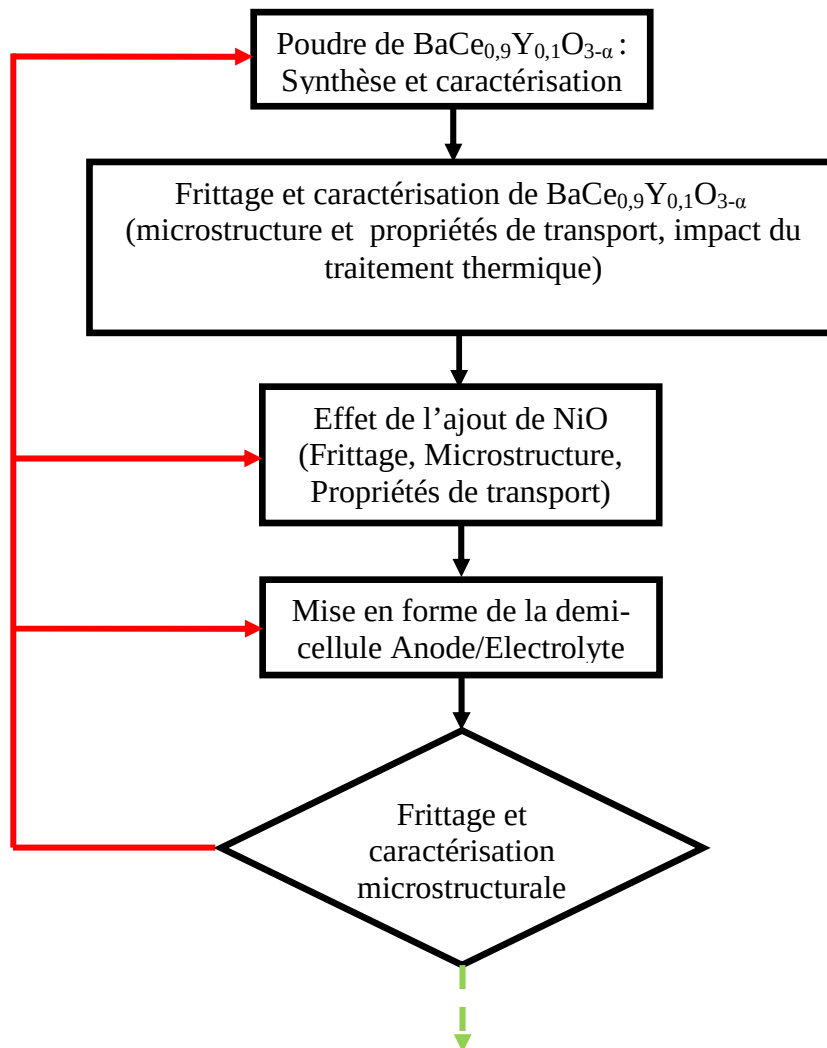
En premier lieu, le cœur du système, constitué par l'électrolyte. L'emploi de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ suppose une utilisation sous forme de couche dense imperméable au gaz pour assurer le fonctionnement de la chaîne galvanique. Le matériau de départ étant généralement une poudre, les procédés classiques de mise en œuvre supposent de faire appel à la métallurgie des poudres. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique de frittage à haute température afin de densifier suffisamment le matériau. La température de frittage généralement constatée pour ces composés est supérieure à 1400°C [29, 49-51] et dépend, outre de l'aptitude intrinsèque au frittage du composé en question, de la taille de grains. Il est donc important de contrôler la composition et la granulométrie de la poudre de départ. De plus, dans des conditions de température aussi sévères, il est impératif de vérifier la stabilité chimique en température du matériau et de caractériser les propriétés du produit ainsi densifié.

En ce qui concerne l'intégration au sein d'une pile, la finesse requise pour la couche d'électrolyte rend illusoire la tenue mécanique d'une telle couche autosupportée, et à fortiori celle de la cellule. L'épaisseur de la cathode étant également trop faible avec, qui plus est, une microstructure poreuse, l'architecture retenue, dans un premier temps, pour l'élaboration de la P.C.F.C. est une architecture dite « anode support », ou architecture de seconde génération. Cette architecture consiste alors à réaliser une anode épaisse (300µm), poreuse, destinée à assurer la stabilité mécanique de la cellule. Compte tenu de la nécessité de densifier à très haute température la couche d'électrolyte, d'assurer une très bonne qualité d'interface entre les deux compartiments qui contiennent tous deux $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, une des solutions consiste à co-fritter les deux compartiments. Dans ces conditions, il est impératif de vérifier, en premier lieu, l'absence de réactivité chimique entre les différents composés utilisés à savoir, NiO et $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ et de quantifier l'effet d'un tel procédé d'assemblage sur la performance globale de l'électrolyte qui constitue, rappelons-le, le cœur du système. Ces vérifications faites, on pourra alors se focaliser sur les procédés d'assemblage et de mise en forme d'une demi-cellule anode/électrolyte. Idéalement, ce procédé de mise en forme sera un procédé à bas-coût, particulièrement efficace pour la réalisation de couches-minces et le co-frittage des céramiques.

En ce qui concerne la cathode, celle-ci devra être assemblée lors d'une deuxième étape. En effet, pour des raisons de stabilité chimique, le traitement thermique nécessaire à l'accrochage ne doit pas excéder 1200°C. Malgré tout, il faudra veiller également à l'absence de toute réactivité interfaciale avec $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.

Néanmoins, étant donné le positionnement du Centre des Matériaux de l'école des Mines de Paris au sein du projet TECTONIC, la cathode n'a pas été étudiée dans le cadre de cette étude. Le plan d'action suivi et mené au cours de cette thèse se limite donc à la réalisation d'une demi-cellule de type Anode/Electrolyte. La figure I.9 illustre alors de façon

spécifique le plan d'action mis en œuvre au cours de cette étude et la présentation des principaux résultats attendants.



Tests & Assemblage cellule complète

Figure 1.9 : Plan d'action de l'étude.

Chapitre II :

Synthèse de la poudre de base de

$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

Sommaire

II.1. Synthèse du précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	24
II.1.1. Problématique de la co-précipitation	25
II.1.2. Cas de la synthèse de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	26
II.1.2.1. Précipitation dissociée par l'oxalate	26
II.1.2.2. Précipitation simultanée et homogène par l'oxalate	26
II.1.3. Protocole de synthèse	27
II.1.4. Détermination des Ks	30
II.1.5. Résultats	30
II.1.6. Discussion	33
II.1.6.1. Dissolution des oxalates simples	33
II.1.6.2. Dissolution de l'oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	33
II.1.6.3. Cas de la précipitation l'oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	34
II.1.7. Conclusion	35
II.2. Calcination et caractérisation de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	35
II.2.1. Techniques d'investigation	35
II.2.1.1. Détermination des paramètres de calcination	35
II.2.1.2. Caractérisation de la poudre	36
II.2.2. Résultats	36
II.2.2.1. Cycle thermique de calcination	36
II.2.2.2. Evolution de la composition	38
II.2.2.3. Morphologie de la poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	40
II.2.3. Discussion	41
II.2.3.1. Mécanisme réactionnel de formation de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	41
II.2.3.2. Stœchiométrie de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	44
II.2.3.3. Diffusion à l'état solide & morphologie de la poudre	45
II.2.4. Conclusion	45
II.3. Conclusion	45

L'intégration d'un matériau au sein d'un dispositif, quel qu'il soit, est motivée par ses propriétés intrinsèques d'emploi. Dans le cas présent de la réalisation d'une pile de type PCFC, le niveau de conductivité protonique élevé est le pré-requis nécessaire. Cette propriété dépend bien évidemment de la composition chimique du composé et de la structure cristalline associée, mais également, comme tout matériau fonctionnel, de sa microstructure finale. Dans notre cas, une couche dense, imperméable au gaz, est souhaitée pour pouvoir remplir correctement les fonctions d'électrolyte. Or, pour cette étude, le composé initial $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ se présente sous la forme d'une poudre. Il convient donc d'identifier les paramètres de frittage nécessaires à l'obtention de la microstructure désirée. Ces paramètres, que l'on peut limiter dans un premier temps à une température de frittage et une durée de traitement thermique, dépendent de nombreux facteurs intrinsèques et extrinsèques comme la morphologie de la poudre initiale. Par conséquent, l'étape de synthèse du composé initial est une étape fondamentale qui conditionne l'ensemble des paramètres de mise en œuvre du matériau et en conséquence les propriétés finales au sein du dispositif.

Le procédé conventionnel de fabrication de composés complexes est la synthèse par voie solide. Adaptée au composé $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, elle consiste dans un premier temps à préparer un mélange des poudres d'oxydes et carbonates élémentaires (BaCO_3 , CeO_2 , et Y_2O_3) dans les proportions stœchiométriques désirées. Ce mélange est ensuite porté à haute température pendant un temps suffisant pour permettre diffusion et réaction de ces précurseurs, et former le composé $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Très souvent, il est nécessaire de procéder à un ou plusieurs broyages mécaniques intermédiaires et de répéter la calcination afin d'obtenir le composé final : c'est le chamottage. La température nécessaire pour former $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ est généralement comprise entre 1250°C et 1500°C pour une durée comprise entre 4h et 12h [29,52]. Ce procédé faisant intervenir la diffusion en phase solide est relativement économique et aisé à mettre en œuvre. Cependant, un tel procédé conduit généralement à la présence des phases résiduelles de précurseurs. De plus, les températures élevées généralement utilisées pour la synthèse, conduisent à des tailles de grains disparates et relativement importantes, typiquement supérieures à $10\mu\text{m}$. De façon alternative, il existe d'autres méthodes d'élaboration comme les procédés en phase vapeur, ou bien encore par chimie douce.

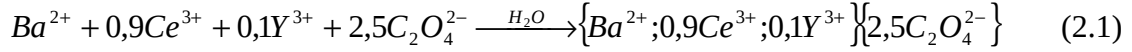
Ce chapitre sera dans un premier temps consacré à la synthèse du précurseur. Ensuite, on s'attachera à la détermination d'un traitement thermique de référence conduisant à la synthèse de la poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Une caractérisation morphologique de ce matériau initial sera alors effectuée.

II.1. Synthèse du précurseur de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

La synthèse par chimie douce consiste à mettre en solution aqueuse certains sels des cations élémentaires du composé, et à les faire précipiter, soit directement sous la forme de l'oxyde souhaité, soit plus généralement sous la forme d'un précurseur solide assurant ainsi la distribution homogène de ces cations à une échelle sub-nanométrique. Un traitement thermique est effectué ultérieurement afin d'obtenir la phase cristalline souhaitée pure. Cette méthode de synthèse, souvent plus aisée, permet généralement un bien meilleur contrôle de la taille des grains ainsi qu'une plus grande homogénéité et pureté du produit final [53]. Il existe bien évidemment plusieurs méthodes de synthèse par chimie douce, la plus connue étant le procédé Pechini [54], avec ses nombreuses variantes plus généralement appelées procédé sol-

gel [55,56]. La méthode de co-précipitation par les oxalates a été choisie pour la synthèse du composé $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ destiné à l'ensemble de cette étude [57].

La synthèse du précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ fait intervenir la précipitation des cations Ba^{2+} , Ce^{3+} et Y^{3+} par l'oxalate $C_2O_4^{2-}$ suivant la réaction globale (2.1) :



II.1.1. Problématique de la co-précipitation

La co-précipitation du précurseur suppose de précipiter quantitativement l'ensemble des cations des sels métalliques hydrosolubles, mis en solutions dans des proportions respectant la stœchiométrie en cations du composé final $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. Macroscopiquement, cela signifie que le complexe formé avec l'ion chélatant est l'espèce prédominante dans le domaine de pH considéré, mais également que son produit de solubilité est très faible (idéalement $< 10^{-5}$). La constante de solubilité est une grandeur thermodynamique sans dimension qui caractérise l'équilibre de dissolution d'un composé. Si on considère un composé A_xB_y , l'équilibre de dissolution est donné par la relation suivante :



avec $x \cdot n = y \cdot m$

La constante de solubilité s'exprime alors par la relation (2.3)

$$Ks = [A^{n+}]_{eq}^x \cdot [B^{m-}]_{eq}^y \quad (2.3)$$

où $[A^{n+}]_{eq}$ et $[B^{m-}]_{eq}$ représentent les concentrations en ions dans le solvant lorsque l'équilibre thermodynamique du système est atteint.

Cependant, cette constante de solubilité est une grandeur thermodynamique qui n'est généralement pas atteinte dans les conditions expérimentales de synthèse où l'on effectue la réaction inverse, c'est-à-dire la réaction de précipitation.

Par commodité, on définit alors une grandeur caractéristique de la précipitation Qs (2.4) hors équilibre thermodynamique, et sans dimension.

$$Qs = [A^{n+}]^x \cdot [B^{m-}]^y \quad (2.4)$$

Il faudra donc veiller à choisir des paramètres qui permettent une cinétique rapide de précipitation et donc $Qs \approx Ks$.

Lors de la synthèse de composés complexes, plusieurs réactions de complexation ou de précipitation ont lieu simultanément. Il faut alors tenir compte de la force ionique globale de la solution. En première approximation, on peut négliger la concentration des ions dits

« spectateurs », n'intervenant pas dans la réaction de complexation. Néanmoins, on tiendra bien compte de la concentration globale en ions chélatants présents en solution (2.5).

$$Q_s = [A^{n+}]^x \cdot [B^{m-}]_{tot}^y \quad (2.5)$$

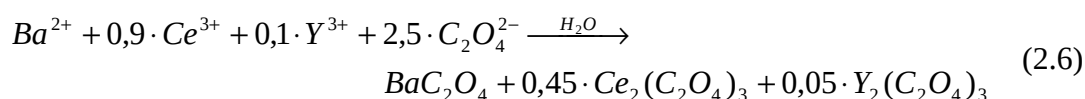
Il est souvent plus commode de travailler avec les produits de solubilité $pK_s = -\log(K_s)$. On utilisera donc le pK_s comme base du raisonnement.

II.1.2. Cas de la synthèse de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

Dans le cas de la précipitation par l'ion oxalate du précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, deux configurations extrêmes sont envisageables :

II.1.2.1. Précipitation dissociée par l'oxalate

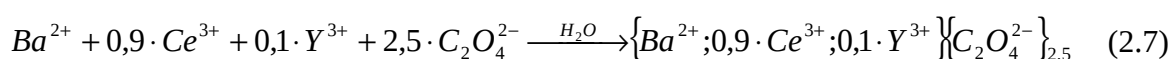
La réaction de précipitation est alors la suivante (2.6) :



Le précurseur final est alors un mélange des oxalates simples, c'est à dire : BaC_2O_4 , $Ce_2(C_2O_4)_3$, et $Y_2(C_2O_4)_3$. Le tableau II.1 donne les équilibres de dissolution et l'expression de la constante de solubilité pour chacun des composés.

II.1.2.2. Précipitation simultanée et homogène par l'oxalate

Dans ce cas, la réaction est de type :



Cela signifie que le précurseur final se présente sous la forme d'une molécule complexe de type $\{Ba^{2+}; 0,9 \cdot Ce^{3+}; 0,1 \cdot Y^{3+}\} \{C_2O_4^{2-}\}_{2,5}$. La distribution des cations au sein de cette molécule est alors homogène à toute échelle et respecte la stœchiométrie de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. L'expression de la constante de solubilité d'un tel composé reste alors purement théorique (Tableau II.1). La précipitation d'une telle molécule suppose une absence totale d'interaction entre les cations en solution, et un comportement identique vis-à-vis de l'ion chélatant. Compte tenu des charges partielles et des considérations stériques, un tel cas de figure reste complètement idéal. En conséquence, toute la suite de l'étude sera basée sur le calcul des constantes de solubilité des oxalates élémentaires de Ba^{2+} , Ce^{3+} et Y^{3+} idéalement isolés chacun des autres afin de déterminer les interactions possibles entre cations lors de la précipitation et d'identifier le type de précurseur obtenu.

Composé	Equilibre considéré	Ks
BaC_2O_4	$BaC_2O_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + C_2O_4^{2-}$	$[Ba^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]_{tot}$
$Ce_2(C_2O_4)_3$	$Ce_2(C_2O_4)_3 \leftrightarrow 2Ce^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$	$[Ce^{3+}]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]_{tot}^3$
$Y_2(C_2O_4)_3$	$Y_2(C_2O_4)_3 \leftrightarrow 2Y^{3+} + 3C_2O_4^{2-}$	$[Y^{3+}]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]_{tot}^3$
$\{Ba^{2+}; 0,9Ce^{3+}; 0,1Y^{3+}\}$ $\{C_2O_4^{2-}\}_{2,5}$	-	$[Ba^{2+}] [Ce^{3+}]^{0,9} [Y^{3+}]^{0,1} [C_2O_4^{2-}]_{tot}^{2,5}$

Tableau II.1 : Expression des constantes de solubilité suivant la configuration de précipitation envisagée.

Il convient donc dans un premier temps de déterminer les constantes de solubilité des oxalates simples pour chacun des cations isolés, puis de l'oxalate du précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. La constante de solubilité de l'oxalate précurseur sera alors comparée au produit Qs caractéristique de la précipitation dans les conditions de synthèse utilisées pour la production de poudre. On pourra alors juger du caractère quantitatif de la réaction de précipitation utilisée et suggérer une formulation pour notre précurseur.

II.1.3. Protocole de synthèse

Le montage expérimental utilisé pour la synthèse des précipités d'oxalate est décrit par la figure II.1.

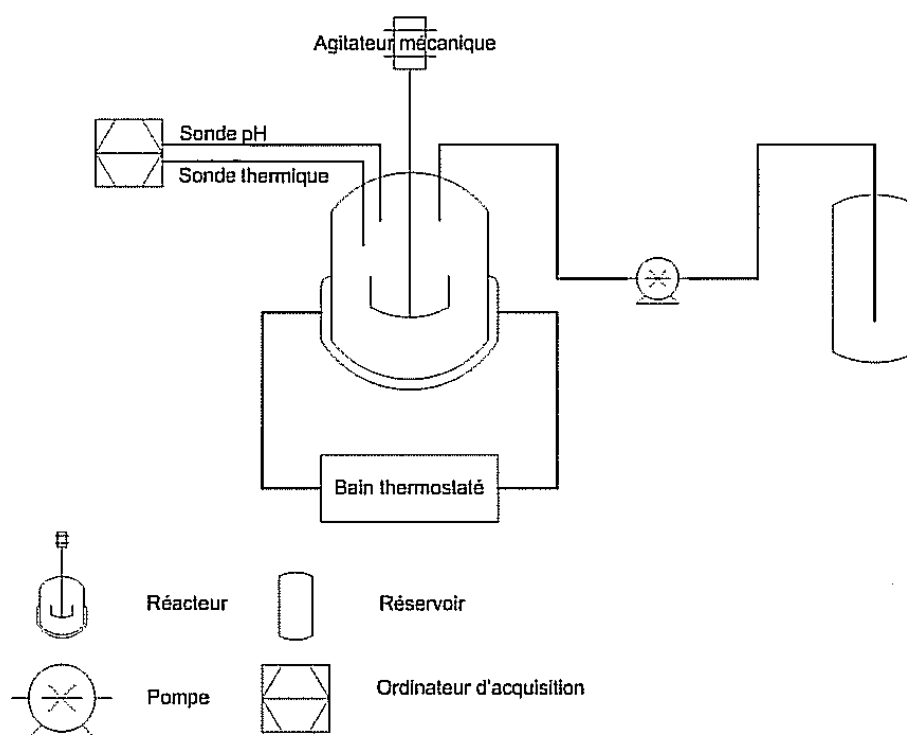


Figure II.1 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la co-précipitation par l'ion oxalate. D'après [58].

Le cœur du dispositif est un réacteur à double paroi de 1,5L, porté en température au moyen d'un bain thermostaté. Le réacteur est couplé à un agitateur mécanique associé à un dispositif de contre-pales en téflon afin d'améliorer l'efficacité de l'agitation. Température et pH sont contrôlés en continu à l'aide d'un pH-mètre PHM290 piloté par ordinateur. L'ajout de la solution précipitante d'oxalate est contrôlé via une pompe péristaltique.

Les différents réactifs utilisés pour les différentes synthèses sont les suivants :

- $Ba(NO_3)_2$ (ACS, 99+% grade) : nitrate de baryum (II).
- $Ce(NO_3)_3, 6H_2O$ (REacton®, 99,5% grade): nitrate de cérium (III).
- $Y(NO_3)_3, 6H_2O$ (REacton®, 99,99% grade) : nitrate d'yttrium (III).
- $(NH_4)_2C_2O_4$ (ACS, 99,0-101,0% grade) : oxalate d'ammonium.

L'ensemble des sels métalliques est fourni par Alfa Aesar, l'oxalate d'ammonium par Aldrich.

Des solutions de chacun des sels sont alors préparées séparément avec de l'eau déionisée dans les proportions stœchiométriques requises. On choisit de travailler avec un excès de 20% d'ion oxalate afin de favoriser la précipitation. Le tableau II.2 résume les conditions de préparation pour les différents oxalates nécessaires à cette étude.

Oxalate préparé	Sels précurseurs	Quantité (mol)	Volume d'eau (mL)
BaC_2O_4	$Ba(NO_3)_2$	0,03	500
	$(NH_4)_2C_2O_4$	0,036	500
$Ce_2(C_2O_4)_3$	$Ce(NO_3)_3, 6H_2O$	0,03	500
	$(NH_4)_2C_2O_4$	0,054	500
$Y_2(C_2O_4)_3$	$Y(NO_3)_3, 6H_2O$	0,03	500
	$(NH_4)_2C_2O_4$	0,054	500
Oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	$Ba(NO_3)_2$	0,03	300
	$Ce(NO_3)_3, 6H_2O$	0,027	300
	$Y(NO_3)_3, 6H_2O$	0,003	200
	$(NH_4)_2C_2O_4$	0,09	200

Tableau II.2 : Composition des solutions initiales pour la synthèse des différents oxalates.

Selon l'oxalate désiré, la ou les solutions de sels métalliques sont mélangées dans le réacteur tandis que la solution d'oxalate d'ammonium est réservée. Lorsque la température du mélange est de 70°C, la solution d'oxalate est injectée avec un débit de 100mL/min. L'ajout de l'ion chélatant entraîne la formation instantanée d'un précipité blanc floconneux. Le mélange réactionnel est alors laissé sous agitation durant 30min avant d'être refroidi à température ambiante. Le précipité est ensuite séparé de la solution par décantation, rincé à l'eau déionisée trois fois successivement afin d'éliminer toute trace de nitrate et l'excès d'oxalate d'ammonium. Le produit final est ensuite séché 48h dans une étuve à 70°C. La procédure de co-précipitation d'un précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ est résumée sur la figure II.2.

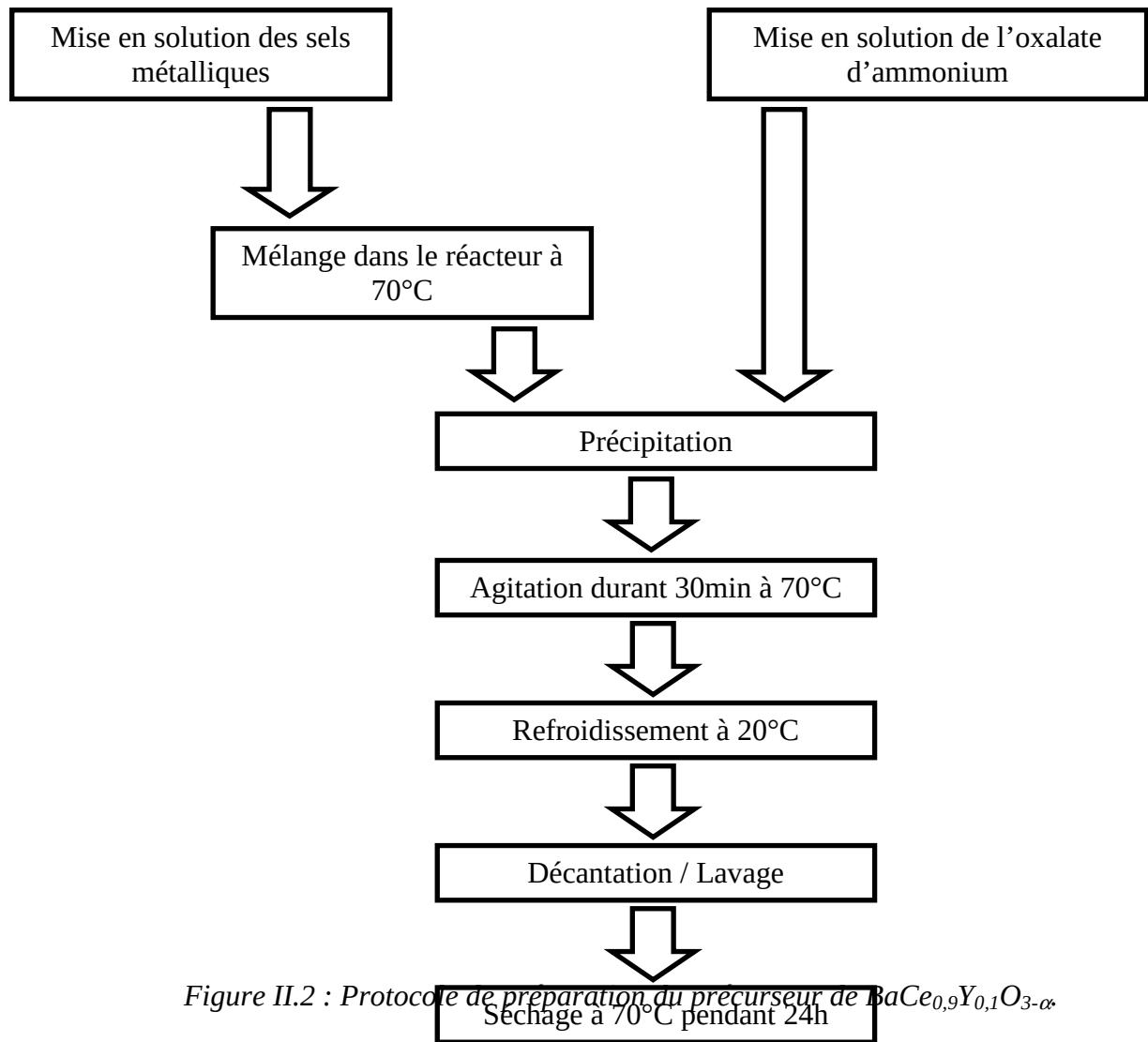


Figure II.2 : Protocole de préparation du précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

II.1.4. Détermination des Ks

Afin de déterminer les constantes de solubilité des oxalates de chacun des cations, une masse donnée de chacun des oxalates séchés est placée en suspension dans un volume donné d'eau (tableau II.3). L'opération est répétée deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure.

Composé	Masse d'oxalate (g)	Volume d'eau (mL)
1 BaC_2O_4	0,22267	14
2 BaC_2O_4	0,24146	14
1 $Ce_2(C_2O_4)_3$	0,24281	14
2 $Ce_2(C_2O_4)_3$	0,24233	14
1 $Y_2(C_2O_4)_3$	0,24260	14
2 $Y_2(C_2O_4)_3$	0,24625	14
1 Oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	0,02243	14
2 Oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	0,02224	14

Tableau II.3 : Conditions de préparation des suspensions pour détermination des constantes de solubilité.

La suspension est alors laissée au repos pendant 40 jours à température ambiante afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique de dissolution du composé. La fraction solide de la suspension est alors éliminée par décantation et le liquide analysé par I.C.P.-M.S. (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) en collaboration avec le laboratoire Pierre Süe (U.M.R. 9956 C.E.A.-C.N.R.S.).

La solution est nébulisée dans un plasma d'argon afin de l'ioniser. Les ions formés sont ensuite séparés et analysés par un spectromètre de masse en fonction de leur masse et de leur charge relative. Il s'agit d'une méthode d'analyse très fine avec une sensibilité de l'ordre de $1\mu\text{g/L}$. Il est possible de séparer par cette technique les différents isotopes de chaque élément. La concentration globale en l'élément souhaité est alors calculée en tenant compte de l'abondance relative de cet isotope dans la nature.

Cette technique donne accès uniquement à la quantité de cations métalliques présente en solution. Afin de déterminer les constantes de solubilité, il est nécessaire de connaître la concentration des ions oxalate présents dans la solution. Cette concentration est déterminée comme la quantité stœchiométrique mise en jeu dans le ou les équilibres de dissolution du solide considéré (tableau II.1).

II.1.5. Résultats

Les concentrations en Ba^{2+} , Ce^{3+} et Y^{3+} de chacune des solutions sont données dans le tableau (II.4). La forte dispersion observée pour les analyses de cérium provient d'une interférence sur l'isotope 142 apportée par le milieu. Dans ces conditions, seule la concentration donnée par l'analyse sur l'isotope ^{140}Ce sera utilisée par la suite. Pour le

baryum, une valeur moyenne de la concentration sera déterminée à partir des trois isotopes analysés.

Concentration en $\mu\text{g/L}$	^{135}Ba	^{137}Ba	^{138}Ba	^{140}Ce	^{142}Ce	^{89}Y
1 BaC_2O_4	60590,0 $\pm 0,8$	60920 ± 1	63080 ± 2	42,7 $\pm 0,2$	30,8 $\pm 0,1$	48,9 $\pm 0,1$
2 BaC_2O_4	70000,0 $\pm 0,1$	70370,0 $\pm 0,8$	71310,0 $\pm 0,2$	42,5 $\pm 0,3$	30,7 $\pm 0,7$	49,0 $\pm 0,1$
1 $Ce_2(C_2O_4)_3$	719 ± 2	701,8 $\pm 0,3$	714,4 $\pm 0,4$	2409 $\pm 0,5$	724 ± 1	48,71 $\pm 0,7$
2 $Ce_2(C_2O_4)_3$	251 ± 4	245 ± 2	253 ± 1	1472,0 $\pm 0,7$	451,6 $\pm 0,2$	51,3 $\pm 0,1$
1 $Y_2(C_2O_4)_3$	68 ± 6	75 ± 10	80 ± 3	61,0 $\pm 0,6$	36,2 $\pm 0,6$	38560 $\pm 0,4$
2 $Y_2(C_2O_4)_3$	50 ± 13	58 ± 6	66 ± 1	56,8 $\pm 0,5$	35 ± 5	16870 ± 1
1 Oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	24880,0 $\pm 0,5$	24800,0 $\pm 0,3$	25270,0 $\pm 0,5$	112,3 $\pm 0,6$	51 ± 2	70,3 $\pm 0,1$
2 Oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	24910,0 $\pm 0,6$	24980 $\pm 0,4$	25470 $\pm 0,3$	96,0 $\pm 0,3$	46,8 $\pm 0,8$	68,6 $\pm 0,2$

Tableau II.4 : Concentration en Y, Ba et Ce restants en solution après retrait des oxalates précurseurs décrits dans le tableau II.3 (séparation par décantation). La concentration donnée est une concentration totale en élément, corrigée de l'abondance relative de l'isotope détecté.

La concentration des ions oxalates présents dans les solutions analysées est la concentration théorique donnée par l'équilibre de dissolution du composé étudié (tableau II.1).

Le tableau II.5 donne les valeurs de pKs calculées dans chacun des cas évoqués dans le tableau II.1 pour les préparations étudiées (tableau II.4).

Parallèlement, lors de la synthèse du précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, le liquide surnageant et prélevé puis analysé afin de calculer la grandeur caractéristique de la précipitation, hors équilibre thermodynamique, Qs. L'oxalate d'ammonium étant en excès dans les conditions de synthèse, la concentration des ions oxalate libres est alors fixée à 0,025 mol/L.

	Elément considéré	Concentration (mol/L)	pKs
1 BaC_2O_4	Ba	$4,49 \cdot 10^{-4}$	6,70
2 BaC_2O_4	Ba	$5,15 \cdot 10^{-4}$	6,58
1 $Ce_2(C_2O_4)_3$	Ce	$1,72 \cdot 10^{-5}$	23,29
2 $Ce_2(C_2O_4)_3$	Ce	$1,05 \cdot 10^{-5}$	24,36
1 $Y_2(C_2O_4)_3$	Y	$4,34 \cdot 10^{-4}$	16,29
2 $Y_2(C_2O_4)_3$	Y	$1,90 \cdot 10^{-4}$	18,08
1 Oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	Ba	$1,82 \cdot 10^{-4}$	7,47
	Ce	$8,20 \cdot 10^{-7}$	23,37
	Y	$7,91 \cdot 10^{-7}$	23,40
	Précipitation d'un oxalate mixte	-	19,16
2 Oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	Ba	$1,83 \cdot 10^{-4}$	7,47
	Ce	$7,01 \cdot 10^{-7}$	23,50
	Y	$7,72 \cdot 10^{-7}$	23,42
	Précipitation d'un oxalate mixte	-	19,22

Tableau II.5 : Concentration en Y, Ba et Ce restant en solution après retrait des oxalates précurseurs décrits dans le tableau II.3 (séparation par décantation) et indication de pKs correspondant à chacun des équilibres de dissolution.

	Elément considéré	Concentration (mol/L)	pQs
1 Surnageant de synthèse	Ba	$9,54 \cdot 10^{-5}$	5,84
	Ce	$1,72 \cdot 10^{-6}$	16,99
	Y	$1,10 \cdot 10^{-6}$	17,39
	Précipitation d'un oxalate mixte	-	13,81
2 Surnageant de synthèse	Ba	$9,56 \cdot 10^{-5}$	5,84
	Ce	$2,53 \cdot 10^{-6}$	16,65
	Y	$1,90 \cdot 10^{-6}$	16,91
	Précipitation d'un oxalate mixte	-	13,63

Tableau II.6 : Concentration en Y, Ba et Ce restant en solution dans le liquide surnageant de synthèse après 30min de précipitation et indication des pQs associés aux réactions de précipitation des oxalates simples.

II.1.6. Discussion

II.1.6.1. Dissolution des oxalates simples

Si l'on considère les concentrations rémanentes en espèces après précipitation (tableau II.5), on peut s'apercevoir qu'elles sont de l'ordre de 100 à 1000 fois plus faibles (10^{-4} à 10^{-5} mol/L) que les concentrations initiales utilisées pour la synthèse (10^{-2} mol/L). Placé dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, l'ion oxalate s'adapte particulièrement à la précipitation des cations Ba^{2+} , Ce^{3+} et Y^{3+} , et donc à la co-précipitation de leur mélange. Néanmoins, la disparité des valeurs des pKs indique un manque de stabilité de l'oxalate de baryum (pKs=6,6) vis-à-vis de l'oxalate d'yttrium (pKs=17) et de l'oxalate de cérium pur (pKs=24), d'où la nécessité de travailler avec un excès d'ion oxalate lors de la précipitation d'un mélange de ces cations.

II.1.6.2. Dissolution de l'oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

Considérons les deux cas de figure :

1. Précipitation d'un oxalate mixte :

La valeur de pKs pour une telle molécule est de l'ordre de 19,2. Sans pouvoir définitivement trancher sur la distribution homogène des cations au sein du précurseur synthétisé, ceci confirme que dans les conditions de synthèses utilisées, une telle molécule peut exister dans le milieu. Il reste cependant à vérifier les interactions susceptibles d'apparaître entre chacun des cations.

2. Précipitation dissociée :

Concernant les cations Ba^{2+} , l'interaction avec les autres cations semble relativement limitée. La valeur du pKs est de 7,5 au lieu d'environ 6,6. Cette différence peut être justifiée par l'effet « ion commun », c'est à dire par la présence d'une plus grande quantité d'ions oxalates participant à l'équilibre. Cet effet est d'autant plus grand que l'électronégativité de l'élément est faible (0,89, table d'Allred-Rochow). De plus, étant donné la présence de Ce^{3+} et Y^{3+} en solution, l'augmentation de la force ionique de la solution en équilibre tend à déplacer l'équilibre de dissolution de l'oxalate de baryum vers la gauche (tableau II.1). Dans ce cas de figure on suppose alors une précipitation séparée de l'oxalate de baryum lors de la co-précipitation du précurseur.

Pour le Ce^{3+} , il n'y a également aucune différence sensible entre le pKs calculé pour un oxalate de cérium pur et le pKs calculé à partir de l'oxalate précurseur. Dans ces conditions, l'interaction avec les éléments présents en solution est faible et ne semble pas modifier sensiblement l'équilibre de dissolution. L'hypothèse d'un léger déplacement vers la gauche de cet équilibre n'est cependant pas dénuée de sens du fait de l'augmentation de la force ionique de la solution. Dans les conditions de co-précipitation, de façon analogue au baryum, on peut supposer une précipitation dissociée de l'oxalate de cérium. Cette hypothèse est d'autant plus forte que son pKs est supérieur au pKs de l'oxalate mixte.

Enfin, concernant le cation Y^{3+} le résultat est tout autre. Si pour Ba^{2+} et Ce^{3+} la variation de pKs restait faible voire négligeable pour le dernier, le pKs de l'oxalate d'yttrium

augmente brusquement de plus de 7 unités, passant de 17 (oxalate d'yttrium pur) à 24 (oxalate précurseur). L'effet « ion commun », déjà limité pour les cations Ba^{2+} , n'est pas suffisant pour expliquer la différence de comportement du cation Y^{3+} . En revanche, il est troublant de constater que la valeur de pKs obtenue pour l'yttrium dans ce cas est identique au pKs du cérium. On émet alors l'hypothèse d'une forte interaction entre les deux éléments au sein de l'oxalate précurseur. En effet, en faisant abstraction des effets stériques, on note des similitudes entre les deux cations:

- la charge partielle 3+ est identique ;
- l'électronégativité sur l'échelle d'Allred-Rochow est sensiblement comparable ($\chi(Ce)=1,17$, $\chi(Y)=1,19$).

Dans ces conditions, si aucun des deux éléments ne présente une taille critique vis-à-vis de l'ion chélatant, on peut imaginer un comportement comparable en cas de mélange. Ainsi, avec un ratio Ce^{3+}/Y^{3+} de 9/1, le comportement du mélange est proche de celui de Ce^{3+} en solution. Ceci permet alors d'expliquer la valeur des pKs commune dans le cas de la co-précipitation, et proche de la valeur de pKs de l'oxalate de cérium seul. Dans ce cas de figure, on peut alors dire que l'oxalate précurseur présente une répartition homogène à toute échelle de Ce^{3+} et Y^{3+} .

Ainsi, à partir de l'étude de pKs pour chacun des éléments considérés, on peut envisager une distribution homogène des cations Ce^{3+} , et Y^{3+} , à toutes les échelles de la molécule. Le cas de Ba^{2+} reste cependant difficile à trancher. En effet, l'absence de variation importante pour le pKs de l'oxalate de Baryum seul, ne permet pas d'indiquer qu'il précipite ou non séparément. En revanche, il est certain que le pKs élevé de l'oxalate mixte rend plus favorable la précipitation du baryum au sein d'un précurseur mixte. Néanmoins la différence de charge partielle entre Ba^{2+} et Ce^{3+}/Y^{3+} ainsi que la différence d'électronégativité ($\chi(Ba^{2+})=0,89$) et la faible valeur de pKs de l'oxalate de baryum pur suggèrent une cinétique de précipitation plus lente pour Ba^{2+} vis-à-vis de Ce^{3+} et Y^{3+} . Ainsi, si l'on peut s'attendre à une distribution homogène de Ce^{3+} et Y^{3+} à toute échelle, y compris nanométrique, on peut envisager que la distribution en Ba^{2+} qu'à des échelles plus grandes, de l'ordre du micron.

Ainsi, à une échelle locale, on peut alors considérer notre précurseur comme un mélange constitué d'un oxalate mixte de cérium et d'yttrium $\{0,9Ce^{3+}, 0,1Y^{3+}\}\{C_2O_4^{2-}\}_{1,5}$ et d'un oxalate de baryum de type BaC_2O_4 . A une échelle plus grande, on pourra alors considérer notre oxalate précurseur comme un mélange homogène de chacun des deux composés respectant au final la stœchiométrie désirée de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

II.1.6.3. Cas de la précipitation de l'oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

Les conditions particulières de la synthèse sont très éloignées des conditions requises pour atteindre l'équilibre thermodynamique, comme en témoignent les pQs (5,8 ; 17 et 17 respectivement pour les oxalates de Ba^{2+} , Ce^{3+} et Y^{3+} ; tableau I.6) tous inférieurs aux pKs de référence (7,4 ; 23,5 et 23,5 ; tableau I.5) calculés pour l'équilibre de dissolution de l'oxalate mixte.

Il est intéressant de remarquer combien la présence d'un excès d'oxalate favorise la précipitation du cation Ba^{2+} avec une présence rémanente plus faible ($9,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L contre $1,84 \cdot 10^{-4}$ mol/L) dans les conditions d'analyse, loin de l'équilibre thermodynamique. En revanche, cet effet est moins visible pour les cations Ce^{3+} et Y^{3+} .

Cependant, de la même façon que, lors de l'étude des pKs, on retrouve pour ces deux cations des valeurs de pQs semblables, on peut alors renouveler l'hypothèse d'un comportement similaire de ces deux cations lors d'une réaction de co-précipitation conduisant à un oxalate mixte de type $\{0,9Ce^{3+}; 0,1Y^{3+}\}\{C_2O_4^{2-}\}_{1,5}$. En conséquence la précipitation de l'oxalate de baryum BaC_2O_4 se fait de façon séparée à l'échelle nanométrique. Le mélange des deux précurseurs n'est homogène qu'à une plus grande échelle.

L'analyse élémentaire du liquide surnageant donne une concentration rémanente des cations 1000 fois plus faible qu'à l'origine. Dans nos conditions opératoires, la réaction de co-précipitation peut alors être considérée comme quantitative et le précurseur obtenu stœchiométrique d'un point de vue macroscopique vis-à-vis de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

II.1.7. Conclusion

L'étude de la co-précipitation par l'ion oxalate d'un précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ a été menée par le biais de l'étude des équilibres de dissolutions des oxalates de Ba^{2+} , Ce^{3+} et Y^{3+} simples et mixtes. Avec un temps de précipitation de 30min à une température de 70°C, l'étude des différentes constantes de solubilité suggère pour le précurseur ainsi synthétisé, à une échelle nanométrique, un mélange de deux oxalates différents : un oxalate mixte de cérium et d'yttrium de type $\{0,9Ce^{3+}; 0,1Y^{3+}\}\{C_2O_4^{2-}\}_{1,5}$, et un oxalate de baryum de type BaC_2O_4 . A une plus grande échelle, le mélange peut être considéré comme homogène et le précurseur formé semble adapté à la fabrication d'une poudre homogène à grain sub-micronique respectant la stœchiométrie de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

II.2. Calcination et caractérisation de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

Le précurseur obtenu par co-précipitation doit être calciné. Il s'agit du traitement thermique destiné à obtenir la phase cristalline désirée, pure. Cette étape joue un rôle important dans la mesure où chaque traitement thermique entraîne l'augmentation de la taille de grains ainsi que l'agglomération des cristallites par diffusion à l'état solide. Afin de limiter cet effet, il est nécessaire de déterminer les paramètres de calcination (température, durée) optimaux qui permettent d'obtenir la phase $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ tout en limitant la croissance et l'agglomération des grains.

II.2.1. Techniques d'investigation.

II.2.1.1. Détermination des paramètres de calcination

Pour déterminer la température de calcination du précurseur oxalate synthétisé par co-précipitation, des analyses couplées A.T.D./ A.T.G. corrélées à la diffraction des rayons X (D.R.X) ont été menées.

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) consiste à suivre la différence de température entre l'échantillon étudié et une référence inerte dans la plage de température étudiée. Cette technique permet d'identifier les phénomènes endothermiques et exothermiques du matériau au cours du traitement thermique appliqué. Cette analyse est généralement

couplée à une analyse thermo-gravimétrique (A.T.G.) qui consiste à suivre l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du traitement thermique. La synthèse de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ à partir d'un précurseur oxalate s'accompagne nécessairement d'une perte de masse, liée à la dégradation des ions oxalates. L'étude couplée A.T.D./A.T.G permet alors d'identifier les étapes réactionnelles successives conduisant à la formation de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. Les signaux A.T.D./A.T.G. sont enregistrés entre 25°C et 1500°C sous air, avec une rampe de température de 10K/min. La masse d'oxalate analysée est d'environ 50mg. Les composés intermédiaires sont identifiés par D.R.X.

La température de calcination du précurseur est alors la température au-delà de laquelle plus aucune étape réactionnelle n'est visible sur les signaux A.T.D./A.T.G. Cette analyse nous renseigne essentiellement sur les températures à atteindre pour qu'une réaction se produise et ne s'effectue que sur de petites masses (50mg dans notre cas). Lorsqu'il s'agit de calciner une quantité de poudre plus importante, il faut tenir compte de la cinétique de réaction afin d'obtenir une phase pure. La durée de calcination choisie pour le précurseur est alors le temps de séjour nécessaire à l'obtention de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

II.2.1.2. Caractérisation de la poudre

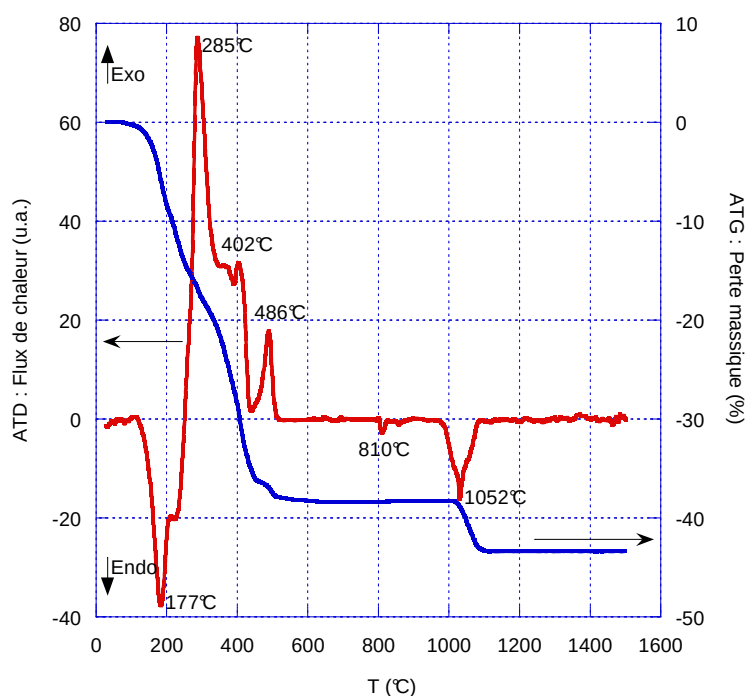
Après calcination, la poudre obtenue est caractérisée par D.R.X. Afin d'établir une référence sur $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ synthétisé par ce procédé, on calculera les paramètres de maille à l'aide du logiciel *Cellref*, en utilisant une description orthorhombique de la structure cristalline, avec le groupe d'espace Pmcn (#62) [52].

La morphologie des poudres est observée par Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B.) (Zeiss D.S.M. 982 Gemini avec canon à effet de champ), en utilisant un détecteur d'électrons secondaires vrais dit « in-lens ».

II.2.2. Résultats

II.2.2.1. Cycle thermique de calcination

La figure II.3 montre l'analyse couplée A.T.D./A.T.G. enregistrée. La perte de masse globale de l'oxalate précurseur est de l'ordre de 45%.


 Figure II.3 : Analyse A.T.D./A.T.G. de l'oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

Il est alors possible de distinguer cinq étapes majeures (tableau II.7) suivant la température considérée.

	Plage de température	Caractéristique	Perte de masse totale absolue Δm_{ti}	Perte de masse relative $\Delta m_i = \frac{\Delta m_{ti} - \Delta m_{ti-1}}{m_0}$
Etape 1	$T < 180^\circ\text{C}$	Réaction endothermique (177°C)	$\Delta m_{t1} \approx 10\%$	$\Delta m_1 \approx 10\%$
Etape 2	$180^\circ\text{C} < T < 380^\circ\text{C}$	Ensemble de réactions endothermiques et exothermiques	$\Delta m_{t2} \approx 28\%$	$\Delta m_2 \approx 18\%$
Etape 3	$380^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$	Ensemble de réactions endothermiques et exothermiques	$\Delta m_{t3} \approx 37\%$	$\Delta m_3 \approx 9\%$
Etape 4	$T \approx 810^\circ\text{C}$	Réaction endothermique	$\Delta m_{t4} \approx 37\%$	Pas de perte de masse spécifique $\Delta m_4 \approx 0\%$
Etape 5	$980^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$	Réaction endothermique (1052°C)	$\Delta m_{t5} \approx 43\%$	$\Delta m_5 \approx 6\%$

Tableau II.7 : Etapes réactionnelles identifiables à partir des analyses A.T.D./A.T.G.

II.2.2.2. Evolution de la composition

Les figures II.4, II.5 et II.6 montrent les diffractogrammes indexés à partir des fiches J.C.P.D.S. et permettent d'identifier la composition du précurseur après calcination 1h à 600°C, 900°C et 1100°C, à l'issue de chaque étape réactionnelle clairement isolée (tableau II.7).

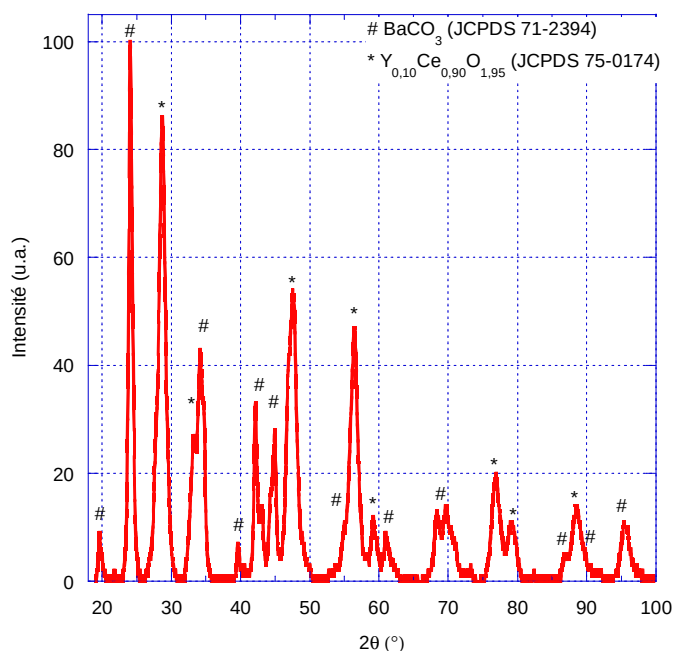


Figure II.4 : Diffractogramme de l'oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ calciné 1h à 600°C sous air (après l'étape 3).

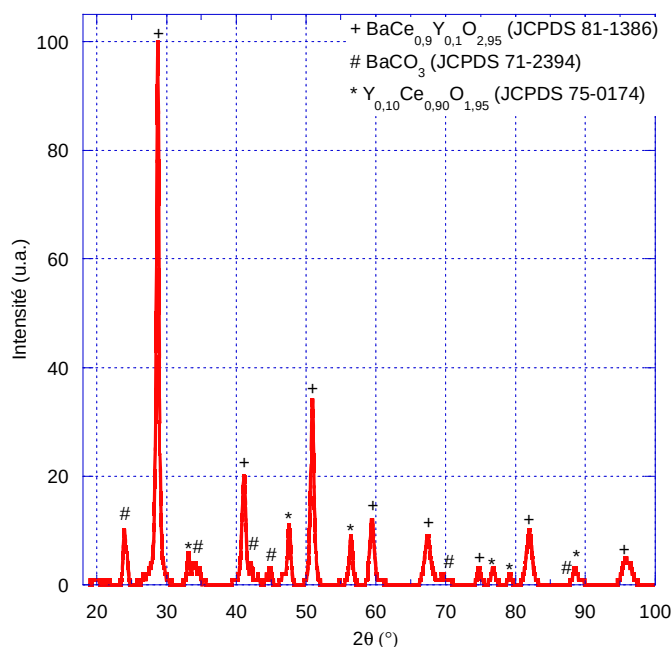


Figure II.5 : Diffractogramme de l'oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ calciné 1h à 900°C sous air (après l'étape 4).

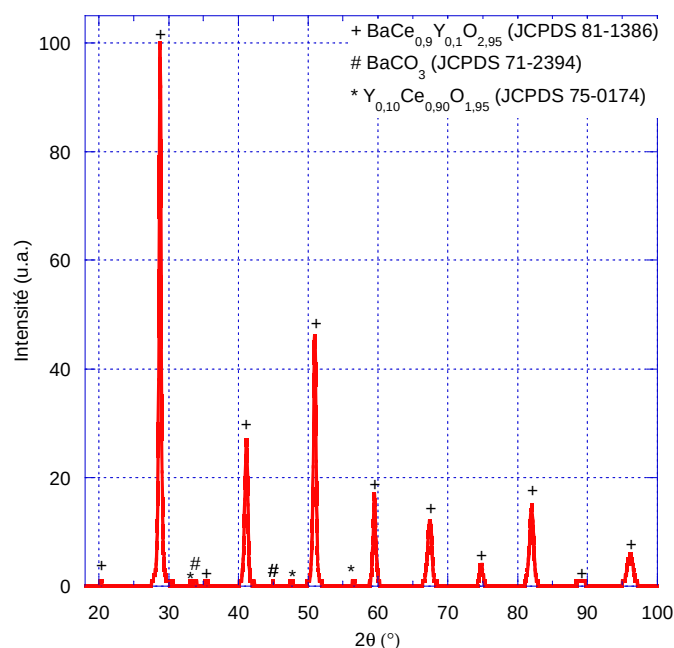


Figure II.6 : Diffractogramme de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ calciné 1h à 1100°C sous air (après l'étape 5).

Après calcination à 1100°C sous air durant 1h, le composé obtenu est quasiment pur (figure II.5). Ceci semble donc indiquer de bons paramètres de calcination pour la pureté de phase. Le tableau (II.8) indique des paramètres de maille comparables à ceux trouvés dans la littérature.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (cette étude)	8,763(3)	6,236(3)	6,216(1)	339,7(2)
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ [52]	8,764(1)	6,233(1)	6,211(1)	-
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ [38,51]	8,776(3)	6,221(3)	6,224(2)	339,8(4)
$Ba_{0,8}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ [38]	8,781(7)	6,224(6)	6,233(6)	340,7(9)
$Ba_{0,9}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ [38]	8,783(1)	6,229(1)	6,234(6)	341,0(1)
$Ba_{1,1}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ [38]	8,786(1)	6,220(2)	6,229(2)	340,4(9)
$BaCe_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\alpha}$ [52]	8,756(1)	6,233(1)	6,206(1)	-

Tableau II.8 : Paramètres de maille calculés pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ comparaison avec les données de la littérature. Le chiffre entre parenthèses indique l'incertitude sur la dernière décimale.

II.2.2.3. Morphologie de la poudre de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$

L'oxalate précurseur se présente sous la forme de plaquettes anisotropes ($10\mu\text{m} \times 5\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) (figure II.6.a). Après calcination, les grains de poudre obtenus sont plus petits mais conservent une forme de plaquette ($5\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) (figure II.6.b).

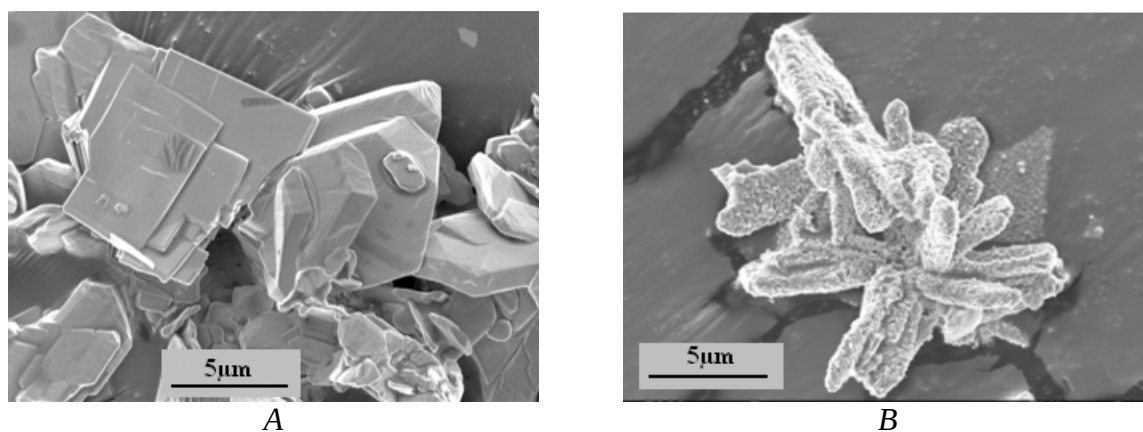


Figure II.6 : Photos M.E.B. S.E. des poudres
a : Oxalate précurseur de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtenu après synthèse.
b : $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ après calcination à 1100°C pendant 1h sous air.

Ces plaquettes sont constituées de cristallites sphéroïdaux plus petits (100nm) de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (figure II.7).

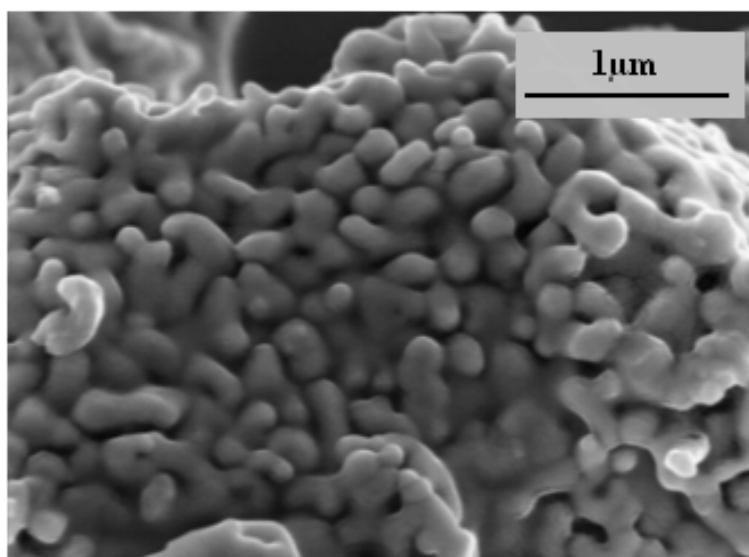


Figure II.7 : Photo M.E.B. S.E. d'une plaquette de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$, détail des cristallites.

II.2.3. Discussion

II.2.3.1. Mécanisme réactionnel de formation de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

A partir de l'analyse A.T.D./A.T.G et des différents diffractogrammes, on peut identifier les principales étapes de formation de la phase $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

- Etape 1 : $T < 180^\circ\text{C}$: réaction endothermique associée à une perte de masse ΔM_1 de l'ordre de 10%.

Cette première étape correspond à la déshydratation de l'oxalate comme cela est généralement observé pour les précurseurs de cette nature [59].

En supposant un oxalate parfaitement stœchiométrique en chacun des cations, le précurseur oxalate présente alors une formulation moyenne du type $\{Ba^{2+}; 0,9 Ce^{3+}; 0,1 Y^{3+}\}\{C_2O_4^{2-}\}_{2,5}$, nH_2O de masse analysée m_0 et de masse molaire M_0 :

$$M_0 = (492 + n \times 18) g / mol \quad (2.8)$$

Après déshydratation, on obtient une masse m_1 d'un composé de type $\{Ba^{2+}; 0,9 Ce^{3+}; 0,1 Y^{3+}\}\{C_2O_4^{2-}\}_{2,5}$ de masse molaire M_1 :

$$M_1 = 492 g / mol \quad (2.9)$$

En considérant une mole du mélange cationique stœchiométrique $\{Ba^{2+}; 0,9 Ce^{3+}; 0,1 Y^{3+}\}$ indépendamment de la nature des ligands associés à chacun d'entre eux, la conservation de la quantité de matière impose :

$$\frac{m_0}{M_0} = \frac{m_1}{M_1} \quad (2.10)$$

Si l'on considère alors les 10% de perte de masse on a la relation :

$$m_1 = 0,9 \times m \quad (2.11)$$

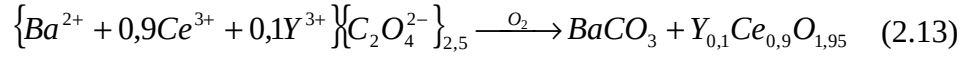
En introduisant (2.8) et (2.10) dans (2.11), on peut alors déduire le degré d'hydratation du précurseur oxalate. La formulation moyenne de l'oxalate précurseur de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ est $\{Ba^{2+}, 0,9 Ce^{3+}, 0,1 Y^{3+}\}\{C_2O_4^{2-}\}_{2,5}$, $3H_2O$ de masse molaire M_0 :

$$M_0 = 547 g / mol \quad (2.12)$$

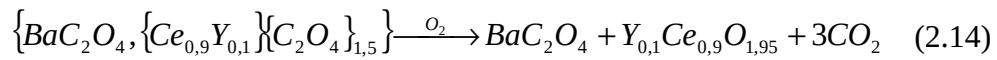
- Etape 2 : $180^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$: ensemble de réactions endothermiques et exothermiques successives qui contribue à une perte totale d'environ 18% de la masse initiale, pour une perte absolue $\Delta m_{t_2} \approx 28\%$.
- Etape 3 $400^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$: 2 réactions exothermiques successives (402°C et 486°C) associées à une perte de masse $\Delta m_3 = 9\%$ ($\Delta m_{t_3} \approx 37\%$)

Ces deux étapes consécutives sont difficiles à identifier. Le diffractogramme d'un échantillon calciné à 600°C sous air (figure II.2) montre que ces deux étapes correspondent à la formation des phases $Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$ (fiche JCPDS n° 75-0174) et $BaCO_3$ (fiche JCPDS n° 71-2394).

En considérant uniquement les phases solides, la transformation globale de l'oxalate déshydraté conduisant au mélange observé est:



En étudiant la perte de masse associée à cette réaction, on peut alors identifier les étapes. Si l'on considère le précurseur comme le mélange d'un oxalate de baryum et d'un oxalate mixte de cérium et d'yttrium (paragraphe II.1.7), on peut envisager le mécanisme de décomposition suivant:



Dans cette hypothèse, en considérant une mole du mélange cationique stœchiométrique $\{Ba^{2+}; 0,9 Ce^{3+}; 0,1 Y^{3+}\}$ indépendamment de la nature des ligands associés à chacun d'entre eux, les masses M_2 et M_3 à l'issue des réactions (2.14) et (2.15) sont :

$$M_2 = 391,5g / mol \quad (2.16)$$

$$M_3 = 363,5g / mol \quad (2.17)$$

Or, pour une mole d'oxalate précurseur $M = 547g / mol$, les pertes de masses théoriques Δm_{t2}^{th} et Δm_{t3}^{th} à l'issue de (2.14) et (2.15) sont :

$$\Delta m_{t2}^{th} = 29\% \quad (2.18)$$

$$\Delta m_{t3}^{th} = 34\% \quad (2.19)$$

Comme $\Delta m_{t2}^{th} \approx \Delta m_{t2}$, on peut supposer que la réaction (2.14) correspond à l'étape 2 observée.

Néanmoins, on peut constater un écart de près de 3 points entre Δm_{t3}^{th} et Δm_{t3} (34% au lieu de 37%). Cette différence peut être justifiée en partie par une décomposition $BaCO_3$ en BaO_2 comme cela a déjà été reporté [59]. Dans ces conditions, on a :

$$M_{3bis} = 335,5g / mol \quad (2.20)$$

et

$$\Delta m_{t3bis}^{th} = 39\% \quad (2.21)$$

Avec une perte de masse observée $\Delta m_{13} = 37\%$, il est alors plus juste de reconsidérer la réaction (2.12) de la façon suivante :



avec $n + m = 1$.

Or, le diffractogramme obtenu sur notre mélange calciné à 600°C (figure II.4) sous air ne permet pas de mettre en évidence la présence de BaO_2 . Le peroxyde de baryum étant particulièrement instable, celui-ci peut ne pas être stable dans les conditions de calcination considérées. Bien qu'il soit difficile de justifier le mécanisme réactionnel associé à l'étape 3, l'hypothèse la plus adaptée reste une décomposition du type (2.22).

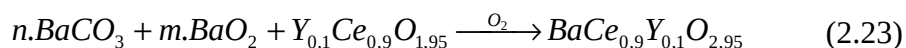
- Etape 4 : $T=810^\circ\text{C}$. Réaction endothermique sans perte de masse spécifique associée.

L'analyse A.T.D. permet d'identifier une réaction endothermique. Cependant, cette réaction n'entre pas spécifiquement en jeu pour la synthèse de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. La formation de la pérovskite devrait s'associer avec une perte de masse relative à la décomposition de $BaCO_3$ en BaO . Or l'A.T.G. ne permet pas d'identifier une perte de masse importante aux alentours de cette température. En conséquence, on attribue cette seule réaction endothermique à la transformation allotropique de $BaCO_3$. Celui-ci passe d'une structure orthorhombique à une structure hexagonale [60].

Bien que l'A.T.G. ne signale pas de perte de masse à cette température, le diffractogramme d'un échantillon calciné à 900°C, 1h sous air (figure II.3) indique, en plus de la présence des phases $Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174) et $BaCO_3$ (fiche J.C.P.D.S. n° 71-2394), la présence de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ en quantité relativement importante (fiche J.C.P.D.S. n° 81-1386). Ceci démontre que si la formation de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ n'est pas thermodynamiquement favorisée à cette température ($BaCO_3$ étant toujours la forme stable pour le baryum), la cinétique de formation de la pérovskite devient rapide, autorisant pour un tant de plateau suffisamment important (ici 1h) la possibilité d'obtenir la phase désirée dès 900°C.

- Etape 5 : $T>1052^\circ\text{C}$. Il s'agit d'une réaction endothermique associée à une perte de masse spécifique de 6% pour une perte de masse totale $\Delta m_{15} = 43\%$.

Cette étape correspond à la formation de la phase $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ de masse molaire suivant la réaction (2.20).



En effet, dans ces conditions, on a :

$$M_5 = 319,5g / mol \quad (2.24)$$

et la perte de masse théorique suivante :

$$\Delta m_{t5}^{th} = 42\% \quad (2.25)$$

La perte de masse associée est consécutive à la décomposition thermique de $BaCO_3$ et BaO_2 si celui-ci reste présent. La formation de la phase pérovskite pure sera donc favorisée d'un point de vue thermodynamique et cinétique au-delà de $1050^\circ C$.

L'ensemble des mécanismes réactionnels conduisant à la synthèse de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ est résumé dans le tableau II.8.

	Plage de température	Perte de masse absolue	Réaction
Etape 1	$T < 180^\circ C$	$\Delta m_{t1} \approx 10\%$	$\{BaC_2O_4, \{Ce_{0,9}Y_{0,1}\}\{C_2O_4\}_{1,5}\}, 3H_2O$ $\xrightarrow{O_2} \{BaC_2O_4, \{Ce_{0,9}Y_{0,1}\}\{C_2O_4\}_{1,5}\}$
Etape 2	$180^\circ C < T < 380^\circ C$	$\Delta m_{t2} \approx 28\%$	$\{BaC_2O_4, \{Ce_{0,9}Y_{0,1}\}\{C_2O_4\}_{1,5}\}$ $\xrightarrow{O_2} BaC_2O_4 + Y_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$
Etape 3	$380^\circ C < T < 500^\circ C$	$\Delta m_{t3} \approx 37\%$	$BaC_2O_4 + Y_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$ $\xrightarrow{O_2} n \cdot BaCO_3 + m \cdot BaO_2 + Y_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$ Avec $n + m = 1$
Etape 4	$T \approx 810^\circ C$	$\Delta m_{t4} = 37\%$	Transformation allotropique de $BaCO_3$
Etape 5	$980^\circ C < T < 1100^\circ C$	$\Delta m_{t5} \approx 43\%$	$n.BaCO_3 + m.BaO_2 + Y_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$ $\xrightarrow{O_2} BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$ Avec $n + m = 1$

Tableau II.8 : Mécanisme réactionnel de synthèse de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ à partir d'un précurseur oxalate.

II.2.3.2. Stœchiométrie de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

L'utilisation d'acides conventionnels utilisés pour la minéralisation, comme HF , HNO_3 , HCl ou encore H_2SO_4 n'a pas permis de dissoudre entièrement le composé étudié. L'utilisation d'une technique aussi précise que l'ICP-MS n'a donc pas été possible. Dans tous les cas, la dissolution des impuretés en même temps que la phase étudiée n'aurait pas permis de déterminer la composition exacte de la phase pérovskite formée.

Malgré ceci, après calcination à $1100^\circ C$ pendant 1h sous air, le diffractogramme indique un composé quasiment pur (figure II.5) avec comme phase secondaire $Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174) et $BaCO_3$ (fiche J.C.P.D.S. 71-2394), traduisant une cinétique de réaction incomplète. La détermination des paramètres de maille ne permet pas d'identifier clairement la stœchiométrie de notre composé. En effet, les données disponibles dans la littérature sur les paramètres de maille de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ indiquent des valeurs fluctuantes et non reproductibles qui se superposent et se contredisent suivant les études, que la pérovskite soit stœchiométrique au niveau des cations ou pas [38,52] (tableau II.8). En conséquence, la détermination des paramètres de maille, ne permet pas d'évaluer la stœchiométrie du notre poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

Cependant, dans la mesure où le précurseur synthétisé satisfait la stœchiométrie de la pérovskite désirée (paragraphe II.1.7) et où aucune perte de masse anormale et injustifiée n'a été observée lors de l'étape de calcination, il est raisonnable de penser que la phase pérovskite ainsi obtenue respecte du point de vue des cations, la stœchiométrie de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.

II.2.3.3. Diffusion à l'état solide & morphologie de la poudre

La D.R.X. après calcination 1 h à 900°C du précurseur a montré un état avancé de la réaction de formation de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. L'avancement de cette réaction traduit le phénomène de diffusion à l'état solide, et justifie la formation de ponts entre les cristallites et en conséquence, la morphologie observée (figure II.7).

Dans la mesure où l'on souhaite obtenir la phase la plus pure possible, il est impossible de chauffer à une température inférieure à 1050°C (figure II.5). La présence des composés $\text{Y}_{0,10}\text{Ce}_{0,90}\text{O}_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174) et BaCO_3 (fiche J.C.P.D.S. n° 71-2394) sous forme de phase secondaire traduit une réaction non totalement achevée. Leur élimination supposerait alors une calcination de plus longue durée où à plus haute température. Un tel traitement induirait indubitablement une diffusion à l'état solide plus prononcée, augmentant ainsi la taille de grains. Dans la mesure où cet effet n'est pas recherché pour l'élaboration des poudres, 1h de calcination à 1100°C sous air semble être le traitement thermique le plus adapté à notre précurseur.

Comme la modification des paramètres de synthèse du précurseur n'entraîne pas de changement significatif de la taille des cristallites [58], la granulométrie ($5\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) et la morphologie observée sous forme de plaquette apparaît comme une caractéristique de notre procédé de synthèse.

II.2.4. Conclusion

L'étude A.T.D./A.T.G. couplée à la diffraction des rayons X a permis d'identifier les principaux mécanismes réactionnels conduisant à la phase pérovskite respectant la stœchiométrie de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Une calcination à 1100°C pendant 1h sous air semble être le traitement thermique le plus adapté pour sa formation avec un effet de frittage limité.

La poudre finale obtenue présente des phases secondaires en très faible quantité identifiées comme $\text{Y}_{0,10}\text{Ce}_{0,90}\text{O}_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174) et BaCO_3 (fiche J.C.P.D.S. n° 71-2394). La morphologie anisotrope sous la forme de plaquettes polycristallines ($5\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) avec une taille de cristallites de l'ordre de 100nm est caractéristique de l'utilisation de l'ion oxalate comme ion chélatant.

II.3. Conclusion

La méthode de co-précipitation des oxalates s'adapte particulièrement bien à la préparation d'un précurseur homogène et ainsi à la synthèse de poudres homogènes de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Néanmoins, ce procédé induit une morphologie anisotrope pour les grains (plaquettes microniques). Bien que cette morphologie soit relativement atypique, la taille de grain moyenne reste néanmoins largement inférieure à la taille de grain généralement obtenue par réaction à l'état solide entre précurseurs oxydes et carbonates.

De plus, la pureté du composé obtenue par cette voie de synthèse est tout à fait acceptable. Les phases secondaires détectées ($Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$ et $BaCO_3$) traduisent cependant le caractère incomplet de la calcination de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. On peut cependant imaginer raisonnablement que ces phases seront en grande partie éliminées lors du traitement ultérieur de frittage par réaction à l'état solide en formant également $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. De façon générale, cette méthode de synthèse permet d'obtenir des cristallites de petite taille présentant une très bonne homogénéité de composition.

La totalité de la poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ destinée à la suite de cette étude est produite suivant ce protocole, à raison de 10g par synthèse. Il a donc été nécessaire de répéter l'opération de nombreuses fois, posant ainsi la question du caractère reproductible de cette méthode. Un contrôle continu et aléatoire mené sur les différents lots produits n'a pas permis de mettre en évidence un changement des caractéristiques de cette poudre. Le caractère aisément reproductible en laboratoire, ainsi que la simplicité et la rapidité de ce procédé, permet en outre de l'envisager comme un moyen de produire ce matériau à plus large échelle.

Réalisée dans le but de contrôler à la fois la composition chimique et la morphologie la poudre, cette méthode de synthèse permet d'obtenir un matériau de base aux caractéristiques connues pour le reste de cette étude. Le tableau II.10 résume précisément ces caractéristiques.

Poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	
Méthode de synthèse du précurseur	Co-précipitation par les ions oxalate
Nature du précurseur	Oxalate mixte de type $\{BaC_2O_4, \{Ce_{0,9}Y_{0,1}\} \{C_2O_4\}_{1,5}\}, 3H_2O$
Paramètres de calcination	1100°C 1h sous air
Morphologie de la poudre	Plaquettes poly-cristallines anisotropes $5\mu m \times 2\mu m \times 1\mu m$
Taille des cristallites	100nm
Phase cristalline majoritaire	$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$
Structure cristalline	Orthorhombique, groupe d'espace $Pmcn$ (#62)
Paramètres de maille	$a=8,763(3) \text{ \AA}$ $b=6,236(3) \text{ \AA}$ $c=6,216(1) \text{ \AA}$ $Vol= 339,7(2) \text{ \AA}^3$
Densité théorique	6,217
Phases secondaires	$Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174) $BaCO_3$ (fiche J.C.P.D.S. n° 71-2394)

Tableau II.9 : Fiche caractéristique de la poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

Chapitre III :

**Frittage et propriétés de transport
protonique de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$**

Sommaire

III.1. Problématique du frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	49
III.2. Méthode expérimentale	51
III.2.1. Frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	51
III.2.2. Structure cristalline et stœchiométrie post-frittage	51
III.2.3. Etude des microstructures et transitions de phases	52
III.2.4. Etude des propriétés de transport	53
III.2.4.1. Principe	53
III.2.4.2. Montage expérimental	54
III.3. Résultats et discussion	56
III.3.1. Transitions de phases de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	56
III.3.2. Frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	58
III.3.3. Stœchiométrie de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	59
III.3.3.1. Caractérisation par D.R.X.	59
III.3.3.2. Caractérisation par E.P.M.A. W.D.S.	60
III.3.3.3. Distribution des éléments : cartographie X	61
III.3.3.4. Conclusion	63
III.3.4. Microstructure de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ fritté dense (1450°C – 24h)	63
III.3.4.1. Morphologie et taille de grains	63
III.3.4.2. Microstructure locale : domaines et parois de domaines	64
III.3.4.3. Microstructure locale : relation d'ordre entre les domaines	66
III.3.4.4. Conclusion	68
III.3.5. Propriétés de transport de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	69
III.3.5.1. Conductivité protonique	70
III.3.5.2. Rupture de pente	70
III.3.5.3. Origine de la baisse de conductivité pour $T > 600^\circ\text{C}$	71
III.3.5.4. Conclusion	71
III.3.5. Conclusion	72
III.4. Endommagement thermique de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	72
III.4.1. A propos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	72
III.4.2. Modèle d'endommagement thermique	75
III.4.3. Incertitude du modèle	77
III.5. Conclusion	77

La poudre de base de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ a été obtenue par co-précipitation d'un oxalate précurseur suivie d'une étape de calcination à 1100°C durant une heure. Cette poudre se présente sous la forme de plaquettes poly-cristallines assez fortement anisotropes ($5\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) ; la taille des cristallites étant elle bien plus faible (100nm).

L'intégration de ce matériau comme électrolyte au sein d'une PCFC suppose son utilisation sous forme d'une couche dense imperméable au gaz. Ce point est particulièrement critique car il permet d'assurer la continuité de la chaîne galvanique. Si tel n'était pas le cas, le dispositif ne saurait fonctionner et l'on pourrait assister à une forme explosive de la réaction (1.1). La densification de ce matériau se fait par l'intermédiaire d'une étape de frittage à haute température. Ce procédé permet d'obtenir un objet massif à partir d'une poudre. Dans la mesure où l'électrolyte constitue le cœur du dispositif, cette étape constitue sans nul doute le point clé dans la réalisation d'une pile. Ainsi, l'objet de ce paragraphe est d'étudier la densification de la poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ et les propriétés de transport protonique.

III.1. Problématique du frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

Les matériaux à structure pérovskite tels que BaCeO_3 , SrCeO_3 et BaZrO_3 se caractérisent par un comportement réfractaire assez remarquable. Les températures de fusion de ces composés sont relativement élevées (tableau III.1).

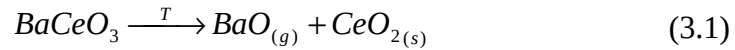
Composé	Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	Température théorique minimale de frittage ($^\circ\text{C}$)
BaCeO_3	1743 [61]	1340
BaZrO_3	2705 [62]	2110
SrCeO_3	1993 [61]	1540

Tableau III.1 : Température de fusion des composés BaCeO_3 , BaZrO_3 , SrCeO_3

La diffusion à l'état solide étant un mécanisme thermiquement activé dépendant fortement de la densité de défauts ponctuels, on admet que la température de frittage d'un composé est nécessairement supérieure à 80% de sa température de fusion. La température théorique minimale de frittage pour BaCeO_3 serait de l'ordre de 1340°C . Bien que cette température théorique soit la plus basse observée pour les matériaux conducteurs protoniques à structure pérovskite, les températures mentionnées dans diverses publications traitant des composés de la famille $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ (M : Y, Eu, Gd, Nd) sont généralement supérieures à 1400°C [29,49-51] pour des temps de frittage supérieurs à 12h. L'application d'un traitement thermique aussi sévère suppose une bonne stabilité thermo-chimique du composé. En effet, celui-ci ne doit pas réagir avec un composé extérieur, par exemple le matériau constitutif du support de frittage, ou bien encore, ne doit pas voir sa stœchiométrie évoluer sous peine de modifier les propriétés finales du matériau, et notamment ses propriétés de transport.

Concernant la réactivité avec les matériaux réfractaires généralement utilisés comme support de frittage, plusieurs auteurs ont rapporté une réactivité avec Al_2O_3 ou encore ZrO_2 pour former les phases BaAl_2O_4 ou BaZrO_3 dès 1300°C , modifiant le comportement au frittage du composé mais altérant également ses propriétés finales [63,64]. Une des solutions consiste alors à fritter $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ sur un support de même composition.

Au sujet de l'évolution de la stœchiométrie au cours du frittage, les avis sont nombreux et malheureusement divergent. Certains auteurs reportent une décomposition thermique des composés de type cérate de baryum suivant la réaction (3.1) [50,66]:



La perte en baryum généralement constatée est de l'ordre de 4 à 10at% [50]. Cette perte conduit à la formation d'une pérovskite sous-stœchiométrique en baryum de composition $Ba_{1-y}Ce_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$.

Faisant état de l'instabilité d'une structure pérovskite sous-stœchiométrique en site A, certains auteurs supposent une substitution partielle en site A. Pour $x=0$, c'est-à-dire $Ba_{1-y}CeO_{3-\alpha}$, il y aurait un transfert partiel des cations Ce^{4+} [50,67] de site B en site A. Lorsque $x>0$, certains évoquent un transfert partiel des cations M^{3+} en site A [50,68] pour former un composé de type $\{Ba_{1-y}M_y\}\{Ce_{1-x}M_{x-y}\}O_{3-\alpha}$, bien que cette configuration pour le cation M^{3+} ne soit pas la plus stable [31]. D'autres encore émettent, l'hypothèse de la stabilité de la phase sous-stœchiométrique en site A [38].

Dans tous les cas, la modification de la stœchiométrie associée à ces changements de site cristallographique des cations entraîne généralement une diminution de la quantité de lacunes (conservation de l'électro-neutralité de l'édifice cristallin) et, en conséquence, une baisse de la quantité de défauts protoniques associée à une diminution, quoique faible, de la conduction protonique.

D'autres, encore, sans nier l'existence d'une phase non stœchiométrique en baryum, prétendent que la composition chimique de la pérovskite ne varie pas au cours du frittage [38], auquel cas les paramètres de frittage n'auraient pas d'influence directe sur les propriétés de transport, tout du moins par le biais de la composition chimique.

Parallèlement à ces considérations sur la stœchiométrie du composé, l'apparition d'une phase secondaire riche en BaO au niveau des joints de grains, susceptible de modifier les propriétés de conduction protonique, a également fait l'objet d'un débat [38,50,64,67,70-72] faisant ainsi le lien entre composition chimique moyenne, microstructure locale et propriétés de transport.

Sans juger de l'effet du traitement thermique sur la stœchiométrie finale du matériau et sur l'apparition d'une phase secondaire, il est vrai que le frittage va déterminer la microstructure locale de l'électrolyte (taille de grains, joints de grains, domaines) dont l'influence sur des propriétés de conduction est forte [28,69]. En effet, chaque interface (joint de grains principalement) va principalement faire blocage à la propagation du porteur de charge. Cette densité d'interfaces dépend donc directement de la taille de grains post-frittage de l'électrolyte dense.

Finalement, les considérations sur l'influence des paramètres de frittage sur les propriétés de conduction protonique sont nombreuses et souvent contradictoires. Ainsi, sans juger de la véracité de chacune des hypothèses évoquées précédemment, on admet pudiquement que les propriétés de transport d'un matériau dépendent de sa méthode de production et des paramètres de frittage utilisés [7,68].

Ainsi, sans a priori sur l'effet des paramètres de frittage sur les propriétés de conduction, on s'attachera à travers ce chapitre, à :

- déterminer les paramètres de frittage pour la poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$,
- caractériser la stœchiométrie du matériau ;
- caractériser la microstructure résultante du traitement de frittage,

- évaluer les propriétés de conduction protonique du matériau densifié.

Enfin, dans la mesure où le caractère dense du matériau est une nécessité impérieuse pour l'application PCFC, l'effet de ce traitement thermique sur la composition chimique et les propriétés de transport sera largement discuté.

III.2. Méthode expérimentale

III.2.1. Frittage de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

La poudre est pressée à 100MPa pendant 5min sous la forme de pastilles de 16mm de diamètre.

Etant donné la réactivité de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ avec les matériaux réfractaires conventionnels Al_2O_3 et ZrO_2 (paragraphe III.1), il n'a pas été possible de procéder à des tests standards de dilatométrie sur ces pastilles. Des essais de frittage sous air ont donc été menés balayant une large plage de températures pour différents temps de palier afin de déterminer les conditions de frittage les mieux adaptées. Le tableau III.1 indique les paramètres testés les plus significatifs.

Température	Durée du pallier de frittage
1250°C	10h
1350°C	10h
1450°C	10h
1450°C	24h
1450°C	72h

Tableau III.1 : Paramètres de frittage testés pour la densification de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

Après frittage, la densité des pastilles est déterminée à partir des masses volumiques calculées pour chacune d'entre elles, par simple pesée et mesure géométrique après polissage de chacune des faces.

III.2.2. Structure cristalline et stœchiométrie post-frittage

Afin de contrôler l'apparition d'éventuelles phases secondaires au cours du processus de frittage, on enregistre un diffractogramme des rayons X après chacun des essais sur un échantillon de poudre obtenu à partir du broyage mécanique d'une fraction de chaque pastille. Les paramètres de maille sont alors calculés à l'aide du logiciel *Cellref*, en utilisant une description orthorhombique de la structure cristalline, avec le groupe d'espace $Pm\bar{c}n$ (#62) [52].

De même que pour la poudre, la minéralisation des pastilles est incomplète, rendant l'analyse chimique élémentaire impossible par ICP-MS. Afin de contourner cette difficulté, la quantification a été effectuée par spectrométrie dispersive en longueur d'onde (E.P.M.A. W.D.S : Electron Probe Micro-Analysis Wavelength Dispersive Spectrometry) à l'aide d'une microsonde électronique de type CAMECA SX50. Des témoins de $BaSO_4$, CeO_2 , Y_2O_3 supposés purs ont été utilisés pour la calibration. Le tableau (III.2) donne les raies utilisées pour quantifier les éléments.

Elément	Raies	Energie (keV)	Longueur d'onde λ (nm)
Ba	$L_{\alpha 1}$	4,46626	0,277602
	$L_{\alpha 2}$	4,4509	0,27856
	$L_{\beta 1}$	4,82753	0,256827
	$L_{\beta 2}$	5,1565	0,240443
Ce	$L_{\alpha 1}$	4,8402	0,256155
	$L_{\alpha 2}$	4,823	0,257069
	$L_{\beta 1}$	5,2622	0,235613
	$L_{\beta 2}$	5,6134	0,220872
Y	$L_{\alpha 1}$	1,92256	0,644891
	$L_{\alpha 2}$	1,92047	0,645593
	$L_{\beta 1}$	1,99584	0,621213
O	$K_{\alpha 1}$	0,5249	2,36205

Tableau III.2 : Table des longueurs d'onde associées aux raies des transitions électroniques utilisées pour la quantification par WDS.

Etant donné la proximité de la transition $L_{\beta 1}$ du baryum avec les transitions $L_{\alpha 1}$ et $L_{\alpha 2}$ du cérium et l'étalement des pics, il existe une incertitude pour la quantification de la concentration absolue en ces deux éléments au sein d'un matériau. Afin de limiter l'incertitude, toutes les mesures ont été effectuées avec des paramètres machine identiques (tension, courant de sonde, temps de comptage, épaisseur du dépôt) et la procédure de dépouillement strictement identique. De plus, les échantillons sont revêtus d'une couche de 30nm de carbone avant analyse. La présence de cette couche rend difficile la quantification absolue de l'oxygène.

Dans ces conditions, on utilisera le rapport des concentrations atomiques Ba/Ce et Y/Ce comme indicateur des changements de stœchiométrie.

Parallèlement à ces quantifications, des cartographies X spécifiques de chacun des éléments ont été enregistrées afin de vérifier la distribution de chacun d'eux.

III.2.3. Etude des microstructures et transitions de phases

Les microstructures obtenues sur les pastilles denses sont analysées à deux échelles différentes :

La microstructure d'ensemble (porosité) est observée par microscopie électronique à balayage (Zeiss D.S.M. 982 Gemini avec canon à effet de champ), en utilisant un détecteur d'électrons secondaires dit « in-lens » et d'un détecteur d'électrons rétro-diffusés (B.S.E).

La microstructure locale (domaines, joints de grains) est étudiée par microscopie électronique en transmission. Le microscope de type FEI TECNAI 20F ST, opérant à une tension de 200kV, est utilisé en différentes configurations suivant l'analyse effectuée. La configuration S.T.E.M. (Scanning Transmission Electron Microscopy) est utilisée pour l'imagerie et l'étude des variations locales de la composition chimique par E.D.X. (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Le mode « diffraction électronique » est utilisé afin d'étudier la structure cristalline du matériau. La configuration utilisée ne permettant pas d'obtenir une résolution suffisante pour pouvoir indexer directement les clichés de diffraction

selon une structure orthorhombique, ceux-ci seront indexés en première approximation d'après la structure cubique idéale d'une pérovskite. En revanche, grâce au système de distorsion des octaèdres de la structure réelle, les taches de sur-structure liées aux configurations « in-phase tilt », « anti-phase tilt » et « anti-parallel shift » (paragraphe I.3.1.1.) permettront de remonter à l'orientation de la maille orthorhombique.

L'étude des transitions de phases au sein de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ a été réalisée en collaboration avec l'Institut Carnot de Bourgogne (U.M.R. 5209 C.N.R.S. Université de Bourgogne) par spectroscopie Raman dans la gamme de température 25°C-600°C en suivant la méthode étudiée et proposée par G. Lucazeau [73-76]. Les spectres sont traités à l'aide du logiciel PeakFit© pour déterminer le nombre et la position des raies Raman. Le groupe d'espace est attribué en comptant le nombre de raies E_i dans la plage de nombre d'onde comprise entre 80 cm^{-1} et 130 cm^{-1} . Ces raies Raman sont dues principalement à l'élongation des liaisons Ba-O, et à la flexion des liaisons O-Ba-O. Le dénombrement de trois bandes correspond au groupe d'espace $Pmcn$ (#62), deux bandes au groupe $Incn$ (#74), et enfin, une bande au groupe d'espace $R\bar{3}c$ (#167).

III.2.4. Etude des propriétés de transport

Les propriétés de transport de l'électrolyte dense sont évaluées par spectroscopie d'impédance.

III.2.4.1. Principe

Cette technique consiste à étudier, pour différentes fréquences, la réponse d'un système linéaire indépendant du temps à une fonction d'excitation sinusoïdale. Pour un système électrochimique, on considère ainsi en première approximation que la réponse en courant à de faibles perturbations de potentiel est linéaire, et inversement (figure III.1).

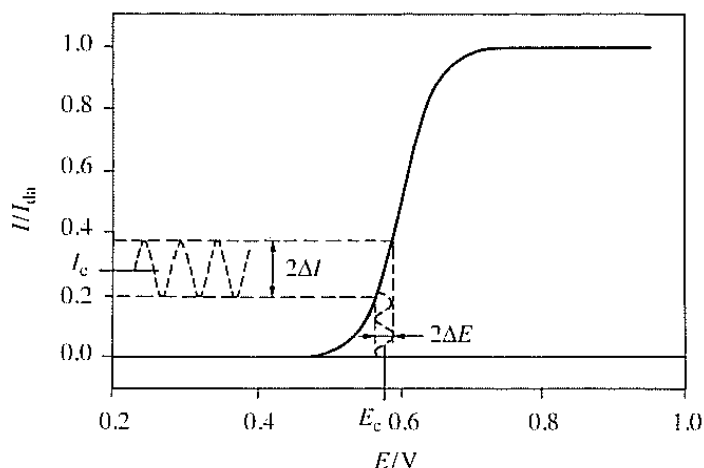


Figure III.1 : Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel autour d'une valeur stationnaire E_c (D'après [65]).

De façon simple on peut écrire :

$$E = E_c + \Delta E \sin(\omega t) \quad (3.2)$$

et

$$I = I_c + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.3)$$

où ω représente la pulsation de la perturbation et φ le déphasage.

On appelle impédance $Z(\omega)$ la fonction de transfert entre le courant et le potentiel (équation 3.3).

$$\Delta \bar{E}(\omega) = Z(\omega) \Delta \bar{I}(\omega) \quad (3.4)$$

La fonction de transfert dans le domaine de fréquences étant un nombre complexe (équation 3.4), la coutume est de tracer $-\text{Im} Z(\omega)$ en fonction de $\text{Re} Z(\omega)$. Cette représentation s'appelle diagramme de Nyquist et représente une courbe paramétrée en fréquence.

$$Z(\omega) = \text{Re} Z(\omega) + j \text{Im} Z(\omega) \quad (3.5)$$

L'impédance réelle $\text{Re} Z(\omega)$ s'identifie alors à la résistance caractéristique de la fonction de transfert.

Un matériau poly-cristallin d'électrolyte solide parfaitement dense comme $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ peut alors se représenter comme un ensemble d'impédances en série, chaque fonction de transfert étant propre à un élément de la microstructure. La spectroscopie d'impédance permet en conséquence d'identifier la contribution des grains et des joints de grains [8], et, à partir de la résistance totale spécifique du matériau (impédance réelle de la fonction de transfert), sa conductivité.

III.2.4.2. Montage expérimental

Les propriétés de transport de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ sont étudiées sur des pastilles denses de ce matériau à l'aide d'une cellule dite à deux électrodes. Sur chacune des deux faces polies de la pastille, un dépôt de 25nm d'alliage Au80 : Pd20 est effectué par pulvérisation cathodique afin de constituer les électrodes.

Les spectres d'impédance sont enregistrés entre 100°C et 600°C sous une atmosphère H_2 , 3% H_2O pour des fréquences comprises entre 5Hz et 13MHz (analyseur de fréquence HP 4192A). L'évolution de l'état d'hydratation du composé est suivie par A.T.G. Les figures III.2 et III.3 illustrent le montage spécialement développé au Centre des Matériaux pour l'étude des céramiques à conduction protonique.

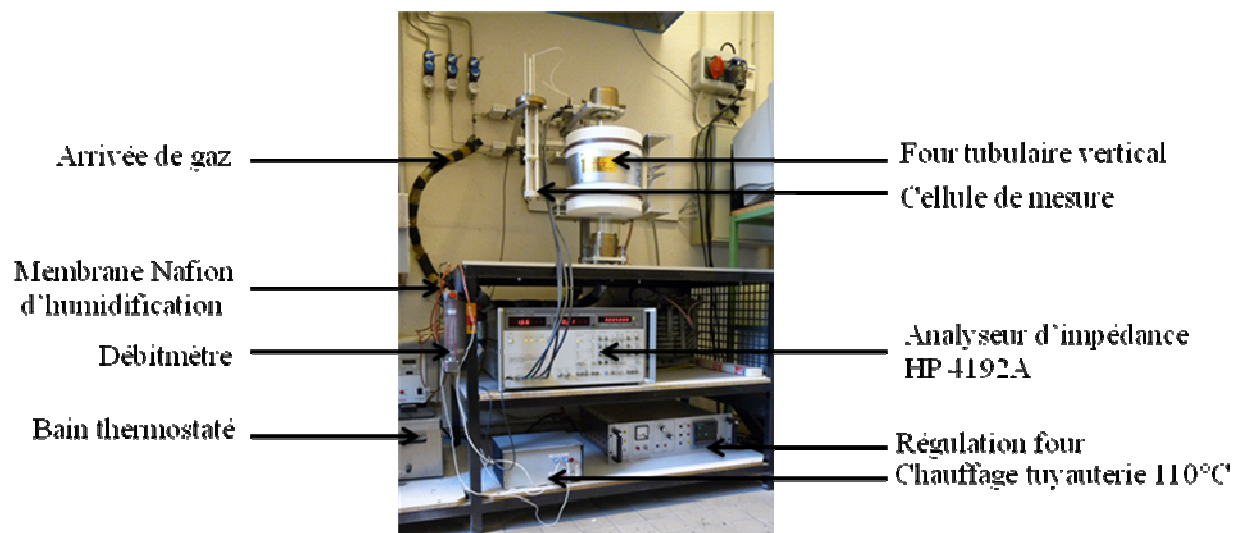


Figure III.2 : Photo d'ensemble du banc de test.

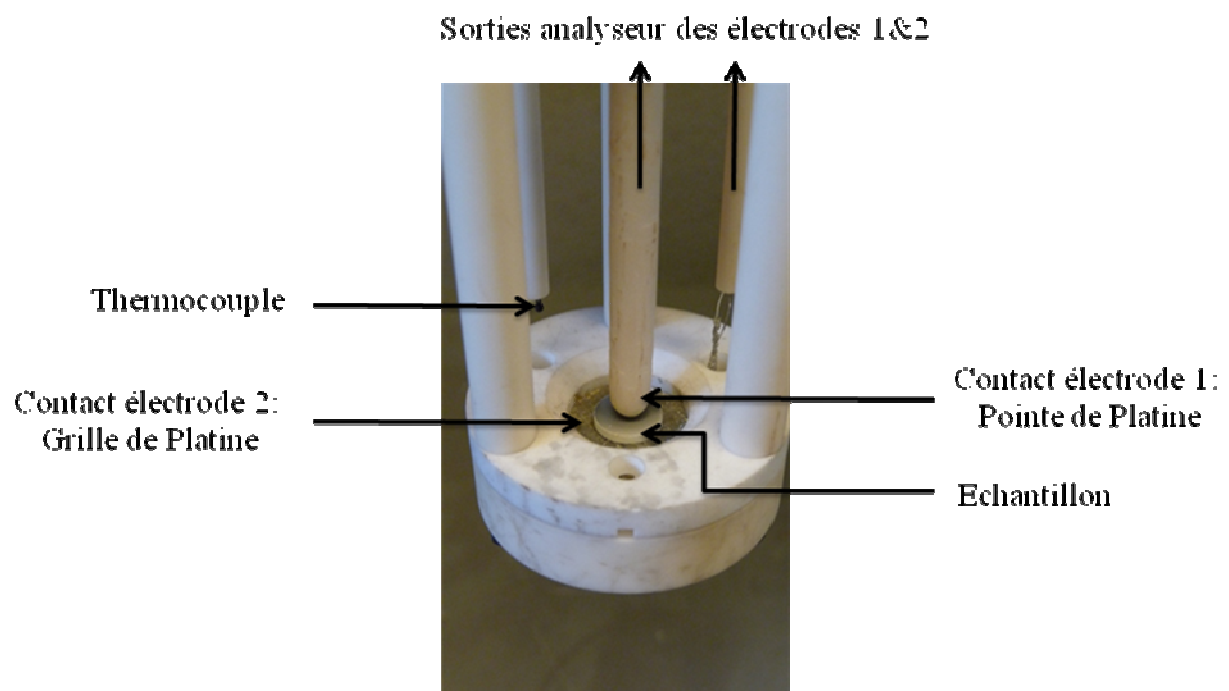


Figure III.3 : Détail de la cellule de mesure.

III.3. Résultats et discussion

En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux transitions de phases de la pérovskite durant le cycle thermique.

III.3.1. Transitions de phases de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$

Les transitions de phases en température ont été déterminées par différents auteurs pour BaCeO_3 non substitué [26,75]. Cette séquence de transition de phases est donnée par la figure III.4 et indique, pour une température supérieure à 950°C , une structure idéale cubique pour la phase pérovskite.

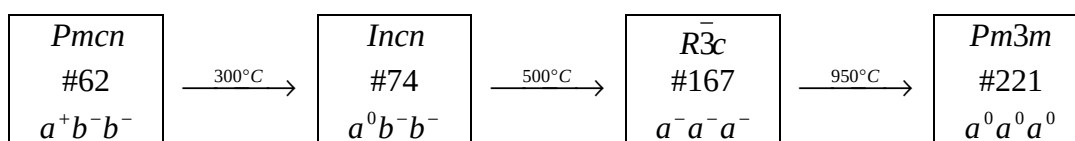


Figure III.4 : Transitions de phases pour BaCeO_3 non substitué ; d'après [26,75].

En ce qui concerne notre matériau $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$, les transitions de phases ont pu être mises en évidence jusqu'à 600°C par spectroscopie Raman (figure III.5).

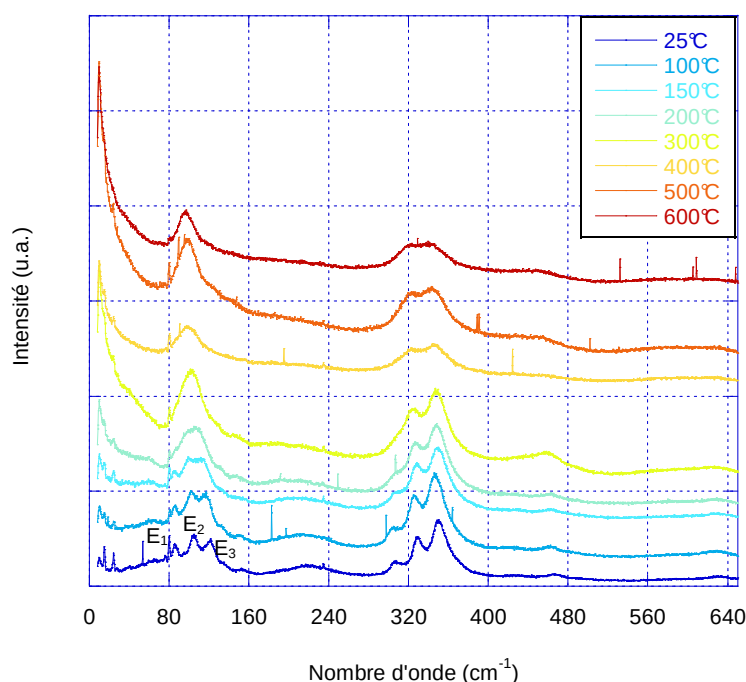


Figure III.5 : Spectres Raman de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ entre 25°C et 600°C . Les trois bandes Raman E_1 , E_2 , et E_3 sont positionnées sur le spectre enregistré à 25°C .

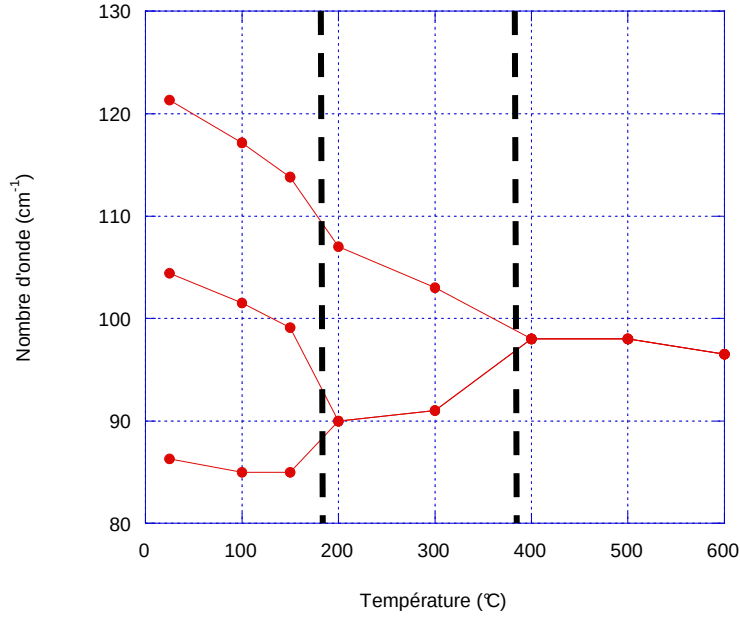


Figure III.6 : Evolution du nombre de bandes d'absorption entre 80cm^{-1} et 130cm^{-1} pour une température variant de 25°C à 600°C .

Cette étude a permis de mettre en évidence, au moins jusqu'à 600°C , (figures III.6 et III.7) une séquence de transformations de phase identique. On notera cependant, pour $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$, que les températures d'occurrence sont inférieures d'environ 100°C à celles déterminées pour $BaCeO_3$.

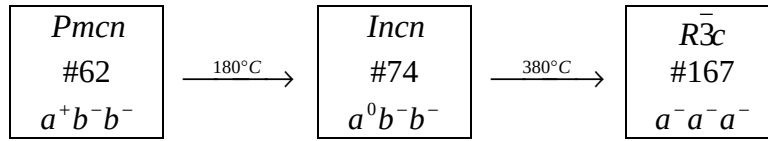


Figure III.7 : Transitions de phases pour $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$ entre 25°C et 600°C obtenues par spectroscopie Raman.

Néanmoins, si la substitution en site B par l'yttrium diminue les températures de transition, elle ne modifie en rien la séquence. Ainsi, au-delà de 1000°C , $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$ adopte une structure cubique idéale ($Pm\bar{3}m$, #221, $a^0a^0a^0$) [26]. En conséquence, le frittage se déroulera avec ces conditions structurales pour la pérovskite.

Maintenant, lors du refroidissement post-frittage, on assiste à la même séquence de transitions, avec tout au plus une hystérésis de quelques dizaines de degrés sur les températures de transition. On passe alors de la structure à plus haute symétrie ($Pm\bar{3}m$, #221, $a^0a^0a^0$) à celle de plus basse symétrie ($Pm\bar{c}n$, #62, $a^+b^-b^-$). Ceci se traduit donc par des abaissements successifs de symétrie, ce qui rompt l'équivalence des trois axes de la maille élémentaire de la structure cubique. De fait, chacun de ces axes va pouvoir générer de façon aléatoire un des axes a, b, ou c de la phase de plus faible symétrie, autorisant ainsi au sein du même grain, une rotation de 90° du trièdre de base.

Au cours du refroidissement, plusieurs germes de cette nouvelle phase apparaissent au sein d'un même grain. Chaque germe peut alors présenter un trièdre de base différent de

son voisin mais respectant une rotation de 90° . Il s'agit des variants d'orientation, qui donnent une microstructure en domaines au sein des grains de la pérovskite (voir paragraphe III.3.).

L'étude des transitions de phases nous permet d'identifier que la structure cristalline de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ est cubique lors du frittage. Nous allons maintenant nous intéresser aux paramètres de frittage nécessaires à la densification de la pérovskite.

III.3.2. Frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

La figure III.8 indique la densité relative des pastilles après frittage suivant les conditions présentées dans le tableau III.1. Le critère retenu pour une densification acceptable du matériau est de 95%.

Parmi les différents échantillons testés, seuls ceux qui ont été soumis à une température de 1450°C durant 24h et 72h ont franchi ce seuil. Dans la mesure où l'objectif reste de densifier le matériau à l'aide du traitement thermique le moins exigeant, on peut considérer que 1450°C et 24h constituent des paramètres de frittage parfaitement adaptés à la poudre obtenue par co-précipitation. L'anisotropie des grains de la poudre de départ ne semble donc pas être pénalisante outre mesure pour le frittage. Cependant, la température et/ou la durée du traitement thermique aurait(ent) certainement pu être réduite(s) en l'absence de ces plaquettes.

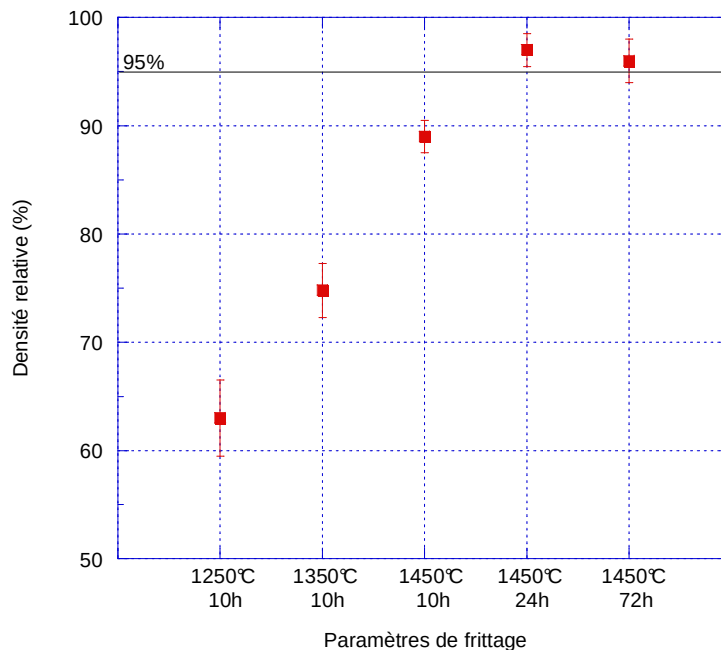


Figure III.8 : Densité relative des échantillons obtenus après frittage sous air en suivant les paramètres exposés dans le tableau III.1.

Ces paramètres fixés conditionnent alors une microstructure particulière et une stœchiométrie du matériau.

III.3.3. Stœchiométrie de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

III.3.3.1. Caractérisation par D.R.X.

Toute modification de la stœchiométrie de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ doit s'accompagner soit d'une modification des paramètres de maille formée, soit de l'apparition d'une nouvelle phase. La figure III.9 montre les D.R.X. des échantillons frittés suivant les paramètres indiqués dans le tableau III.1.

A l'exception de l'échantillon fritté à 1450°C durant 72h, l'ensemble des D.R.X. indique un composé monophasé respectant les caractéristiques données par la fiche de référence de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 81-1386). On notera la disparition des deux phases secondaires présentes dans la poudre initiale, à savoir $\text{Y}_{0,10}\text{Ce}_{0,90}\text{O}_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174) et BaCO_3 (Fiche J.C.P.D.S. n° 71-2394), comme attendu. La D.R.X. de l'échantillon fritté dans les conditions les plus sévères (1450°C – 72h) indique, elle, la présence d'une phase secondaire identifiable comme $\text{Y}_{0,10}\text{Ce}_{0,90}\text{O}_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174). Le frittage ayant été effectué sans source extérieure de cérium et d'yttrium, tout laisse à penser que cette phase est le résultat de la dégradation thermique de la phase pérovskite évoquée précédemment (équation 3.1).

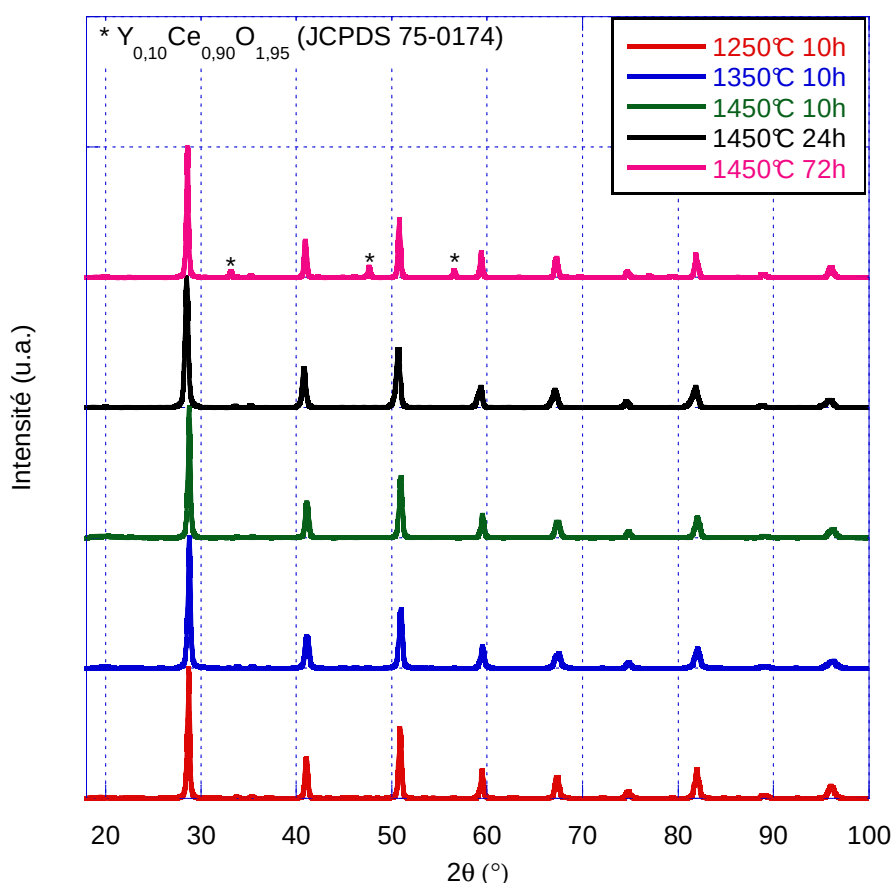


Figure III.9 : Diffractogrammes de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, après différents traitements thermiques. L'ensemble des pics peut s'indexer d'après la fiche J.C.P.D.S. n° 81-1386 ($\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$) à l'exception de ceux identifiés par * ($\text{Y}_{0,10}\text{Ce}_{0,90}\text{O}_{1,95}$, fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174).

Si l'on suit l'évolution des paramètres de maille (tableau III.3), le traitement thermique ne semble pas avoir d'influence sur le volume de maille jusqu'à 1450°C - 10h. En revanche,

pour des traitements thermiques de longue durée (1450°C - 24h et 72h), la diminution du volume de maille (figure III.10), à groupe d'espace identique, confirme des modifications au sein de la structure cristalline, qui pourraient être en relation avec la décomposition thermique évoquée (équation 3.1).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)
1100°C - 1h	8.763(3)	6.236(3)	6.216(1)	339.7(2)
1250°C - 10h	8.766(2)	6.232(1)	6.213(1)	339.5(1)
1350°C - 10h	8.761(4)	6.239(3)	6.214(3)	339.7(2)
1450°C - 10h	8.765(3)	6.234(2)	6.215(2)	339.6(2)
1450°C - 24h	8.764(3)	6.225(2)	6.211(1)	338.9(1)
1450°C - 72h	8.736(6)	6.238(1)	6.214(1)	338.8(2)

Tableau III.3 : Paramètres de maille et volume de la maille élémentaire calculée pour la phase $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ à partir des diffractogrammes (figure III.5) pour différents traitements thermiques. Les paramètres pour la poudre calcinée (1100°C - 1h) sont rappelés pour comparaison.

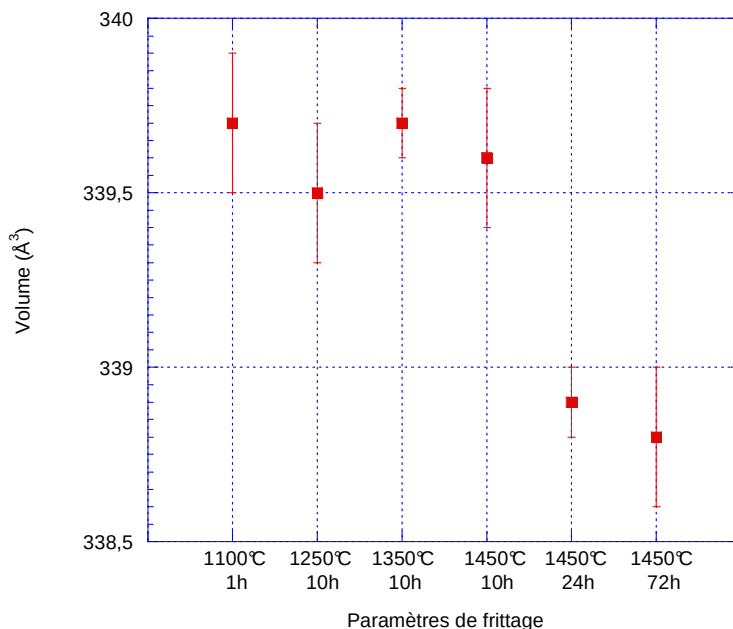


Figure III.10 : Evolution du volume de maille de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ calculé à partir des D.R.X. (figure III.9) pour différents traitements thermiques.

Si ces analyses permettent de suspecter des modifications structurales sur la phase pérovskite $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pouvant être liées à la décomposition thermique de notre composé, elles ne permettent cependant pas de les identifier clairement, contrairement aux mesures quantitatives effectuées par E.P.M.A. W.D.S.

III.3.3.2. Caractérisation par E.P.M.A. W.D.S.

Le tableau III.4 donne l'évolution des rapports molaires Ba/Ce et Y/Ce. Ces rapports ont été obtenus à partir d'analyses ponctuelles réalisées dans la phase pérovskite, à l'exclusion des précipités présents. L'évolution du rapport molaire Ba/Ce indique clairement une perte en élément baryum au cours du frittage. Parallèlement, on peut constater que le rapport Y/Ce reste constant quel que soit le traitement thermique appliqué.

Température de frittage	Théorique /1100°C	1250°C	1350°C	1450°C	1450°C	1450°C
Durée	1h	10h	10h	10h	24h	72h
Ba/Ce	1.11	1.06(1)	1.02(1)	1.01(1)	0.99(1)	0.97(3)
Y/Ce	0.11	0.12(1)	0.11(2)	0.11(1)	0.11(1)	0.11(3)

Tableau III.4 : Evolution des rapports molaires Ba/Ce et Y/Ce au sein de la phase pérovskite en fonction des paramètres de frittage.

Ceci confirme l'hypothèse émise précédemment au sujet d'une décomposition thermique de la phase pérovskite (3.1) et apparaît donc susceptible de modifier les propriétés de conduction protonique.

III.3.3.3. Distribution des éléments : cartographie X

Si l'on fait abstraction du traitement thermique à 1450°C durant 72h après lequel il n'y a pas d'ambiguïté possible quant à l'apparition d'une nouvelle phase ($Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$, fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174) (paragraphe III.3.3.1.), on peut s'intéresser à la distribution de chacun des éléments au sein du matériau. Les cartographies X enregistrées pour le baryum et le cérium n'ont pas permis d'identifier une quelconque ségrégation, la distribution semblant homogène (figures III.11 et III.12).

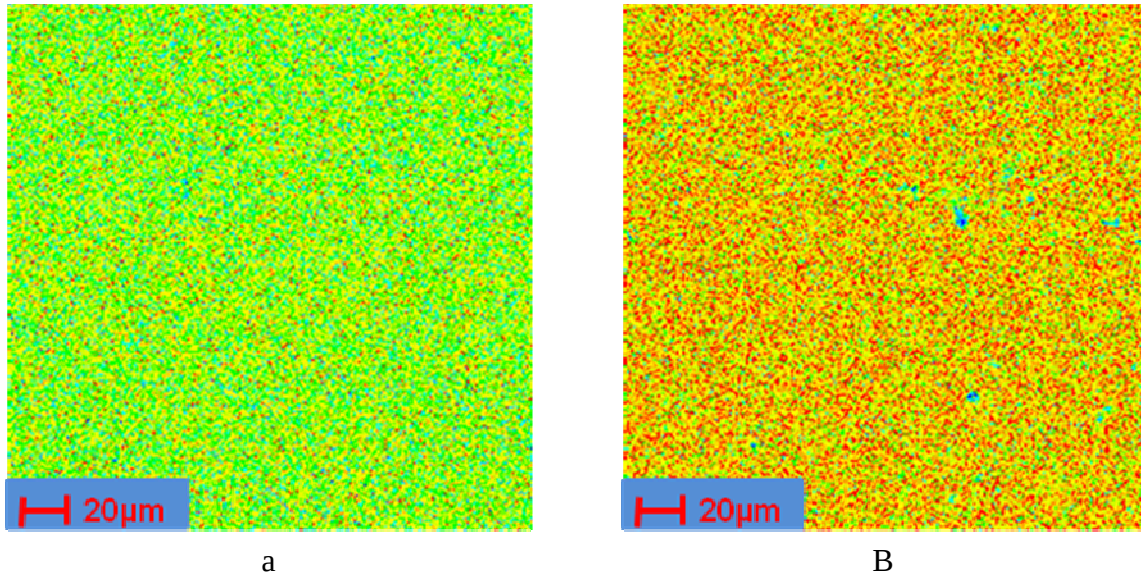


Figure III.11 : Cartographie X du baryum dans $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ après différents traitements thermiques.

a : Frittage à 1350°C pendant 10h.

b : Frittage à 1450°C pendant 24h.

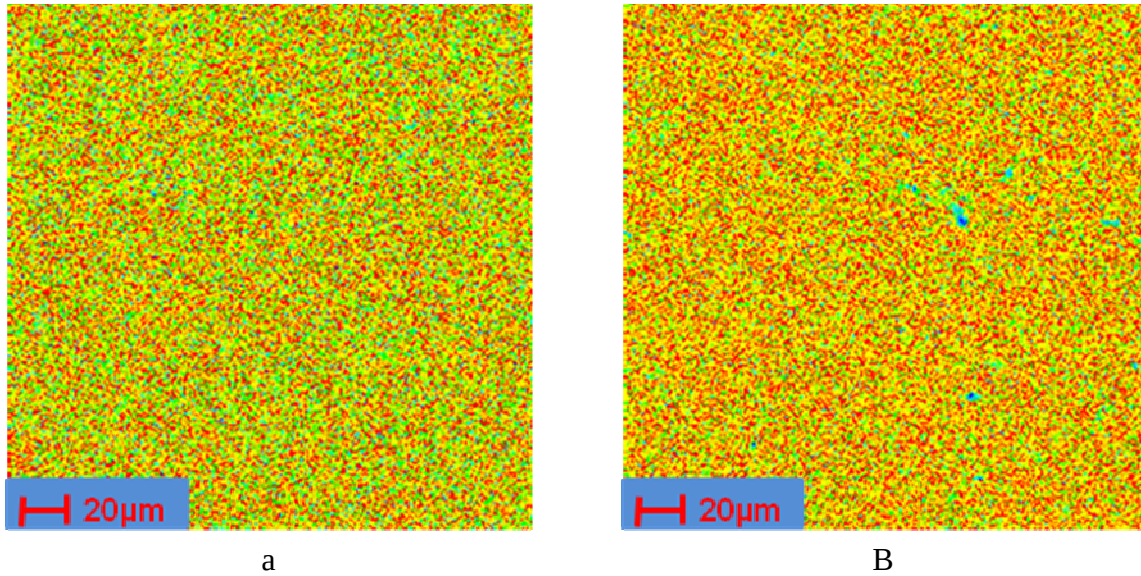


Figure III.12 : Cartographie X du cérium dans $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ après différents traitements thermiques.

a : Frittage à 1350°C pendant 10h.

b : Frittage à 1450°C pendant 24h.

En revanche, si l'on s'intéresse à l'yttrium, on peut constater que sa distribution devient de plus en plus hétérogène au fur et à mesure que la température de frittage augmente (figure III.13).

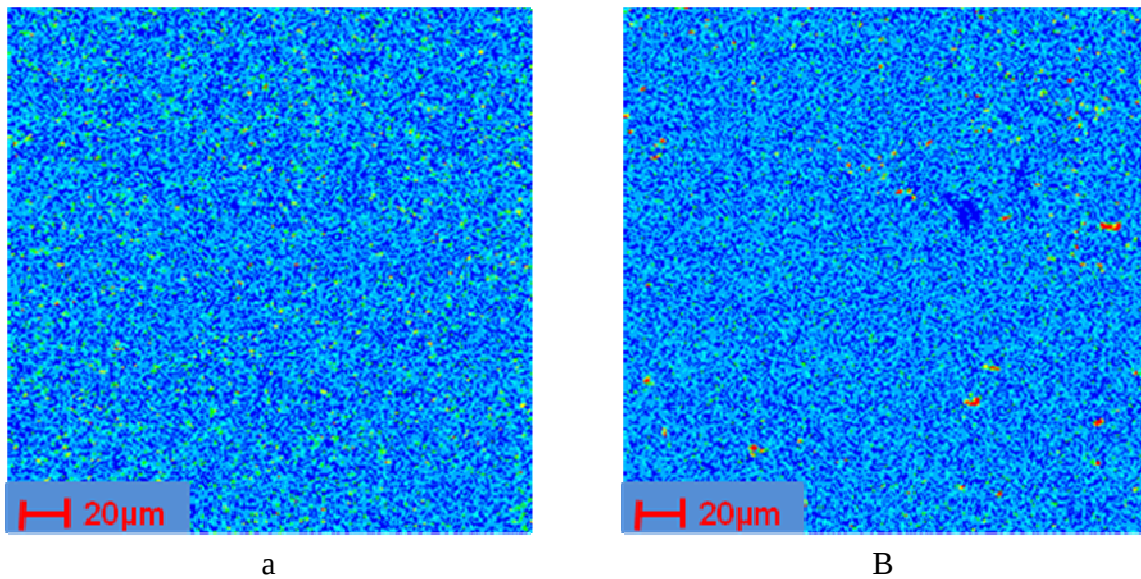


Figure III.13 : Cartographie X de l'yttrium dans $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ après différents traitements thermiques. Les zones riches en yttrium apparaissent en rouge.

a : Frittage à 1350°C pendant 10h.

b : Frittage à 1450°C pendant 24h.

Après frittage à 1450°C pendant 24h, on note clairement la présence de précipités d' Y_2O_3 dont la taille caractéristique est de l'ordre de quelques microns. En fait, de tels précipités existent après frittage à 1350°C durant 10h. Néanmoins leur taille sub-micronique les rend difficilement détectables par cartographie X à cette échelle (figure III.14).

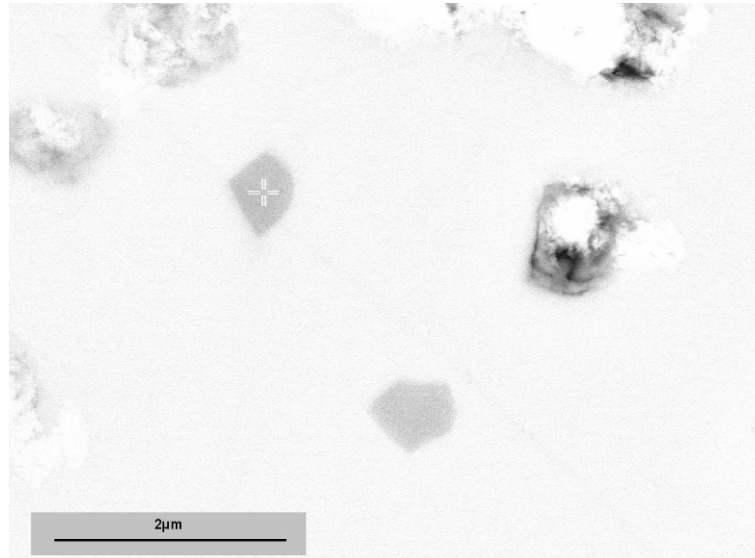


Figure III.14: Précipités d' Y_2O_3 (gris) dans un échantillon de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ après frittage à 1350°C pendant 10h (Photo M.E.B.-B.S.E.).

On assiste donc, avec l'augmentation de la température de frittage, d'abord à la précipitation, puis à la coalescence de la phase Y_2O_3 .

La quantité de cette phase reste faible, tout du moins en deçà du seuil de détection de la D.R.X. (paragraphe III.3.3.1.). De plus, elle ne permet en aucun cas d'appauvrir totalement la phase pérovskite comme le montre la distribution relativement homogène de l'élément yttrium au sein de la matrice (figure III.13.b). Ceci explique pourquoi il n'est pas observé de variation significative dans le rapport molaire Y/Ce obtenu par quantification (tableau III.4).

III.3.3.4. Conclusion

Les paramètres de frittages déterminés pour la densification de notre poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ initiale (1450°C - 24h) conduisent à la formation d'une phase pérovskite déficitaire en baryum qui pourrait être de type $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. La formation de cette phase est concomitante avec une précipitation localisée de la phase Y_2O_3 . On peut alors se poser la question du mécanisme de cette décomposition thermique et de l'impact réel sur les propriétés de conduction. Ceci sera largement discuté au paragraphe III.4.

Une fois, la composition chimique évaluée, on peut maintenant s'intéresser à la microstructure de ce composé obtenue après densification selon les paramètres adéquats.

III.3.4. Microstructure de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ fritté dense (1450°C – 24h)

III.3.4.1. Morphologie et taille de grains

Après frittage, on peut observer une taille de grains moyenne comprise entre 2 et $5\mu\text{m}$ (figure III.15) dont la distribution apparaît relativement homogène au sein du matériau. Chaque grain fritté étant assimilé à un monocristal, cette grandeur est à comparer à la taille

des cristallites de la poudre de départ, soit environ 100nm. On peut donc dire que la coalescence liée au processus de frittage multiplie par un facteur 30 cette taille.

Il est intéressant de noter que la distribution est homogène, et, qu'à cette échelle-là, aucune phase secondaire n'est détectable ni sous la forme de grains à morphologie atypique, ni sous la forme d'une phase secondaire au niveau des joints de grains.

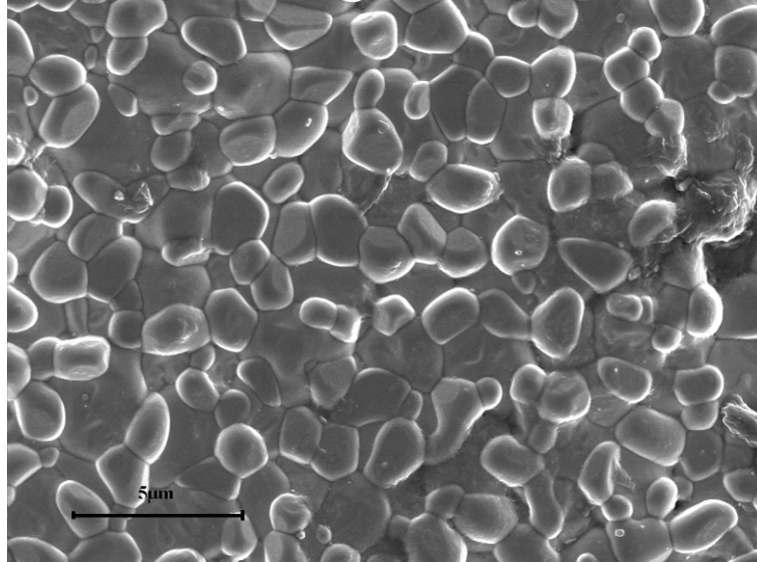


Figure III.15 : Détail de la surface d'un échantillon de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ fritté à 1450°C sous air pendant 24h (Photo M.E .B.-S.E.).

III.3.4.2. Microstructure locale : domaines et parois de domaines

L'étude locale (M.E.T.) de la microstructure à l'échelle du grain n'a pas permis de détecter la présence d'une phase secondaire au niveau des joints de grains de cet échantillon. Néanmoins, s'agissant d'une technique d'investigation très locale, elle ne permet pas d'assurer l'absence de ségrégation d'yttrium sous forme Y_2O_3 .

En revanche, à l'échelle du grain, la structure présente des domaines ordonnés de forme rectangulaire ($100nm \times 50nm$) remarquable (Figure III.16, III.17).

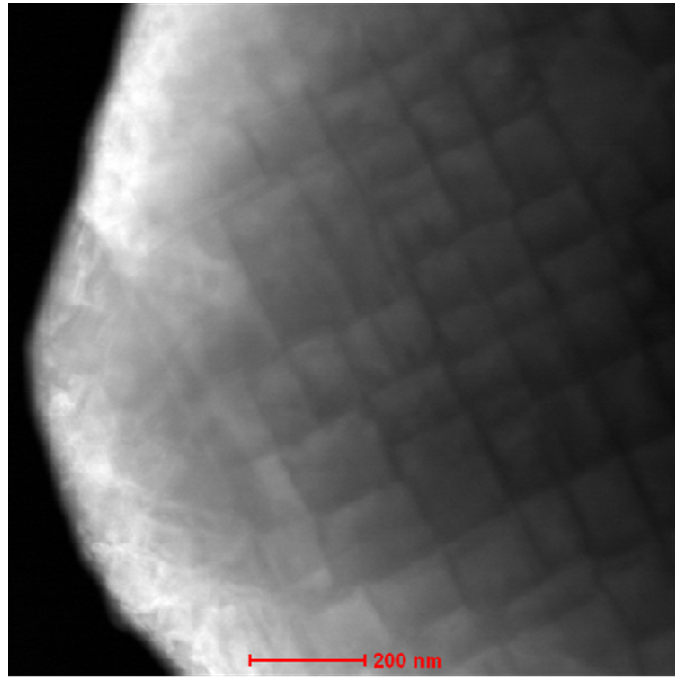


Figure III.16 : Image S.T.E.M. en fond noir d'un grain en axe de zone $\langle 100 \rangle$.

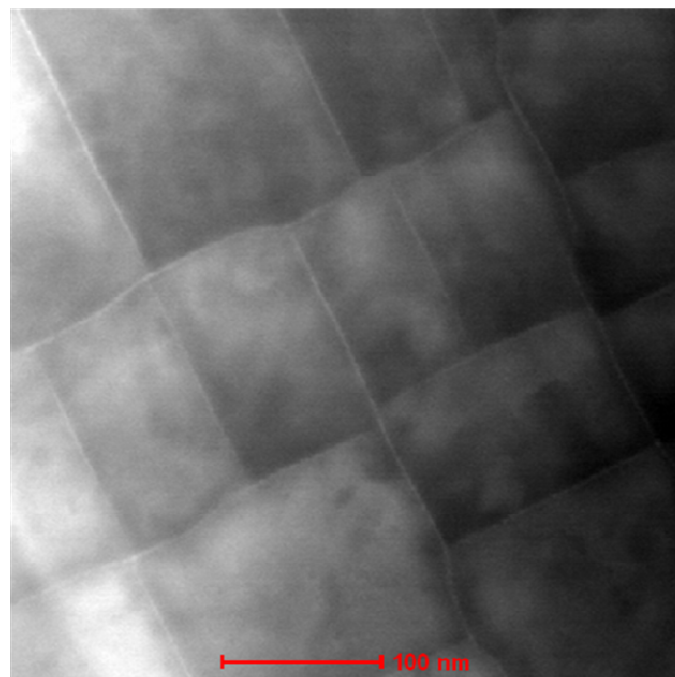


Figure III.17 : Image S.T.E.M. en « fond noir » des domaines d'un grain en axe de zone $\langle 100 \rangle$.

L'analyse chimique n'a pas permis de détecter de variations de composition chimique au niveau de la paroi de domaines (figure III.18).

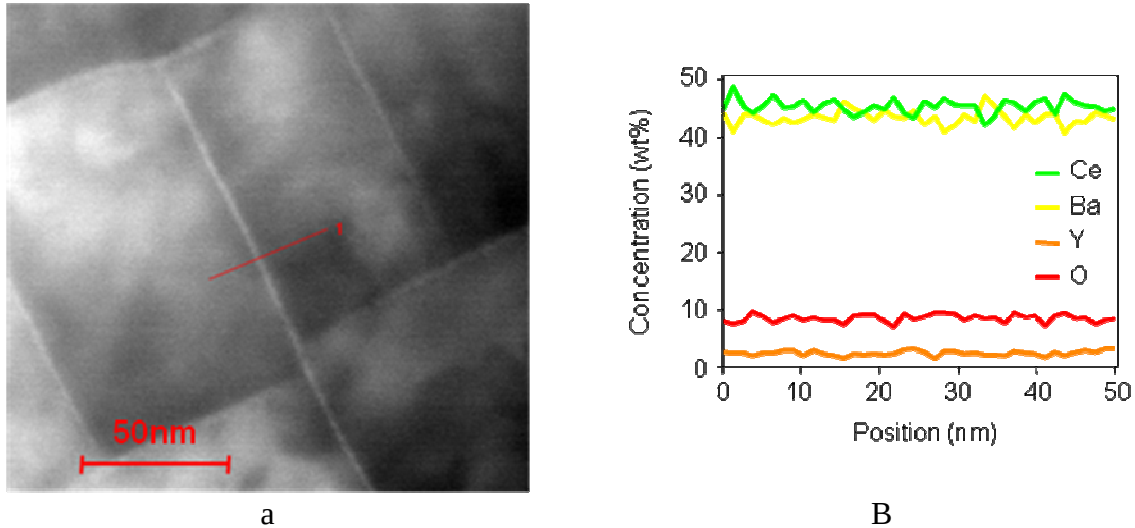


Figure III.18 : Profil de concentration en Ba, Ce, Y et O à travers une paroi de domaines, obtenu par S.T.E.M. E.D.X.

a : positionnement du profil à travers une paroi de domaines.

b : profil de concentration.

III.3.4.3. Microstructure locale : relation d'ordre entre les domaines

Un cliché de diffraction électronique est enregistré sur un grain en axe de zone $\langle 100 \rangle$ correspondant à une description cubique macroscopique du grain. Ce cliché fait apparaître des réflexions supplémentaires de type $0\ k + \frac{1}{2}\ l + \frac{1}{2}$ et $0\ k + \frac{1}{2}\ l$ (figure III.19) attendues pour la structure orthorhombique $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ($Pm\bar{c}n$, #62, $a^+b^-b^-$). Ces réflexions supplémentaires, sont expliquées par les configurations « in-phase tilt » et « anti-parallel shift » (Paragraphe 1.3.1.1.). Les réflexions supplémentaires de type $h + \frac{1}{2}\ k + \frac{1}{2}\ l + \frac{1}{2}$ liée à la configuration « anti-phase tilt » ne sont pas visibles dans cet axe de zone.

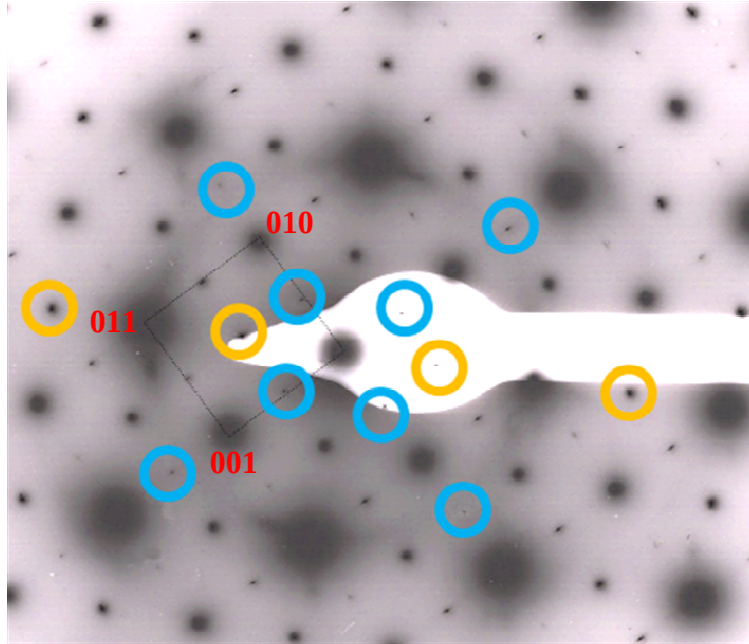


Figure III.19 : Cliché de diffraction électronique obtenu pour un grain en axe de zone $\langle 100 \rangle$. Les cercles orange indiquent les réflexions de type $0\ k + \frac{1}{2}\ l + \frac{1}{2}$ liées à la configuration « in-phase tilt », les cercles bleus indiquent les réflexions de type $0\ k + \frac{1}{2}\ l$ liées au déplacement antiparallèle du cation Ba^{2+} .

Si l'on s'intéresse aux clichés de diffraction de domaines adjacents, on obtient trois clichés différents (figure III.20).

Pour le premier (figure III.20.a), la présence d'une seule réflexion de type $0\ k + \frac{1}{2}\ l + \frac{1}{2}$ liée à la configuration « in phase-tilt » indique que le faisceau d'électrons est parallèle à la direction $[100]$ de la maille originelle cubique. En revanche, sur un domaine adjacent (figure III.16.b), on ne peut observer que les réflexions supplémentaires de type $\{h + \frac{1}{2}, 0, l\}$ dans une seule direction, parallèle à $[100]^*$. Le faisceau d'électrons est alors, parallèle à $[010]$ ou $[001]$. Pour le dernier domaine (figure III.16.c), on se retrouve dans un cas de figure comparable, avec les réflexions supplémentaires de type $\{h + \frac{1}{2}, l, 0\}$. On notera cependant une direction perpendiculaire de $[100]^*$ par rapport au cas précédent.

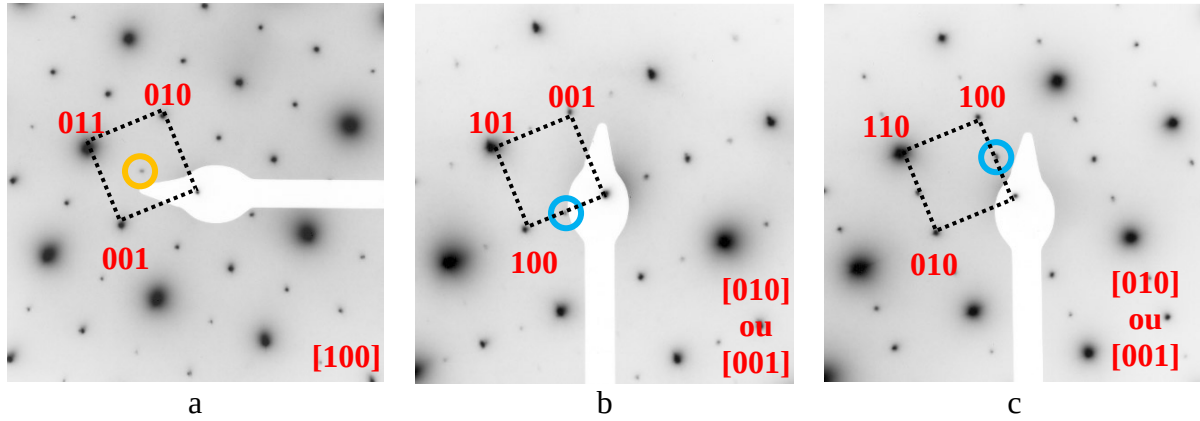


Figure III.20 : Clichés de nano-diffraction enregistrés sur 3 domaines adjacents d'un grain en axe de zone $\langle 100 \rangle$. Les cercles orange indiquent les réflexions de type $0\ k + \frac{1}{2}\ l + \frac{1}{2}$ liées à la configuration « in-phase tilt », les cercles bleus indiquent les réflexions de type $0\ k + \frac{1}{2}\ l$ liées au déplacement antiparallèle du cation Ba^{2+} .

Finalement, la superposition de l'ensemble des clichés de diffraction de ces 3 types de domaines donne celui obtenu pour un seul grain (figure III.19). Ces observations illustrent bien la levée de dégénérescence sur les trois axes de la base cubique de la pérovskite et illustrent les conséquences des transitions de phases au cours du refroidissement comme on l'a évoqué précédemment au paragraphe III.3.1.

III.3.4.4. Conclusion

Une température de 1450°C et un temps de palier de 24h constituent donc les paramètres de frittage adaptés à la bonne densification ($>95\%$) de notre poudre. A l'issue de ce traitement thermique, on observe une sous-stœchiométrie en baryum. La taille de grain est comprise entre 2 et $5\mu\text{m}$. Chaque grain présente, à température ambiante, une microstructure en domaines rectangulaires remarquables ($100\text{nm} \times 50\text{nm}$) orientés et ordonnés. Cette microstructure en domaines, caractéristique de la distorsion orthorhombique de la pérovskite, est inévitable car elle résulte des transformations allotropiques et des abaissements de symétrie associés qui se déroulent au cours du refroidissement. Cette structure particulière entraîne la multiplication des interfaces internes qui pourront jouer un rôle important sur les propriétés de transport des protons [28].

Après densification et caractérisation de la composition chimique ainsi que de la microstructure, on peut s'intéresser aux propriétés de transport protonique de notre matériau.

III.3.5. Propriétés de transport de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

Les propriétés de transport protonique ont été étudiées par spectroscopie d'impédance complexe. La figure III.21 donne un exemple de diagramme de Nyquist obtenu pour un échantillon densifié de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.

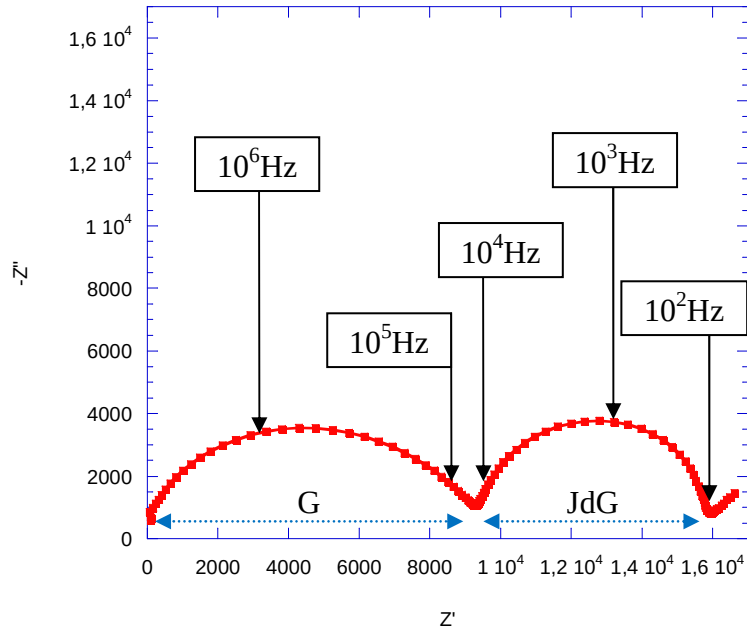


Figure III.21 : Diagramme de Nyquist de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ fritté dense ($1450^{\circ}\text{C} - 24\text{h}$) obtenu à 150°C sous une atmosphère H_2 , 3% H_2O . On attribue le premier demi-cercle (noté G) à la contribution volumique des grains, et le deuxième demi-cercle à la contribution des joints de grains (noté JdG). La dernière partie basse fréquence observée sur le diagramme de Nyquist est attribuée aux phénomènes d'électrodes.

A partir de ces diagrammes, on détermine alors la résistance totale de notre matériau au transport du porteur de charge, en l'occurrence le proton, et, par correction du facteur géométrique, on remonte à la conductivité totale de notre matériau fritté dense. La figure III.22, donne la courbe d'Arrhenius (paragraphe I.3.1.3) obtenue pour $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. On peut alors observer que :

- la conductivité protonique atteinte à 600°C est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$;
- on observe une rupture de pente vers 300°C ;
- la conductivité protonique diminue au-delà de 600°C .

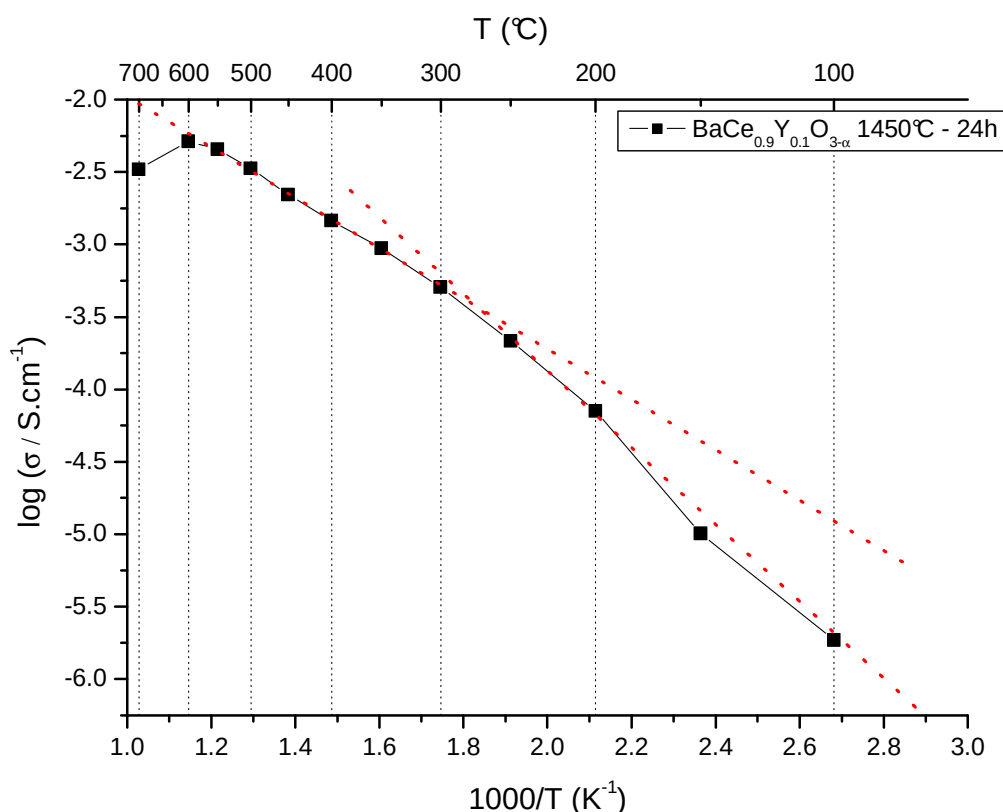


Figure III.22 : Droites d'Arrhénius $\log(\sigma)=f(1000/T)$ de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ fritté dense (1450°C – 24h).

III.3.4.1. Conductivité protonique

La valeur obtenue de 5.10^{-3} S/cm reste inférieure à la valeur généralement admise pour $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, à savoir 1.10^{-2} S/cm [38]. Néanmoins, si l'on admet une sous-stœchiométrie en baryum cette valeur est tout à fait comparable aux valeurs publiées pour des composés similaires [38,50]. Cela confirme l'impact de la modification de la composition chimique sur les propriétés de transport.

III.3.4.2. Rupture de pente

Le tableau III.5, donne la valeur des énergies d'activation pour le transport du proton dans les deux zones de températures identifiées :

	25°C<T<300°C	300°C<T<600°C
Ea (eV)	0,52	0,36

Tableau III.5 : Energies d'activation obtenues à partir des droites d'Arrhenius.

L'énergie d'activation obtenue pour $T<300^\circ\text{C}$ est compatible avec les valeurs publiées par différents auteurs pour un transport protonique [50,70]. Ceci confirme que le proton est bien le porteur de charge majoritaire au sein de notre matériau. Nous verrons au chapitre IV,

qu'en dessous de 300°C , le transport des protons est contrôlé par les joints de grains, et qu'au-delà de cette température, le processus de diffusion des protons est limité par les grains. Ceci explique alors la rupture de pente observée.

III.3.4.3. Origine de la baisse de conductivité pour $T > 600^\circ\text{C}$

Une première explication possible pour justifier cette chute de conductivité serait le changement d'état d'hydratation du composé. La création des défauts protoniques faisant intervenir l'eau, il existe une température limite au-delà de laquelle il est impossible d'incorporer des défauts protoniques et à partir de laquelle on observe une déshydratation du composé [6] (paragraphe I.3.1).

L'analyse thermogravimétrique d'un échantillon fritté de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (figure III.23) préalablement hydraté indique une perte de masse significative à partir de 600°C .

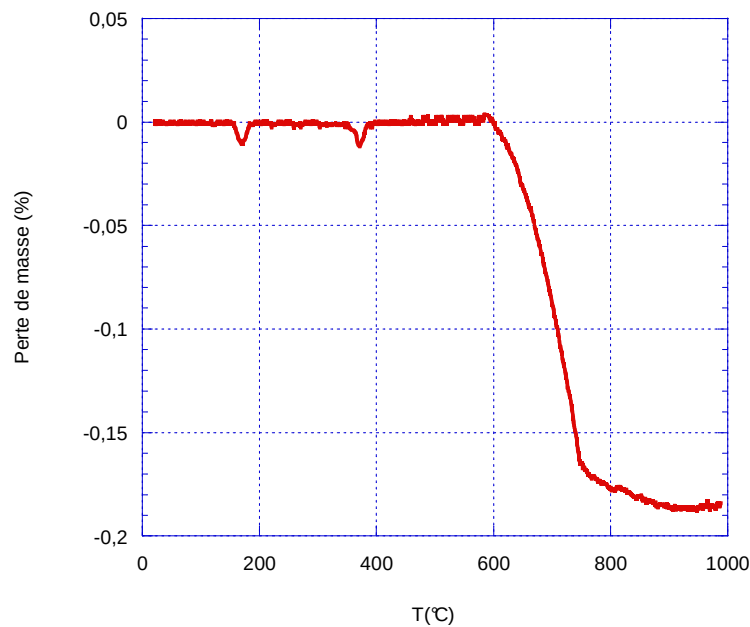


Figure III.23 : A.T.G. d'un échantillon hydraté de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ fritté.

Cette déshydratation impose une densité de porteur de charge plus faible à 700°C et en conséquence une conductivité totale plus faible.

Une sous-stœchiométrie en baryum [72] permet également d'expliquer une chute brutale de la conduction protonique au-delà de 600°C . Dans la mesure où cette sous-stœchiométrie a également été observée pour notre échantillon fritté, on peut admettre que la diminution de conductivité au-delà de 600°C est probablement due à un effet conjoint de la déshydratation et de la sous-stœchiométrie en baryum.

III.3.4.4. Conclusion

Après densification avec les paramètres de frittage adéquats, $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ présente une conductivité protonique de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ à 600°C sous atmosphère H_2 , 3% H_2O . De façon générale, pour une température inférieure à 300°C , le transport des protons est contrôlé par les joints de grains. Entre 300 et 600°C , la diffusion des protons est contrôlée par les grains. De plus, pour une température de fonctionnement supérieure à 600°C , la

conductivité protonique diminue sensiblement, probablement à cause d'un effet conjoint de la déshydratation et de la sous-stœchiométrie en baryum.

III.3.5. Conclusion

Les paramètres de frittage les mieux adaptés à la densification de notre poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ sont donc 1450°C pour la température et 24h pour la durée. Ces paramètres conduisent à des échantillons affichant une densité relative de plus de 95%, ce qui est suffisant pour les applications électrolyte pour pile à combustible. La taille de grains généralement observée est comprise entre 2 et 5µm. Parallèlement, les grains présentent une microstructure remarquable en domaines orientés, caractéristique des transformations allotropiques du matériau lors du refroidissement. Bien que l'existence de ces domaines génère un nombre certain d'interfaces internes, les mesures de conduction protonique des échantillons ainsi frittés n'ont pas permis de quantifier leur impact sur les propriétés de transport. Pour cela, il faudrait faire varier la taille des domaines pour une taille de grains donnée, et mesurer la conduction protonique.

En revanche, l'application d'un traitement thermique aussi sévère entraîne une perte en baryum, conduisant à une pérovskite sous-stœchiométrique de type $Ba_{1-x}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ concomitante à la précipitation d'une phase Y_2O_3 . Cette précipitation reste très localisée et ne permet pas d'expliquer une variation importante du taux de substitution en site B de la pérovskite, et donc une variation importante de la concentration en porteurs de charge.

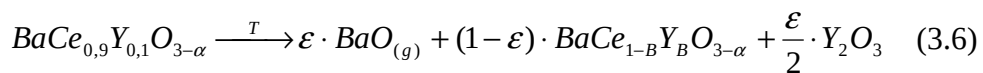
L'ensemble de ces phénomènes se traduit pourtant au niveau des propriétés de transport par la diminution de la conductivité totale, de l'énergie d'activation pour le transport du proton dans les grains, et par la baisse accélérée du niveau de conductivité protonique au-delà de 600°C. Dans la mesure où l'on peut parler de dégradation des propriétés de transport, on peut introduire la notion d'endommagement thermique de la phase $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

III.4. Endommagement thermique de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

III.4.1. A propos de $Ba_{1-x}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

Le suivi du rapport molaire Ba/Ce après les différents tests de frittage effectués indique que la perte en baryum au sein de la phase pérovskite est effective à partir de 1250°C (tableau III.4). Ceci implique alors des modifications structurales progressives pour accommoder cette perte en baryum.

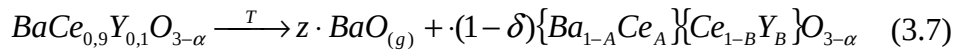
L'observation de la précipitation de la phase Y_2O_3 de façon parallèle (figure III.9) permet d'exclure de façon quasi certaine une possible compensation de la perte en baryum par une substitution par l'yttrium en site A. En conséquence, on peut imaginer que la perte en baryum est dans un premier temps compensée par une exsolution de l'yttrium (équation 3.6).



$$\text{avec } 1 - B = \frac{0,9}{1 - \varepsilon} \text{ et } B = \frac{0,1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon}.$$

Ceci exclut donc l'existence d'une phase purement sous-stœchiométrique en site A, de type $Ba_{1-x}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. De plus, l'existence d'une telle phase permet d'augmenter la quantité de lacunes en oxygène et en conséquence la quantité de défauts protoniques. Avec une concentration en porteurs de charge plus élevée, on aurait pu s'attendre à une augmentation de la conductivité protonique, ce qui n'est pas observé. En premier lieu, on peut donc estimer que la première étape de l'endommagement thermique consiste en l'appauvrissement en yttrium pour former une phase de type $BaCe_{0,9+x}Y_{0,1-x}O_{3-\alpha}$.

Or, avec l'augmentation de la température et de la durée du traitement thermique, on observe une diminution constante du rapport molaire Ba/Ce (tableau III.4) au sein de la phase pérovskite. Cette valeur se stabilise autour de 1. Ceci suggère une perte en baryum de près de 10% au sein de la phase pérovskite. Dans la mesure où le rapport Y/Ce reste constant dans la phase pérovskite, la précipitation localisée d' Y_2O_3 ne permet plus de compenser cette déficience en baryum. De plus, aucune phase de type cérine n'a pu être mise en évidence par D.R.X., microsonde ou encore par M.E.T., jusqu'à un traitement thermique de 24h à 1450°C. Comme l'existence d'une phase de type $Ba_{1-x}Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ n'est pas en accord avec la baisse de conductivité, on peut alors imaginer sur le site A une substitution par le cérium (équation 3.7).



avec comme conditions de conservation de la masse :

$$(1-A)(1-\delta) + z = 1 \quad \text{conservation du baryum} \quad (3.8)$$

$$(1-B+A)(1-\delta) = 0,9 \quad \text{conservation du cérium} \quad (3.9)$$

et enfin,

$$B(1-\delta) = 0,1 \quad \text{conservation de l'yttrium} \quad (3.10)$$

En admettant l'équation (3.7), on peut se poser la question du degré d'oxydation du cérium pour la substitution en site A. En tenant compte du rayon ionique en fonction du degré d'oxydation du cérium (tableau III.6), une substitution par Ce^{4+} serait assez défavorable.

	Degré d'oxydation	Rayon ionique en coordinnence XII (Å) [SHA76]	Défaut de charge associé (site A)
Ba	+II	1,61	0
Ce	+III	1,34	+I
Ce	+IV	1,14	+II

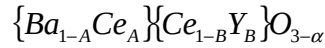
Tableau III.6 : Comparaison des rayons ioniques du baryum et du cérium pour différents degrés d'oxydation, et défauts de charge associés.

En effet, le défaut de charge associé est plus pénalisant que pour Ce^{3+} , de même que la différence de rayon ionique. Dans ces conditions, l'hypothèse la plus probable est la substitution en site A par des cations Ce^{3+} . Une telle substitution entraine un comblement des

lacunes d'oxygène pour compenser le défaut de charge induit en site A (+I), expliquant ainsi une concentration en défauts protoniques plus faible que pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, et donc une conductivité protonique moindre, à toutes choses égales par ailleurs. De plus, la substitution en site A par un cation dont le rayon est environ 15% plus faible permet d'expliquer la diminution du volume de la maille observée pour des frittages longs à 1450°C (tableau III.3).

La question se pose quant à l'existence des cations Ce^{3+} . Celle-ci est rendue possible, au moins à haute température, par une réduction partielle des cations Ce^{4+} [20]. Le passage du degré d'oxydation +IV à +III s'accompagne d'une augmentation du rayon ionique du cérium en coordinence VI ($r_{Ce^{3+}}^{VI} = 1,01 \text{ \AA}$ contre $r_{Ce^{4+}}^{VI} = 0,87 \text{ \AA}$). Ceci peut empêcher dans un premier temps la diminution de volume de la maille comme observé pour un échantillon fritté à 1450°C pendant 10h.

L'existence d'une température de seuil destinée à assurer une concentration suffisante en Ce^{3+} au sein du matériau, pour pouvoir compenser la création d'une lacune en site A, permet d'expliquer pourquoi ce mécanisme de compensation n'est pas actif pour des traitements thermiques à 1250°C, voire 1350°C. Dans ces conditions, la composition de la pérovskite serait de type :



Enfin, le stade ultime de dégradation thermique est atteint lorsque la substitution en site A n'est plus possible ; soit parce que l'équilibre de réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} est atteint, soit lorsque pour des raisons de stabilité structurale, le seuil de solubilité du cation Ce^{3+} en site A est atteint. Dans ces conditions, toute perte additionnelle de baryum est compensée par la précipitation d'une phase de type $Ce_{1-y}Y_yO_{2-\alpha}$ comme observé pour un frittage à 1450°C pendant 72h, la composition globale de la pérovskite n'évoluant plus. Ceci explique la stabilisation du rapport molaire Ba/Ce à 1 (Tableau III.4) et du volume de maille (Tableau III.3). En tenant compte de cette limite et de la conservation du rapport molaire Y/Ce, on obtient alors les deux équations (3.11) et (3.12).

$$\frac{Ba}{Ce} = \lim \frac{1-A}{1-B+A} \approx 1 \quad (3.11)$$

$$\frac{Y}{Ce} = \frac{B}{1-B+A} = 0,11 \quad (3.12)$$

En résolvant le système, on détermine alors A et B :

$$B \approx 0,12 \quad (3.13)$$

$$A = 0,06 \quad (3.14)$$

La formule limite pour un composé perdant du baryum au cours du traitement thermique est :



Si l'on admet que la quantité de défauts protoniques est directement proportionnelle à la quantité Q de lacunes en oxygène, on a dans le cas de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

$$Q(BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}) = 0,05 \quad (3.15)$$

Après endommagement thermique, en admettant un degré d'oxydation +III pour le cérium en site A, on a :

$$Q(\{Ba_{0,94}Ce_{0,06}^{III}\}\{Ce_{0,88}^{IV}Y_{0,12}\}O_{3-\alpha}) = 0,03 \quad (3.16)$$

Suite à cet endommagement thermique, la quantité de porteurs de charge est donc théoriquement plus faible, ce qui permet d'expliquer la diminution de la conductivité protonique.

III.4.2. Modèle d'endommagement thermique

La figure III.24 présente de façon simplifiée le mécanisme d'endommagement thermique de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, compensant la perte continue de baryum.

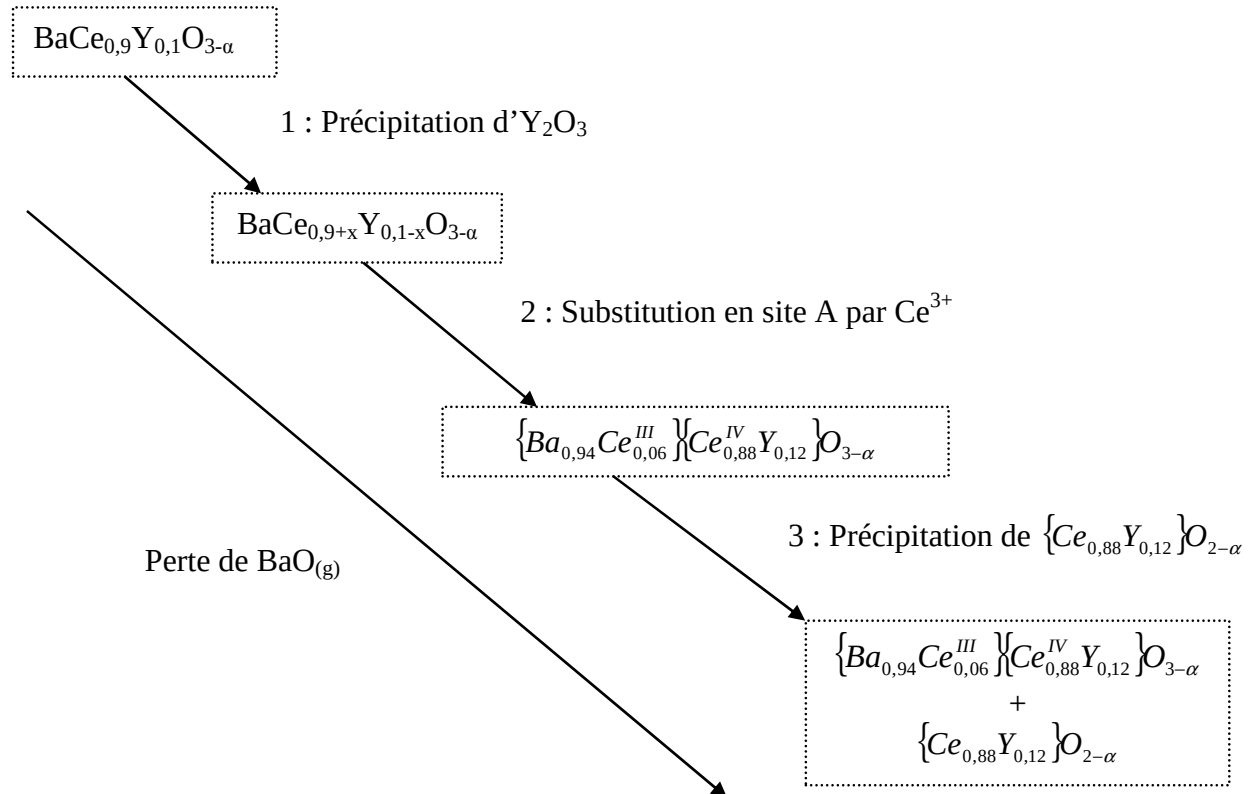


Figure III.24 : Modèle limite d'endommagement thermique.

La figure III.25, illustre de façon dynamique l'avancement de l'état d'endommagement pour différents traitements thermiques en considérant comme point de départ, la même quantité de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.

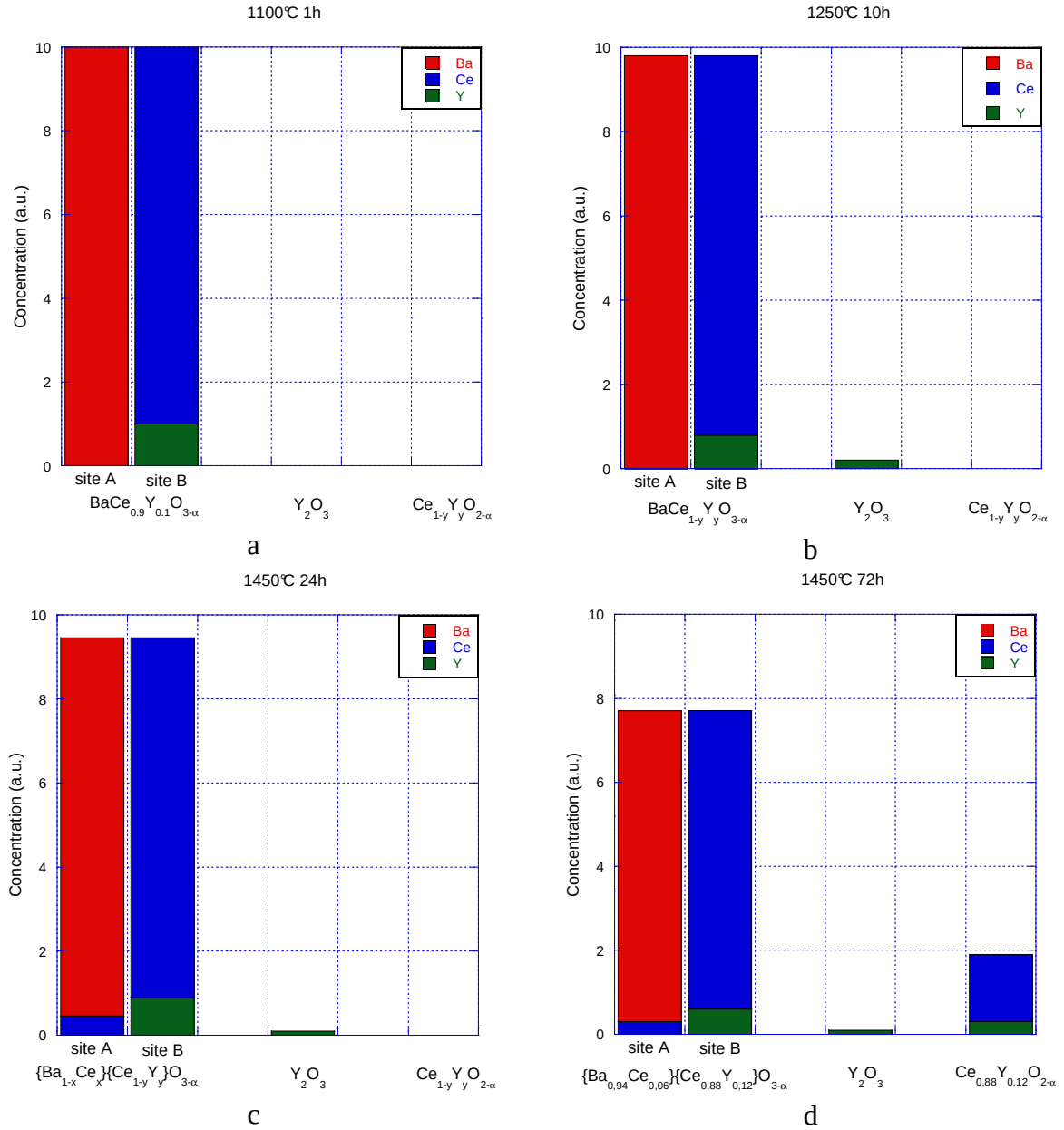


Figure III.25: Evolution de la composition chimique de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ au cours de l'endommagement thermique. Les deux premières colonnes représentent l'occupation des sites A et B de la pérovskite. Les autres colonnes représentent respectivement la présence d' Y_2O_3 et $\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-\alpha}$. L'élément baryum est représenté en rouge, le cérium en bleu et l'yttrium en vert. Seule la perte en baryum est considérée.

a: $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ stœchiométrique (poudre calcinée 1h à 1100°C).

b: $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ après frittage à 1250°C pendant 10h (ségrégation d' Y_2O_3).

c: $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ après frittage à 1450°C pendant 24h (ségrégation d' Y_2O_3 et substitution partielle en site A par le cérium).

d: $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ après frittage à 1450°C pendant 72h (précipitation de $\text{Ce}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{2-\alpha}$).

Dans ce schéma, la quantité totale en cérium et yttrium est conservée au cours de l'endommagement thermique, et le rapport Y/Ce est toujours maintenu entre 0,10 et 0,12 dans la phase pérovskite.

III.4.3. Incertitude du modèle

On a mis en évidence que le composé $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ subit un endommagement thermique d'autant plus important que le frittage s'effectue à haute température et pendant une longue durée. La composition limite déterminée pour la phase pérovskite avant précipitation de $Ce_{0,88}Y_{0,12}O_{2-\alpha}$ est :



Or, si l'on calcule le rapport Y/Ce, on trouve dans ce cas présent 0,127, valeur traduisant un léger excédent d'yttrium. Cette erreur provient des approximations utilisées pour la résolution des équations 3.11 et 3.12, et reste acceptable compte tenu de l'incertitude expérimentale sur la détermination des rapports molaires. De plus, la détermination de cette composition ne tient pas compte de la quantité perdue d'yttrium sous forme Y_2O_3 .

Si l'on tient compte des différentes incertitudes de mesure et qu'on évalue la ségrégation d'yttrium à environ 10% de la quantité initiale, la formule limite est



La ségrégation préalable de l'yttrium renforce donc cet endommagement thermique. Le modèle établi précédemment est donc trop optimiste mais permet d'expliquer la tendance observée de la diminution de la conductivité protonique avec la sous-stœchiométrie en baryum.

L'affinement de ce modèle nécessiterait de déterminer, avec une plus grande précision, d'une part la quantité de baryum effectivement perdue au cours du frittage, et d'autre part, de quantifier la ségrégation en yttrium, puis de corréler ces éléments avec des mesures de conductivité et d'incorporation d'eau.

Malgré tout, même si ce modèle d'endommagement a été élaboré pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, on peut raisonnablement penser pouvoir l'adapter à des pérovskites de type $BaCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$. Dans la mesure où l'endommagement thermique est d'une certaine façon une compétition entre la précipitation de la phase M_2O_3 et la substitution en site A par le cérium, on peut quand même prédire l'existence d'une formule limite de pérovskite caractéristique pour chaque composé $BaCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$. L'extension de ce modèle aux composés de type $BaZr_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ reste cependant sujette à caution.

III.5. Conclusion

La densification de notre poudre requiert un traitement thermique à 1450°C pendant 24h. Un budget thermique aussi important conduit à un endommagement prononcé de la structure pérovskite et à la formation d'un composé de type $\{Ba_{0,94}Ce_{0,06}^{III}\}\{Ce_{0,88}^{IV}Y_{0,12}\}O_{3-\alpha}$. Cet endommagement thermique se traduit dans un premier temps par la ségrégation de la phase Y_2O_3 , puis, au-delà d'une température limite que l'on peut évaluer à 1350°C-1400°C, par la

substitution en site A par le cérium. Cette deuxième étape se traduit par un comblement des lacunes d'oxygène aptes à former des défauts protoniques, entraînant alors une diminution de la concentration en porteurs de charge. Cette deuxième étape est sans aucun doute la plus pénalisante au niveau de la conductivité protonique, limiter l'endommagement thermique à la seule ségrégation de l'yttrium dans des proportions raisonnables (environ 10%), permettrait sans aucun doute de limiter l'altération des propriétés de transport.

Néanmoins, si l'altération de la conductivité protonique ne fait aucun doute, elle est cependant difficile à quantifier avec précision. Bien que l'effet de la microstructure semble moins prononcé que celui de l'endommagement thermique, il serait intéressant de comparer notre matériau avec un échantillon de microstructure identique et de composition exacte $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ après frittage. Dans notre cas, on peut dire que le cumul de ces deux phénomènes limite la conduction protonique de notre matériau à environ 5.10^{-3} S/cm.

Dans la mesure où la réalisation d'une pile à combustible suppose de densifier l'électrolyte, il sera nécessaire d'introduire lors du procédé d'élaboration de la cellule une étape de frittage respectant ces paramètres. Si l'utilisation de tels paramètres semble possible à l'échelle d'un laboratoire, leur emploi à une échelle industrielle semble plus compromis pour des raisons économiques évidentes. Compte tenu de ces observations, on aurait donc tout à gagner à réduire température et durée du traitement thermique.

Chapitre IV :

Effet de NiO sur le comportement au frittage et les propriétés de transport de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

Sommaire

IV.1. NiO et les matériaux à structure pérovskite	81
IV.2. Méthodes expérimentales	82
IV.2.1. Préparation des échantillons.....	82
IV.2.1.1. Diffusion de NiO au sein de BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-α}	82
IV.2.1.2. Effet de NiO sur BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-α}	83
IV.2.1.3. Phase pérovskite au nickel	83
IV.2.2. Méthodes de caractérisation	84
IV.2.2.1. Densité relative	84
IV.2.2.2. Structure cristalline et composition chimique	84
IV.2.2.3. Etude des microstructures	84
IV.2.2.4. Propriétés de transport	85
IV.3. Résultats	85
IV.3.1. Diffusion de NiO	85
IV.3.1.1. Distribution des éléments : cartographie X.....	85
IV.3.1.2. Composition chimique moyenne, profil de concentration	89
IV.3.1.3. Conclusion	91
IV.3.2. Effets de la diffusion du nickel.....	91
IV.3.2.1. Comportement au frittage	91
IV.3.2.2. Structure cristalline	92
IV.3.2.3. Etude de la microstructure.....	94
IV.3.2.4. Microstructure et variations locales de composition chimique	95
IV.3.2.5. Conclusion	99
IV.3.3. Structure pérovskite dérivée de BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-α}	100
IV.3.3.1. Structure cristalline	100
IV.3.3.2. Composition chimique de la phase pérovskite.....	101
IV.3.3.3. Limite de solubilité du nickel dans la phase pérovskite	102
IV.3.3.4. Conclusion	106
IV.3.4. Endommagement thermique de la phase pérovskite au nickel.....	107
IV.3.5. Conclusion	108
IV.4. Discussion	108
IV.4.1. Diffusion aux joints de grains : NiO agent de frittage	108
IV.4.2. Diffusion en volume : formation d'une pérovskite au nickel	110
IV.4.2.1. Diffusion volumique de l'élément : rôle de l'yttrium	110
IV.4.2.2. Stabilisation du nickel au sein de la structure	113
IV.4.2.3. Endommagement thermique	115
IV.4.2.4 Conclusion	115
IV.4.3. Propriétés de transport	116
IV.4.3.1. Frittage à 1250°C pendant 10h.....	116
IV.4.3.2. Frittage à 1450°C pendant 24h.....	118
IV.4.3.3. Frittage à 1450°C pendant 72h.....	119
IV.4.3.4. Conclusion	120
IV.5. Conclusion	121

La densification de notre poudre de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ nécessite un traitement thermique à 1450°C durant 24h. L'intégration de ce matériau au sein d'une P.C.F.C. suppose donc, à une étape de la fabrication, l'application d'un tel traitement. Dans la mesure où la couche d'électrolyte doit être la plus faible possible, l'architecture retenue est de type « anode support ». Dans ces conditions, il n'est pas envisageable de fritter l'électrolyte en premier puis de venir coller par la suite une anode. En effet, la tenue mécanique d'une seule couche de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ d'épaisseur inférieure à 20µm n'est pas suffisante, même après frittage, pour pouvoir être manipulée et supporter les contraintes mécaniques liées aux étapes ultérieures d'assemblage de la cellule. Dans ces conditions, on procède au co-frittage de l'anode et de l'électrolyte. Comme cet unique traitement thermique pour l'assemblage de la demi-cellule Anode/Electrolyte doit respecter les critères de densification de l'électrolyte, il faut donc s'assurer que, lors du traitement thermique de 24h à 1450°C, aucune réaction néfaste aux propriétés finales de l'ensemble ne se déroule. L'anode, comme on l'a vu précédemment (paragraphe I.3.2.), est constituée d'un cermet Ni - $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. Etant donné les contraintes imposées par un plateau de frittage à 1450°C pendant 24h, on utilisera NiO comme oxyde précurseur de Ni, plutôt que du nickel métal. Ce chapitre est donc consacré à une étude de réactivité entre NiO et $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

IV.1. NiO et les matériaux à structure pérovskite

L'approche consistant à utiliser NiO comme précurseur de Ni pour les anodes de P.C.F.C. est une démarche similaire aux technologies de réalisation des S.O.F.C. Pourtant, malgré toutes les différences aussi bien structurales que chimiques entre un électrolyte S.O.F.C. de type ZrO_2 et un électrolyte P.C.F.C. de type $BaCeO_3$, il n'existe pas d'étude complète de réactivité en température entre NiO et les matériaux conducteurs protoniques à structure pérovskite. Une conclusion optimiste de cette carence flagrante serait d'affirmer l'absence totale de réactions néfastes entre NiO et $BaCeO_3$. Bien qu'il n'existe pas d'étude complète, certaines publications, parcimonieuses sur la question, suggèrent une réalité bien différente.

Il a été mis en évidence un comportement positif de NiO, et plus généralement de l'ensemble des oxydes des métaux de transition, sur le frittage des céramiques conductrices de protons à structure pérovskite [55,77]. Il a ainsi été observé une diminution des températures de frittage de 250°C pour $BaCe_{0,8}Gd_{0,20}O_{3-\alpha}$ [55], allant jusqu'à plus de 300°C pour $BaZr_{0,85}Y_{0,15}O_{3-\alpha}$ [77]. Parallèlement, dans le cas de l'ajout de NiO, une couleur noire apparaît pour les échantillons, suggérant de façon qualitative l'apparition d'une conductivité électronique dans ces matériaux [77].

Si la diminution de la température de frittage peut être perçue comme un aspect très positif de l'addition de NiO, en revanche l'apparition d'une conductivité électronique au sein de l'électrolyte serait rédhibitoire pour l'application « pile à combustible ». Sur ce point précis, le manque d'informations dans les publications rend très délicate la perception d'un tel phénomène. On peut citer de façon exhaustive :

- en supposant une substitution en site B par les cations des oxydes des métaux de transitions, les mesures électriques effectuées par spectroscopie d'impédance sur des pastilles massives n'ont pas permis de distinguer de différences entre $BaCe_{0,89}Gd_{0,1}Ni_{0,01}O_{3-\alpha}$ et $BaCe_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\alpha}$ [78] ;

- en revanche, $BaCe_{0,8}Gd_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ présenterait une conductivité totale un ordre de grandeur en dessous de celle de $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-\alpha}$ [79]. Dans la mesure où aucune information n'est donnée sur la pureté de la phase $BaCe_{0,8}Gd_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$, on peut s'interroger sur la validité d'une telle comparaison ;
- NiO diffuserait au sein d'une couche mince d'électrolyte de $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{3-\alpha}$ lors d'un co-frittage et augmenterait, d'une part, la résistance interfaciale de l'électrolyte et, d'autre part, le nombre de transports électroniques [79].

Cependant, si l'effet agent de frittage de NiO apparaît indubitable à travers ces études, le mécanisme dont il relève, reste mystérieux et aucun auteur ne présente les microstructures obtenues dans un tel cas. En conséquence, son impact réel sur les modifications de la composition chimique aussi bien locale que globale, ainsi que sur la microstructure et les propriétés de transport finales, reste à élucider. Dans la mesure où $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ subit un endommagement lors du frittage, on peut se demander quelles sont les interactions avec NiO au cours d'un traitement thermique. Aussi nous nous attacherons à travers ce chapitre à identifier les interactions entre NiO et la phase $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ en nous intéressant particulièrement à :

- la détermination de la longueur de diffusion de NiO au sein de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$,
- l'identification du mécanisme de diffusion ;
- l'évaluation de la solubilité de NiO dans la structure pérovskite $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ en fonction de la température,
- l'évaluation des conséquences sur les propriétés de transport finales.

IV.2. Méthodes expérimentales

IV.2.1. Préparation des échantillons

IV.2.1.1. Diffusion de NiO au sein de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

Afin d'évaluer la diffusion de NiO au sein de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, on réalise par co-pressage à froid des pastilles bicouches NiO pur - $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur. On utilise une poudre commerciale de NiO (Novamet type A) dont la taille de grains moyenne est de l'ordre de 5 μ m, et notre poudre de base de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ obtenue par co-précipitation.

Une première pastille de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (2g) est pressée à 50MPa pendant 5min, puis, après ajout de 2g de NiO sur une des surfaces libres de la pastille, l'ensemble est à nouveau pressé à 100MPa pendant 5min. On obtient alors une pastille bicouche de 16mm de diamètre pour environ 4mm d'épaisseur (2mm par couche).

Des essais de diffusion sont ensuite réalisés pour différents traitements thermiques sous air, exposés dans le tableau IV.1.

Température	Durée du pallier de frittage
1250°C	10h
1350°C	10h
1450°C	10h
1450°C	24h

Tableau IV.1 : Paramètres de frittage des bicouches testés pour la diffusion de NiO au sein de BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α}.

IV.2.1.2. Effet de NiO sur BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α}

De façon parallèle, des pastilles homogènes constituées d'un mélange de BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} et de NiO sont réalisées par pressage à froid à 100MPa pendant 5min avec les rapports molaires présentés dans le tableau IV.2.

Echantillon	BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-α}	NiO
N°1	100	0
N°2	100	4
N°3	100	8
N°4	100	16
N°5	100	24
N°6	100	100

Tableau IV.2 : Rapports molaires des mélanges BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} - NiO testés.

Afin de mieux cerner l'effet de NiO sur le frittage et sur la composition chimique globale, ces échantillons sont ensuite frittés dans les mêmes conditions comme exposé dans le tableau III.1 pour BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α}. Ces conditions sont rappelées dans le tableau IV.3.

Température	Durée du pallier de frittage
1250°C	10h
1350°C	10h
1450°C	10h
1450°C	24h
1450°C	72h

Tableau IV.3 : Paramètres de frittage testés pour les différents mélanges BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} - NiO présentés dans le tableau IV.2.

IV.2.1.3. Phase pérovskite au nickel

Afin de déterminer toute solubilité du nickel au sein de la phase pérovskite dopée à l'yttrium ou non dopée, on cherche à synthétiser les phases théoriques « BaCe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-α} », « BaCe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-α} », « BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-α} » et « BaCe_{0,7}Y_{0,1}Ni_{0,2}O_{3-α} ». On procède par voie solide en effectuant les mélanges adéquats de BaCO₃, CeO₂, Y₂O₃, et NiO. Les différents mélanges sont ensuite homogénéisés mécaniquement pendant 24h, puis calcinés à 1100°C pendant 1h. La poudre résultante est ensuite pressée à 100MPa pendant 5min et les pastilles frittées à 1450°C pendant 24h.

IV.2.2. Méthodes de caractérisation

De façon analogue à l'étude du frittage de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, un certain nombre de caractérisations systématiques sont mises en œuvre afin de mieux cerner les interactions de la pérovskite avec NiO.

IV.2.2.1. Densité relative

Afin de quantifier l'effet de NiO sur le frittage de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, la densité relative des pastilles (tableau IV.2) est déterminée à partir des masses volumiques calculées pour chacune d'entre elles, par simple pesée et mesure géométrique après polissage de chacune des faces.

IV.2.2.2. Structure cristalline et composition chimique

De même que lors de la détermination des paramètres de frittage de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (chapitre III), la structure cristalline est étudiée par diffraction des rayons X. Les paramètres de maille sont alors calculés pour la phase à structure pérovskite à l'aide du logiciel *Cellref*, en utilisant une description orthorhombique de la structure cristalline, avec le groupe d'espace Pmcn (#62) [52].

L'analyse chimique élémentaire est également effectuée par spectroscopie à dispersion de longueur d'onde W.D.S. (E.P.M.A. W.D.S : Electron Probe Micro-Analysis Wavelength Dispersive Spectrometry) à l'aide de microsondes électroniques de type CAMECA SX50 et SX100. Des témoins de $BaSO_4$, CeO_2 , Y_2O_3 et NiO supposés purs ont été utilisés pour la calibration. Les mêmes précautions que celles évoquées au chapitre III (paragraphe III.2.2.) seront utilisées pour la quantification de Ba et Ce.

Parallèlement à ces quantifications, des cartographies X spécifiques de chacun des éléments ont été enregistrées afin d'en vérifier la distribution spatiale.

IV.2.2.3. Etude des microstructures

Les microstructures obtenues sur les pastilles denses sont analysées à deux échelles différentes :

La microstructure d'ensemble (porosité) est observée par microscopie électronique à balayage (Zeiss D.S.M. 982 Gemini avec canon à effet de champ)

La microstructure locale ainsi que les variations de composition chimique globale sont étudiées par microscopie électronique en transmission (FEI TECNAI 20F ST, 200kV). La configuration STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) est utilisée pour l'imagerie et l'étude des variations locales de la composition chimique par E.D.X. La taille de sonde utilisée est de 2nm.

Comme le modèle d'endommagement thermique de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (Paragraphe III.4.) implique la présence de Ce^{3+} au sein du matériau, celle-ci est étudiée par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons E.E.L.S. (Electron Energy Loss Spectroscopy). Cette

méthode repose sur la différence de fluctuations après les seuils d'absorption M_4 et M_5 du cérium [80].

Ces pics d'absorption traduisent la transition des électrons de cœur 3d vers des orbitales p ou f. Le pic M_4 traduit la transition à partir du niveau $3d_{3/2}$ vers le niveau 4f ; le pic M_5 représente une transition similaire, à partir du niveau $3d_{5/2}$. Ces pics d'absorption présentent alors des formes spécifiques selon le degré d'oxydation +III ou +IV du cérium. Le rapport de la surface des pics M_5/M_4 selon la fraction en Ce^{4+} évolue de 0.6 pour 100% de Ce^{4+} à 0.9 pour 100% de Ce^{3+} [80].

IV.2.2.4. Propriétés de transport

Les propriétés de conduction protonique sont évaluées par spectroscopie d'impédance. Les spectres sont enregistrés entre 100°C et 600°C sous une atmosphère H_2 , 3% H_2O pour des fréquences comprises entre 5Hz et 13MHz (analyseur de fréquence HP 4192A).

Dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (L.E.P.M.I. unité mixte de recherche n°5631, C.N.R.S, Grenoble I.N.P., Université Joseph Fourier), une analyse de la contribution relative des grains et des joints de grains a été réalisée sur l'échantillon $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – 4mol%NiO fritté à 1250°C pendant 10h [81].

IV.3. Résultats

IV.3.1. Diffusion de NiO

IV.3.1.1. Distribution des éléments : cartographie X

Il n'a pas été possible d'étudier le profil de concentration des éléments après frittage à 1250°C pendant 10h en raison d'une microstructure trop poreuse pour la couche de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. En revanche, celle-ci a été possible pour les autres traitements thermiques réalisés (tableau IV.1). La figure IV.I illustre les microstructures au niveau de l'interface NiO- $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. On peut observer une bonne adhésion de la couche de NiO à la couche de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

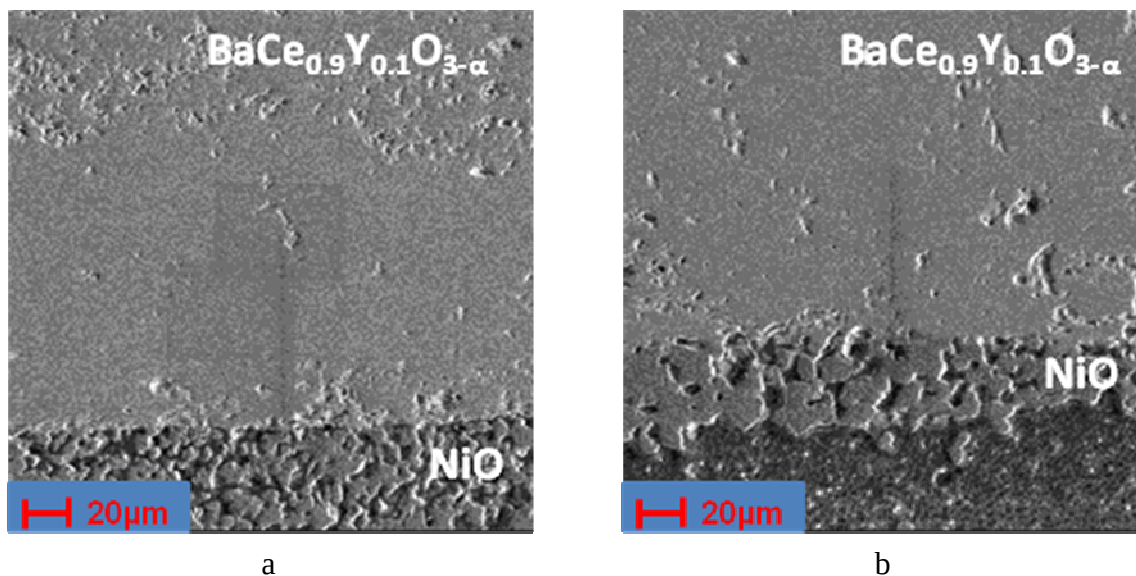


Figure IV.1 : Images M.E.B.-S.E. (obtenues à la microsonde) des pastilles bi-couches NiO- $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ après frittage :
 a : 1350°C pendant 10h.
 b : 1450°C pendant 24h.

Les cartographies X élémentaires ne font pas apparaître d'hétérogénéité au niveau de la distribution du baryum et du cérium (figure IV.2 et IV.3) comme observé pour le frittage d'un échantillon de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ pur (paragraphe III.3.2.3.).

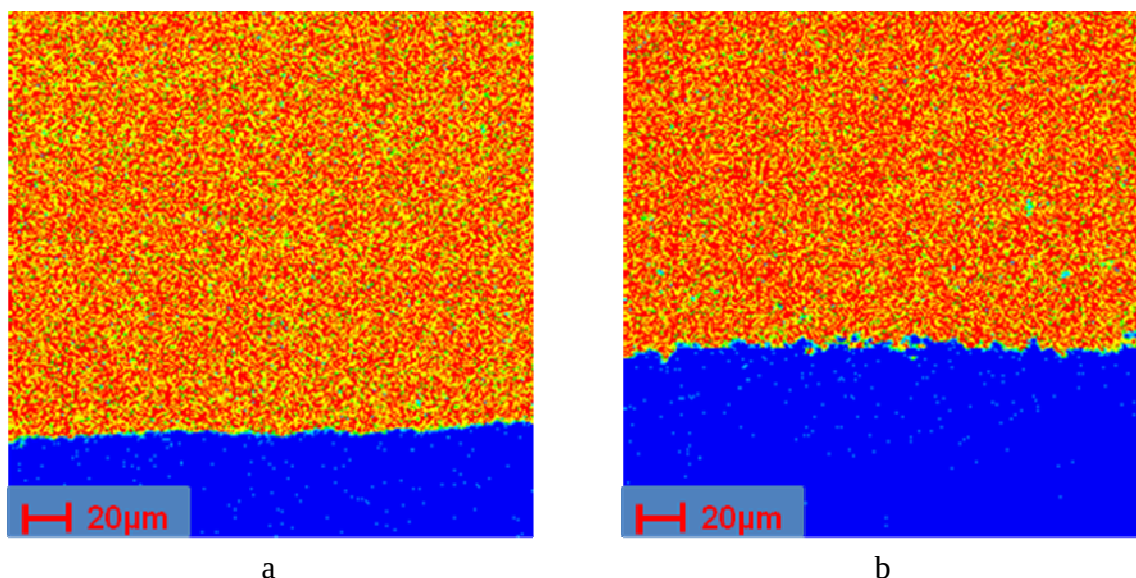


Figure IV.2 : Cartographies X du baryum enregistrées sur des pastilles bi-couches NiO- $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtenues après frittage :
 a : 1350°C pendant 10h (figure IV.1.a).
 b : 1450°C pendant 24h (figure IV.1.b).

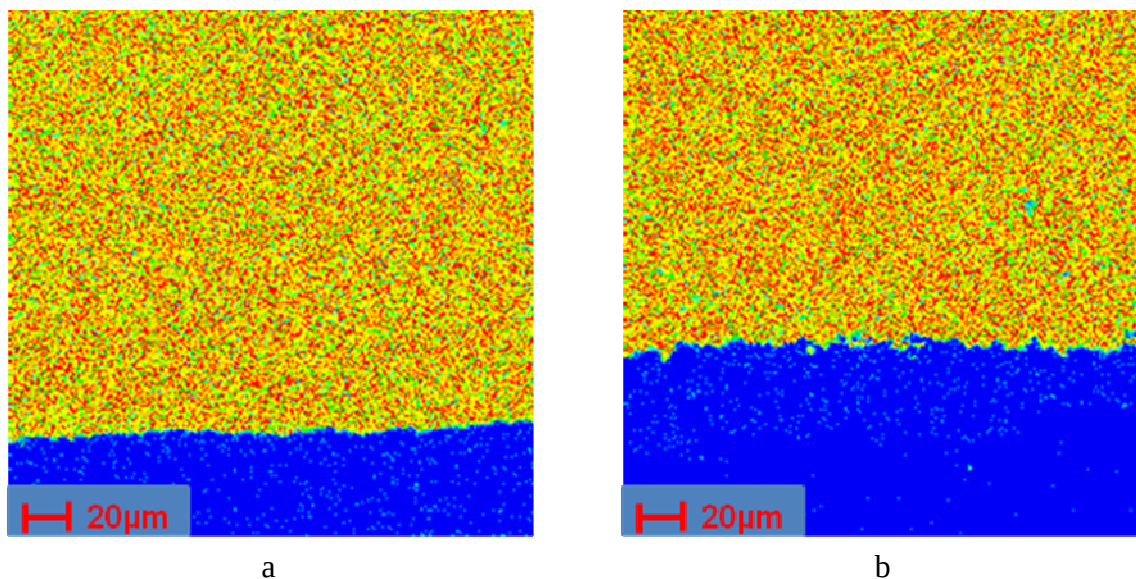


Figure IV.3 : Cartographies X du cérium enregistrées sur des pastilles bi-couches NiO- $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtenues après frittage :
 a : 1350°C pendant 10h (figure IV.1.a).
 b : 1450°C pendant 24h (figure IV.1.b).

Les cartographies effectuées sur le Ni ne semblent indiquer qu'une diffusion très faible de Ni au sein de la couche de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (figure IV.4) si l'on considère le mince liseré bleuté au niveau de l'interface.

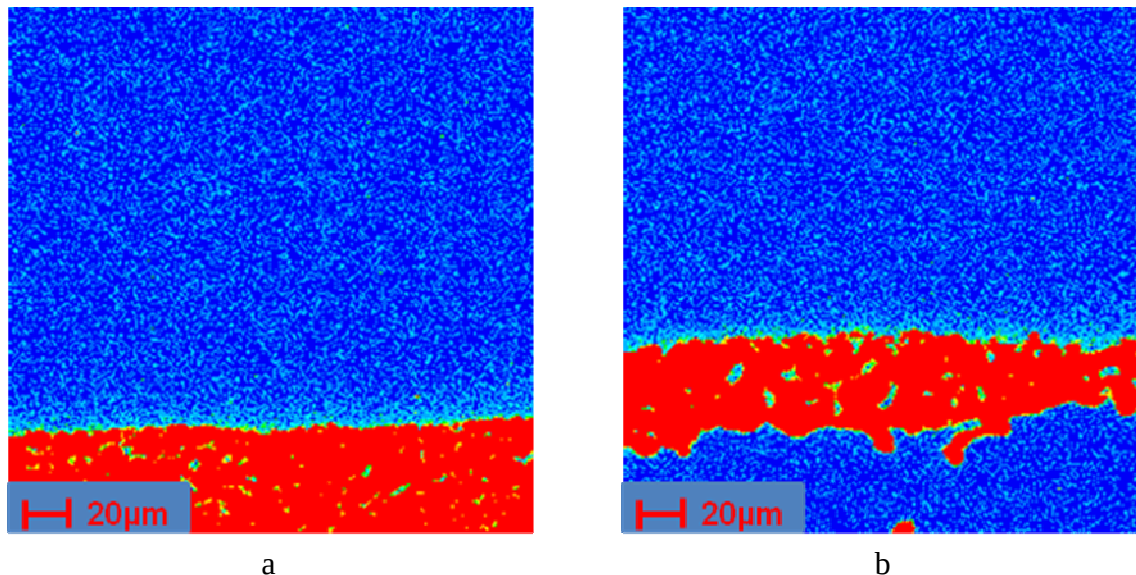


Figure IV.4 : Cartographies X du nickel enregistrées sur des pastilles bi-couches NiO- $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ obtenues après frittage :
 a : 1350°C pendant 10h (figure IV.1.a).
 b : 1450°C pendant 24h (figure IV.1.b).

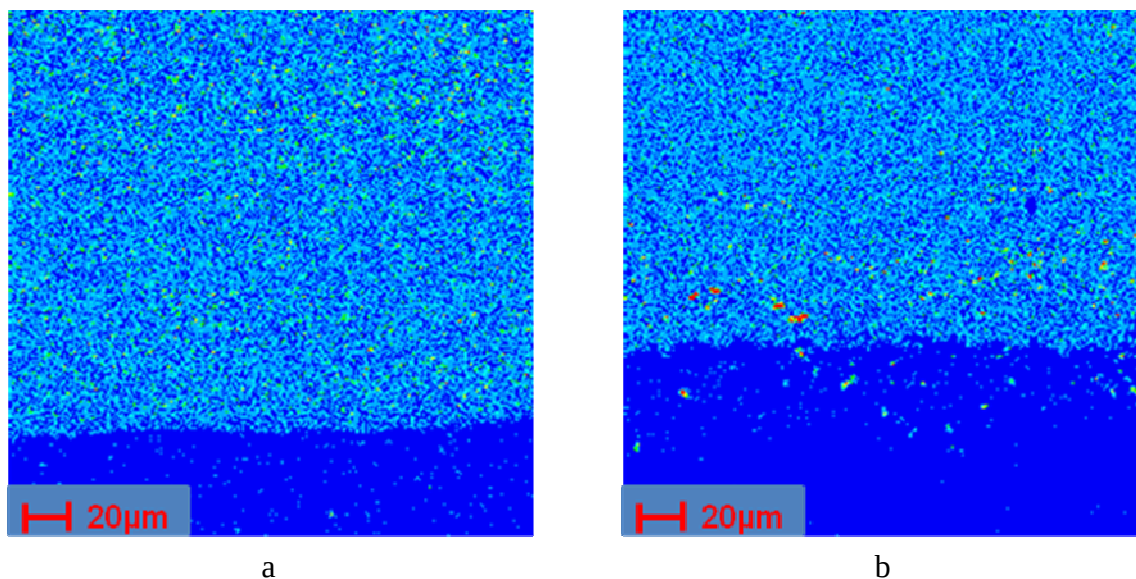


Figure IV.5 : Cartographies X de l'yttrium enregistrées sur des pastilles bi-couches NiO- $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ obtenues après frittage :
a : 1350°C pendant 10h (figure IV.1.a).
b : 1450°C pendant 24h (figure IV.1.b).

En ce qui concerne l'yttrium, les cartographies X font apparaître de façon analogue au frittage de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur (paragraphe III.3.2.3.) des précipités d'une phase riche en yttrium identifiée comme de l'oxyde d'yttrium pur Y_2O_3 (figure IV.5). On peut cependant remarquer qu'après frittage à 1450°C pendant 24h les précipités d' Y_2O_3 sont localisés au voisinage de la couche de NiO. On notera également la présence en faible quantité d'yttrium au sein de la couche de NiO. Ceci suggère donc une interaction entre les deux éléments Ni et Y lors du frittage.

Si ces cartographies X permettent de suspecter une diffusion de Ni au sein de la pérovskite, ainsi qu'une interaction entre yttrium et nickel lors du frittage, il n'est pas possible d'évaluer la longueur de diffusion du nickel. Pour cela, on effectue sur les mêmes zones des profils de concentration en chacun des éléments.

IV.3.1.2. Composition chimique moyenne, profil de concentration

Les figures IV.6 et IV.7 illustrent les profils de concentrations obtenus par E.P.M.A. W.D.S.

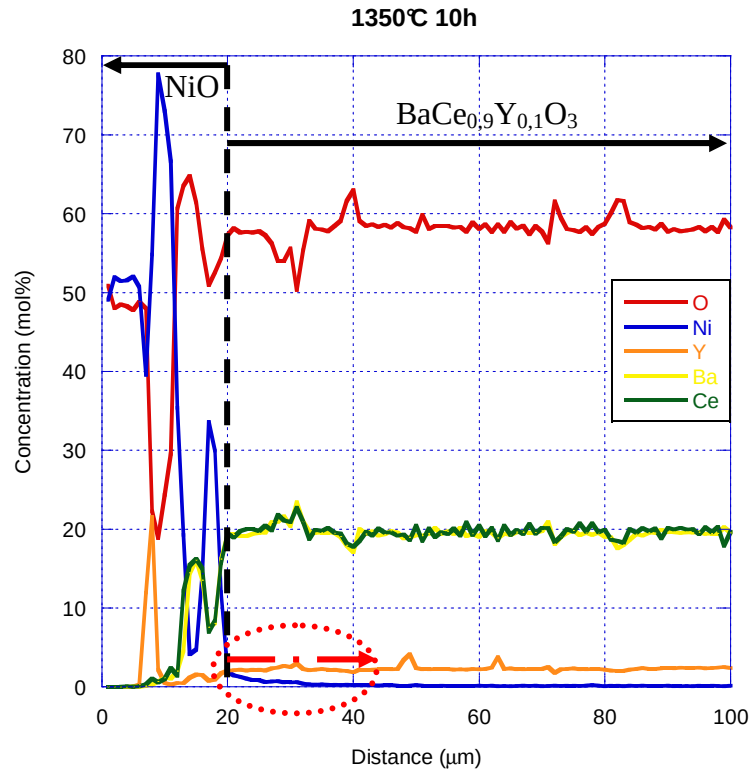


Figure IV.6 : Profil de concentration en Ba, Ce, Y, Ni et O de part et d'autre de l'interface NiO/ $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Echantillon fritté à 1350°C pendant 10h. Les fortes variations de signal dans la couche de NiO sont des artefacts liés à la porosité. Les pics du signal yttrium sont liés aux précipités de la phase Y_2O_3 .

Après frittage à 1350°C pendant 10h, on observe nettement la présence de nickel dans la couche de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (figure IV.6). La longueur de diffusion est estimée à 25 μm environ. Au sein de cette épaisseur, la concentration moyenne est de l'ordre de 1mol% de Ni avec une concentration maximale proche de l'interface NiO - $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ de l'ordre de 3mol%. Les rapports molaires Ba/Ce et Y/Ce sont, eux, voisins de ceux précédemment déterminés pour $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ pur fritté dans les mêmes conditions (tableau IV.4).

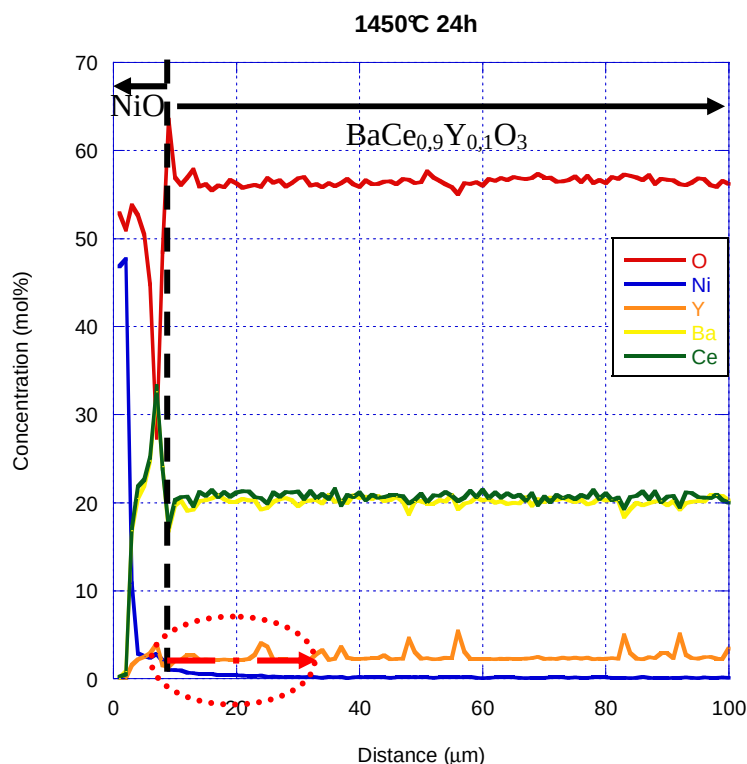


Figure IV.7 : Profil de concentration en Ba, Ce, Y, Ni et O de part et d'autre de l'interface NiO/ $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. Echantillon fritté à 1450°C pendant 24h. Les pics du signal yttrium sont liés aux précipités de la phase Y_2O_3 .

Après frittage à 1450°C pendant 24h, la diffusion du nickel est également observée (figure IV.7) sur environ 30μm au sein de la pérovskite. Cette distance est un peu plus grande que pour le frittage à 1350°C pendant 10h, ce qui est cohérent avec une diffusion accrue pour le traitement thermique à plus haute température. En revanche, la quantité de nickel détectée au sein de la pérovskite ne montre pas de variation, indiquant que la limite de solubilité en nickel dans $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ a probablement été atteinte.

De plus, on constate que les rapports molaires Ba/Ce et Y/Ce sont égaux aux rapports déterminés pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur, après un traitement thermique équivalent (tableau IV.4).

Température de frittage	Théorique /1100°C	1350°C	1450°C
Durée	1h	10h	24h
Ba/Ce	1,11	1,01(2)	0,96(3)
Y/Ce	0,11	0,12(2)	0,11(3)

Tableau IV.4 : Evolution des rapports molaires Ba/Ce et Y/Ce au sein de la phase pérovskite en fonction des paramètres de frittage.

Parallèlement, comme on l'a observé sur les cartographies X précédentes, on constate des pics de concentration en yttrium, traduisant la présence des précipités d' Y_2O_3 .

IV.3.1.3. Conclusion

A travers ces observations, on a pu mettre clairement en évidence la diffusion de NiO au sein de la phase pérovskite $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ sur une longueur voisine de $25\mu m$. La longueur de diffusion est à comparer avec l'épaisseur d'un électrolyte fonctionnel de P.C.F.C qui est de l'ordre de $30\mu m$. Cette grandeur tend à augmenter avec la température de frittage, au moins dans la gamme étudiée. La concentration moyenne déterminée au sein de cette couche est de l'ordre de 1mol% de Ni.

On s'intéressera maintenant à l'effet de cette diffusion sur le frittage de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

IV.3.2. Effets de la diffusion du nickel

Afin d'en étudier les effets sur un matériau dense massif, on simule la diffusion de nickel au sein de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, en réalisant des pastilles homogènes du mélange $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha} - 4mol\%NiO$. Cet ajout de NiO est comparable à la quantité maximale de nickel détectée au voisinage de l'interface sur les profils de concentration (figure IV.6 et IV.7).

IV.3.2.1. Comportement au frittage

Différents essais sont effectués en présence de témoins de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur pour comparaison (figure IV.8).

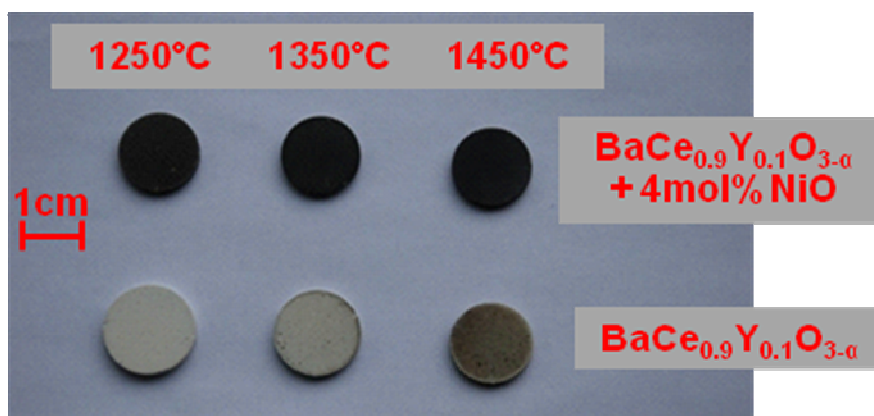


Figure IV.8 : Photographie des pastilles de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha} - 4mol\%NiO$ et de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ témoins après frittage à $1250^{\circ}C$, $1350^{\circ}C$ et $1450^{\circ}C$ pendant 10h.

Les échantillons avec ajout de 4mol% de NiO présentent tous une densité relative supérieure à 95%, même après frittage à $1250^{\circ}C$ pendant 10h. A titre de comparaison, la densité d'un échantillon de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur, fritté dans les mêmes conditions, n'excède pas 62%. Ceci illustre bien l'effet bénéfique de NiO sur le comportement au frittage de notre pérovskite [81].

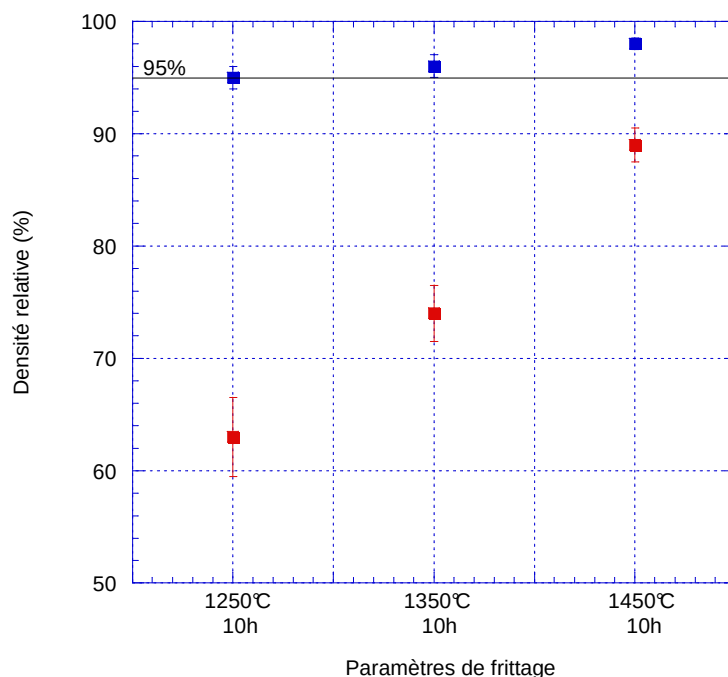


Figure IV.9 : Densité relative des pastilles après frittage à 1250°C, 1350°C et 1450°C pendant 10h. Les pastilles $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha} - 4\text{mol\% NiO}$ sont représentées en bleu, les pastilles de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pures sont en rouge.

Parallèlement, on observe de façon remarquable que l'ensemble des pastilles $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha} - 4\text{mol\%NiO}$ frittées présente une couleur noire contre une couleur variant du blanc au beige foncé pour le $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. Les origines d'une variation de couleur au sein d'un matériau céramique pouvant être diverses (modification de la stœchiométrie en oxygène, modification structurale, modification de la composition chimique...), nous allons maintenant nous intéresser à l'étude des modifications chimiques et structurales induites par la diffusion du nickel.

IV.3.2.2. Structure cristalline

Une D.R.X. est enregistrée sur chacun des échantillons frittés en présence de NiO (figure IV.10). Aucune phase secondaire n'est identifiée sur l'ensemble des D.R.X. En effet, tous les pics présents peuvent être indexés à l'aide de la fiche J.C.P.D.S. n° 81-1386 correspondant au composé $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$.

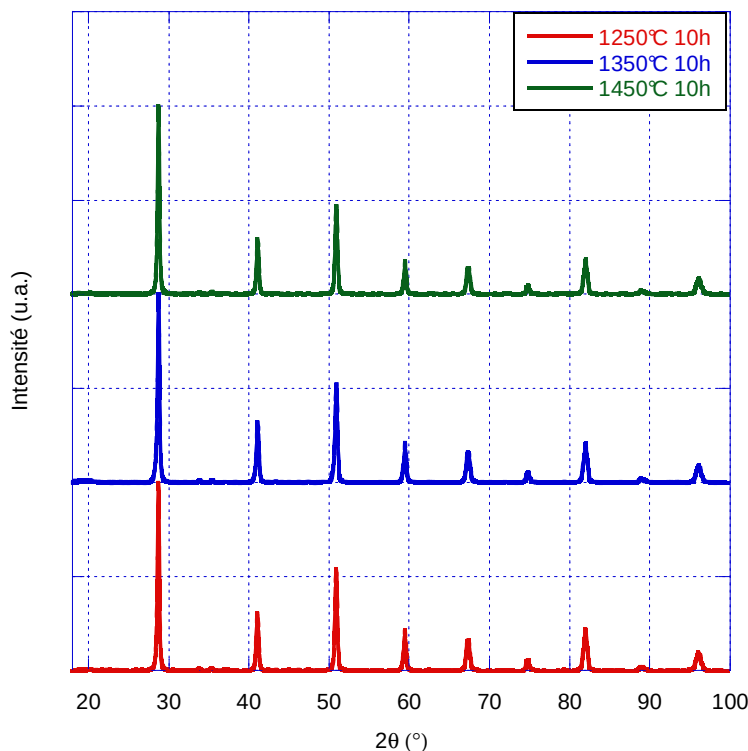


Figure IV.10 : Diffractogrammes du mélange $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ - 4mol%NiO après différents traitements thermiques. L'ensemble des pics peut s'indexer d'après la fiche J.C.P.D.S. n° 81-1386 ($BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2.95}$).

Si l'on calcule les paramètres de maille à partir des diffractogrammes enregistrées, on observe une tendance à la diminution du paramètre a (tableau IV.5). Néanmoins, on constate que le volume de maille ne montre pas de variation sensible.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)
1250°C 10h	8,766(2)	6,232(3)	6,213(3)	339,4(1)
1350°C 10h	8,761(1)	6,233(1)	6,211(2)	339,2(1)
1450°C 10h	8,758(1)	6,233(2)	6,213(1)	339,2(2)

Tableau IV.5 : Paramètres de maille et volume de la maille élémentaire calculée à partir des diffractogrammes enregistrés sur des mélanges $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ - 4mol% NiO (Figure IV.10) pour différents traitements thermiques.

En conséquence, les modifications, de quelque nature qu'elles soient, restent indétectables par la D.R.X. dans les conditions expérimentales utilisées. S'agissant d'une technique d'investigation globale, ceci suggère alors indirectement des modifications chimiques ou structurales inférieures en quantité ou en intensité aux seuils de détection et de précision de notre méthode. Cela pourrait également traduire des changements localisés au sein du matériau, qui peuvent être mis en évidence par une analyse spécifique des microstructures.

IV.3.2.3. Etude de la microstructure

L'observation des micrographies des échantillons de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha} - 4\text{mol\%NiO}$ après les différents traitements thermiques (figure IV.11) fait apparaître d'une part des précipités d' Y_2O_3 comme observé dans le cas du frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ pur, mais également des grains de NiO purs. Malgré la diffusion de nickel au sein de la pérovskite, la quantité initiale ajoutée de NiO ne s'est pas dissoute entièrement dans la matrice. Cela suggère que la limite de solubilité a été atteinte.

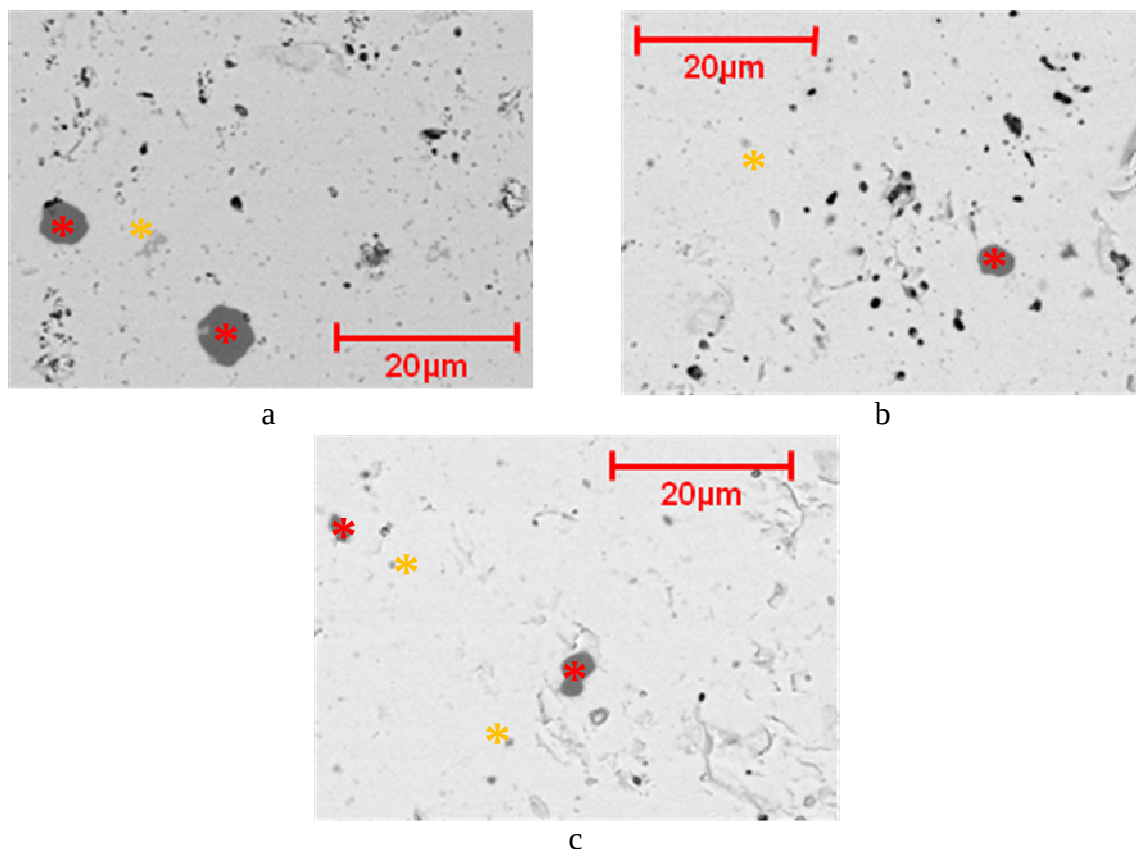


Figure IV.11 : Micrographies M.E.B. B.S.E obtenues à partir de coupes polies sur les échantillons $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha} - 4\text{mol\% NiO}$ après différents traitements thermiques.

a : Frittage à 1250°C pendant 10h.

b : Frittage à 1350°C pendant 10h.

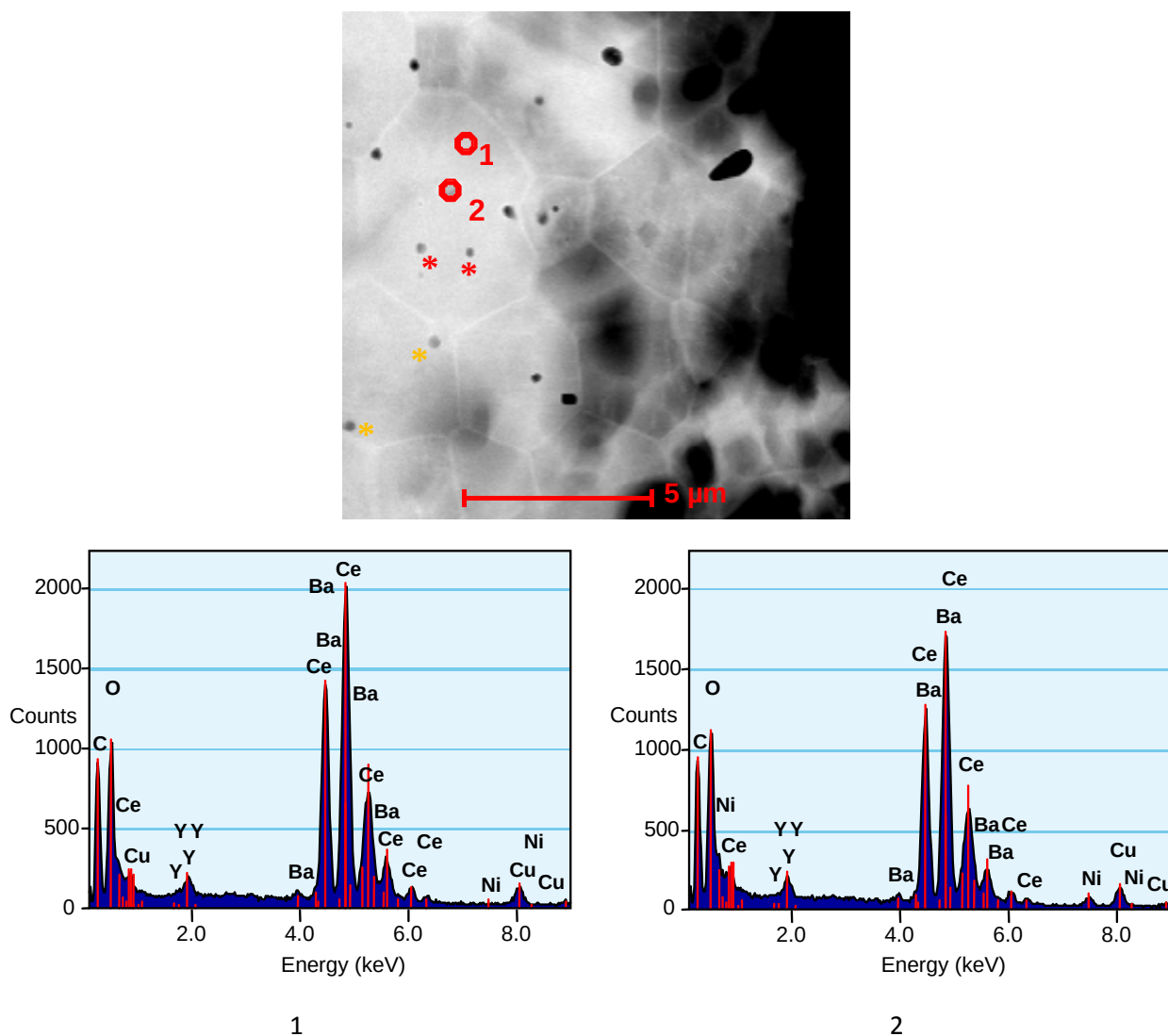
c : Frittage à 1450°C pendant 10h.

La phase pérovskite apparaît en couleur la plus claire. Les grains de NiO apparaissent en gris foncé et sont marqués par un astérisque rouge. Les précipités d' Y_2O_3 apparaissent dans un niveau de gris intermédiaire selon le contraste et sont indiqués, pour exemple, par un astérisque orange.

Parallèlement, des analyses E.D.X réalisées dans la phase pérovskite au voisinage des grains de NiO, n'ont pas permis d'identifier la présence de nickel au sein de cette matrice. Si l'on admet que le volume sondé par E.D.X. est de l'ordre de $1\mu\text{m}^3$, cela signifie que la concentration moyenne en nickel dans ce volume est inférieure au seuil de détection de l'E.D.X. (1mol%) dans les conditions expérimentales choisies. Il est donc nécessaire de regarder à une échelle locale nanométrique, les variations de composition chimique qui seraient invisibles par analyse E.D.X. au M.E.B.

IV.3.2.4. Microstructure et variations locales de composition chimique

Comme l'ensemble des microstructures observées au M.E.B. semblent comparables, on choisit délibérément de se concentrer sur un échantillon de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – 4mol% NiO fritté à 1250°C pendant 10h. La figure IV.12 illustre la microstructure locale d'un tel échantillon. On peut observer une taille de grains moyenne de l'ordre de 3 à 5µm, comparable à celle obtenue après 24h de frittage à 1450°C pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (chapitre III). L'augmentation de la taille de grains à une plus basse température confirme bien l'effet agent de frittage de NiO.



a. Etude des précipités.

L'observation au M.E.T. de la microstructure met en évidence la présence de précipités intragranulaires sphériques d'environ 100nm de diamètre. L'analyse chimique élémentaire E.D.X. permet d'en distinguer deux sortes :

- Des précipités contenant du nickel (astérisques rouges, figure IV.12). En considérant l'épaisseur de précipité plus grande que l'épaisseur de lame mince, l'analyse pseudo-quantitative effectuée par E.D.X. (figure IV.12.2) révèle une composition chimique moyenne, compatible avec la composition attendue pour un matériau à structure pérovskite (tableau IV.6). Ceci suggère l'existence d'une structure pérovskite dérivée de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ présentant une substitution au nickel.

Elément	wt%	mol%
O (K)	14,8	59,6
Ni (K)	0,5	0,6
Y (K)	2	1,5
Ba (L)	41,4	19,4
Ce (L)	41,3	18,9

Tableau IV.6 : Composition chimique élémentaire d'un précipité intragranulaire contenant du nickel.

- Parallèlement, on observe également des précipités d' Y_2O_3 (astérisques orange, figure IV.12, figure IV.13). Ceci confirme une distribution non homogène de l'yttrium au sein du matériau et illustre, à l'échelle du grain, le phénomène de ségrégation observé précédemment à la microsonde, ou bien encore au M.E.B.

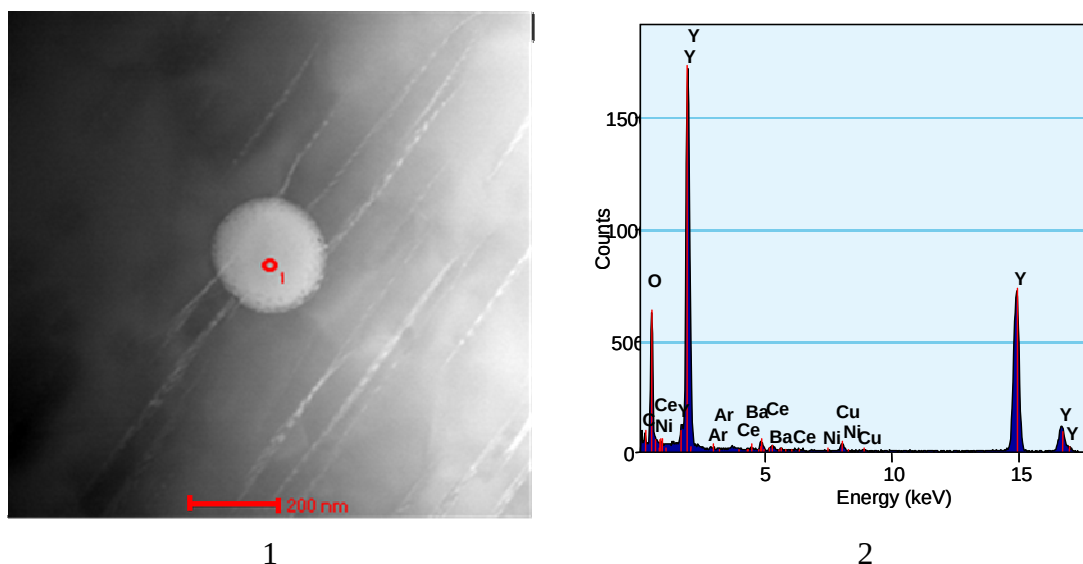


Figure IV.13 : Précipité sphérique intragranulaire d' Y_2O_3 .
 1 : Image S.T.E.M. ; les liserés blancs représentent les parois de domaines.
 2 : Profil E.D.X. montrant uniquement la présence d'yttrium.

L'analyse de la matrice, à l'exclusion de ces précipités, ne révèle pas la présence de nickel au sein de la pérovskite (figure IV.12.1.).

a. Analyse des interfaces

Après les précipités, on s'intéresse aux interfaces de la microstructure. L'analyse E.D.X. locale des joints de grains $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ - $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ permet de mettre en évidence la présence de nickel à ces interfaces (figure IV.14).

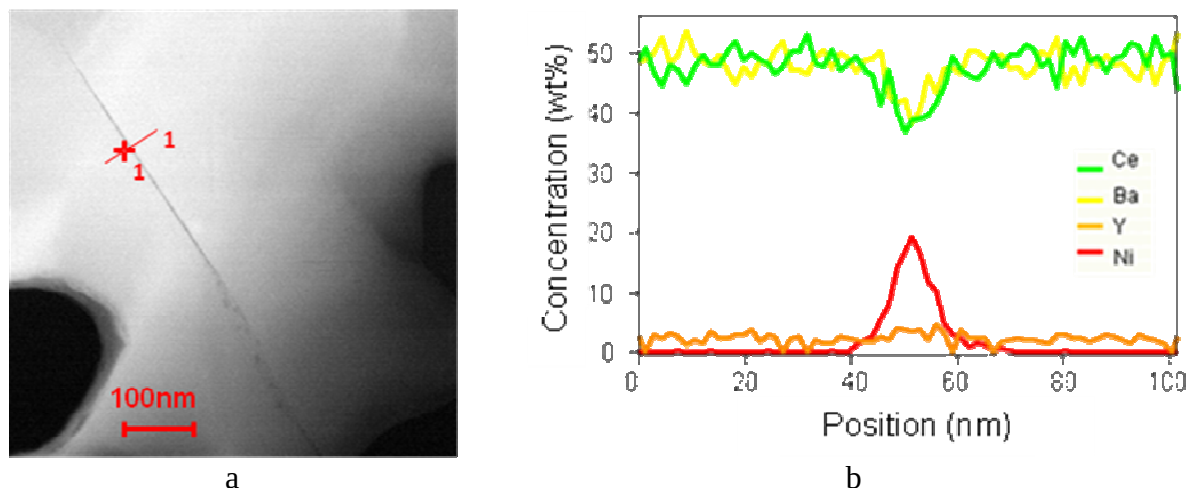


Figure IV.14 : Analyse locale d'un joint de grain pour un échantillon de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ - 4mol% NiO fritté à 1250°C pendant 10h.

a : Image S.T.E.M. H.A.A.D.F. de la zone. Le joint de grain apparaît en gris.
b : Profil de concentration relatif en baryum, cérium, yttrium et nickel.

Parallèlement à l'augmentation du signal du nickel au niveau du joint de grains, on observe une baisse du signal du baryum et du cérium. En revanche, on remarque que le signal de l'yttrium reste constant. Cette absence de variation, traduit un enrichissement relatif en yttrium du joint de grains.

De plus, si on observe les parois de domaine, on observe une microstructure faisant apparaître périodiquement un liseré noir sur les images H.A.A.D.F. Ce contraste suggère la présence d'un trou au niveau de la paroi, ou bien alors la présence d'une phase moins dense. Une observation plus précise en haute-résolution (figure IV.16) nous a permis de mettre en évidence l'absence de fissuration au niveau de la paroi et de confirmer la présence d'une phase sous la forme de précipités oblongs.

Cependant, on a observé un amincissement privilégié de ces zones lors de l'amincissement ionique des échantillons. La paroi de domaine constituant une zone de plus haute énergie, ce phénomène peut s'expliquer naturellement. En revanche, on a constaté que ces précipités constituaient une zone privilégiée d'implantations d'ions argon. Ce phénomène traduit un désordre marqué au niveau de ces précipités, suggérant ainsi la présence d'une phase vitreuse.

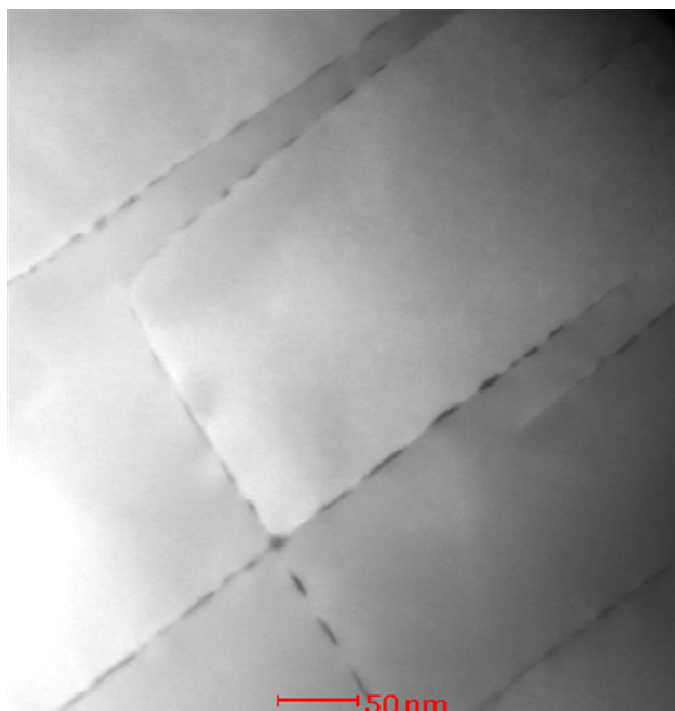


Figure IV.15 : Observation des parois de domaine (Image S.T.E.M. H.A.A.D.F. en axe de zone $\langle 100 \rangle$) d'un échantillon de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ - 4mol% de NiO, fritté à 1250°C pendant 10h.

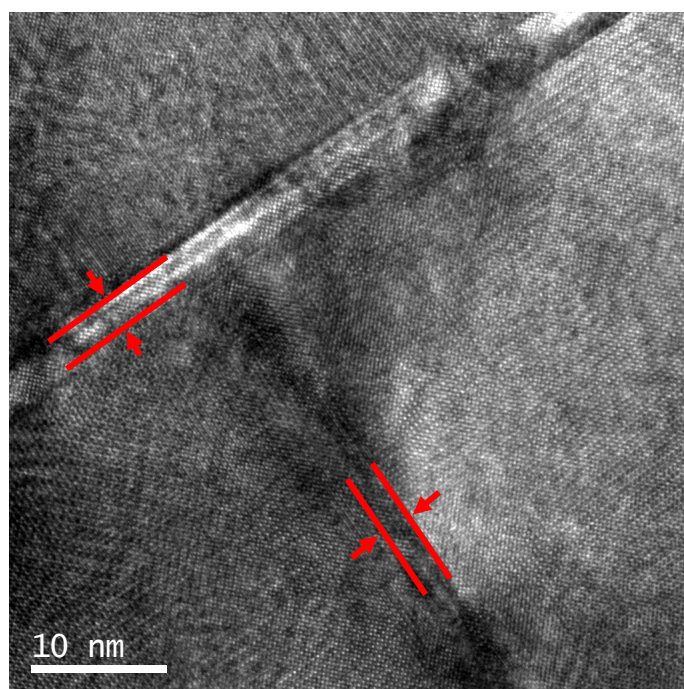


Figure IV.16 : Image haute résolution en axe de zone $\langle 100 \rangle$ des parois de domaines.

L'analyse chimique locale de ces précipités montre une augmentation de la concentration en nickel, corrélée à une baisse de la teneur en cérium (figure IV.17).

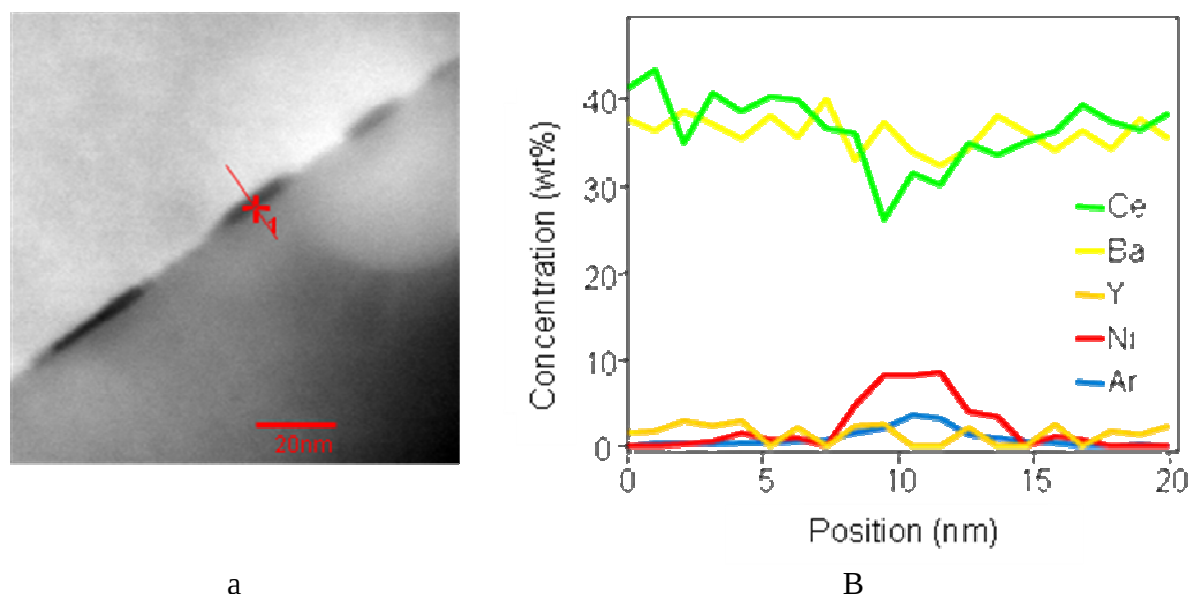


Figure IV.17 : Profil de concentration relatif en baryum, cérium, yttrium et nickel à travers un précipité localisé sur une paroi de domaine. On remarquera l'implantation d'argon au niveau de la paroi de domaine.

Dans l'absolu, il est impossible d'identifier clairement la (ou les) phase(s) présente(s) dans ces précipités. En effet, l'analyse ne nous donne accès qu'à une composition moyenne très approximative du précipité.

Dans la mesure où cette structure en domaine est caractéristique du refroidissement cela suggère une dissolution en volume du nickel au sein de la pérovskite cubique durant le palier de frittage puis une ségrégation aux parois lors du refroidissement (chapitre III). Le nickel dissous dans la phase pérovskite cubique se retrouve alors concentré dans une phase vitreuse.

IV.3.2.5. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet bénéfique de NiO sur le comportement au frittage de $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$. L'étude de la microstructure au M.E.B. ne rend pas soupçonnable la présence de nickel au sein de la pérovskite, en revanche, elle démontre qu'il est impossible de dissoudre 4mol% de NiO au sein de $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$. Néanmoins, une étude locale de l'échantillon fritté à 1250°C pendant 10h réalisée au M.E.T. a permis de confirmer la présence de nickel au niveau des joints de grains, comme attendu dans le cas d'un agent de frittage. De plus, elle a permis d'identifier des précipités intragranulaires contenant du nickel et de composition élémentaire similaire à celle attendue pour une structure pérovskite. Dans ces conditions, on peut se poser la question de l'apparition d'un composé monophasé contenant du nickel et présentant une structure pérovskite pour un traitement thermique plus long et à plus haute température.

IV.3.3. Structure pérovskite dérivée de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$

On s'intéresse à l'existence d'une phase à structure pérovskite dérivée de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ et contenant du nickel. Afin de vérifier l'existence d'un tel composé, on s'intéresse particulièrement au cas d'un mélange équimolaire de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – NiO (échantillon 6 tableau IV.2) après frittage 24h à 1450°C.

IV.3.3.1. Structure cristalline

La figure IV.18 présente le diffractogramme de l'échantillon. On peut constater la présence de trois phases. D'une part, une phase à structure pérovskite que l'on peut indexer suivant la fiche J.C.P.D.S. n°81-1386 de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{2,95}$, la phase NiO (fiche J.C.P.D.S. n° 44-1159) et d'autre part, une phase de type $Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174).

On remarquera que si l'on calcule les paramètres de maille de la phase pérovskite, on obtient un volume de maille plus petit que pour des échantillons frittés moins longtemps (tableau IV.5) mais avec cependant une quantité de NiO beaucoup plus faible.

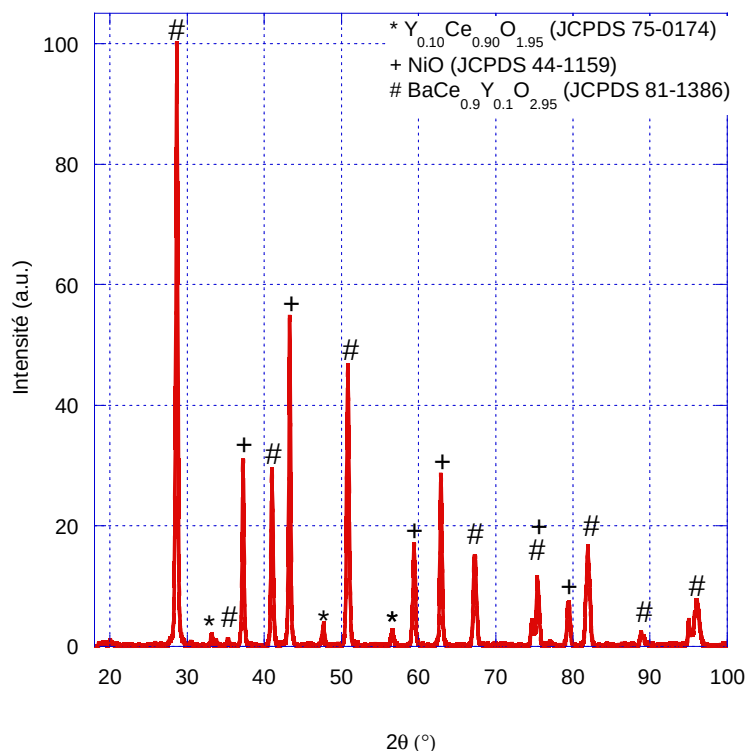


Figure IV.18 : Diffractogramme d'un échantillon du mélange équimolaire $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – NiO après frittage à 1450°C pendant 24h.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)
1450°C 24h	8,755(2)	6,232(1)	6,212(1)	338,9(1)

Tableau IV.7: Paramètres de maille de la phase pérovskite calculés à partir de la figure IV.18.

Dans la mesure où la présence d'une phase de type $Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174) peut provenir de l'endommagement seul (chapitre III), on ne peut attribuer la

diminution du volume de maille à la formation d'une nouvelle pérovskite contenant du nickel. Afin de mieux déterminer la composition de la phase en question on réalise une analyse élémentaire locale.

IV.3.3.2. Composition chimique de la phase pérovskite

La figure IV.19 illustre la microstructure $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – NiO après frittage à 1450°C pendant 24h.

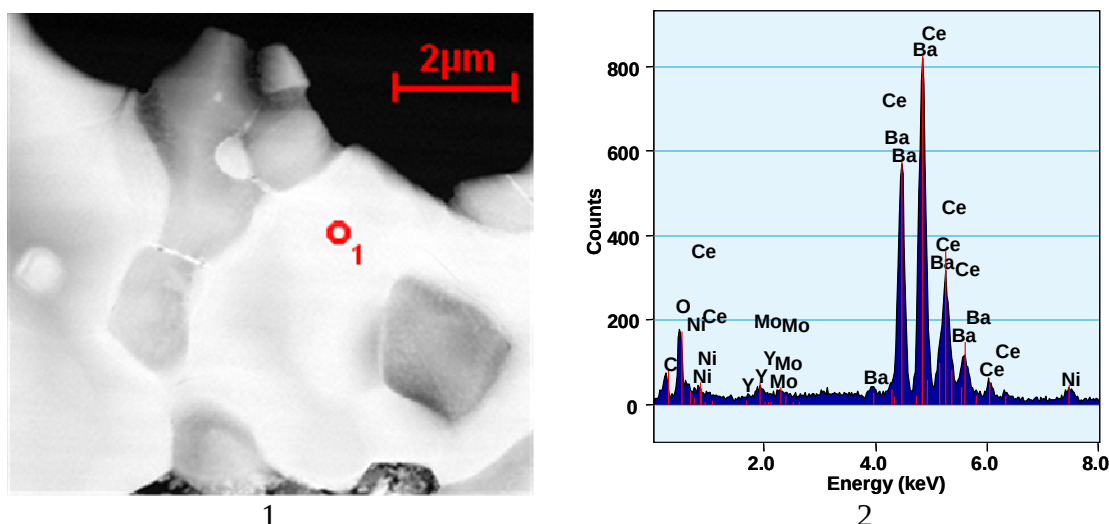


Figure IV.19 : Phase pérovskite dérivée de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ contenant de nickel.

1 : Image S.T.E.M. H.A.A.D.F. de la microstructure d'un échantillon $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – NiO fritté à 1450°C pendant 24h. La phase pérovskite est de couleur claire. NiO apparaît en gris.
 2 : Spectre E.D.X. enregistré sur la position signalée par le marqueur 1 faisant apparaître un pic de nickel vers 7,5keV.

Le molybdène provient du support de la lame mince.

Une analyse pseudo-quantitative réalisée sur un grain de la phase pérovskite démontre une composition chimique homogène compatible avec une structure pérovskite et contenant du nickel (figure IV.20). Bien que cette analyse soit pseudo-quantitative, le résultat est répétable d'un grain à l'autre de la phase pérovskite. De façon indicative, le tableau IV.8 indique les principaux rapports molaires caractéristiques de cette phase.

	Ba/Ce	Y/Ce	Ni/Ce
Nouvelle phase pérovskite	0,96	0,08	0,02
$BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$	0,98	0,11	0

Tableau IV.8 : Indication des principaux rapports molaires caractéristique de la phase pérovskite identifiée. Les rapports de la phase pérovskite $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ frittée sans ajout de NiO à 1450°C pendant 24h sont rappelés à titre de comparaison.

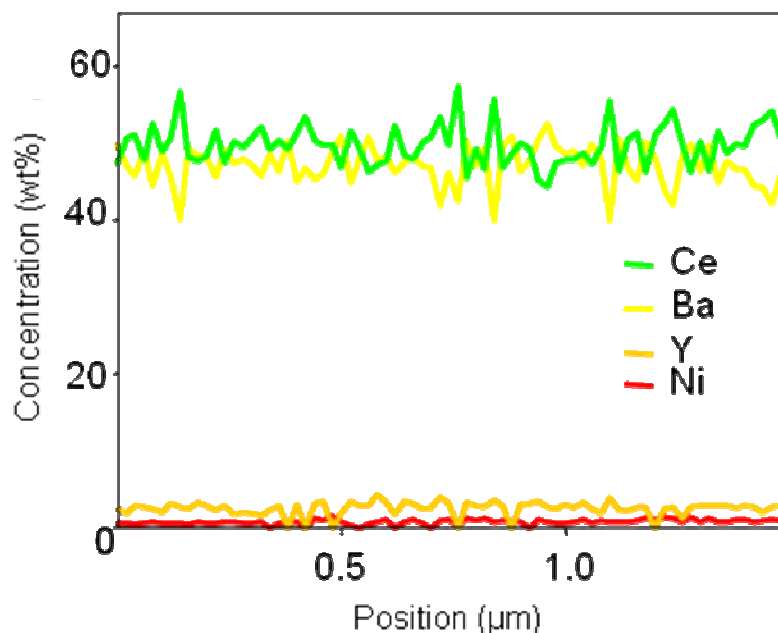


Figure IV.20 : Profil de concentration relatif en baryum, cérium, yttrium et nickel réalisé au sein de la phase pérovskite d'un échantillon $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha} - NiO$ fritté à 1450°C pendant 24h.

Malgré l'incertitude, cette indication suggère un manque d'yttrium par rapport à la phase de référence. Cette déplétion se trouve corrélée avec la présence de nickel. En tout état de cause, l'incorporation du nickel dans la phase pérovskite ne peut se faire que par substitution en site B [20].

On peut alors se poser la question de l'effet du nickel sur la ségrégation de l'yttrium et de la limite de solubilité du nickel dans la pérovskite. Le paragraphe suivant est consacré à la détermination de cette limite.

IV.3.3.3. Limite de solubilité du nickel dans la phase pérovskite

On essaie de réaliser différentes phases pérovskites en faisant varier la concentration de nickel, en présence d'yttrium ou pas (paragraphe IV.2.1.3). Les compositions visées sont : « $BaCe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ », « $BaCe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\alpha}$ », « $BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ » et « $BaCe_{0,7}Y_{0,1}Ni_{0,2}O_{3-\alpha}$ ».

Après un traitement thermique de 24h à 1450°C il n'est pas possible dans ces conditions d'obtenir une phase pérovskite pure. En effet, quelle que soit la composition, on observe la présence de phases secondaires, essentiellement de type $BaNiO_{2+x}$ (comparable à $BaNiO_{2,55}$, fiche J.C.P.D.S. 72-0405). Les diffractogrammes de « $BaCe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ » et « $BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ » sont représentées sur les figures IV.21 et IV.22 (« $BaCe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\alpha}$ » et « $BaCe_{0,7}Y_{0,1}Ni_{0,2}O_{3-\alpha}$ » : voir Annexes).

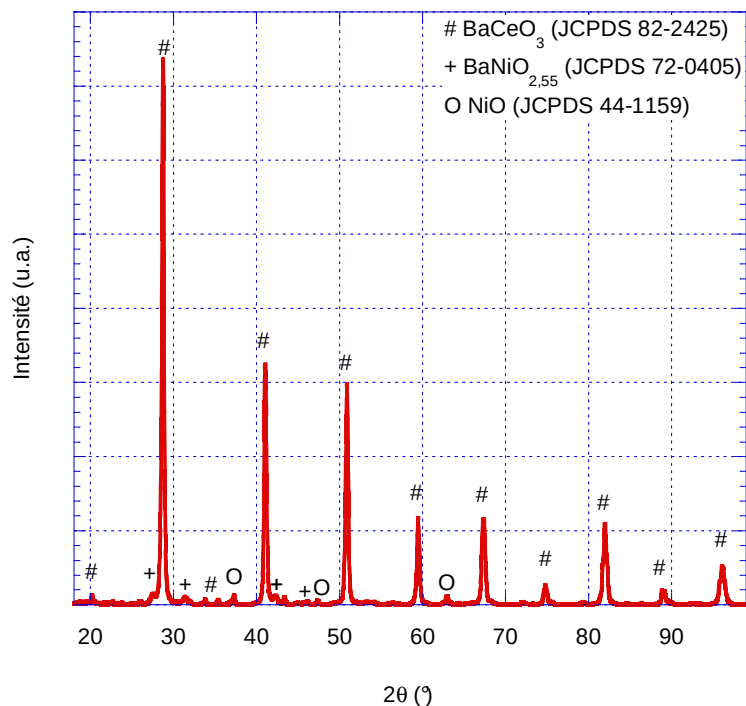


Figure IV.21 : Diffractogramme de « $\text{BaCe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ » après frittage à 1450°C pendant 24h.

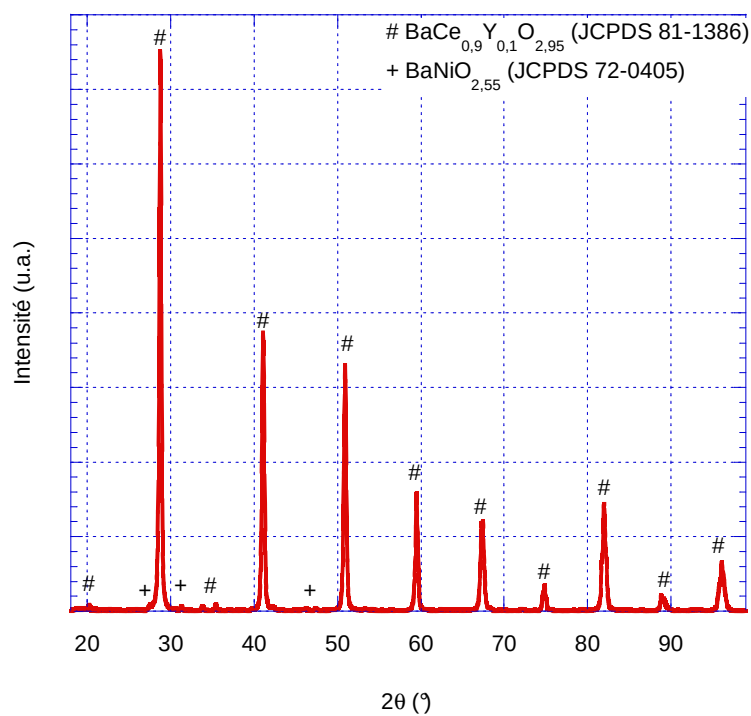


Figure IV.22 : Diffractogramme de « $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ » après frittage à 1450°C pendant 24h.

Ces deux diffractogrammes font apparaître majoritairement la présence d'une phase de type pérovskite proche du point de vue structural du composé $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Néanmoins, la présence de BaNiO_{2+x} montre que l'incorporation dans la maille pérovskite du nickel n'a pu atteindre les niveaux de substitution visés.

L'étude à la microsonde a permis de mettre en évidence la présence de $BaNiO_{2+x}$ dans chacun des échantillons. La morphologie de la microstructure laisse supposer un état liquide lors du frittage (figure IV.23).

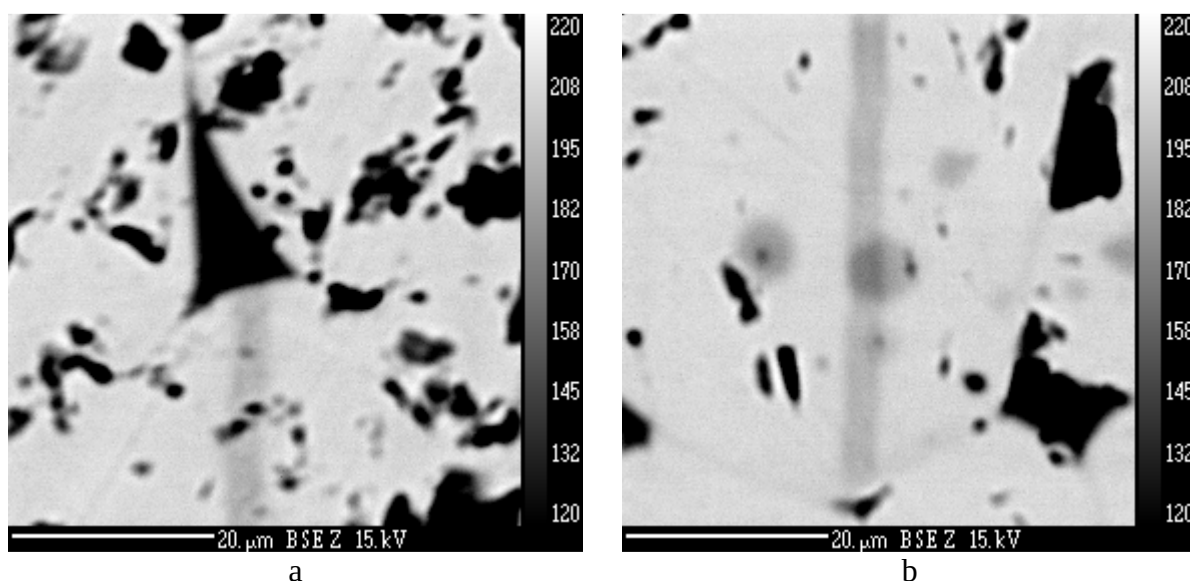


Figure IV.23 : Micrographie M.E.B. B.S.E après frittage à 1450°C pendant 24h.

a : « $BaCe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ ».

b : « $BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ ».

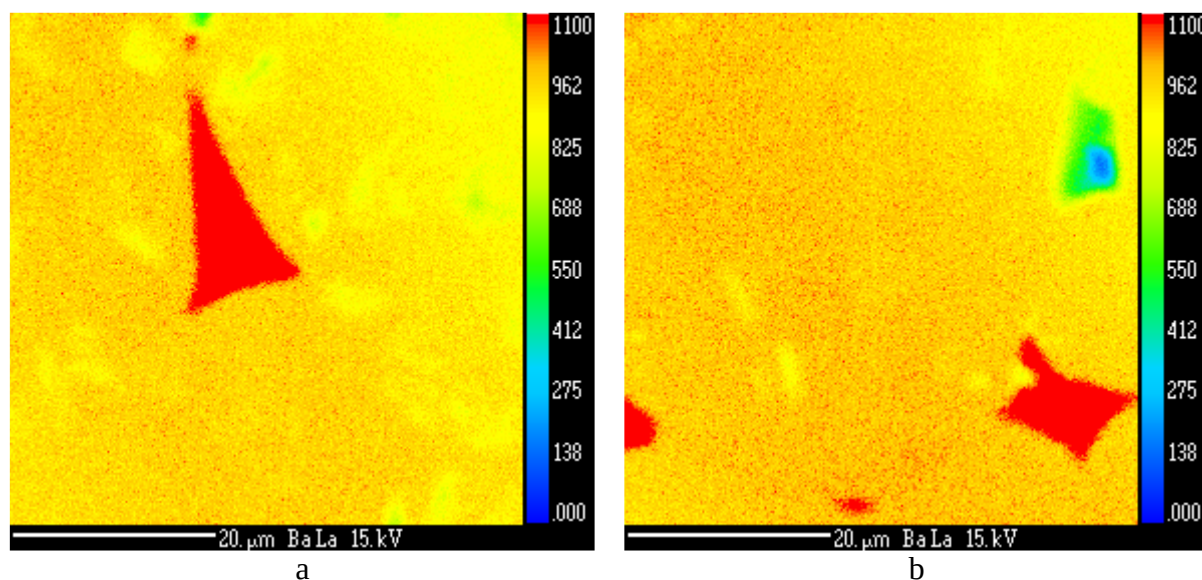


Figure IV.24 : Cartographie X du baryum après frittage à 1450°C pendant 24h.

a : « $BaCe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ ».

b : « $BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ ».

Les zones rouges correspondent à la phase $BaNiO_2$ (corrélation avec figure IV.25)

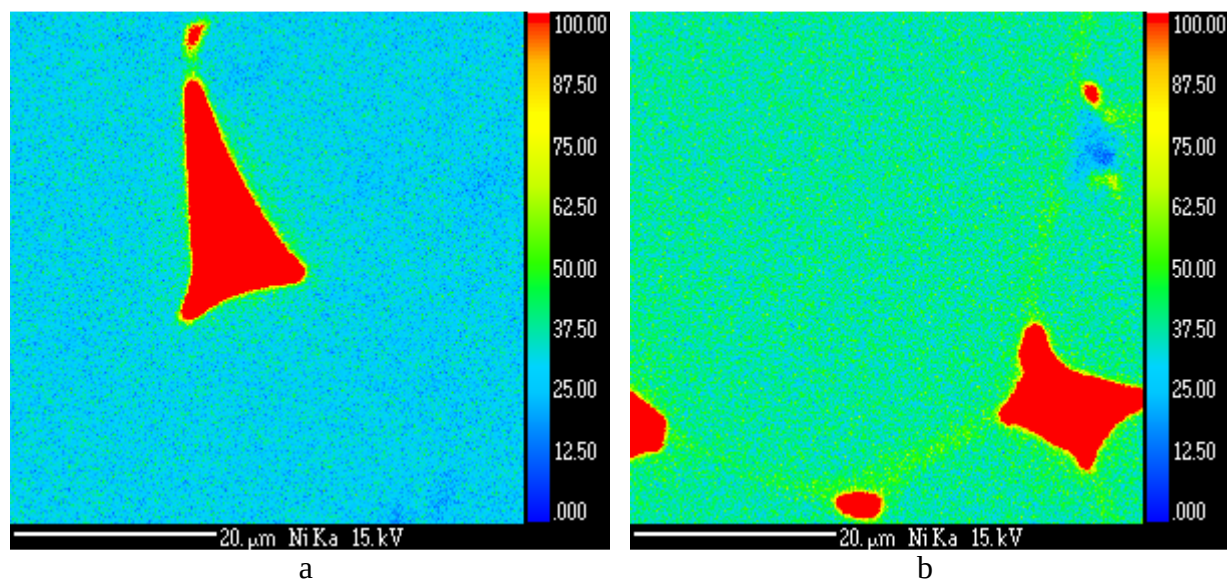


Figure IV.25 : Cartographie X du nickel après frittage à 1450°C pendant 24h.

a : « $BaCe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ ».

b : « $BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ ».

Les zones rouges correspondent à la phase $BaNiO_2$ (corrélation avec figure IV.24)

Parallèlement, pour l'échantillon « $BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ » contenant de l'yttrium, on observe comparativement un enrichissement en nickel à l'intérieur des grains ainsi qu'aux joints de grains. Ce phénomène est corrélé avec un enrichissement en yttrium et une déplétion en cérium au niveau des interfaces (figure IV.26).

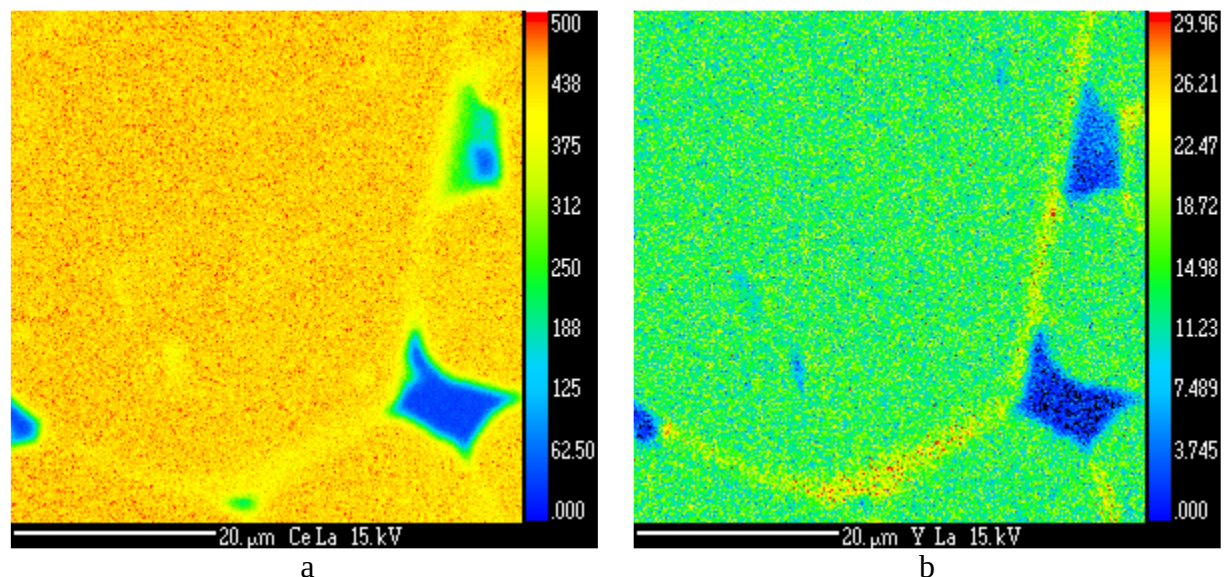


Figure IV.26 : Cartographie X de « $BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ » obtenues après frittage à 1450°C pendant 24h

a : cérium.

b : yttrium.

Ce même phénomène est observé pour le composé « $BaCe_{0,7}Y_{0,1}Ni_{0,2}O_{3-\alpha}$ » (Annexe V) et n'est pas observé pour les échantillons « $BaCe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ » et « $BaCe_{0,8}Ni_{0,2}O_{3-\alpha}$ » (Annexes II et III).

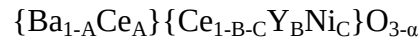
L'analyse quantitative réalisée par E.P.M.A. W.D.S à l'intérieur des grains, permet de déterminer les principaux rapports molaires caractéristiques de la phase pérovskite (tableau IV.9).

Composé théorique	Rapport molaire Ba/Ce	Rapport molaire Y/Ce	Rapport molaire Ni/Ce
BaCe _{0,9} Ni _{0,1} O _{3-α}	0,92(1)	-	0,000(1)
BaCe _{0,8} Ni _{0,2} O _{3-α}	0,92(1)	-	0,000(1)
BaCe _{0,8} Y _{0,1} Ni _{0,1} O _{3-α}	1,01(1)	0,108(7)	0,011(1)
BaCe _{0,7} Y _{0,1} Ni _{0,2} O _{3-α}	1,01(1)	0,113(5)	0,011(1)

Tableau IV.9 : Rapports molaires Ba/Ce, Y/Ce et Ni/Ce caractéristiques des phases pérovskites obtenus après frittage à 1450°C pendant 24h.

Ces résultats font apparaître que les rapports cationiques sont identiques dans les deux familles de composés (avec et sans yttrium), quelle que soit la quantité de nickel initialement introduite dans le mélange. Ceci indique alors que la limite de solubilité a été atteinte. De plus, cette analyse met avant le rôle de l'yttrium dans l'insertion du nickel au sein de la structure.

A partir de ces rapports molaires, si l'on admet une position en site B pour le nickel et une substitution partielle en site A par le cérium, on déduit une pérovskite de composition générale :



Or, on a

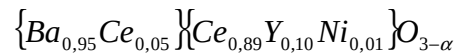
$$\frac{Ba}{Ce} = \frac{1-A}{1+A-B-C} = 1,01 \quad (4.1)$$

$$\frac{Y}{Ce} = \frac{B}{1+A-B-C} \approx 0,11 \quad (4.2)$$

et

$$\frac{Ni}{Ce} = \frac{C}{1+A-B-C} \approx 0,011 \quad (4.3)$$

En résolvant le système, il vient alors comme formulation limite pour la pérovskite homogène contenant du nickel :



IV.3.3.4. Conclusion

Il apparaît donc clairement que la formation de cette phase résulte de l'équilibre de solubilité mutuelle en température des phases BaNiO_{2+x} et BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} associée à un endommagement thermique de la pérovskite (solubilité en site A du cérium). La présence de l'yttrium est primordiale pour permettre l'incorporation du nickel au sein du nouveau composé. En tout état de cause, la solubilité du nickel reste limitée à 1mol%.

Cette nouvelle phase présente la particularité d'être formée dans le cadre de l'endommagement thermique de la phase pérovskite hôte du nickel. On peut alors se

demander quelles sont les conséquences de cette solubilité vis-à-vis du stade ultime d'endommagement, à savoir la précipitation d'une phase de type CeO_2 . Cette étude fera l'objet du prochain paragraphe.

IV.3.4. Endommagement thermique de la phase pérovskite au nickel

La figure IV.27 donne les différents diffractogrammes enregistrés pour différents mélanges de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ et de NiO (tableau IV.2) après un traitement thermique de 72h à 1450°C.

On observe dans tous les cas de figure la présence majoritaire d'une phase pérovskite mais également celle d'une phase comparable à $Y_{0,10}Ce_{0,90}O_{1,95}$ (fiche J.C.P.D.S. n° 75-0174) traduisant le stade ultime d'endommagement thermique. Néanmoins, si l'on s'intéresse qualitativement à la proportion de cette seconde phase dans les différents mélanges, on constate qu'elle est la même quelle que soit la quantité de NiO initialement ajoutée à $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. Comparativement, cette fraction est environ deux fois plus grande que pour l'endommagement thermique de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur.

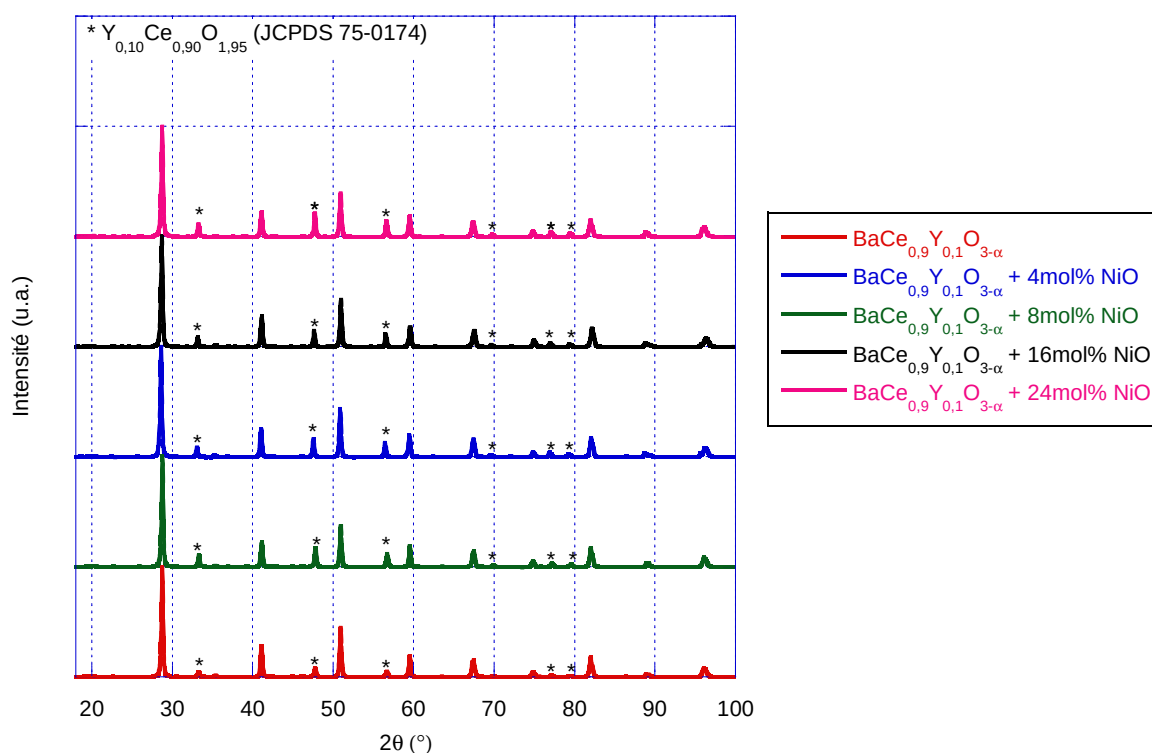


Figure IV.27 : Diffractogrammes obtenus après frittage à 1450°C pendant 72h de différents mélanges $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – NiO.

Le tableau IV.10 indique les paramètres de maille pour chacune des phases pérovskites. Pour les échantillons frittés en présence de NiO, on observe des volumes identiques comparables au volume déterminé pour notre composé limite $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}[Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}]O_{3-\alpha}$.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)
BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-α}	8,736(6)	6,238(3)	6,214(1)	338,8(2)
BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} + 4mol% NiO	8,774(1)	6,212(1)	6,234(1)	339,8(1)
BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} + 8mol% NiO	8,775(1)	6,218(1)	6,227(1)	339,8(1)
BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} + 16mol% NiO	8,769(1)	6,210(1)	6,233(1)	339,5(1)
BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} + 24mol% NiO	8,781(1)	6,217(1)	6,225(1)	339,8(1)
{Ba _{0,95} Ce _{0,05} }{Ce _{0,89} Y _{0,10} Ni _{0,01} }O _{3-α}	8,779(1)	6,224(1)	6,228(1)	339,7(1)

Tableau IV.10 : Paramètres et volumes de maille calculés à partir des diffractogrammes présentés sur la figure IV.24. On donne à titre de comparaison les paramètres de maille calculés pour {Ba_{0,95}Ce_{0,05}}{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}}O_{3-α} (voir Annexes)

Si l'on considère que la quantité de NiO ajoutée au préalable pour chacun des échantillons est supérieure à la limite de solubilité du nickel au sein de la pérovskite (1mol%), cela signifie que les phases pérovskites obtenues sont identiques et comparables à {Ba_{0,95}Ce_{0,05}}{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}}O_{3-α}. Dans ces conditions, elles ont toutes subi le même endommagement thermique et, en conséquence, abouti à la formation de la même quantité de phase secondaire de type CeO₂.

IV.3.5. Conclusion

A travers ce chapitre, on a pu mettre en évidence la diffusion de NiO au sein de la phase BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α}. Cette diffusion se fait, en premier lieu, au niveau des joints de grains et permet de diminuer de plus de 200°C la température de frittage de BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α}, ce qui peut être perçu comme un aspect très bénéfique. Dans un second temps, la diffusion s'effectue également au sein de la phase cubique haute température. Couplée au phénomène d'endommagement thermique, elle permet de passer graduellement de BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} à {Ba_{0,95}Ce_{0,05}}{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}}O_{3-α}.

Cette évolution graduelle de la composition implique des variations chimiques locales et des modifications microstructurales importantes au cours du processus, susceptibles d'avoir des fortes influences sur les propriétés de transport de la phase pérovskite. Aussi, à travers le prochain chapitre, nous allons discuter des principales étapes conduisant à la phase {Ba_{0,95}Ce_{0,05}}{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}}O_{3-α} et des conséquences sur la conduction protonique.

IV.4. Discussion

En premier lieu, nous allons nous intéresser au mécanisme conduisant à la réduction de la température de frittage de la phase BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α}

IV.4.1. Diffusion aux joints de grains : NiO agent de frittage

On a observé pour les échantillons frittés à 1250°C pendant 10h en présence de NiO une densité relative égale à 95%. La taille de grain alors observée est de l'ordre de 5µm (paragraphe IV.3.2.). Cette densification à plus basse température, comparée aux 24h à 1450°C nécessaires au frittage de BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α}, se trouve corrélée à un enrichissement

prononcé en nickel au niveau des joints de grains (figure IV.14). Bien que le processus de frittage soit un mécanisme de diffusion à l'état solide, la diffusion de nickel considérée comme seule entité chimique ne permet pas de justifier la coalescence des grains de la phase pérovskite et n'explique en aucun cas la composition chimique observée pour les joints de grains (figure IV.14).

On a observé dans les essais de synthèse de la phase « $BaCe_{0,8}Y_{0,1}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ » (paragraphe IV.3.3.) la formation d'une phase de type $BaNiO_{2+x}$. La formation d'une telle phase est possible dès 1000°C par réaction à l'état solide entre NiO et $BaCO_3$ [82] suivant la réaction (4.4)



De plus la morphologie de cette phase laisse penser un état liquide pendant le cycle de frittage. Ceci est en accord avec les données thermodynamiques disponibles pour le système BaO-NiO (figure IV.28).

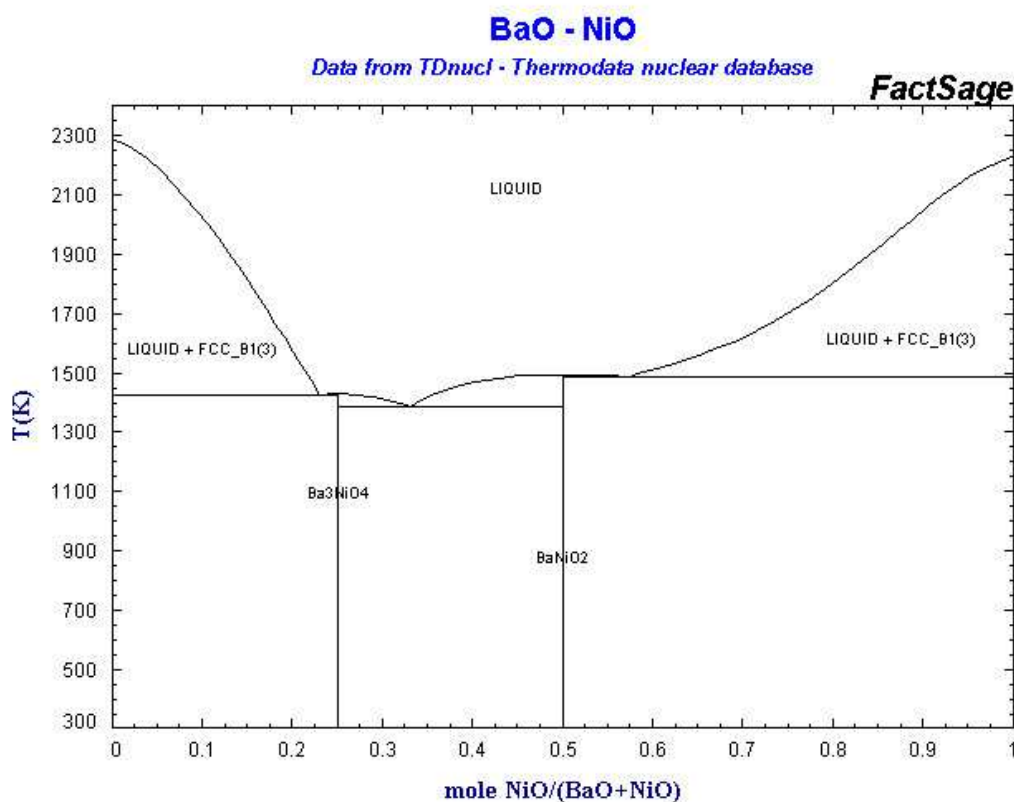
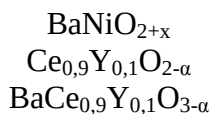


Figure IV.28 : Diagramme de phase du système BaO-NiO (d'après Thermodata Nuclear Phase Diagrams)

L'apparition d'une telle phase suppose donc l'existence au préalable de baryum sous la forme d'un carbonate. Or, on sait que notre poudre initiale de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ contient une fraction de $BaCO_3$ et de $Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-\alpha}$ (paragraphe II). Comme la température de formation des phases $BaNiO_{2+x}$ est d'environ 100°C inférieure à la température de décomposition thermique du $BaCO_3$ et de synthèse de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, on peut raisonnablement imaginer, lorsque NiO est ajouté, l'apparition de cette phase au début de traitement thermique.

Suivant ce schéma réactionnel, on observe alors au niveau du joint de grain un mélange constitué des trois phases :



avec, en proportion, des quantités comparables de baryum et de cérium (conservation de la stœchiométrie de la poudre de départ).

En réalité, il apparaît délicat d'énumérer le nombre de phases secondaires au niveau des joints de grains, et d'en identifier la composition chimique exacte, notamment la ou les phase(s) riche(s) en nickel et baryum. Le désordre local provoqué par les joints de grains autoriserait plus certainement un mélange vitreux de ces phases. Sans juger de la nature cristalline exacte de ces phases après refroidissement, leur juxtaposition au sein du joint de grains, permet d'expliquer le profil de concentration observé pour un frittage à 1250°C pendant 10h (figure IV.14). De plus, il autorise alors la diffusion rapide de chacun des éléments de la phase pérovskite, expliquant la coalescence et la densification rapide de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

Ce mécanisme reste soumis à la présence de $BaCO_3$ dans la poudre initiale de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ et pourrait donc dépendre du degré de pureté du matériau de départ. Cependant, dans la mesure où les composés de la famille de $BaCeO_3$ présentent une certaine sensibilité vis-à-vis de la carbonatation, on peut raisonnablement penser que, quelle que soit la poudre utilisée, chaque grain de pérovskite présente une surface partiellement carbonatée. La présence de ce carbonate de surface est alors suffisante pour que NiO conserve son effet agent de frittage.

Si la formation de $BaNiO_{2+x}$ permet d'expliquer la diminution de la température de frittage, il se limite néanmoins à une diffusion aux joints de grains et ne permet pas d'expliquer la formation d'une phase pérovskite contenant du nickel. Le prochain paragraphe est consacré à la discussion autour de la diffusion en volume favorisant la formation de la phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}[Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}]O_{3-\alpha}$.

IV.4.2. Diffusion en volume : formation d'une pérovskite au nickel

Le problème de la formation d'une pérovskite au nickel est complexe et fait intervenir trois phénomènes successifs :

- la diffusion volumique de l'élément ;
- la stabilisation du nickel au sein de la structure ;
- l'endommagement thermique de la pérovskite.

IV.4.2.1. Diffusion volumique de l'élément : rôle de l'yttrium

En essayant de synthétiser le composé « $BaCe_{0,9}Ni_{0,1}O_{3-\alpha}$ » on a observé l'impossibilité de stabiliser le nickel dans la structure pérovskite. Or dans ce cas nous avons également observé le composé $BaNiO_{2+x}$. La présence de cette phase n'est donc pas suffisante pour la formation de la pérovskite au nickel. De plus, chaque phase de type $BaCeO_3$ subit un

endommagement thermique. Alors, cela signifie nécessairement que l'yttrium joue le rôle clé dans le processus, soit en autorisant la stabilisation du nickel au sein de la structure pérovskite, soit en permettant la diffusion en volume.

Dans le cas du co-frittage de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ en présence de NiO, on a observé la présence d'un enrichissement en nickel au niveau des parois de domaine (paragraphe IV.3.2.4., figure IV.17). Ceci est le résultat de la diffusion de cet élément au sein de la phase pérovskite lors du palier de frittage, puis, de sa ségrégation aux interfaces durant le refroidissement. En conséquence, cela indique que la solubilité dans la maille de ce cation n'est possible qu'à travers une structure cubique haute température démontrant ainsi son rôle clé dans le mécanisme d'insertion du métal au sein de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. De plus, cela exclut le rôle de l'yttrium comme agent stabilisant du nickel dans la pérovskite.

Considérons, la synthèse du composé théorique « $BaCe_{0,8}Ni_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ ». Si l'on admet la formation favorisée d'un composé de type $BaNiO_{2+x}$ à 1000°C, la formation de la phase, non obtenue « $BaCe_{0,8}Ni_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ » résulterait de l'équilibre de dissolution mutuelle de $BaNiO_{2+x}$ et $BaCe_{0,88}Y_{0,12}O_{3-\alpha}$. Avant le palier de frittage à 1450°C, on observerait donc pour cet échantillon un mélange $BaNiO_{2+x}$, $BaCe_{0,88}Y_{0,12}O_{3-\alpha}$ au niveau des joints de grains.

En ce qui concerne l'échantillon $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – 4mol% NiO, on observerait plutôt aux joints de grains le mélange $BaNiO_{2+x}$, $Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-\alpha}$, $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, en accord avec les observations réalisées après frittage à 1250°C pendant 10h (simple diffusion aux joints de grains). On peut alors se demander par quel mécanisme ces deux systèmes, en apparence différents, conduisent à l'apparition de la même phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$.

En ce qui concerne l'échantillon $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – 4mol% NiO, un traitement thermique plus long, par exemple 1450°C pendant 24h, conduit inévitablement à l'endommagement thermique de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. On observe alors, l'exsolution de l'yttrium puis la substitution en site A par du cérium. De ce point de vue, la phase cérine présente dans la poudre de départ constitue une source première de cet élément. Ainsi, on peut envisager, lors de l'évolution du système en température, la disparition de la cérine et l'enrichissement en yttrium des joints de grains. La phase mouillante aux joints de grains est donc de type :



De façon plus générale, il est probable que ce mélange se présente sous la forme d'un eutectique contenant à la fois le baryum, le nickel et l'yttrium.

Dans le cas de la synthèse du composé théorique $BaCe_{0,8}Ni_{0,1}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ l'endommagement thermique conduisant en premier lieu à une ségrégation en yttrium de la phase $BaCe_{0,88}Y_{0,12}O_{3-\alpha}$, puis, à la substitution sur le site A en cérium. On observerait alors un mélange au joint de grains du même type (même hypothèse sur la formation d'un mélange eutectique) :



Ainsi, partant d'un état initial différent, les joints de grains de ces deux composés évoluent donc vers un même état final. La seule différence résultant de la proportion de $BaNiO_{2+x}$. Or on l'a vu, la quantité initiale de $BaNiO_{2+x}$ n'a pas d'influence directe sur la composition en nickel du composé final (tableau IV.9). Il existe donc un point du traitement thermique caractéristique de l'état d'endommagement du matériau, à partir duquel les deux

microstructures considérées vont évoluer de la même façon et aboutir à la formation de la même phase.

Si l'on s'intéresse plus particulièrement à la microstructure observée pour le composé théorique « BaCe_{0,8}Ni_{0,1}Y_{0,1}O_{3-α} » fritté à 1450°C pendant 24h, on remarque une corrélation entre l'enrichissement aux joints de grains en yttrium et en nickel (figures IV.25 et IV.26). Bien qu'il s'agisse d'une microstructure post-refroidissement (après ségrégation du nickel lors des transitions de phase), l'enrichissement relatif en baryum n'est pas dans le même rapport et ne paraît pas suffisant pour fixer l'intégralité du nickel sous la forme BaNiO_{2+x}. De plus, contrairement au cas d'un frittage de BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} pur où l'yttrium ségrégé a tendance à s'agglomérer pour former des précipités intergranulaires d'Y₂O₃, il reste, dans le cas présent, localisé essentiellement au niveau des joints de grain, en association avec le nickel.

On peut alors se poser la question de l'apparition au cours du frittage d'une phase vitreuse riche en nickel et en yttrium, stabilisant localement le nickel dans un environnement octaédrique. Il en résulterait alors un équilibre entre le cation métallique de cette phase et l'yttrium de la phase pérovskite dérivée BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α}. Un processus d'interdiffusion entre le nickel localisé aux joints de grains et l'yttrium de la phase BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α} tendrait alors à appauvrir la phase intergranulaire en Ni, tout en l'enrichissant en yttrium. La conséquence de ce mécanisme serait l'incorporation du nickel en volume dans la pérovskite et une augmentation de la ségrégation en yttrium comme suggéré sur les cartographies X.

Un tel mécanisme entraîne cependant la question du degré d'oxydation du nickel lors de son incorporation au sein de la structure pérovskite. La stabilisation en environnement octaédrique comme dans les nickelates de type LnNiO₃ (Ln : Lanthanides) suggère un degré d'oxydation +III.

Le tableau IV.11 indique les rayons ioniques du nickel en coordinence VI. Le degré d'oxydation +III permettrait de minimiser le défaut de charge associé à la diffusion en volume au sein de BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-α}.

	Degré d'oxydation	Rayon ionique en coordinence VI (Å) [SHA76]	Défaut de charge associé (site B)
Ce	+IV	0,87	0
Y	+III	0,9	+I
Ni	+III	Bas spin	+I
		Haut spin	
Ni	+II	0,69	+II

Tableau IV.11 : Rayons ioniques du nickel en coordinence VI selon le degré d'oxydation et l'état de spin. Comparaison avec le cérium et l'yttrium.

Cependant, en l'état actuel des observations réalisées et de nos connaissances sur le matériau, il nous est impossible de confirmer cette hypothèse. Une détermination du degré d'oxydation du nickel dans la pérovskite nécessite le déploiement de techniques spécifiques d'investigations.

Malgré l'incertitude sur le degré d'oxydation du nickel, et sur la nature de la phase médiatrice du nickel au sein de la pérovskite, l'yttrium apparaît clairement comme la clé pour

autoriser la diffusion volumique du nickel au sein de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. L'étape suivante dans le processus de synthèse de phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}[Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}]O_{3-\alpha}$ réside dans la stabilisation du cation au sein de la structure.

IV.4.2.2. Stabilisation du nickel au sein de la structure

Pour un échantillon de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ fritté à 1250°C pendant 10h, on a mis en évidence une ségrégation aux parois de domaines du nickel lors du refroidissement. Cette observation suggère l'impossibilité de stabiliser le nickel dans une structure pérovskite lors du refroidissement. Cependant, localement, on a détecté des précipités intragranulaires contenant du nickel et de composition similaire à une pérovskite (paragraphe IV.3.2.4., figure IV.12). Il existe donc une condition physico-chimique ou structurale, apparaissant lors de l'avancement du traitement thermique, qui permet de stabiliser ce cation dans la structure et d'éviter sa ségrégation.

Les figure IV.29 et IV.30, donne les spectres de perte d'énergie (E.E.L.S.) des électrons au voisinage du seuil d'absorption du cérium enregistrés respectivement pour un domaine ne contenant pas de nickel, et pour un précipité intragranulaire. Le tableau IV.12 indique les rapports surfaciques des pics M_5/M_4 .

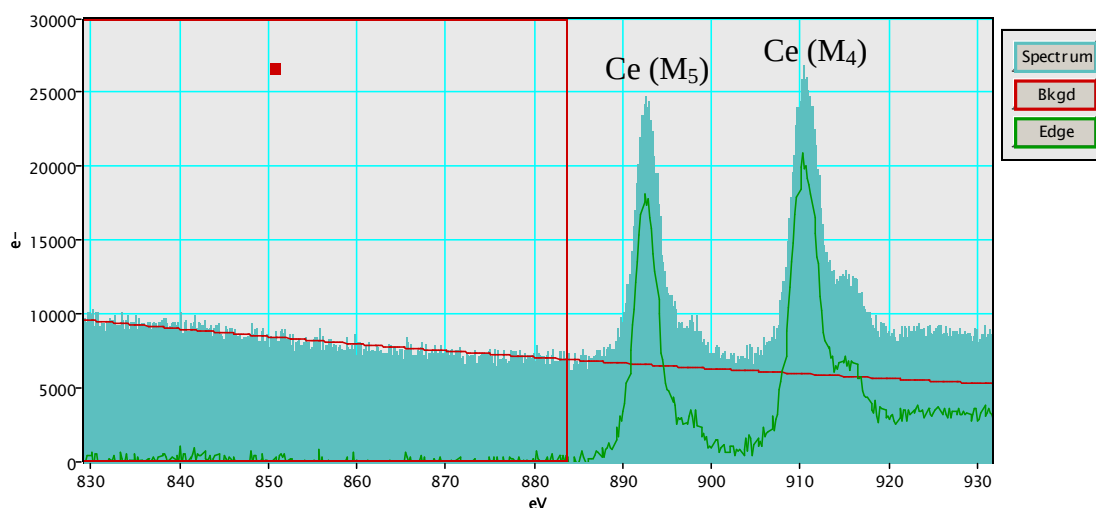


Figure IV.29 : Spectre de pertes d'énergie des électrons enregistré au voisinage du seuil d'absorption du cérium à partir d'un domaine exempt de tout précipité intragranulaire contenant du nickel.

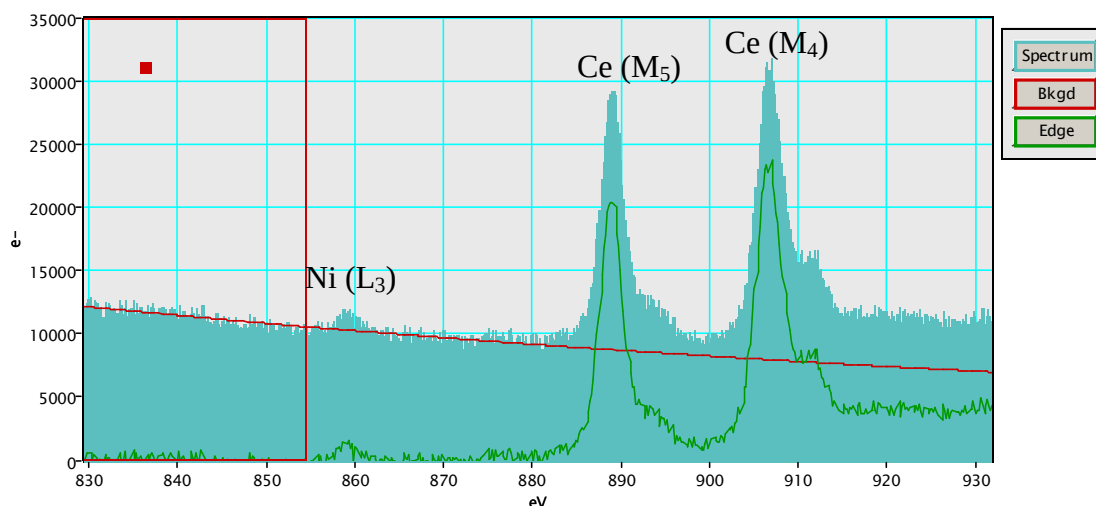


Figure IV.30 : Spectre de perte d'énergie des électrons enregistré au voisinage du seuil d'absorption du cérium à partir d'un précipité intragranulaire contenant du nickel.

	domaine	précipité
M_5/M_4	0,62	0,65

Tableau IV.12 : Rapport surfacique M_5/M_4 des pics caractéristiques du cérium.

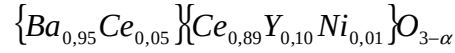
Les temps d'exposition étant comparables pour les deux acquisitions, les dégâts d'irradiation susceptibles de modifier le degré d'oxydation du cérium [80] sont similaires pour les deux zones. De plus, quel que soit le seuillage du signal effectué, on conserve la même hiérarchie dans les rapports. C'est-à-dire un rapport M_5/M_4 plus grand dans un précipité que dans un domaine. En conséquence, il apparaît donc une concentration plus forte en Ce^{3+} au sein des précipités. En couplant cette information au modèle d'endommagement thermique précédemment établi pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, on en conclut que la stabilisation du nickel au sein de la structure pérovskite n'est rendue possible que par une substitution sur le site A en cérium. Cette substitution par un cation de plus petite taille que Ba^{2+} en site A permet alors d'accommoder en partie la distorsion engendrée par la présence de nickel en site B.

Dans l'hypothèse du degré d'oxydation +III pour le nickel, cette distorsion est d'autant plus importante que l'effet Jahn-Teller est actif pour cette configuration électronique du nickel. En l'absence d'une compensation par le cérium en site A, la superposition de l'effet Jahn-Teller aux distorsions des octaèdres engendrées par les transitions de phases allotropiques de la pérovskite permettrait d'expliquer la ségrégation sous formes de précipités distribués périodiquement le long des parois de domaines. Pour expliquer cette distribution particulière, on peut émettre l'hypothèse de l'enrichissement progressif en nickel au niveau du front de ségrégation jusqu'à atteindre une composition eutectique, formant ainsi un film liquide. Lors du refroidissement, on obtiendrait alors en alternance, les deux phases solides en équilibre avec l'eutectique, expliquant ainsi la périodicité.

En ce qui concerne le mécanisme de compensation, il permet d'expliquer la présence localisée d'une pérovskite au nickel après frittage à basse température (1250°C), et sa généralisation pour un traitement thermique de 24h à 1450°C. Le processus de germination/croissance d'une pérovskite contenant du nickel est donc strictement corrélé à l'évolution du processus d'endommagement thermique et au taux de substitution en site A par le cérium.

IV.4.2.3. Endommagement thermique

Une fois amorcé au sein d'un grain, le processus de croissance de la nouvelle phase pérovskite va se poursuivre parallèlement à l'avancement de l'endommagement. On a pu déterminer la composition limite de la phase homogène comme :



Or, pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur, on a déterminé le composé :



Le stade ultime d'endommagement thermique est atteint lorsque la perte en baryum ne peut plus être compensée par une substitution au cérium en site A. En comparant les deux formulations, on constate une limite de solubilité du cérium en site A plus faible en cas de présence de nickel. Ainsi, les conditions de précipitation de la phase de type CeO_2 sont atteintes plus tôt que pour l'endommagement thermique de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur.

Ceci permet alors d'expliquer pourquoi, en cas d'ajout de NiO, la phase secondaire est détectée sur les diffractogrammes après un frittage à 1450°C pendant 24h (figure IV.16) alors qu'elle n'apparaît pas dans les mêmes conditions pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur (chapitre III, figure III.5). En conséquence, à traitement thermique comparable, la proportion de phase secondaire de type CeO_2 est toujours plus importante en présence de NiO que pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pur, comme observé sur la figure IV.24.

IV.4.2.4 Conclusion

La formation de la phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$ fait suite à un processus complexe faisant intervenir non seulement des phénomènes de diffusion par le biais de phases intermédiaires contenant du baryum, du nickel et de l'yttrium, mais aussi l'endommagement thermique, primordial pour stabiliser la structure. On peut faire la synthèse de ce processus de formation en cinq étapes :

1. Formation de $BaNiO_{2+x}$ puis diffusion aux joints de grain du nickel sous la forme $BaNiO_{2+x}$, et formation d'une phase riche en yttrium stabilisant le nickel en environnement octaédrique.
2. Interdiffusion du nickel localisé aux joints de grain et de l'yttrium présent dans les grains de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.
3. Avancement de l'endommagement thermique, germination de la phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$.
4. Avancement de l'endommagement thermique, croissance de la phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$.
5. Précipitation d'une phase de type CeO_2 , stade ultime de dégradation.

Une fois ce mécanisme et le rôle de chacun des éléments clairement identifiés, on peut légitimement se poser la question de l'évolution des propriétés de transport suivant l'avancement de ce processus. Cette discussion fait l'objet du prochain paragraphe.

IV.4.3. Propriétés de transport

D'un point de vue dynamique, il est difficile d'imaginer un découpage aussi strict du mécanisme réactionnel réel. D'un point de vue concret, on peut raisonnablement imaginer qu'il existe une certaine concomitance entre chacune d'elles, et toute la difficulté réside dans l'identification de la nature des phases aux joints de grains, dont la composition chimique évolue avec le traitement thermique. Etudier de façon exhaustive les propriétés de transport du matériau à l'issue de chacune de ces étapes s'avère donc hasardeux. En revanche, on peut déterminer trois matériaux à la microstructure caractéristique de l'avancement de la formation de $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$ et de l'endommagement thermique.

Ces trois matériaux caractéristiques sont :

- Un échantillon constitué du mélange $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha} - 4\text{mol\% NiO}$ densifié à 1250°C pendant 10h. La phase pérovskite est alors peu endommagée, la présence de la phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$ est très limitée.
- Un échantillon constitué du mélange $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha} - 4\text{mol\% NiO}$ densifié à 1450°C pendant 24h. Le matériau est essentiellement constitué de la phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$.
- Un échantillon obtenu à partir du mélange $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha} - 4\text{mol\% NiO}$ fritté à 1450°C pendant 72h. Cet échantillon est alors constitué essentiellement de la phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$ ainsi que d'une fraction de phase secondaire de type CeO_2 .

Les propriétés de transport ont été évaluées par spectroscopie d'impédance.

IV.4.3.1. Frittage à 1250°C pendant 10h

La figure IV.31 donne le diagramme d'Arrhénius d'un échantillon obtenu à partir du mélange $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha} - 4\text{mol\% NiO}$ densifié à 1250°C pendant 10h. La conductivité totale mesurée à 600°C est de 10^{-2} S/cm, soit approximativement deux fois plus grande que pour un échantillon de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ densifié à 1450°C pendant 24h.

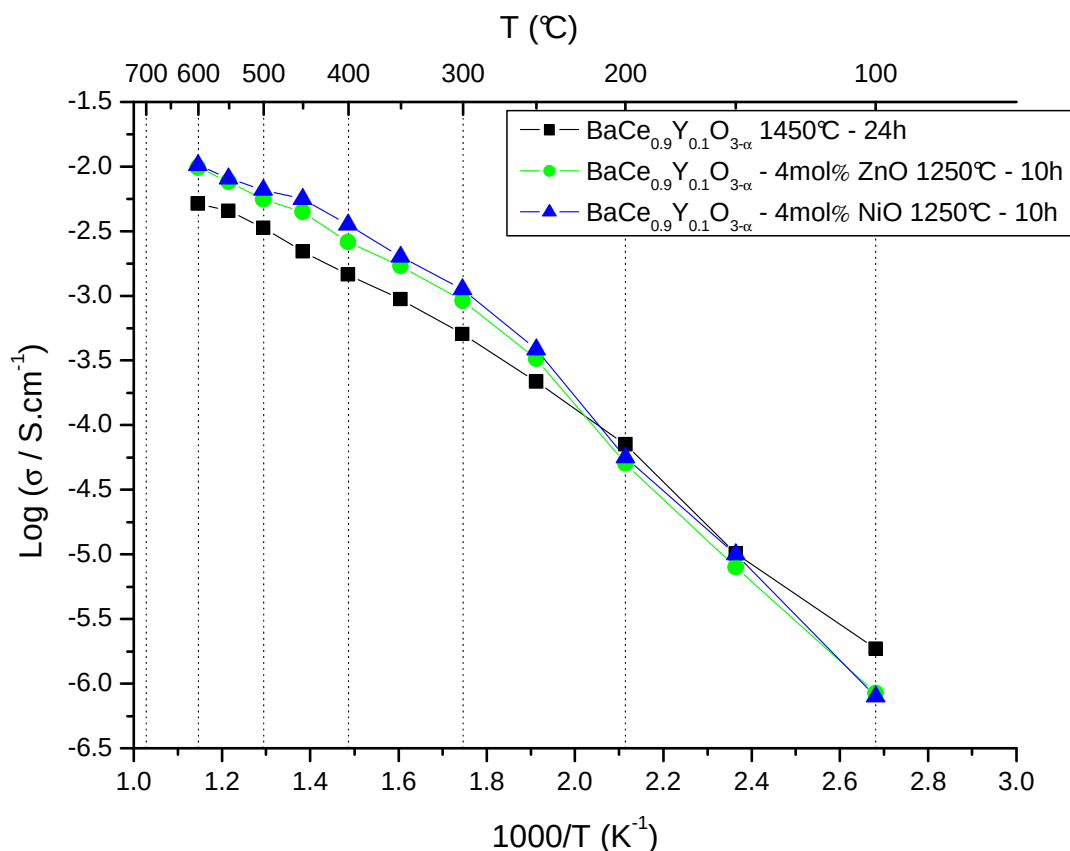


Figure IV.31 : Droites d'Arrhénius $\log(\sigma)=f(1000/T)$ obtenues pour différents échantillons de $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$ frittés à 1250°C pendant 10h avec agent de frittage (4mol% ZnO et 4mol% NiO). Comparaison avec un échantillon pur fritté à 1450°C pendant 24h.

Sur cet échantillon, il a été possible d'identifier la contribution relative aux grains et aux joints de grains. Le tableau IV.13 indique les énergies d'activation relatives aux contributions σ_G et σ_{JdG} des grains et des joints de grains à la conductivité totale.

	Grains	Joints de grains
Ea (eV)	0.436(8)	0.73(2)

Tableau IV.13 : Energies d'activation du processus de transport au niveau des grains et des joints de grains pour un échantillon $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$ – 4mol%NiO densifié à 1250°C pendant 10h. Mesure effectuée dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (L.E.P.M.I. unité mixte de recherche n°5631, C.N.R.S, Grenoble I.N.P., Université Joseph Fourier)[81].

L'énergie d'activation correspondant à la réponse des grains (Ea_G) est comparable à la valeur admise pour une conduction protonique [19]. Or, la conduction protonique est contrôlée au-delà de 300°C par diffusion au sein des grains [81]. En conséquence, la différence observée entre l'échantillon densifié à 1450°C pendant 24h et l'échantillon fritté en présence de NiO à 1250°C pendant 10h trouve son origine uniquement dans le comportement des grains [81]. De plus, les microstructures de ces deux échantillons sont comparables (taille de grain comparable proche de 5µm, structure en domaines) et l'utilisation de ZnO comme

agent de frittage [77] conduit au même résultat. La différence de comportement est donc entièrement liée au phénomène d'endommagement thermique. On observe là l'effet bénéfique du frittage basse température de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

Parallèlement, comparée à E_{aG} l'énergie d'activation du transport aux joints de grain (E_{aJdG}) est supérieure. Cette observation confirme la différence de comportement entre les grains et les joints de grains, vis-à-vis de la diffusion protonique [28]. En revanche, dans le cas précis du frittage en présence de NiO, on observe une augmentation de cette énergie d'activation bien plus significative qu'attendue dans $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (0.60eV). En conséquence, on peut alors s'interroger sur la nature du porteur de charge au niveau des joints de grains. Cette question est d'autant plus pertinente que l'analyse chimique indique bien la présence de plusieurs phases au niveau des interfaces. De plus, bien que les phases de type $BaNiO_{2+x}$ soient isolantes électroniques [83], on peut s'interroger quant à leur stabilité sous hydrogène, atmosphère de travail du matériau considérée. La réduction des cations de nickel sous leur forme métallique, aux joints de grains, permettrait une conduction électronique non désirée à travers le matériau. La question concernant l'apparition d'une telle conduction au niveau des interfaces reste ouverte.

Ainsi, si le porteur de charge reste majoritairement le proton au sein du grain, il est difficile en l'état actuel de porter un jugement définitif sur l'effet positif ou non de NiO sur les propriétés de transport de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ au moins pour un frittage à basse température. Des mesures complémentaires de nombres de transport permettraient certainement de clarifier l'effet du nickel sur les propriétés de transport du matériau final et de confirmer ou d'infirmer les observations réalisées par V. Agarwal [79].

Une fois ces observations réalisées, nous allons maintenant nous intéresser à un échantillon obtenu à partir du mélange $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ - 4mol% NiO et densifié à 1450°C pendant 24h.

IV.4.3.2. Frittage à 1450°C pendant 24h

Après un tel traitement thermique, on obtient des droites d'Arrhénius similaires en tout point à celles obtenue pour l'échantillon densifié à 1250°C pendant 10h (figure IV.31). La pente à l'origine étant identique, on peut se poser également la question sur la nature du porteur de charge aux joints de grains. En revanche la conductivité totale est systématiquement deux à trois fois plus faible. Ainsi, à 600°C, elle culmine seulement à $2 \cdot 10^{-3}$ S/cm, contre $1 \cdot 10^{-2}$ S/cm après frittage à 1250°C avec ajout de NiO, et $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm après frittage dans les mêmes conditions, mais sans ajout de NiO.

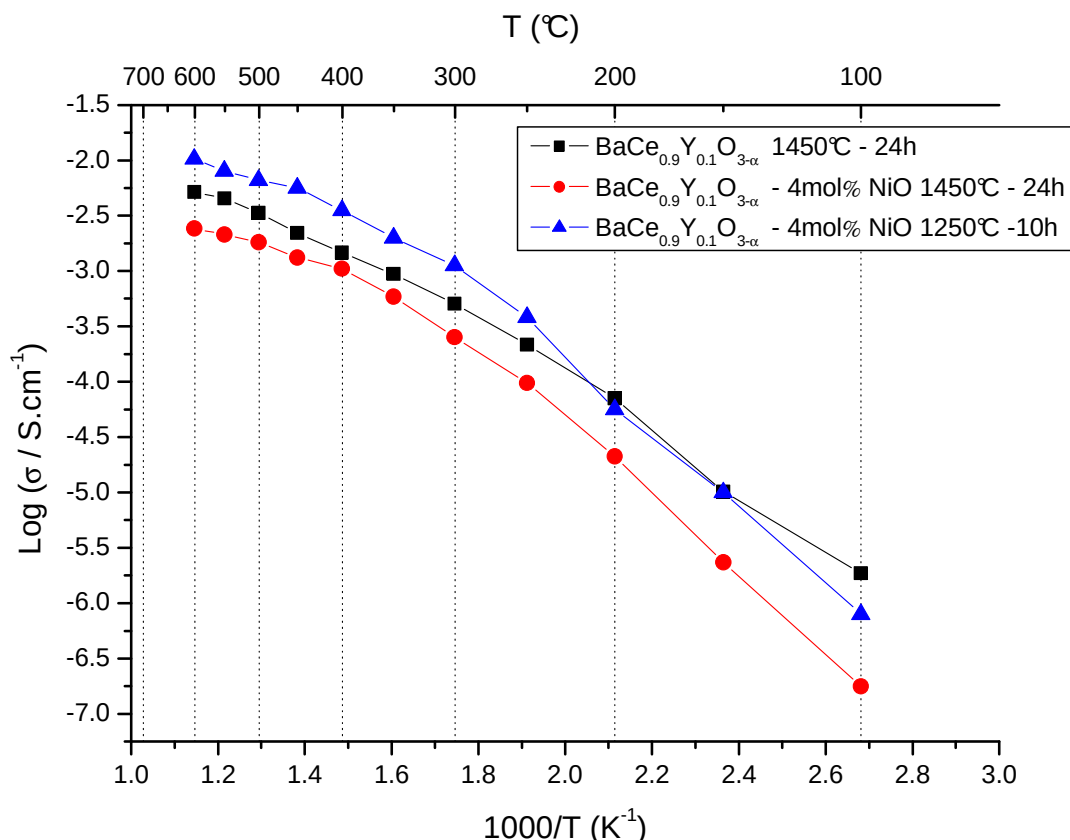


Figure IV.31 : Comparaison des courbes d'Arrhénius obtenues pour différents échantillons de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$.

Le matériau, constitué essentiellement de la phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$ s'avère donc un plus mauvais conducteur protonique que la phase $\{Ba_{0,94}Ce_{0,06}\}\{Ce_{0,88}Y_{0,12}\}O_{3-\alpha}$ issue de l'endommagement thermique de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ dans les mêmes conditions. On peut alors se poser la question de l'évolution de ces propriétés de transport après un endommagement thermique plus prononcé.

IV.4.3.3. Frittage à 1450°C pendant 72h

Dans ce cas de figure, la composition exacte au niveau des joints de grains diffère de celle obtenue après frittage à 1250°C pendant 10h. De plus, l'échantillon se présente essentiellement sous la forme de la pérovskite au nickel $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}\{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\}O_{3-\alpha}$ ainsi que d'une fraction de phase secondaire de type CeO_2 .

La figure IV.32 donne le diagramme de Nyquist typique obtenu pour cet échantillon. On observe alors une boucle inductive. De façon générale, cette boucle inductive a été observée pour toutes les températures, sur l'ensemble des échantillons de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ frittés en présence de NiO et dans différentes proportions. De plus, l'absence de boucle inductive observée pour d'autres échantillons de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ frittés et caractérisés dans les mêmes conditions permet d'éliminer une éventuelle contribution du banc de mesure.

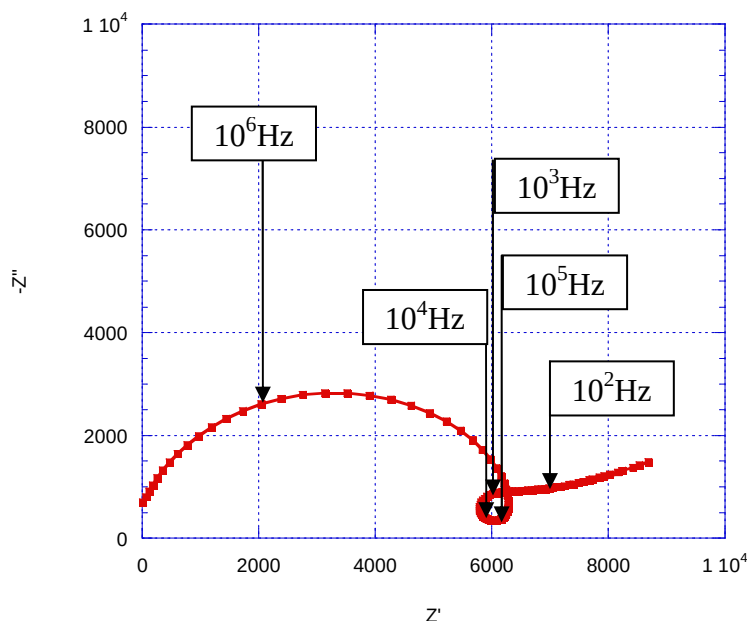


Figure IV.32 : Diagramme de Nyquist de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ – 4mol% NiO fritté dense (1450°C – 72h) obtenu à 150°C sous une atmosphère H_2 , 3% H_2O .

Les boucles inductives sur les diagrammes d'impédance peuvent caractériser la diffusion d'une espèce chimique adsorbée, généralement associée au transport d'une charge superficielle. Généralement, ce processus caractéristique de certaines réactions d'électrodes apparaît à basse fréquence. Dans le cas d'un conducteur oxygène modifié par implantation ionique de fer, B.A. Boukamp a interprété une boucle inductive à basse fréquence (10^{-3} Hz) sur le diagramme de Nyquist par un transfert d'électrons entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, dans une configuration à trois électrodes [84]. On peut toutefois se poser la question sur la transposition possible de cette conclusion à notre cas, somme toute différent.

Dans notre cas, on peut simplement remarquer que la boucle inductive couvre la plage de fréquence caractéristique de la réponse des joints de grains dans $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ (chapitre III, figure III.22). Cependant, il est impossible d'établir son origine exacte. Dans la mesure où cette boucle n'est pas observée pour d'autres échantillons frittés à plus basse température, on peut attribuer sa source aux modifications chimiques et microstructurales engendrées par NiO pour des traitements thermiques de longue durée.

IV.4.3.4. Conclusion

Sans préjuger de la nature des porteurs de charges mobiles au sein de ces échantillons et notamment au niveau des joints de grains, il apparaît clairement que le frittage de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ en présence de NiO introduit des modifications de comportement sensibles. Si l'effet semble bénéfique pour un frittage basse température, il devient néfaste pour un frittage à plus haute température, avec pour conséquence une altération profonde des propriétés de transport. La question se pose alors sur le caractère mixte de la conductivité de ces matériaux.

Si ce matériau s'avère être un conducteur mixte protonique - électronique on pourra alors s'intéresser à diverses applications possibles. Si le composé est stable sous hydrogène, on pourra songer à une application au niveau de l'anode des P.C.F.C. ou bien encore comme

matériau céramique pour la séparation et la filtration d'hydrogène. En revanche, si le composé n'est stable que sous air, on pourra alors songer à son utilisation à la cathode de la P.C.F.C.

IV.5. Conclusion

A travers cette étude, on a pu mettre en évidence la diffusion du nickel au sein de la phase pérovskite de type $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ sur une longueur de diffusion proche de $30\mu m$, comparable à l'épaisseur d'un électrolyte fonctionnel de P.C.F.C. Cette diffusion se fait essentiellement au niveau des joints de grains par l'intermédiaire d'une phase de type $BaNiO_{2+x}$. Outre l'amélioration des propriétés de frittage de la phase pérovskite, cet enrichissement localisé en nickel se poursuit, par l'intermédiaire d'une phase médiatrice contenant de l'yttrium, par une diffusion au sein même des grains. L'avancement progressif de cette diffusion et de l'endommagement thermique de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ conduit, grâce à un mécanisme complexe, à l'apparition d'une phase de type $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\} \{Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}\} O_{3-\alpha}$ ainsi qu'à des modifications profondes de la chimie des joints de grains. A ce jour, l'étude des propriétés de transport sur des matériaux massifs a permis de mettre en évidence des changements importants au niveau de ces propriétés.

Ainsi, pour un frittage à basse température, l'effet de NiO se limite à une modification du comportement des joints de grains et permet une augmentation de la conductivité protonique en limitant l'endommagement thermique. En revanche, pour un traitement thermique plus long, ces changements sont plus sévères. Néanmoins, cette étude n'a pas permis d'identifier formellement l'apparition d'une conductivité électronique rédhibitoire pour une application électrolyte. En conséquence, il apparaît nécessaire de réaliser des essais complémentaires, notamment sur des couches minces d'électrolyte afin de statuer définitivement sur l'effet de NiO. Une solution rapide consistera à mesurer le potentiel en circuit ouvert aux bornes d'une demi-cellule Anode/Electrolyte de type « anode support » réalisée par cofrittage.

En attendant ces investigations complémentaires, on peut adresser un avertissement sérieux quant à l'usage de NiO en température avec $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ pour ce qui est de l'application électrolyte pour pile à combustible.

Chapitre V :

Mise en forme de la demi-cellule anode-électrolyte

Sommaire

V.1. Problématique du coulage en bande.....	125
V.1.1. Interactions particules - solvant	126
V.1.2. Stabilisation des barbotines	127
V.1.2.1. Stabilisation par répulsion électrostatique	128
V.1.2.2. Stabilisation par effet stérique	129
V.1.2.3. Conclusion	130
V.1.3. Rôle du liant	130
V.1.4. Conclusion	130
V.2. Cas de la P.C.F.C. : point sur les matériaux	131
V.2.1. Electrolyte	131
V.2.2. Anode	131
V.2.3. A propos du co-coulage et du co-frittage.....	131
V.3. Méthodes expérimentales	132
V.3.1. Composition des barbotines.....	132
V.3.1.1. Sélection des produits organiques	132
V.3.1.2. Réalisation des barbotines	132
V.3.2. Protocole de coulage en bande	133
V.3.2.1. Banc de coulage.....	133
V.3.2.2. Procédure de coulage en bande.....	133
V.3.3. Protocole de frittage	134
V.3.4. Méthodes de caractérisation	134
V.3.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	134
V.3.4.2. Caractérisation par microtomographie des rayons X.....	134
V.4. Résultats	135
V.4.1. Réalisation des demi-cellules symétriques	135
V.4.1.1. Optimisation de la barbotine d'électrolyte	135
V.4.1.2. Optimisation du traitement thermique.....	136
V.4.1.3. Optimisation de la barbotine d'anode	137
V.4.1.4. Conclusion : réalisation de demi-cellule symétriques	139
V.4.2. Réalisation de demi-cellules bicouches anode-électrolyte	140
V.4.2.1. Caractérisation macroscopique.....	140
V.4.2.2. Caractérisation microscopique.....	141
V.4.2.3 Conclusion	145
V.4.3. Conclusion	146
V.5. Discussion	146
V.5.1. Modélisation du frittage.....	146
V.5.1.1. A propos de la modélisation du frittage.....	147
V.5.1.2. Effet du gradient de taille de grains	147
V.5.1.3. Effet de la cinétique de frittage.....	149
V.5.1.4. Effet combiné	150
V.5.1.5. Conclusion	151
V.5.2. Quelle action corrective adopter ?	152

V.5.2.1. Utilisation de poudre monodisperse	152
V.5.2.2. Frittage sous contrainte	152
V.5.2.3. Conclusion	153
V.6. Conclusion	154

Nous nous sommes jusqu'à présent intéressés à la synthèse de notre poudre de départ de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ et avons caractérisé son comportement au frittage ainsi que sa réactivité avec NiO , précurseur de nickel utilisé pour l'anode. Il s'agit maintenant de mettre en forme ces matériaux de départ en respectant le cahier des charges établi au chapitre I. Les techniques de mise en forme des poudres de céramiques sous la forme de films minces sont nombreuses. On peut citer notamment le coulage en bande, la sérigraphie, ou bien encore la projection plasma. Parmi ces techniques, le coulage en bande de suspensions aqueuses constituait en 2006 le domaine de compétence du centre des matériaux pour la réalisation de cellules de type SOFC [85,86]. Ce procédé peu onéreux permet de d'obtenir par co-coulage, puis par co-frittage, une cellule élémentaire de type S.O.F.C. [86]. Ainsi l'objectif de ce chapitre est d'étudier la transposition de cette technique à la réalisation de la demi-cellule anode/électrolyte de P.C.F.C.

V.1. Problématique du coulage en bande

Le coulage en bande est une technique très appréciée dans l'industrie pour la réalisation de films céramiques dont l'épaisseur est comprise entre $10\mu\text{m}$ et $500\mu\text{m}$. L'étape déterminante dans ce procédé consiste en la réalisation d'une suspension stable de la poudre à mettre en forme, qui, après coulage et séchage, donnera une bande crue, manipulable sans déformation. Ladite bande pourra alors faire l'objet d'un usinage ultérieur, destiné à donner des côtes particulières au film crus.

Cette suspension, appelée barbotine, constitue le cœur de la technique et concentre la plupart des secrets du procédé. Elle est bien souvent déterminante dans le succès ou l'échec de la mise en forme.

Généralement, une barbotine est constituée de quatre constituants :

- le solvant,
- le liant,
- le dispersant,
- la ou les poudres céramiques.

A ces quatre composants de base viennent s'ajouter quelquefois des éléments organiques, favorisant la formation d'une microstructure poreuse lors du traitement thermique, ou bien alors d'autres adjuvants, comme des agents de frittage ou des surfactants. Ces derniers sont généralement destinés au contrôle de l'état de surface de la bande crue.

Le choix de la poudre de départ et la microstructure visée après frittage conditionnent la nature et la quantité de chacun des autres constituants de la barbotine. En effet, les proportions de chacun d'eux vont déterminer la rhéologie et la stabilité de la suspension à couler. En définitive, la composition de la barbotine fixe les caractéristiques mécaniques et microstructurales de la bande crue et du film céramique final.

V.1.1. Interactions particules - solvant

Lorsque des particules solides sont immergées dans un liquide, elles subissent le travail contradictoire de différentes forces attractives ou répulsives. La résultante détermine la stabilité de la suspension. On entend par stabilité de la suspension la non sédimentation des particules pendant une durée supérieure au temps nécessaire à sa mise en forme.

Les interactions dipolaires attractives de Van Der Waals tendent à favoriser l'agglomération des particules entre elles, ce qui nuit à l'homogénéité de la dispersion. De plus, la masse de ces agglomérats favorise leur sédimentation sous l'effet de la gravité. A l'inverse, les forces répulsives de type électrostatiques et stériques associées à l'agitation thermiques tendent à stabiliser la suspension en éloignant les particules solides les unes des autres.

Le solvant est sélectionné en premier lieu en fonction de son inertie chimique vis-à-vis de la céramique. En effet, il est primordial de ne pas dissoudre ou bien altérer de façon irréversible le matériau à mettre en œuvre. En revanche, il doit nécessairement dissoudre l'ensemble des additifs utilisés dans la barbotine. Dans ce choix interviennent souvent des considérations environnementales et de sécurité sanitaire, notamment lorsqu'il s'agit d'utiliser des produits organiques.

L'immersion de la poudre au sein d'un solvant quel qu'il soit se caractérise par la polarisation de l'interface solide – liquide. On observe une structuration du solvant au voisinage de l'interface suivant le caractère acido basique des groupes M-OH. Cette couche de solvant structurée au voisinage de l'interface forme la couche de Stern, limitée par le plan externe de Helmholtz. Le positionnement du plan externe de Helmholtz définit alors le diamètre hydrodynamique des particules solides en solution.

L'eau est un excellent révélateur du potentiel acido-basique au sens de Brønsted. La surface peut alors céder des protons par l'intermédiaire d'une réaction acide :



ou bien alors capter un proton par l'intermédiaire d'une réaction basique



On associe alors un pK_1 acide pour la réaction (5.1) et un pK_2 basique pour la réaction (5.2). A l'échelle de la particule, ces réactions d'ionisation des sites superficiels déterminent une charge globale négative, neutre ou bien positive selon l'avancement de chacune d'elles. La densité superficielle de charge nette σ_0 est alors définie par :

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{MOH_2^{+}} - \Gamma_{MO^{-}}) \quad (5.3)$$

où F désigne la constante de Faraday, et Γ_i correspond à la densité d'adsorption de Gibbs du groupe ionisé i à la surface de la particule. Cette charge de surface est responsable de la formation de la couche de Stern et exerce le potentiel électrostatique Φ sur le solvant. Le potentiel au niveau du plan externe de Helmholtz (P_{OHM}) constitue le potentiel ζ (Zêta) noté Φ_ζ .

Au-delà du plan externe de Helmholtz, lorsque le solvant n'est plus lié à la surface par des interactions acido-basiques, s'étend une zone de charge diffuse, appelée couche de Gouy destinée à écranter la charge de surface σ_0 . L'épaisseur de la couche de Gouy est appelée longueur de Debye, notée κ^{-1} . Elle s'exprime par la relation (5.4) :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon \cdot k \cdot T}{F^2 \cdot \sum_i (N_i \cdot z_i^2)} \right) \quad (5.4)$$

où ε représente la constante diélectrique du milieu, k la constante de Boltzmann, T la température, F la constante de Faraday, N_i la concentration en ion i et z_i la charge relative de ce même ion.

Cette couche diffuse est responsable des interactions électrostatiques répulsives au sein de la suspension. Or, l'intensité de la répulsion électrostatique est proportionnelle à ε et à $\sqrt{\Phi_\varsigma}$ [MO921] suivant la relation (5.5) :

$$I \propto \varepsilon \cdot \sqrt{\Phi_\varsigma} \quad (5.5)$$

Ainsi, si l'eau présente une constante diélectrique ε de 78,5 ; elle varie de 2 à 180 pour des composés organiques. Cependant, dans l'immense majorité des cas, on utilisera des solvants dont la constante diélectrique est proche de 20, c'est-à-dire, largement inférieure à celle de l'eau [88]. Les répulsions électrostatiques sont donc largement favorisées lorsque l'on utilise l'eau comme solvant alors qu'elles sont très limitées dès lors que l'on utilise des solvants organiques conventionnels [88].

On distingue alors deux types de coulage en bande:

- le coulage aqueux, utilisant l'eau comme solvant ;
- le coulage organique, utilisant un solvant organique dont la constante diélectrique est généralement proche de 20.

Lorsque cela est possible, on aura tout intérêt à utiliser le coulage en bande aqueux, pour des considérations environnementales et économiques évidentes. Les mécanismes de stabilisation de la barbotine sont généralement différents si l'on considère une barbotine aqueuse ou une barbotine organique. Le choix du solvant est donc primordial.

Nous allons maintenant détailler les mécanismes de stabilisation des deux types de barbotine. De ces mécanismes dépend alors le choix du dispersant ajouté à la barbotine et destiné à améliorer sa stabilité.

V.1.2. Stabilisation des barbotines

Il est possible de stabiliser une barbotine soit en maximisant les répulsions électrostatiques, soit par un effet stérique.

V.1.2.1. Stabilisation par répulsion électrostatique

La théorie D.L.V.O. proposée par Derjaguin-Landau et Verwey-Overbeek permet d'étudier et de quantifier la stabilité de la suspension de poudres [JOL94]. Cette théorie repose sur l'intensité de l'énergie totale E_T des interactions, calculées à partir de la somme des énergies attractives E_A et répulsives E_R .

$$E_T = E_A + E_R \quad (5.6)$$

L'énergie E_R varie de façon exponentielle avec la distance D au plan externe de Helmholtz. Cette énergie dépend du pH de la solution, de la force ionique et de l'épaisseur de la couche de Gouy.

D'un point de vue macroscopique, les forces attractives de Van der Waals varient en fonction de l'inverse du carré de la distance D entre les particules. Cette force attractive est maximale au niveau du plan externe de Helmholtz. La figure V.1 donne la variation de l'énergie totale E_T en fonction de D et pour différentes valeurs de E_A .

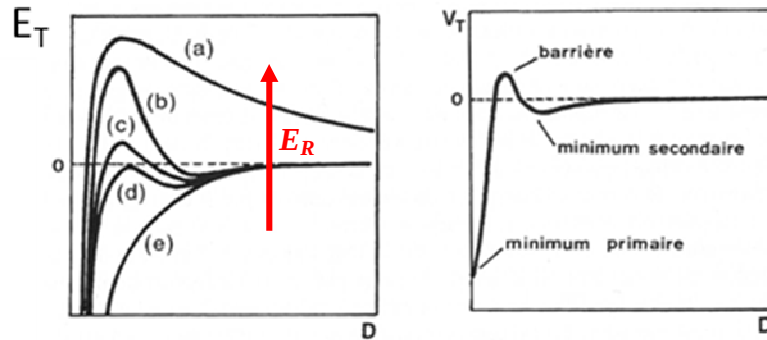


Figure V.1 : Variation de l'énergie d'interaction totale E_T en fonction de la distance D au plan externe de Helmholtz (d'après [53]), avec E_R décroissante de (a) à (e).

Pour une forte répulsion électrostatique (figure V.1.a) les particules se repoussent fortement, la suspension reste stable. Lorsque la répulsion électrostatique diminue on passe par une succession de stade intermédiaire. Lorsque la barrière d'énergie maximale E_{Tmax} est suffisamment grande par rapport à l'agitation thermique (figure V.1.b), les surfaces des particules sont en équilibre au voisinage du minimum secondaire et la suspension reste stable. Lorsque la barrière diminue, on observe une floculation lente de la suspension (figure V.1.c et d). Enfin lorsque l'énergie de répulsion électrostatique est nulle, on observe une floculation et une sédimentation rapide de la suspension (figure V.1.e).

La stabilité de la suspension dépend de E_{Tmax} . Lorsque le solvant choisi est l'eau, la hauteur de la barrière d'énergie dépend essentiellement de deux paramètres :

- de la concentration et de la charge des ions présents dans l'électrolyte. L'augmentation de la concentration entraîne une diminution de la longueur de Debye par un phénomène d'écrantage et réduit donc la portée globale de la répulsion électrostatique. Ce phénomène est d'autant plus fort que la charge nette des ions présents en solution est grande [53] ;
- du potentiel électrostatique de surface. L'augmentation du potentiel de surface permet, elle, d'augmenter la répulsion électrostatique [53].

L'augmentation de la stabilité de la suspension passe alors par la maximisation du potentiel électrostatique au niveau du plan externe de Helmholtz. On cherche donc dans ces conditions à maximiser la charge de surface au niveau de la particule solide. Pour ce faire, on ajuste le pH de façon à s'éloigner du point de charge nulle, noté pZC (point Zero Charge), de l'oxyde considéré. Il faut cependant veiller lors de cet étape à ne pas modifier fortement la force ionique de la solution sous peine d'écranter totalement les charges de surface et d'annuler l'effet désiré. Dans ces conditions, on ajoute généralement un cation monovalent dont le rôle au sein de la couche de Gouy est d'atténuer les interactions électrostatiques entre les groupements chargés à la surface de la particule. Cela se traduit par une augmentation de la charge nette de surface. Comparativement, cette augmentation de charge nette n'est pas compensée par l'effet d'écrantage liée à l'augmentation de la force ionique. En conséquence, l'ajout de cations structurants, comme Li^+ ou Na^+ , à la suspension permet d'améliorer grandement la stabilisation de celle-ci [53,88].

Ainsi, stabiliser une suspension aqueuse uniquement par répulsion électrostatique consiste à ajuster le pH loin du pZC caractéristique de l'oxyde et à ajouter un contre-ion favorisant la création de charges nettes superficielles. Néanmoins, ce mécanisme relativement lourd conduit à introduire des ions au matériau qui ne pourront pas nécessairement être éliminés par le traitement thermique. Ceci peut engendrer alors une pollution et une altération des propriétés de la céramique finale.

Dans le cas d'une suspension organique, les répulsions électrostatiques sont généralement beaucoup plus faibles du fait d'une constante diélectrique plus petite. Pour cette raison, on préfère plutôt stabiliser la suspension par l'intermédiaire d'effet stériques [88].

V.1.2.2. Stabilisation par effet stérique

La floculation et la déstabilisation de la suspension est provoquée par les forces de Van Der Waals qui sont prépondérantes à courte distance. Un autre moyen de stabiliser la suspension consiste à ancrer, à la surface des particules solides, des macromolécules dont une dimension caractéristique est supérieure la distance D pour laquelle les forces de Van der Waals prédominent. En conséquence, on obtient une suspension stable.

Cette technique est généralement aisée à mettre en œuvre dans les deux types de solvants.

La méthode de coulage en bande aqueux d'éléments pour S.O.F.C. repose sur cette technique [86]. Il s'agit d'introduire à la suspension aqueuse un ester d'acide carboxylique hydrolysable en suspension. Les groupements carboxylates viennent alors se fixer sur les sites chargés positivement à la surface des particules solides. Lorsque toutes les particules sont enrobées par cette molécule organique, on observe alors la stabilisation de la suspension. Il existe différents types de dispersants hydrosolubles commerciaux. Dans le cas du coulage en bande aqueux développé au Centre des Matériaux, on utilise le DOLAPIX© ET 85 fourni par Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG.

En milieu organique, stabiliser la suspension consiste à greffer des polymères sur la surface de chaque particule par l'intermédiaire des sites acides ou basiques présents sur la chaîne carbonée principale. La masse moléculaire moyenne en poids de ces molécules organiques est généralement comprise entre 2000 et 3000 [88].

V.1.2.3. Conclusion

La stabilisation de la barbotine est primordiale dans le succès du coulage en bande dans la mesure où elle assure la dispersion homogène des particules solides au sein de la bande crue. Cependant, elle n'est pas déterminante pour la stabilité de la bande crue et la microstructure finale du film céramique. Cet aspect là du coulage en bande dépend directement du liant ajouté à la suspension.

V.1.3. Rôle du liant

Afin d'obtenir une couche crue stable mécaniquement et aisément manipulable, on incorpore à la suspension un liant. La nature du liant est directement fonction du solvant.

Lorsqu'on utilise l'eau comme solvant, on choisit principalement comme liant une émulsion acrylique ou bien encore l'alcool de polyvinyl (P.V.A.). Après évaporation du solvant, le liant forme un réseau polymère qui confère la stabilité mécanique à la bande crue. Une approche originale du coulage en bande aqueux consiste à utiliser l'alginate de sodium comme liant. La tenue mécanique est alors obtenue non pas par séchage, mais par un procédé de gélification chimique grâce à des ions Ca^{2+} . C'est cette méthode qui a été utilisée au centre des matériaux pour l'élaboration de SOFC [87,88].

En ce qui concerne les solvants organiques, on utilise généralement le poly-(vinyl butyral) comme liant [89]. La stabilité chimique est dans ce cas obtenue directement après séchage. Dans le cas particulier du coulage organique, la présence de sites acido-basiques sur la chaîne carbonée permet d'assurer la stabilisation de la suspension par effet stérique. On trouve là un avantage certain à travailler en milieu organique.

Bien souvent, on ajoute un plastifiant, dont le rôle est d'abaisser la température de transition vitreuse du liant afin d'améliorer la souplesse de la bande crue. Le poly-(éthylène glycol) est le plastifiant le plus communément utilisé [89].

Si le solvant est éliminé par séchage, les produits organiques tels que le liant, le dispersant ou bien encore le plastifiant sont présents au sein de la bande crue et occupent un certain volume. Ainsi, ils vont agir comme des précurseurs de pores au sein du film céramique lors du frittage. Il est donc important de contrôler la quantité de chacun de ces additifs au sein de la barbotine en fonction des propriétés microstructurales souhaitées pour le film céramique. Ainsi, pour une microstructure poreuse, on aura tendance à ajouter davantage de liant que pour une microstructure dense.

V.1.4. Conclusion

La formulation de la barbotine constitue l'élément fondamental du coulage en bande. La nature du solvant aqueux ou organique est un choix déterminant dans le procédé. En effet, la nature des additifs mis en œuvre pour la stabilisation de la suspension et la tenue mécanique de la bande crue dépendent de ce choix. S'il est crucial d'obtenir une suspension stable de poudre, il est également important de contrôler la quantité de chacun des additifs afin d'obtenir la microstructure souhaitée pour les films céramiques obtenus. La réalisation d'une demi-cellule par co-coulage et co-frittage requiert donc un travail important sur la

formulation des barbotines afin de respecter les microstructures désirée pour chacune des couches.

V.2. Cas de la P.C.F.C. : point sur les matériaux

La formulation de la barbotine dépend des microstructures spécifiques de chacune des couches. Cette microstructure, dépend également du frittage effectué, destiné à consolider le matériau. Ces paramètres dépendent, en ce qui concerne l'élaboration d'une demi-cellule anode-électrolyte de P.C.F.C., des caractéristiques au frittage des matériaux constituant chacun des compartiments.

V.2.1. Electrolyte

Le matériau de base est notre poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ dont le détail de la synthèse est présenté au chapitre II. Cette poudre se caractérise par une morphologie anisotrope. En effet, chaque grain se présente sous la forme de plaquettes ($5\mu\text{m} \times 2\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$). La densification d'une telle poudre pour notre application requiert un traitement thermique contraignant à 1450°C pendant 24h. Ces paramètres ont été déterminés au chapitre III. Ce traitement thermique apparaît alors nécessaire pour la réalisation de notre demi-cellule anode/électrolyte.

V.2.2. Anode

Le matériau proposé au chapitre I, par analogie aux S.O.F.C., est le cermet Ni - $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, en utilisant NiO comme précurseur de nickel. En ce qui concerne le matériau céramique, nous utiliserons notre poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. En revanche, pour le précurseur de nickel, notre choix se porte sur une poudre commerciale de NiO. Etant donné la toxicité de ce composé, ses effets carcinogènes [87], associés à un risque de vieillissement prématuré de l'anode pour des grains sub-microniques [86], notre choix c'est porté sur une poudre commerciale de NiO micrométrique. Ainsi, on choisit la poudre Novamet© type A, présentant une morphologie sphérique pour une taille proche de $5\mu\text{m}$, comparable à la plus grande dimension de nos plaquettes de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.

V.2.3. A propos du co-coulage et du co-frittage

Au chapitre IV, on a mis en évidence l'effet de NiO sur le comportement au frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Cet effet permet de réduire à 1250°C la température de frittage du matériau d'électrolyte mais dégrade les propriétés de transport, pour un temps de séjour prolongé à 1450°C . Cette interaction rend alors le point de départ bien différent que pour le système NiO – YSZ (Yttrium Stabilized Zirconia) étudié jusqu'alors au Centre des Matériaux.

En ce qui concerne la réalisation de la demi-cellule par co-coulage et co-frittage, on peut alors se poser les questions suivantes :

- $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ est une céramique à conduction protonique au comportement extrêmement basique. En conséquence, ce composé réagit avec l'eau. La question est : peut-on transposer la méthode des barbotines aqueuses développée précédemment au Centre des Matériaux [86] ?

- NiO diffuse au sein de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, sur une longueur proche de $30\mu\text{m}$ comparable à l'épaisseur de l'électrolyte de la demi-cellule. Est-ce que le traitement thermique de 24h à 1450°C est nécessaire à la densification de l'électrolyte ?
- L'anode doit présenter nécessairement une microstructure poreuse et NiO réduit significativement la température de frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Peut-on maintenir une telle microstructure au sein de l'anode lors du co-frittage de la demi-cellule ?

En réponse à la première question, des essais préliminaires de coulage en bande à l'aide de barbotines aqueuses se sont révélés des échecs. En effet, on a observé d'une part la dégradation de la poudre en un mélange d'hydroxy-carbonate de baryum et de cérine, et d'autre part, l'impossibilité de gélifier la barbotine dans la solution contenant des ions Ca^{2+} . En conséquence, si l'approche co-coulage et co-frittage pour la réalisation de la demi-cellule a été conservée, l'ensemble de notre travail s'est focalisé sur le développement d'une technique de coulage en bande en milieu organique adapté à notre système.

V.3. Méthodes expérimentales

V.3.1. Composition des barbotines

En premier lieu, il convient de choisir les différents composés organiques utilisés dans la formulation de la barbotines.

V.3.1.1. Sélection des produits organiques

Pour des considérations environnementales et de sécurité sanitaire, on a choisi délibérément des produits organiques aux effets toxiques limités. Les composés sélectionnés sont :

- solvant : pour des raisons de coût, on choisit l'éthanol dénaturé formant le mélange azéotropique à 95% avec l'eau ;
- liant : on utilise le poly(vinyl butyral) (CAS n° 63148-65-2), fournit par la société Acros Organics. La masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre 30000 et 35000 ;
- plastifiant : on utilise le poly(ethylene glycol) (CAS n° 25322-68-3) grade 400, fourni par la société Fischer Chemicals. La masse moléculaire moyenne en poids est proche de 400.

V.3.1.2. Réalisation des barbotines

Les différents composés organiques sont mélangés dans les proportions adéquates (détaillées au paragraphe V.4) avec la poudre céramique dans des flacons de polyéthylène haute densité de 250mL. Après introduction de billes en zircone de 8mm de diamètre, les mélanges sont placés au TURBULA© pendant 4h afin d'obtenir une barbotine visqueuse et

homogène. Après homogénéisation, les barbotines sont dégazées à l'aide d'une cloche à vide en prenant bien soin de ne pas évaporer le solvant. Après quoi, les barbotines sont coulées.

V.3.2. Protocole de coulage en bande

V.3.2.1. Banc de coulage

La figure V.2 représente le banc de coulage utilisé pour cette étude.

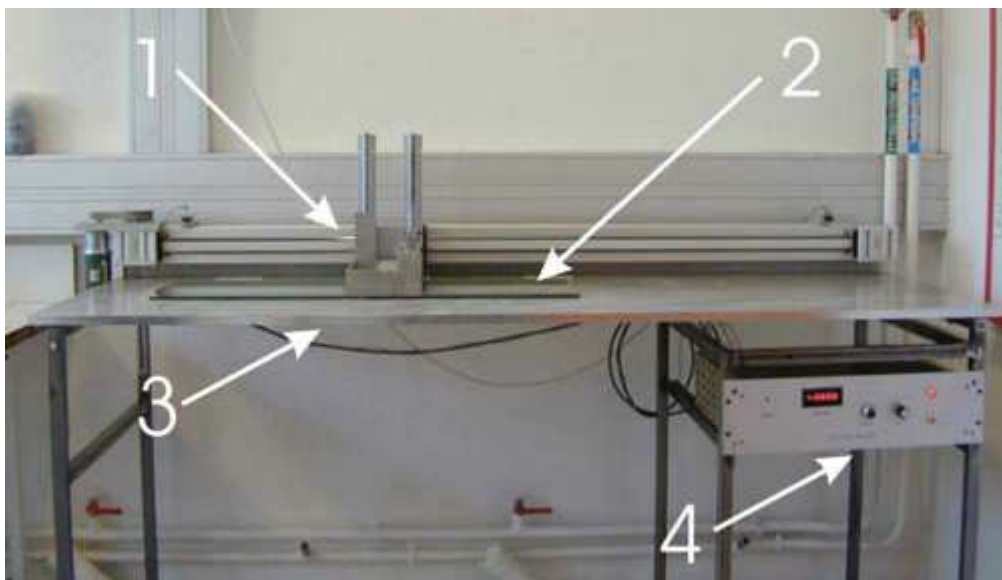


Figure V.2 : Banc de coulage en bande (d'après [86])

Le dispositif est composé de quatre éléments majeurs :

1. un sabot de coulage simple lame qui permet de contrôler, à l'aide d'une vis micrométrique, l'épaisseur de la bande crue ;
2. une crémaillère motorisée qui entraîne le sabot ;
3. un plan incliné de 7° par rapport à l'horizontale sur lequel sont déposées des plaques en verre servant de support aux bandes crues ;
4. dispositif de contrôle régulant la vitesse et le sens de déplacement du sabot.

V.3.2.2. Procédure de coulage en bande

Le poly(vinyl butyral) est un liant organique hydrophile, présentant une forte affinité avec le verre, ce qui en fait un composé largement utilisé pour la réalisation du verre feuilleté. Afin de se prémunir contre le collage de notre bande crue aux plaques en verre, on réalise au préalable une enduction de ces supports à l'aide d'un mélange équimassique Glycérol-Ethanol dénaturé. On forme alors à la surface du verre un film au toucher gras et aux propriétés anti-adhésives.

Les bandes d'anode et d'électrolyte sont ensuite coulées sur ces supports. Pour la réalisation des demi-cellules symétriques, on effectue en premier lieu le coulage d'une bande d'anode. Puis, après 30min de séchage à température ambiante, on coule une bande d'électrolyte. Enfin, pour ce qui est des demi-cellules symétriques, on effectue, après 30 min de séchage supplémentaire, un dernier passage avec une barbotine d'anode. Après séchage pendant 2h à température ambiante, les bandes sont décollées aisément de leur support en verre et découpées en disques de différents diamètres, à l'aide d'un emporte pièce. Au cours

de cette étape, on prend un soin tout particulier à ne pas infliger à la bande des contraintes et des déformations excessives susceptibles d'altérer la forme des films céramiques après frittage.

V.3.3. Protocole de frittage

Les différents échantillons sont ensuite disposés sur un lit de poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ aplani au préalable, afin de se prémunir de toute réactivité avec le support. On effectue ensuite le cycle thermique suivant :

1. chauffage à 100°C/h ou 300°C/h jusqu'à 350°C ;
2. palier de 1h à 350°C afin d'éliminer les produits organiques de la bande crue ;
3. chauffage à 300°C/h de 350°C à la température T_f de frittage ;
4. pallier d'une durée t_f à la température T_f ;
5. refroidissement à 300°C/h de T_f jusqu'à température ambiante.

V.3.4. Méthodes de caractérisation

Après frittage on s'intéresse notamment à la caractérisation des microstructures obtenues pour chacune des couches.

V.3.4.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La microstructure d'ensemble (porosité) est observée par microscopie électronique à balayage (Zeiss D.S.M. 982 Gemini avec canon à effet de champ), en utilisant un détecteur d'électrons secondaires dit « in-lens » et d'un détecteur d'électrons rétro-diffusés (B.S.E.), pour observer notamment le contraste chimique entre NiO et $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.

V.3.4.2. Caractérisation par microtomographie des rayons X

Afin d'avoir une vision plus globale de la microstructure d'ensemble et de vérifier la qualité des interfaces, des expériences de microtomographie X ont été effectuées à l'E.S.R.F. sur la ligne ID19 dédiée à l'imagerie X.

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X. L'enregistrement du faisceau transmis pour différents angles de rotation permet de remonter, grâce à la différence des coefficients d'absorption des pores et de la matière, à la structure en 3D du matériau à partir d'un algorithme mathématique de rétro-projection filtrée.

Pour ce faire, les différents échantillons observés sont imprégnés au préalable par une résine d'enrobage conventionnelle afin de renforcer la stabilité mécanique. Puis, ces échantillons sont découpés en allumettes d'environ 2cm de long pour 500µm de côté.

La caractérisation a été effectuée avec un faisceau incident d'énergie 34keV et une résolution spatiale de 0,56µm/pixel. Il n'a pas été possible d'obtenir une meilleure résolution à cause de la stabilité mécanique des échantillons. La résine utilisée pour renforcer l'échantillon se dégrade rapidement sous l'effet du flux de rayons X, entraînant ainsi, un phénomène de dérive, limitant ainsi la résolution.

V.4. Résultats

On choisit, dans un premier temps de se concentrer sur la formulation des barbotines, puis sur la détermination d'un traitement thermique adapté.

V.4.1. Réalisation des demi-cellules symétriques

Le point clé dans la réalisation de la demi-cellule réside dans le caractère dense de l'électrolyte. On s'intéresse donc en premier lieu à la formulation de la barbotine d'électrolyte.

V.4.1.1. Optimisation de la barbotine d'électrolyte

L'ensemble des composés organiques agissant comme des précurseurs de porosité, la composition de la barbotine est déterminée en suivant trois règles :

- maximiser la quantité de poudre dans la formulation ;
- obtenir une viscosité adaptée au coulage en bande ;
- maintenir la stabilité mécanique de la bande crue après séchage.

Après de multiples essais, on détermine une composition d'électrolyte, optimale en regard de ces critères. Le tableau V.1 donne une composition optimisée de la barbotine d'électrolyte.

Composé	Masse (g)
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	6
Ethanol	4,5
Poly(vinyl butyral)	0,6
Poly(éthylène glycol)	0,3

Tableau V.1 : Formulation de la barbotine d'électrolyte.

Une fois cette composition déterminée, on réalise par co-coulage des demi-cellules symétriques anode-électrolyte-anode, à l'aide d'une barbotine d'anode expérimentale et non encore optimisée. Cette formulation expérimentale est donnée par le tableau V.2.

Composé	Masse (g)
$\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$	2,5
NiO	2,7
Ethanol	4,5
Poly(vinyl butyral)	1
Poly(éthylène glycol)	0,5
Glycérol	0,45

Tableau V.2 : Formulation de la barbotine d'anode.

Les bandes d'anode sont coulées avec une épaisseur de 500 μm . La bande d'électrolyte est quant à elle coulée à 150 μm d'épaisseur afin d'obtenir une couche relativement mince. A partir de ces demi-cellules symétriques, on détermine le traitement thermique nécessaire à l'obtention d'une microstructure dense pour l'électrolyte.

V.4.1.2. Optimisation du traitement thermique

A travers cette étape, on cherche à déterminer si la diffusion du nickel, présent sous la forme NiO de part et d'autre de l'électrolyte, permet d'éviter un traitement thermique de 1450°C pendant 24h.

En suivant le protocole de frittage établi au paragraphe V.3.3., on réalise différents paliers de frittage à 1450°C. La figure V.3 illustre les microstructures obtenues après frittage à 1450°C pendant 10h (figure V.3.a) et pendant 24h (figure V.3.b).

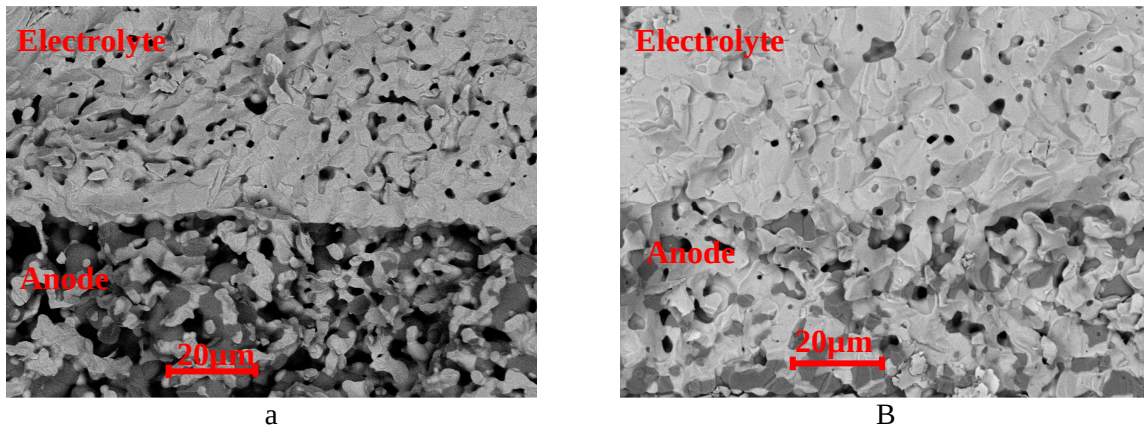


Figure V.3 : Fractographie M.E.B. B.S.E. de demi-cellules symétriques anode-électrolyte-anode après différents traitements thermiques.

a : frittage à 1450°C pendant 10h.

b : frittage à 1450°C pendant 24h.

On remarque qu'un traitement thermique de 10h à 1450°C n'est pas suffisant pour obtenir une microstructure dense de l'électrolyte. En revanche, après un traitement thermique de 24h à 1450°C, on obtient bien une microstructure dense pour la couche de $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$. Ceci est en accord avec le traitement thermique déterminé au chapitre III pour la densification de notre poudre.

On peut alors se poser la question de la diffusion du nickel au sein de l'électrolyte lors du co-frittage. De façon analogue au chapitre IV, les analyses M.E.B. E.D.X. n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de nickel au sein de l'électrolyte. En revanche, si l'on s'intéresse plus précisément aux interfaces anode-électrolyte, on remarque que la microstructure de l'électrolyte est plus dense au voisinage de l'anode qu'au cœur de la couche d'électrolyte. Ce phénomène est surtout visible pour des temps de frittage plus courts, comme par exemple 1450°C pendant 10h (figure V.3.a et figure V.4).

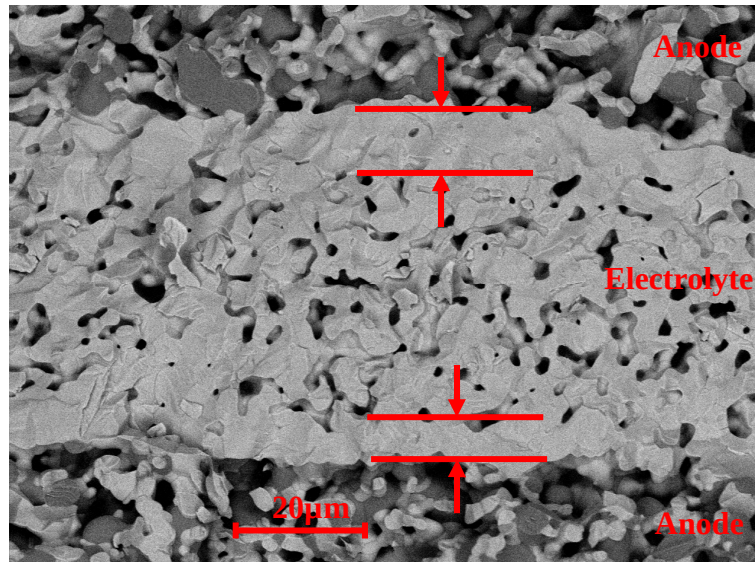


Figure V.4 : Fractographie M.E.B. B.S.E. d'une demi-cellule anode-électrolyte-anode frittée à 1450°C pendant 10h.

Cette couche d'épaisseur proche de 10µm est présente de façon symétrique au sein de l'électrolyte, sur l'ensemble des échantillons. Elle ne peut provenir d'un éventuel effet de bord lors du séchage de la bande d'électrolyte étant donné que l'évaporation du solvant se produit uniquement par la face supérieure.

Le cas de figure est relativement différent des systèmes étudiés au chapitre IV, pour lesquels, l'interface était réalisé avant frittage en dispersant la poudre de NiO dans la poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Néanmoins, l'hypothèse la plus probable vient de la diffusion du nickel présent à l'anode qui améliore l'aptitude au frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Cependant, l'effet se trouve limité, ou plutôt retardé, dans le cas de la mise en forme par co-coulage et co-frittage, à cause de la nécessité de former le contact NiO - $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ aux interfaces anode-électrolyte. De plus, la présence de pérovskite au sein de l'anode joue le rôle de tampon dans la diffusion du nickel au sein de l'électrolyte, limitant d'autant l'effet agent de frittage pour cette couche.

En tout état de cause, si l'on souhaite obtenir une couche d'électrolyte dense, il apparaît nécessaire de fritter les demi-cellules à 1450°C pendant 24h. Cependant, après un tel traitement thermique, on constate que la porosité requise pour l'anode n'est pas maintenue. En effet, avec la formulation expérimentale, on observe une microstructure comparable à celle de l'électrolyte (figure V.3.b). On choisit donc de travailler sur la composition de la barbotine d'anode afin de maintenir la porosité ouverte durant le frittage.

V.4.1.3. Optimisation de la barbotine d'anode

L'objectif est de maintenir la porosité ouverte de l'anode en ajoutant suffisamment de produits organiques à la barbotine. Par ailleurs, on augmente significativement la quantité de NiO dans la barbotine initiale afin de s'assurer de la percolation du réseau métallique après réduction. Le tableau V.3 indique les formulations testées pour l'anode.

	Anode n°1	Anode n°2	Anode n°3
BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-α}	2,5g	2,5g	2,5g
NiO	3,5g	3,5g	3,5g
Ethanol	4,2g	4,5g	4,8g
Poly(vinyl butyral)	1,5g	2g	2,5g
Poly(éthylène glycol)	0,6g	0,7g	0,8g
Glycérol	0,3g	0,3g	0,3g

Tableau V.3 : Composition des barbotines d'anode testées.

Ces barbotines sont testées pour le co-coulage et le co-frittage de demi-cellules symétriques anode-électrolyte, afin de s'assurer de la bonne qualité de l'interface.

Les échantillons sont frittés à 1450°C pendant 24h. On observe ensuite la microstructure de chacun des échantillons par microscopie (figure V.5)

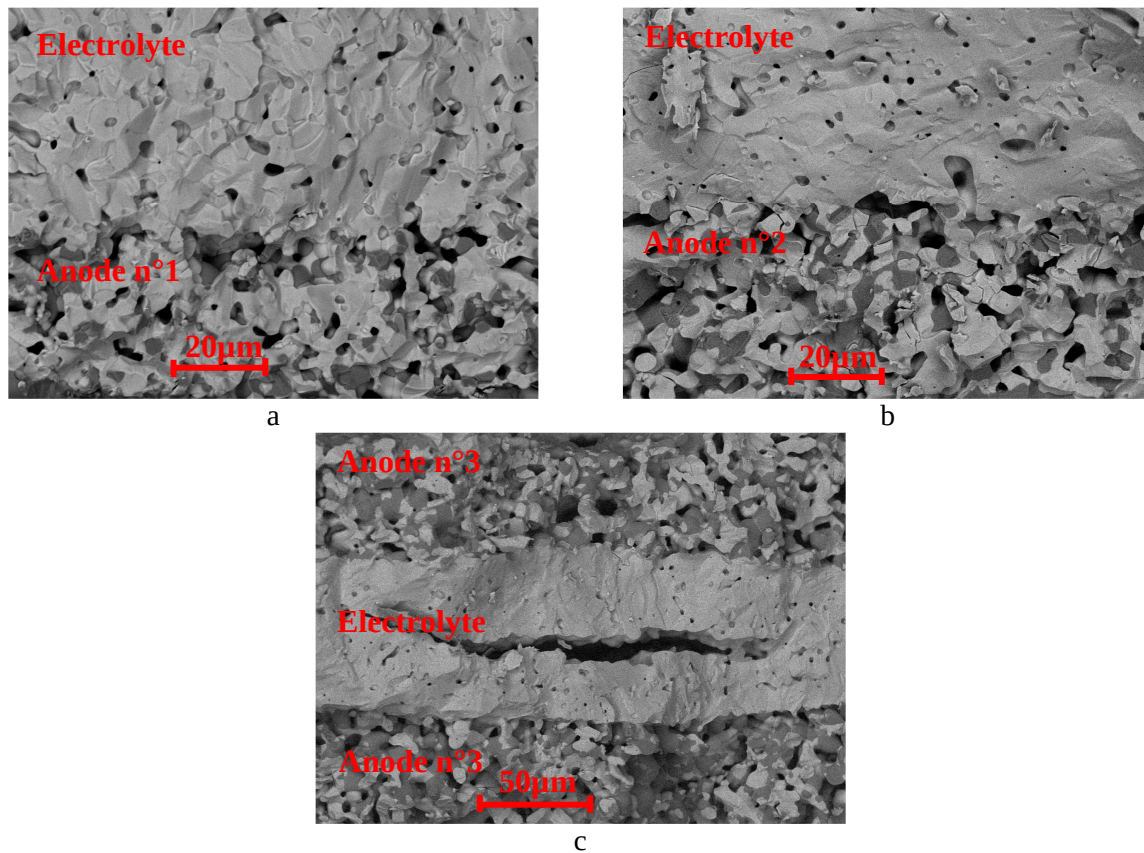


Figure V.5 : fractographie M.E.B. B.S.E. des demi-cellules frittées à 1450°C pendant 24h.

a : Composition de barbotine d'anode n°1 (tableau V.3).

b : Composition de barbotine d'anode n°2.

c : composition de barbotine d'anode n°3.

La composition d'anode n°1 conduit à une microstructure d'électrode d'apparence trop dense. La composition d'anode n°3 conduit, dans le cas du co-frittage, à une fissuration au sein de la couche d'électrolyte pendant le processus de frittage. Dans ce cas, la présence en grande quantité de porogène dans la bande crue conduit à un important retrait des deux couches d'anode qui entraîne la couche d'électrolyte. La mise en tension des deux interfaces anode-électrolyte conduit alors à la fissuration de la couche centrale.

En revanche, on observe une microstructure d'ensemble correcte pour la composition d'anode n°2. De plus, l'interface anode-électrolyte est bonne, et aucune fissure n'est détectée. En conséquence, on sélectionne cette composition d'anode pour l'élaboration de la demi-cellule. La microstructure spécifique de cette anode sera caractérisée plus en détail au paragraphe V.4.2.2.

V.4.1.4. Conclusion : réalisation de demi-cellule symétriques

On a donc déterminé une composition optimale pour les barbotines d'électrolyte et d'anode, capable d'assurer l'obtention de microstructures adéquates, après frittage à 1450°C pendant 24h. Le tableau V.4 récapitule les compositions de chacune d'elles.

	Electrolyte (masse \ g)	Anode (masse \ g)
BaCe _{0,9} Y _{0,1} O _{3-α}	6	2,5
NiO	-	3,5
Ethanol	4,5	4,5
Poly(vinyl butyral)	0,6	2
Poly(éthylène glycol)	0,3	0,7
Glycérol	-	0,3

Tableau V.4 : Compositions des barbotines d'électrolyte et d'anode adaptées à la réalisation des demi-cellules symétriques pour un frittage de 24h à 1450°C.

L'utilisation de ces barbotines a permis d'obtenir des demi-cellules symétriques planes d'environ 20mm de diamètre. L'épaisseur d'électrolyte est de l'ordre de 50µm pour des anodes d'environ 250µm d'épaisseur. La figure V.6 illustre la microstructure des demi-cellules ainsi obtenues.

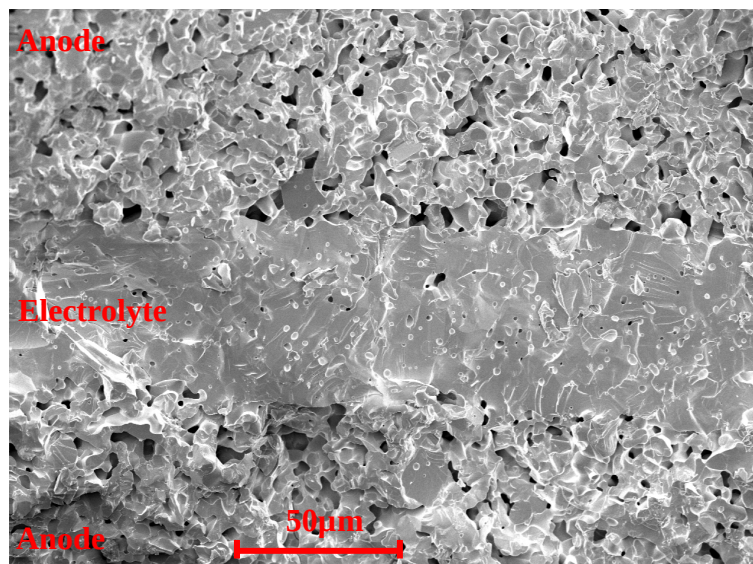


Figure V.6 : Fractographie M.E.B. S.E. d'une demi-cellule symétrique anode-électrolyte-anode obtenue après frittage à 1450°C pendant 24h.

Après réduction sous une atmosphère réductrice (Ar, 5%H₂) à 600°C pendant 1h, on mesure à l'aide d'un ohm-mètre une résistance de l'ordre du mΩ entre deux points de la surface d'une anode, confirmant la percolation du réseau métallique. La figure V.7 illustre la surface d'une anode après réduction

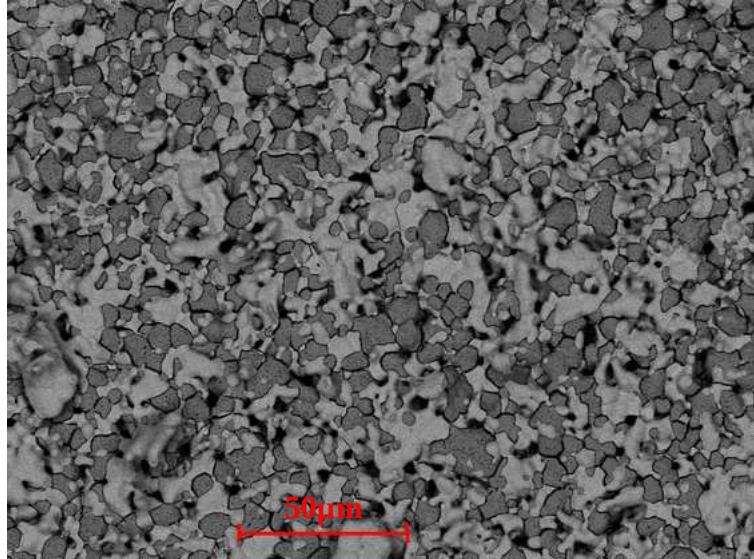


Figure V.7 : Micrographie M.E.B. B.S.E. de la surface d'une anode après réduction à 600°C sous atmosphère réductrice. $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ apparaît en blanc, Ni métal apparaît en gris, et les pores en noir.

Cette méthode de mise en forme par co-coulage et co-frittage est donc bien adaptée à la réalisation de demi-cellules symétriques. On va donc maintenant s'attacher à la réalisation d'une demi-cellule simple anode-électrolyte en vue de l'assemblage de la cellule P.C.F.C. complète.

V.4.2. Réalisation de demi-cellules bicouches anode-électrolyte

On conserve pour la réalisation de ces demi-cellules symétriques les barbotines les mieux adaptées au co-coulage et au co-frittage des demi-cellules symétriques.

V.4.2.1. Caractérisation macroscopique

Après frittage à 1450°C pendant 24h, on obtient des échantillons présentant une forte courbure, associée à un effet d'échelle significatif (figure V.8).

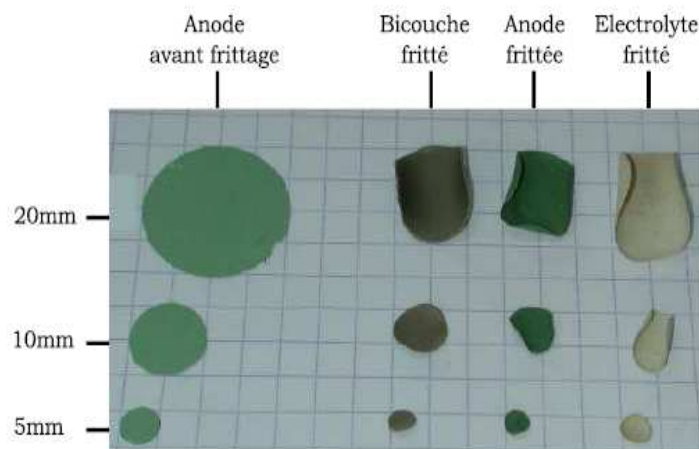


Figure V.8 : photographies d'échantillons d'anode, d'électrolyte et de demi-cellules obtenues après frittage à 1450°C pendant 24h.

On observe une courbure pour les échantillons constitués d'une monocouche d'anode, ou bien d'électrolyte.

Par ailleurs, le retrait observé pour une membrane d'électrolyte frittée séparément est moins important que lorsque l'électrolyte est fritté dans une bicouche anode-électrolyte. Parallèlement, on remarque une couleur marron sombre de l'électrolyte pour la demi-cellule contrairement à la coloration beige clair de l'électrolyte fritté seul (figure V.8). Ceci illustre bien le phénomène de diffusion du nickel issu de l'anode, améliorant ainsi l'aptitude au frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.

V.4.2.2. Caractérisation microscopique

Après ces observations macroscopiques, on cherche à identifier le lien entre la déformation et la microstructure locale des échantillons. On réalise des observations en microscopie électronique des sections polies de membranes céramiques obtenues après différents tests de frittage.

En ce qui concerne l'anode, une étude par microtomographie X a été menée pour étudier les chemins de diffusion de l'hydrogène et les corrélérer aux caractéristiques électriques de l'électrode. Faute de temps, cette étude n'a pu être menée à bien, on récupère cependant les données de tomographie pour étudier les défauts microstructuraux présents dans l'anode.

a. Caractérisation microstructurale de l'électrolyte

De façon récurrente, sur les membranes d'électrolyte seul, on observe un gradient de granulométrie des grains de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (figure V.9). Schématiquement, la bande se décompose en deux couches séparées par une ligne rouge sur la figure V.9.

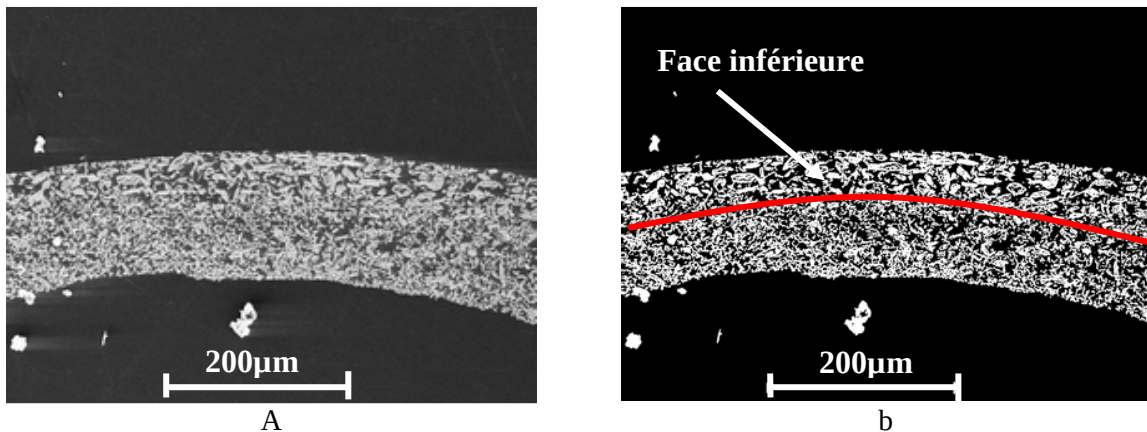


Figure V.9 : Gradient de taille de grains au sein d'un électrolyte fritté à 1250°C pendant 10h.

a : Micrographie M.E.B. S.E.

b : Image seuillée.

Une première couche, située sur la face inférieure de la bande obtenue par coulage, est constituée de plaquettes agglomérées, dont la plus grande dimension peut aller jusqu'à 50 μm. Une deuxième couche, occupant la moitié supérieure de la bande crue, est constituée de grains de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ dont la morphologie est plus conforme à celle observée pour notre poudre.

La porosité moyenne de chacune de ces deux couches est comparable, voisine de 49% dans le cas de la figure V.9.

On observant la microstructure de l'électrolyte après une simple montée en température à 1000°C, c'est-à-dire avant d'amorcer le processus de frittage, on observe également la présence de ces plaquettes sur la face inférieure de la bande (figure V.10).

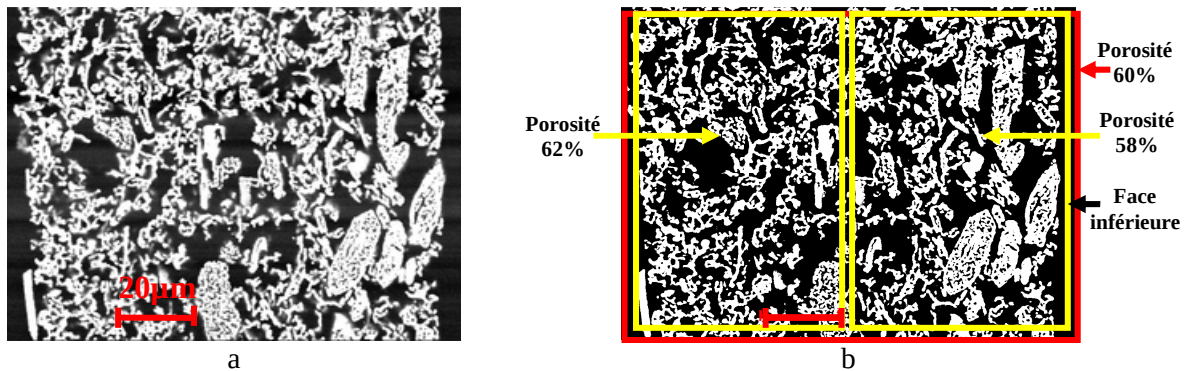


Figure V.10 : Gradient de taille de grains au sein d'un électrolyte après montée en température à 1000°C.

a : Micrographie M.E.B. B.S.E.

b : Image seuillée.

La présence de ces macro-plaquettes aux premiers stades de frittage implique nécessairement leur présence au sein de la poudre initiale. On notera que ce le-ci n'avaient pas été observées par M.E.B. lors de l'étude de la synthèse (chapitre II).

On peut donc raisonnablement imaginer un processus de décantation lors du séchage de la bande crue comme origine de cette sédimentation. En conséquence, on remarque localement un gradient de porosité au sein de la couche (figure V.10).

La question est de savoir si ce phénomène se produit également pour les membranes d'anode et les demi-cellules anode-électrolyte. Dans le paragraphe suivant, nous allons nous intéresser à la microstructure des membranes d'anode.

b. Caractérisation microstructurale de l'anode.

La figure V.11 illustre, par microtomographie X, la microstructure initiale de l'anode avant frittage (figure V.11.a), et après un traitement thermique de 24h à 1450°C.

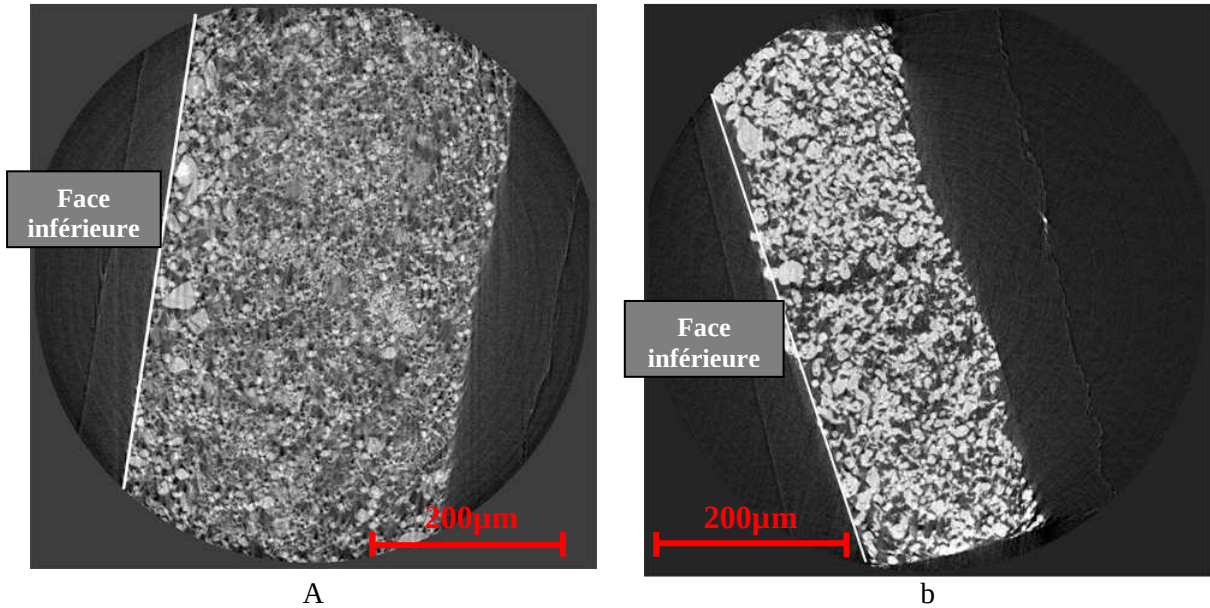


Figure V.11 : Coupes tomographiques obtenues par microtomographie X pour des anodes après différents traitements thermiques.

a : déliantage de 1h à 350°C.

b : frittage à 1450°C pendant 24h.

De façon analogue aux observations réalisées pour les membranes d'électrolyte frittées seules, on observe un gradient de taille de grains dans l'épaisseur de l'anode. On observe ainsi la présence des grains les plus gros au voisinage de la face inférieure de la bande (figure V.11.a). On constate également que ce gradient de morphologie est conservé quels que soient les paramètres de frittage. En effet, ce même phénomène est encore visible après frittage à 1450°C pendant 24h (figure V.11.b).

A partir des coupes tomographiques obtenues, une reconstruction en 3D du volume de l'anode (figure V.12).

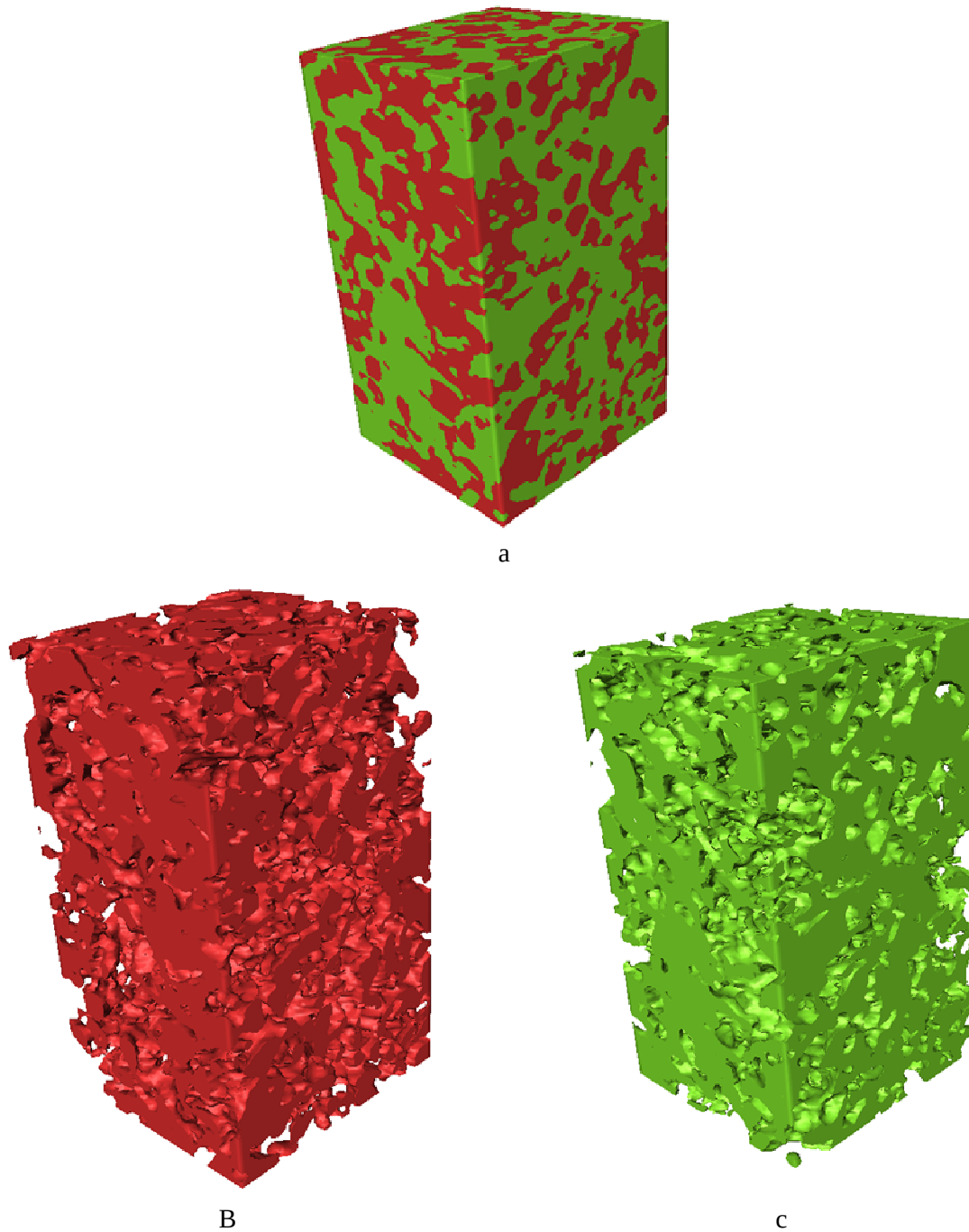


Figure V.12 : Reconstruction 3D d'un volume $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ d'une anode frittée à 1450°C pendant 24h. Le squelette solide de l'anode apparaît en rouge. La porosité en vert.

a : volume complet.

b : volume du solide.

c : volume de la porosité.

A partir de ces investigations, on détermine une porosité ouverte moyenne pour l'anode proche de 37%, suffisante pour assurer la diffusion gazeuse de l'hydrogène au sein de l'ensemble de la microstructure. Ceci valide le type de microstructure obtenue pour l'anode pour une application pile à combustible.

L'idée première de cette investigation était d'effectuer une modélisation morphologique de la microstructure de l'anode en corrélation avec les performances électrochimiques. Cependant, pour des contraintes de temps, cette étude n'a pas été poussée plus avant.

c. Caractérisation microstructurale du bicouche anode-électrolyte.

On a mis en évidence un gradient de taille de grains dans l'épaisseur des couches obtenues par coulage en bande, aussi bien au niveau de l'anode que de l'électrolyte. En ce qui concerne la caractérisation microstructurale des demi-cellules, le même phénomène de décantation est attendu, et on s'intéressera davantage à la caractérisation des défauts de l'interface.

La figure V.13 présente des coupes tomographiques obtenues à partir d'une demi-cellule anode-électrolyte. On note la présence de défauts importants localisés au niveau de l'interface. La forme sphérique et la taille de ces défauts font penser au piégeage d'une bulle d'air au niveau de l'interface lors du coulage de la bande d'électrolyte par-dessus l'anode. Malgré ces défauts, on notera cependant une bonne qualité d'interface, en accord avec les observations réalisées au M.E.B. sur les demi-cellules symétriques.

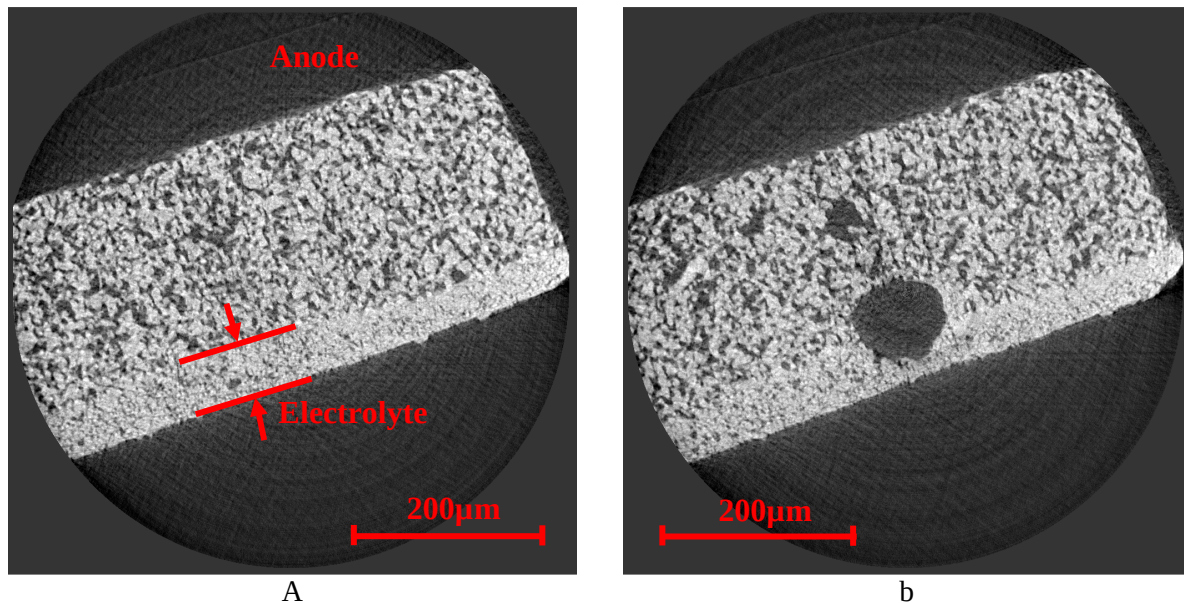


Figure V.13 : Coupes tomographiques d'une demi-cellule anode-électrolyte obtenue après frittage à 1450°C pendant 10h.

a : interface anode-électrolyte continue et régulière.

b : présence d'une cavité sphérique localisée à l'interface anode-électrolyte.

V.4.2.3 Conclusion

Les barbotines développées pour les demi-cellules symétriques s'adaptent, au moins du point de vue de la microstructure, à la réalisation d'une bicouche. En revanche, il apparaît clairement toute la difficulté d'obtenir un échantillon plan. Les différentes observations effectuées ont permis de mettre en évidence l'effet bénéfique, en apparence, de la diffusion du nickel sur le frittage de la membrane d'électrolyte. D'autre part, on note la présence de plaquettes poreuses, atteignant jusqu'à 50µm dans leur plus grande dimension, au sein de notre poudre de départ. Après mise en forme par coulage en bande, ces plaquettes de grandes

dimensions décantent dans la bande lors du processus de frittage et s'accumulent sur sa face inférieure. Bien que la porosité moyenne de la couche ne varie pas dans l'épaisseur pour des volumes suffisamment grands, ce processus conduit localement à la formation d'un gradient de porosité.

V.4.3. Conclusion

Le procédé de co-coulage en bande, permet de réaliser des demi-cellules symétriques anode-électrolyte avec les caractéristiques microstructurales adaptées pour chacune des couches. On obtient ainsi un électrolyte dense, et des couches d'anode présentant 37% de porosité. L'utilisation d'une plus grande quantité de liant dans la barbotine d'anode permet de créer suffisamment de porosité pour qu'elle se maintienne ouverte durant le palier de frittage. Cette méthode contre alors l'effet de NiO qui, améliorant l'aptitude au frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, aurait pu conduire à la densification rapide de la microstructure.

En revanche, concernant la réalisation de bicouches anode-électrolyte, le processus de co-coulage et de co-frittage aboutit systématiquement à la déformation des échantillons. On a observé sur l'ensemble de ces échantillons, la présence d'un gradient de taille de grains dans l'épaisseur des bandes ainsi qu'un gradient de fraction volumique et de taille de pores. Les zones de plus forte porosité correspondent souvent à la présence des grains de tailles plus petites. Ce gradient, trouve son origine dans la sédimentation des particules les plus grosses lors du séchage de la bande. Parallèlement, les mouvements convectifs du solvant vers la surface d'évaporation et de séchage de la barbotine, tendent à transporter les particules les plus fines du solide et les molécules de liant, créant ainsi, davantage de porosité.

Ce phénomène a été particulièrement observé lors de la réalisation de bicouches anode-électrolyte. Même si l'on ne peut l'exclure dans le cas de la réalisation de demi-cellule symétrique, on peut imaginer que ces disparités locales, jouent un rôle dans la déformation lors du processus de frittage des bi-couches. Ainsi, afin d'appliquer des actions correctives adaptées en vue de l'obtention d'échantillons plans, nous allons maintenant nous attacher à l'identification de la force motrice de la déformation.

V.5. Discussion

On a utilisé un modèle numérique du frittage pour mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres microstructuraux sur la déformation finale des échantillons. La modélisation de ces défauts de forme par éléments finis a fait l'objet du stage de master de M. Caruel. Le modèle détaillé, ainsi que de nombreux résultats de modélisation de la courbure ont été publiés par ailleurs [90].

V.5.1. Modélisation du frittage

Nous nous limiterons ici à une présentation simple de la philosophie du modèle et des principaux résultats utiles à la discussion et au développement de cette étude.

V.5.1.1. A propos de la modélisation du frittage

Nous avons utilisé une approche phénoménologique du frittage. Le frittage est un phénomène physique thermiquement activé dépendant du temps. L'approche consiste à suivre la vitesse de déformation mécanique totale au cours du temps. La déformation totale est constituée d'une composante élastique réversible, et d'une composante irréversible, qui traduit le phénomène de frittage. Cette dernière se décompose de la façon suivante :

- une déformation viscoplastique. Elle obéit à une loi de Norton thermiquement activée et traduit la déformation par fluage du matériau ;
- la déformation de frittage (le retrait). Cette déformation, qui exprime la densification du matériau, obéit également à une loi thermiquement activée. Elle est directement fonction de l'évolution de la porosité du matériau.

Le modèle est calibré à partir des courbes d'évolution de porosité obtenues en fonction du temps pour nos échantillons. Il s'agit d'une approche simplifiée du problème du frittage destinée à mieux comprendre l'effet des paramètres microstructuraux sur la déformation au cours du frittage.

Les principaux paramètres du modèle sont :

- les caractéristiques mécaniques intrinsèques des matériaux (Module d'Young et Coefficient de Poisson) ;
- le facteur pré-exponentiel A pour la cinétique de frittage ;
- la porosité initiale et la porosité finale du matériau.

En premier lieu nous nous sommes intéressé à l'effet du gradient de taille de grains.

V.5.1.2. Effet du gradient de taille de grains

Le gradient de taille de grains est associé à un gradient de porosité. Cet effet étant particulièrement visible et sensible sur la couche d'électrolyte, on choisit délibérément de fixer la porosité de l'anode à une valeur constante et homogène. En ce qui concerne l'électrolyte, on le divise en quatre sous-couches et l'on fixe les paramètres de la façon suivante :

- le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du frittage sont les mêmes pour l'anode et l'électrolyte, afin de ne pas prendre en compte l'effet de la diffusion de Ni(+II) qui modifie la cinétique de frittage ;
- on fixe pour chacune des sous-couches d'électrolyte, une porosité initiale différente, ainsi qu'une porosité finale différente. Dans la mesure où la sous-couche de porosité la plus forte est associée à la plus petite taille de grains, on associe à cette sous-couche la porosité finale la plus petite. Le tableau V.5 indique la porosité pour chacune des sous-couches du modèle.

	Porosité initiale (f_0)	Porosité finale (f_f)	f_0-f_f
Electrolyte 4	0,52	0,16	0,36
Electrolyte 3	0,51	0,18	0,33
Electrolyte 2	0,49	0,20	0,29
Electrolyte 1	0,48	0,22	0,26
Anode1	0,59	0,34	0,25

Tableau V.5: Valeurs de porosités utilisées pour simuler l'effet d'un gradient de taille de grains au sein de la couche d'électrolyte sur le frittage d'une bicouche anode-électrolyte.

Parallèlement, on simule le frittage d'une bicouche sans gradient de porosité au sein de l'électrolyte. On fixe cependant la porosité initiale et la porosité finale (tableau V.6) à la valeur moyenne obtenue à partir des quatre sous-couches du cas précédent.

	Porosité initiale (f_0)	Porosité finale (f_f)	f_0-f_f
Electrolyte	0,5	0,19	0,31
Anode	0,59	0,34	0,25

Tableau V.6: Valeurs de porosité utilisées pour la modélisation d'une bicouche sans gradient de porosité au sein de l'électrolyte.

Pour un échantillon supposé axi-symétrique, la figure V.14 illustre la déformation calculée sur les bases précédentes pour chaque cas considéré à l'issue du traitement thermique.

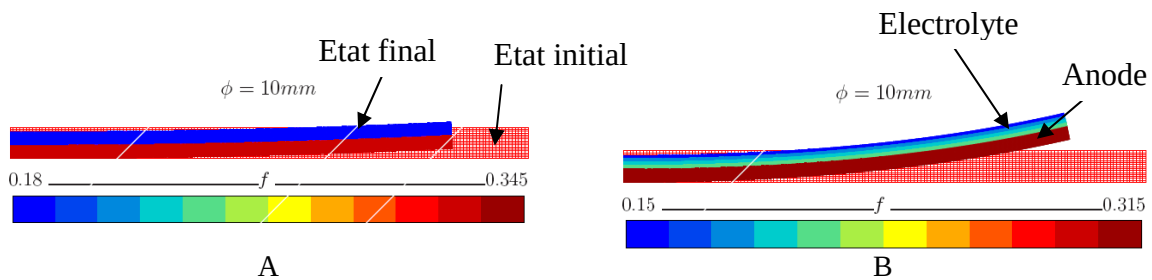


Figure V.14: Modélisation de bicouche anode-électrolyte de 10mm de diamètre.
a: sans gradient de porosité au sein de l'électrolyte.
b: avec gradient de porosité au sein de l'électrolyte.

En l'absence de gradient de porosité, la déformation est très faible. En revanche, la flèche est beaucoup plus importante lorsque l'on ajoute un gradient de porosité au sein du matériau. L'orientation de la déformation traduit une mise en tension de la couche d'électrolyte. Par ce gradient de porosité, on identifie alors une force motrice probable pour la déformation de nos échantillons.

Néanmoins, pour cette simulation, la cinétique de frittage dans chacune des couche était supposé la même. Or on sait d'une part que NiO améliore l'aptitude au frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ et, d'autre part, qu'une taille de grains plus petite, modifie la cinétique de frittage. En conséquence il convient d'étudier cet effet sur la déformation en fonction du temps.

V.5.1.3. Effet de la cinétique de frittage

Pour mieux comprendre l'influence de la cinétique de frittage, on supprime le gradient de porosité au sein de la couche d'électrolyte. Les deux couches anode et électrolyte sont donc supposées homogènes d'un point de vue de la porosité et de la taille de grains. Ensuite, on choisit de modifier pour l'une des deux couches, le facteur pré-exponentiel A de la cinétique de frittage.

Si l'on augmente d'un facteur deux la cinétique de frittage de la couche d'électrolyte, la différence de comportement induite par rapport à la couche d'anode est maximale au début du traitement thermique [90], approximativement après 30min de frittage à 1450°C. Macroscopiquement, cela signifie qu'à ce moment précis, la différence de retrait entre la couche d'électrolyte et la couche d'anode est maximale.

La figure IV.15 illustre les modifications de courbure de l'échantillon à deux étapes du frittage.

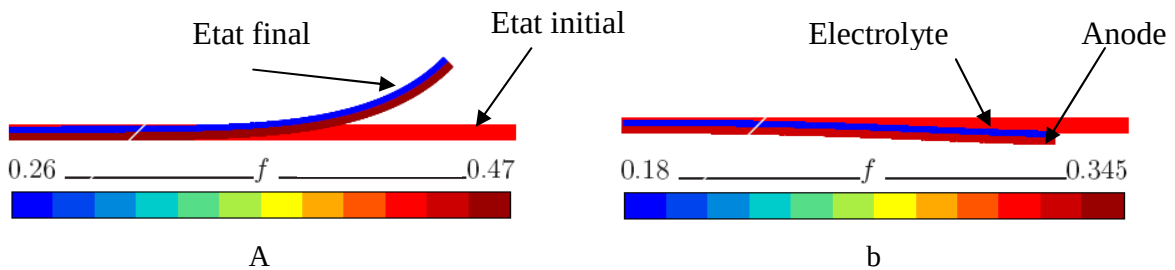


Figure V.15 : déformation d'une bicouche anode-électrolyte au cours du frittage à 1450°C.

a : déformation après 30min à 1450°C.

b : déformation après 24h à 1450°C.

D'un point de vue concret, la différence de cinétique de frittage entre les couches induit une déformation maximale en début de frittage avant de s'atténuer au fur et à mesure de l'avancement du traitement thermique. Cette déformation est le résultat de la mise en tension de la couche de densité la plus élevée présentant ainsi la cinétique de frittage la plus favorable. Il s'agit dans notre cas de la couche d'électrolyte. Avec l'avancement du frittage, l'anode se densifie peu à peu et la situation s'inverse. L'anode se retrouve alors en tension et la courbure s'inverse. Finalement, l'échantillon tend à retrouver sa position initiale. Ce phénomène, mis en évidence par simulation numérique, a été observée expérimentalement pour le frittage de bicouches de densités différentes [91]. Il conduit à une accumulation de contraintes résiduelles importante au sein des échantillons.

En revanche, si le système est symétrique du point de vue des cinétiques de frittage et des contraintes appliquées, l'échantillon ne se déforme pas au cours du traitement thermique.

Cette modélisation permet uniquement d'évaluer l'ampleur d'une différence dans la cinétique de frittage des bicouches. Par nature la différence de densité observée entre l'anode et l'électrolyte, associée à l'effet de la diffusion de $\text{Ni}(+II)$ sont autant de facteurs qui amplifient ce phénomène. Concrètement, on peut donc s'attendre à ce que la différence de cinétique de frittage joue un rôle majeur dans la déformation de nos bicouches. Reste à évaluer maintenant comment cet effet est corrélé au gradient de porosité.

V.5.1.4. Effet combiné

Afin d'évaluer l'effet combiné des deux paramètres on introduit simultanément un gradient de porosité au sein de l'électrolyte tout en conservant la différence de cinétique de frittage entre les deux couches.

On a observé expérimentalement des instabilités au frittage conduisant à une rupture de symétrie de l'échantillon (figure V.8). La modélisation 2D effectuée jusqu'à présent ne tiens pas compte de cette rupture de symétrie. Pour ce cas précis, on décide alors de modéliser en 3D la déformation de la bicouche. Afin d'orienter la courbure, on bloque artificiellement la déformation verticale sur un côté de l'échantillon. Cette condition aux limites arbitraires peut être justifiée expérimentalement par une interaction entre le support de frittage et l'échantillon.

Comme attendue, la déformation est maximale au début du palier de frittage. La figure V.15 illustre cette déformation ainsi que la cartographie des contraintes après un frittage de 30min à 1450°C.

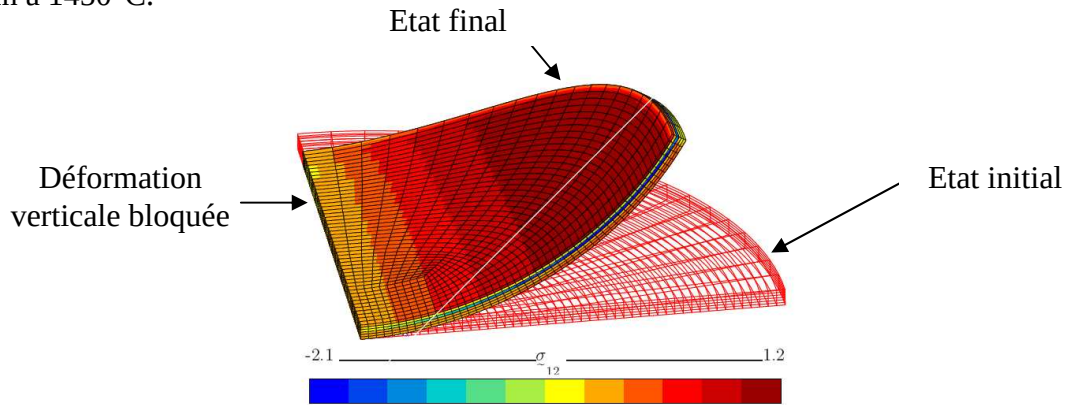


Figure V.15 : Modélisation de la déformation et cartographie des contraintes 3D d'une bicouche anode-électrolyte de 10mm de diamètre après frittage à 1450°C pendant 30min.

A l'issue du traitement thermique, on observe une courbure plus faible qu'après 30min de frittage, comme attendu, mais cependant plus importante que dans le cadre d'une géométrie axisymétrique. Le résultat est plus proche des observations expérimentales réalisées sur nos bicouches.

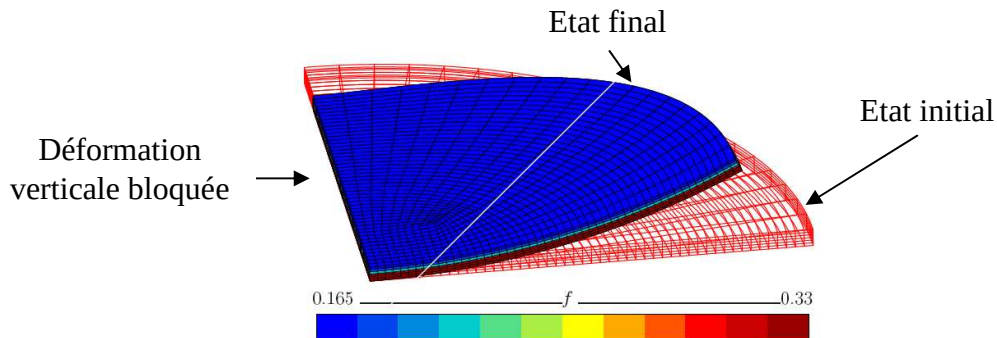


Figure V.16 : Modélisation 3D de la déformation d'une bicouche anode-électrolyte de 10mm de diamètre après frittage à 1450°C pendant 24h.

V.5.1.5. Conclusion

Malgré les simplifications utilisées pour la modélisation du frittage, cette approche numérique des défauts de formes nous permet de mieux comprendre les forces motrices à l'origine de la déformation des bicouches anode-électrolyte. Le gradient de taille de grains observé dans l'épaisseur qui induit la différence de cinétique de frittage des couches est bien à l'origine de la déformation. Ceci aboutit à la mise en tension de la couche d'électrolyte qui s'enroule autour du centre de courbure, entraînant avec lui la couche d'anode.

Cette déformation ne peut être observée pour des échantillons symétriques en raison de considérations géométriques. En effet, pour une demi-cellule symétrique, la mise en tension de l'électrolyte se fait par l'intermédiaire des deux interfaces anode-électrolyte, conduisant à l'apparition de deux centres de courbures opposés. Dans ces conditions, les déformations s'annulent aboutissant ainsi au maintien de la planéité de l'échantillon au cours du frittage. Bien que le gradient de porosité au sein de la couche d'électrolyte existe également, la diffusion de Ni(+II) augmente la cinétique de frittage au sein de l'électrolyte au voisinage immédiat des interfaces et permet d'obtenir une couche dense, inhibant ainsi l'effet du gradient de porosité entre les deux faces de l'électrolyte. Expérimentalement on vérifie qu'un système symétrique basé sur une alternance anode-électrolyte ne se déforme pas au cours du frittage. La figure V.17 illustre le cas du frittage plan d'un échantillon à cinq couches dont la planéité est conservée après frittage.

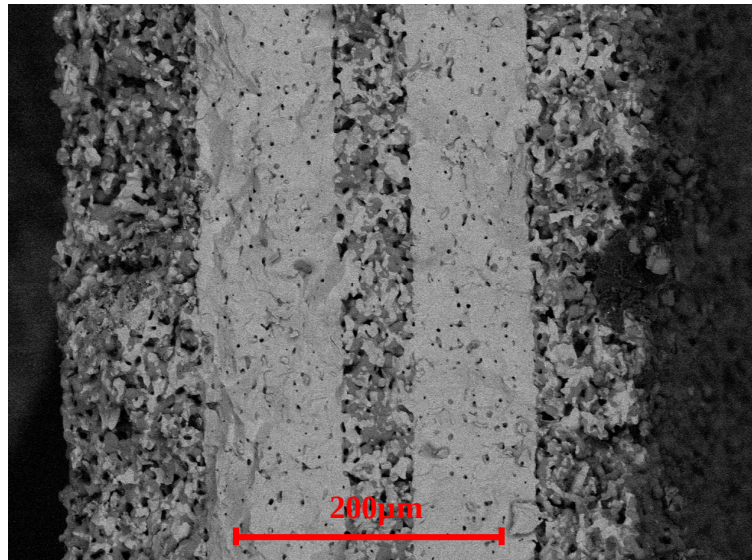


Figure V.17 : Fractographie M.E.B. B.S.E. d'un échantillon symétrique à cinq couches anode-électrolyte-anode-électrolyte-anode. $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ apparaît en blanc, NiO en gris, les pores en noir.

Une fois les sources de déformation des échantillons identifiées, on doit alors s'interroger sur les actions correctives à mettre en place pour obtenir une demi-cellule plane ; ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

V.5.2. Quelle action corrective adopter ?

On a identifié en premier lieu le gradient de porosité au sein de l'électrolyte comme source de déformation. Or, il se trouve corrélé à un gradient de taille de grains dans l'épaisseur de la couche d'électrolyte notamment. En prenant le problème à son origine, l'utilisation d'une poudre monodisperse de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ devrait limiter ce mécanisme.

V.5.2.1. Utilisation de poudre monodisperse

Dans ces conditions, on vient limiter l'effet de la sédimentation à l'origine de ces gradients. En théorie, l'utilisation d'une poudre monodisperse de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ inhibe tout effet différencié de la gravité et doit conduire à une couche d'électrolyte homogène dont le comportement au frittage sera identique dans l'épaisseur à tout moment du traitement thermique. Cependant, expérimentalement, on a pu observer l'effet de la diffusion de Ni(+II) avec une densification accrue localement au voisinage de l'interface (figure V.4). La conséquence est un gradient des cinétiques de frittage dans l'épaisseur de l'électrolyte conduisant de nouveau à l'apparition d'un gradient de porosité. Dans ces conditions, les mêmes causes ont les mêmes effets ; cela aboutit à la déformation de l'échantillon.

On trouve là un aspect néfaste de la diffusion de Ni(+II) au sein de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. La diffusion de nickel apparaît alors déterminante dans l'origine de la déformation des demi-cellules anode-électrolyte.

Dans ce cas, là, l'utilisation d'un procédé de co-frittage implique qu'il est impossible de supprimer l'origine de la courbure, c'est-à-dire la coexistence simultanée d'un gradient de porosité et d'une différence de cinétique de frittage. En revanche il est toujours possible de s'attaquer au principal effet, à savoir la déformation. Le moyen le plus simple d'empêcher la déformation consiste à la bloquer par l'intermédiaire d'une contrainte. Nous allons maintenant discuter de l'effet d'un chargement mécanique pendant le frittage sur la planéité et l'intégrité des échantillons.

V.5.2.2. Frittage sous contrainte

La simulation numérique du frittage des demi-cellules nous a permis d'identifier un pic de déformation. On a cherché à contrer cette déformation en appliquant une charge sur l'échantillon lors du frittage.

Dans notre cas des essais ont été réalisés en utilisant un support de frittage de 50g environ pour un échantillon cru de 30mm de diamètre. Ces supports de frittage sont réalisés en NiO en ce qui concerne la face anodique de la demi-cellule et en $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ pour la face électrolyte (réalisée à l'aide d'une enduction de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ sur un support de NiO). Avant utilisation, ces supports sont frittés 48h à 1450°C. Une microstructure poreuse est maintenue à l'aide de porogène (graphite) afin de permettre l'évacuation des gaz issus de l'étape de déliantage. La figure V.18 illustre les résultats obtenus après de tels essais.

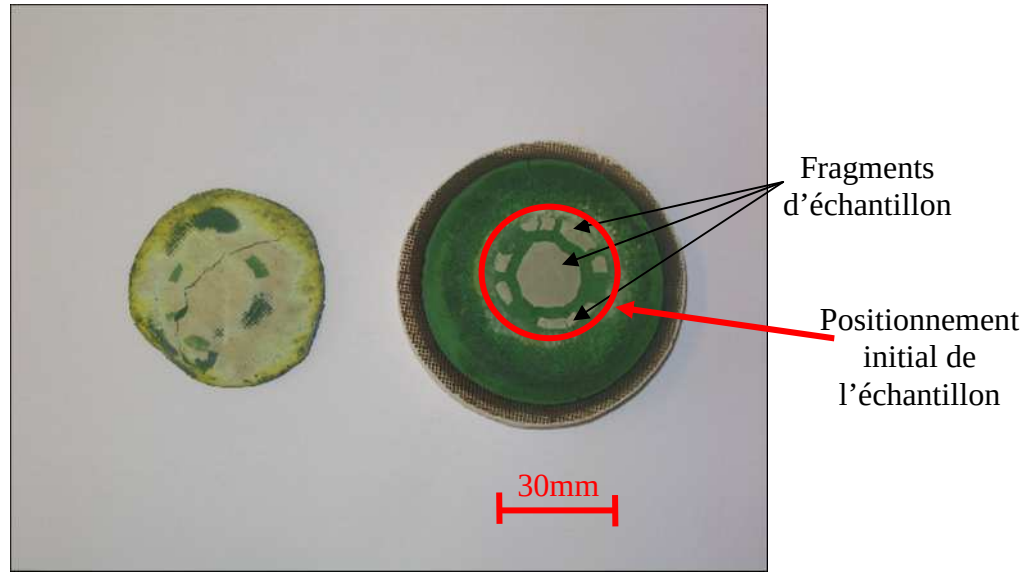


Figure V.18 : Photographie d'une bicouche frittée à 1450°C pendant 24h.

Systématiquement, on observe une fracturation de l'échantillon au niveau de sa marge. L'espacement des fragments à l'issue du frittage indique un frittage autonome pour chacun d'entre eux. On déduit donc que la fragmentation s'est produite en début du palier de frittage, avant la contraction des échantillons.

Dans le cas d'un frittage libre, la déformation est la configuration géométrique qui permet de minimiser les contraintes. Lorsque l'on impose un chargement à la demi-cellule, on empêche la relaxation des contraintes par la déformation. L'accumulation de ces contraintes au sein des couches s'accroît jusqu'à dépasser le seuil admissible par le matériau. On aboutit donc inévitablement à sa fragmentation.

Le frittage sous contrainte ne semble donc pas adapté à la réalisation de demi-cellules anode-électrolyte planes.

V.5.2.3. Conclusion

La déformation des bicouches anode-électrolyte résulte de l'effet conjoint d'un gradient de porosité et d'une différence de cinétique de frittage entre les couches. L'utilisation d'une poudre monodisperse de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ ne permet pas d'obtenir la planéité souhaitée à cause de la diffusion de $\text{Ni}(+II)$ qui tend à faire apparaître, malgré tout ce gradient de porosité. Parallèlement, le frittage sous chargement mécanique, conduit, dans les conditions telles que nous l'avons mis en œuvre, à une fracturation des échantillons en début de traitement thermique, du fait de l'accumulation de contraintes liées à la différence de cinétique de frittage entre les couches et au blocage de la déformation verticale. Dans ces conditions opératoires, il apparaît délicat d'obtenir une demi-cellule anode-électrolyte plane pour P.C.F.C.

V.6. Conclusion

La réalisation d'une demi-cellule anode-électrolyte pour P.C.F.C. basé sur $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ n'est pas chose aisée. A travers cette étude, on a mis en évidence la nécessité de recourir à un coulage en bande organique pour mettre en œuvre les céramiques de type BaCeO_3 . Bien que la méthode soit perfectible, le procédé de co-coulage et de co-frittage permet d'obtenir des demi-cellules symétriques planes de l'ordre de 20mm de diamètre avec des caractéristiques microstructurales adaptées. Dans ces conditions, l'action conjuguée du gradient de porosité au sein de la couche d'électrolyte et de la différence de cinétique de frittage entre l'anode et l'électrolyte est annulée par la symétrie de tels échantillons permettant ainsi de maintenir la planéité au cours du frittage.

En revanche, si l'on se limite à la réalisation de bi-couches, la rupture de symétrie entraîne l'apparition d'une déformation irréversible rédhibitoire pour une application P.C.F.C. Les solutions conventionnelles comme l'utilisation d'une poudre monodisperse ou bien encore le frittage sous contrainte ne permettent pas d'aboutir à un résultat satisfaisant, à cause de la différence de cinétique de frittage entre couches. Cette différence est d'autant plus important que la diffusion de $\text{Ni}(+II)$ modifie grandement l'aptitude au frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. On observe là un aspect néfaste supplémentaire dans l'utilisation de NiO en température pour l'élaboration par co-frittage des demi-cellules.

Ainsi, sans remettre en cause l'efficacité de ce procédé, on peut critiquer l'utilisation de NiO pour la réalisation des P.C.F.C. Il apparaît donc important de développer une nouvelle approche dans la fabrication de ces piles à combustible.

Chapitre VI :

Vers une approche métal support

Sommaire

VI.1. Problématique	157
VI.2. Protocole expérimental	158
<i>VI.2.1. Mousse de nickel</i>	<i>158</i>
<i>VI.2.2. Mise en forme</i>	<i>159</i>
VI.2.2.1. Préparation de la poudre	159
VI.2.2.2. Barbotines	159
VI.2.2.3. Procédé d'imprégnation.....	159
VI.2.2.4. Procédé par collage	160
VI.2.2.5. Protocole de frittage	161
VI.3. Résultats et discussion	162
<i>VI.3.1. Morphologie des échantillons</i>	<i>162</i>
VI.3.1.1. Echantillons plans.....	162
VI.3.1.2. Echantillons déformés	163
VI.3.1.3. Conclusion	165
<i>VI.3.2. Microstructure.....</i>	<i>166</i>
VI.4. Conclusion	167

Jusqu'à maintenant, nous avons pu décrire le comportement et l'évolution de notre matériau de base au cours de son intégration au sein d'une demi-cellule anode-électrolyte.

Ainsi, en premier lieu, nous avons mis en évidence un phénomène d'endommagement thermique de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ aboutissant à une diminution des performances lorsqu'il est fritté trop longtemps à trop haute température. A l'évidence, ceci suggère qu'il nous faut trouver un moyen d'abaisser la température de frittage de ce composé afin de maintenir l'intégrité de ses propriétés de transport. L'utilisation d'une poudre nanométrique obtenue par broyage est une solution envisageable pour fritter à plus basse température. Cependant, si le grossissement des grains n'est pas poussé durant le traitement thermique, la densité de joints de grains s'avèrera importante, augmentant l'effet bloquant sur le transport du proton [69]. De plus, l'utilisation d'une poudre présentant une grande surface spécifique (environ $100\text{m}^2/\text{g}$) rend difficile la mise en forme par coulage en bande. En effet, elle rend difficile la stabilisation de la suspension, et nécessite l'emploi de grandes quantités de liant, ce qui finit par poser des problèmes d'intégrité mécanique au moment du traitement thermique pendant l'étape de déliantage [88]. Dans ces conditions, la réduction de la température de frittage vers 1250°C par l'ajout d'un agent de frittage apparaît comme une solution plus viable pour réduire l'endommagement thermique de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$.

En ce qui concerne l'utilisation de NiO, on a pu mettre en évidence, à travers les chapitres IV et V, tous les effets néfastes de la diffusion de Ni(+II) dans $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, et ce, à plusieurs échelles. Il provoque, d'une part, une altération profonde des propriétés de transport de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ lors d'un frittage de longue durée à haute température (typiquement 24h à 1450°C) et, d'autre part, en ce qui concerne le co-frittage de la demi-cellule anode-électrolyte, il entraîne la formation d'un gradient de porosité au sein de la couche d'électrolyte, ainsi qu'un gradient de cinétique de frittage. La conséquence est alors la déformation irréversible des échantillons. Il apparaît donc nécessaire de se dispenser de l'utilisation de NiO pour l'élaboration par co-frittage de la demi-cellule. Cependant, l'excellente activité catalytique du nickel pour la dissociation de l'hydrogène et son oxydation, rend ce métal très attrayant comme composant du cermet d'anode. Aussi, il apparaît dommageable de renoncer à son utilisation. Il est donc nécessaire de développer une nouvelle approche dans l'élaboration par co-frittage en utilisant directement du nickel à l'état métallique, et en le maintenant impérativement sous cette forme à toutes les étapes de la mise en forme.

A partir de ces considérations, nous avons donc testé une approche métal support de la demi-cellule fondée sur l'utilisation d'une mousse de nickel métal commerciale.

VI.1. Problématique

Les contraintes de réalisation d'une demi-cellule à partir d'une mousse de nickel sont nombreuses.

En premier lieu, il est nécessaire de maintenir la température de frittage en dessous du point de fusion du métal, en l'occurrence 1455°C . Lorsque l'on sait que la température de frittage de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ est de 1450°C , il est nécessaire d'utiliser un agent de frittage afin de réduire cette température de 200°C environ. Ceci permettra, d'une part, de limiter l'endommagement thermique de la pérovskite et, d'autre part, le budget thermique.

Par ailleurs, de façon plus délicate, il est essentiel de maintenir au cours du frittage le caractère métallique de la mousse de nickel. Il faut donc réaliser le frittage sous atmosphère réductrice ou neutre afin de limiter la formation de NiO et ses conséquences indésirables. De

ce point de vue, on préférera travailler sous atmosphère neutre d'argon, afin d'éviter la réduction massive des cations Ce^{4+} de la pérovskite en Ce^{3+} .

Enfin, un bon accrochage des phases dans le cermet nécessite de former une interface solide entre la céramique et le métal. De ce point de vue, la différence relativement faible de coefficient de dilatation entre les deux matériaux est favorable ($1,12 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour BaCeO_3 [92] contre $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour le nickel métal).

Les gains escomptés par une telle approche sont multiples. D'une part, on élimine les effets néfastes de NiO et d'autre part, on améliore l'extraction du courant à partir de l'anode vers le circuit extérieur. Enfin, l'utilisation d'un métal comme support de la cellule rendra plus aisée la jonction avec l'interconnecteur.

Compte tenu des contraintes matériaux inhérentes à l'usage d'un métal au cours du procédé de mise en forme, on établit le protocole décrit par la suite.

VI.2. Protocole expérimental

Nous nous sommes intéressées à la réalisation de demi-cellules de 30 et 50mm de diamètre. En premier lieu, on sélectionne la mousse de nickel faisant office de support mécanique de la cellule.

VI.2.1. Mousse de nickel

Les mousses de nickel ont fait l'objet de nombreuses études au Centre des Matériaux [93], pour de nombreuses applications, notamment pour des applications support de catalyse pour les pots d'échappement. La mousse de nickel utilisée est une mousse commerciale produite par INCO®.

Elle est obtenue sous forme de nappe de 1 à 2mm d'épaisseur par dépôt électrolytique du métal sur un squelette de mousse de polyuréthane. Cette mousse est métallisée une première fois par pulvérisation de nickel, pour permettre ensuite le dépôt du métal par voie électrolytique. On forme alors un réseau de brins de nickel, à section triangulaire. Après calcination et élimination du polyuréthane, on obtient une mousse de nickel à brins creux. La paroi de chacun d'eux présente une épaisseur proche de $20\mu\text{m}$. La taille des pores est de l'ordre de $500\mu\text{m}$ (figure VI.1).

Le procédé d'immersion de la mousse dans la cuve d'électrolyse soumet la mousse à une traction uni-axiale qui entraîne une déformation et une orientation privilégiée des pores dans la direction concernée. D'un point de vue macroscopique, cela entraîne des densités de brins différentes dans les deux directions principales de la nappe, et conduit, pour la mousse, à des caractéristiques mécaniques différentes suivant ces deux orientations.

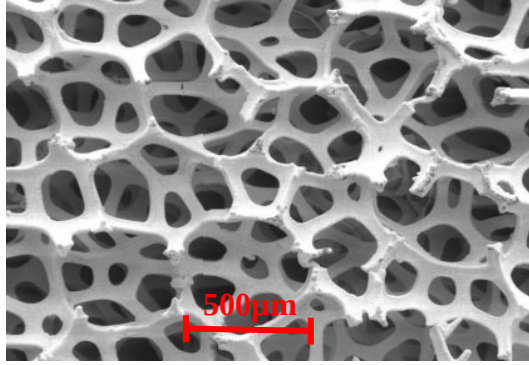


Figure VI.1 : Image M.E.B. S.E. d'une mousse de nickel.

VI.2.2. Mise en forme

La quantité de nickel présente au sein de la mousse n'est pas suffisante pour assurer une bonne densité de points triples. En conséquence, il est nécessaire d'y incorporer le cermet $\text{Ni-BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Par la suite, on procède au coulage de l'électrolyte. Deux procédures de mises en forme fondées sur les barbotines de coulage en bande élaborées pour le co-coulage ont été testées.

VI.2.2.1. Préparation de la poudre

L'utilisation d'une mousse de nickel nécessite la réduction de la température de frittage. En conséquence, on choisit d'utiliser préférentiellement ZnO comme agent de frittage de la pérovskite. Pour cela, on réalise un mélange homogène $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha} - 4\text{mol\% ZnO}$, puis une calcination à 1100°C. De la sorte, on s'assure de la formation d'un lien physique entre les deux phases. On se prémunit ainsi de tout risque de dissociation sous l'effet d'une éventuelle sédimentation lors du séchage des bandes.

VI.2.2.2. Barbotines

Dans la mesure où il n'a pas été possible de réaliser de suspension stable de poudre de nickel métallique, on choisit délibérément d'utiliser des barbotines identiques à celles présentées au chapitre V pour la mise en forme par co-coulage en bande. De cette façon, comme on introduit du NiO, on prendra soin, lors du traitement thermique, de le réduire avant le palier de frittage.

VI.2.2.3. Procédé d'imprégnation

De cette façon, on imprègne en premier lieu la mousse de nickel avec une barbotine d'anode. Cette barbotine a été légèrement modifiée par adjonction de solvant afin d'augmenter sa fluidité et de faciliter son imprégnation au sein de la mousse. Après un séchage de 4h à température ambiante sous air, on obtient un échantillon présentant une surface plane d'anode, solidaire de la mousse. L'électrolyte est ensuite déposé sur cette surface par coulage en bande. La figure VI.2 illustre ce procédé.

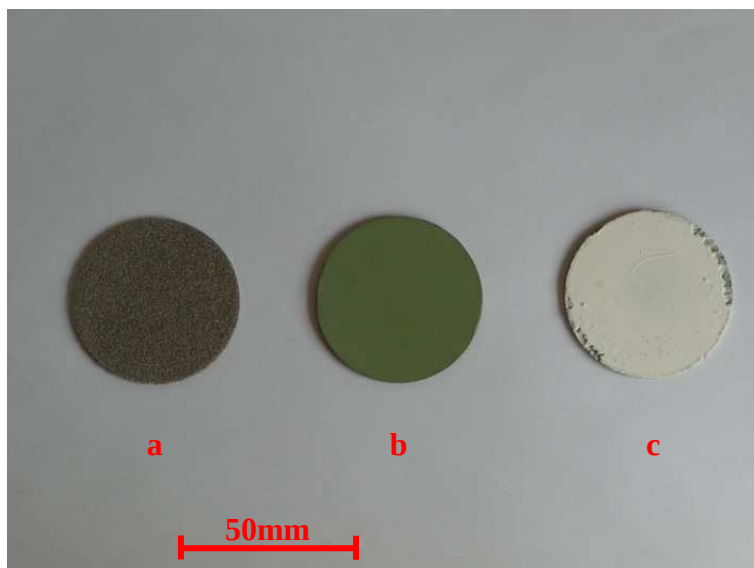


Figure VI.2 : Photographie d'échantillons au cours du procédé de mise en forme de la demi-cellule anode électrolyte.

a : mousse de nickel initiale.

b : surface de l'anode après imprégnation et séchage.

c : échantillon après dépôt de l'électrolyte.

Si cette technique permet une très bonne cohésion entre l'anode et la mousse de nickel, elle ne permet pas cependant de contrôler précisément l'épaisseur de l'électrolyte. De plus l'utilisation d'une barbotine d'électrolyte avec le même solvant que pour l'anode, entraîne une dissolution partielle de cette dernière. Cela se traduit par la présence de nombreux défauts de surfaces sur les marges de l'échantillon, bien visibles sur la figure VI.2.

Afin de mieux contrôler l'épaisseur de l'électrolyte et l'état de surface de l'échantillon après frittage, on a développé un second procédé de mise en forme.

VI.2.2.4. Procédé par collage

Cette méthode consiste à coller la mousse de nickel sur une demi-cellule anode électrolyte préalablement réalisée par co-coulage en bande. Cette méthode consiste à mettre en œuvre, en premier, l'électrolyte sur un support en verre. De cette façon, on contrôle exactement son épaisseur et l'état de surface final de l'échantillon.

Après séchage de l'échantillon, on humidifie la surface de l'électrolyte avec de l'eau. En effet, le poly(vinyl butyral) utilisé comme liant dans les barbotines présente la particularité d'être insoluble dans l'eau. Ainsi, on évite la dissolution superficielle de l'électrolyte lors du coulage de l'anode. Cette humidification est très importante car après coulage de l'anode, on dépose à sa surface les disques de mousse de nickel. Sous l'action des forces capillaires, la barbotine d'anode s'imprègne dans la mousse qui, sous l'effet de son propre poids, s'enfonce petit à petit dans l'épaisseur de l'électrode. Le phénomène s'arrête au voisinage de l'interface anode-électrolyte grâce à la couche modifiée par l'eau. Sans cette modification superficielle, la mousse traverse l'électrolyte. Ce phénomène est illustré par la figure VI.3.

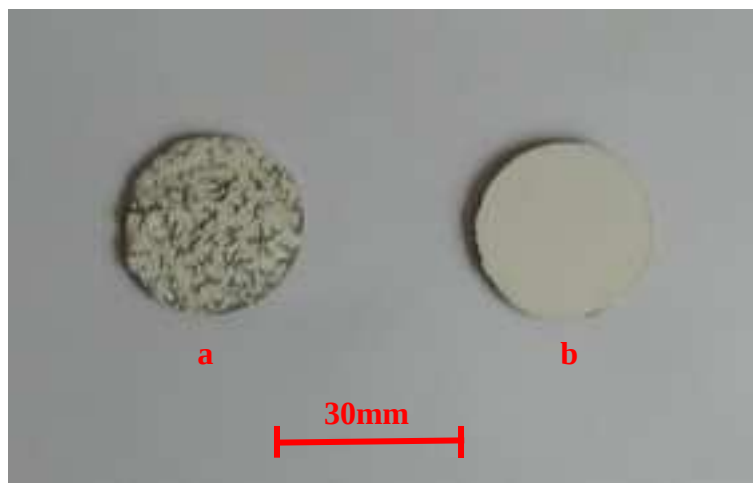


Figure VI.3 : Photographie de demi-cellules métal support réalisés par collage.
a : sans humidification de la couche d'électrolyte ; la mousse de nickel a traversé l'ensemble de la demi-cellule.
b : avec humidification superficielle de l'électrolyte.

Par ce procédé, on réalise donc par collage des demi-cellules métal support. Il reste donc à les soumettre à un traitement thermique adapté afin d'obtenir les microstructures désirées.

VI.2.2.5. Protocole de frittage

La demi-cellule crue contient donc de nombreux produits organiques qu'il va falloir éliminer sous air, NiO qu'il va falloir réduire, et enfin un métal qu'il faudra protéger de l'oxydation pendant le palier de frittage. Compte tenu de ces contraintes, on a utilisé un four permettant de travailler successivement sous chacune des différentes atmosphères au cours d'un seul traitement thermique. La figure VI.4 illustre un traitement thermique typique utilisé pour ces essais.

Ainsi, on travaille sous air jusqu'à 350°C afin d'éliminer l'ensemble des produits organiques. Puis, après une purge sous argon, on effectue un palier de 2h à 600°C sous atmosphère hydrogénée afin de réduire NiO utilisé pour l'anode. Enfin, on effectue, le palier de frittage à 1350°C pour permettre la consolidation de l'anode et la bonne qualité de l'interface anode-électrolyte. On travaille alors sous une atmosphère neutre (argon) afin d'empêcher l'oxydation de la mousse.

Pour ces traitements thermiques, on utilise un support de frittage en zircone stabilisée. On dispose alors les demi-cellules face métallique contre le support.

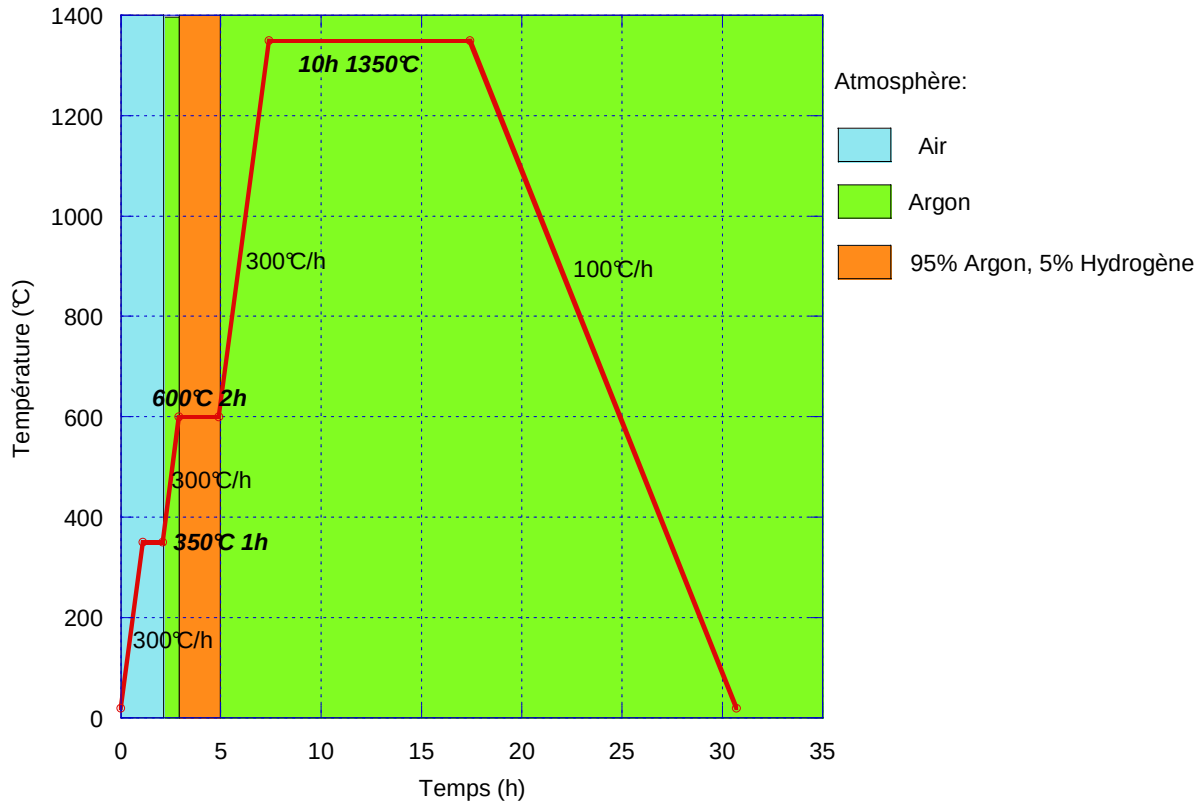


Figure VI.4 : Illustration du traitement thermique utilisé pour le frittage des demi-cellules métal support.

VI.3. Résultats et discussion

Après frittage, on obtient différents échantillons de morphologies variées.

VI.3.1. Morphologie des échantillons

Les échantillons de 30mm de diamètre restent plans alors que les échantillons de 50mm de diamètre tendent à se déformer de façon analogue aux bicouches réalisées au chapitre IV.

VI.3.1.1. Échantillons plans

La figure VI.5 donne une image des échantillons plans de 30mm. Sur cet exemple, réalisé par la technique d'imprégnation, on observe sur la marge de l'échantillon les défauts de formes de l'électrolyte inhérents au procédé utilisé. De plus, la couche d'électrolyte présente une coloration beige (avec des variations de jaune à vert), qui contraste avec la couleur brune ou noire obtenue pour les échantillons frittés en présence de NiO (chapitre IV et V). Comparée à l'approche traditionnelle de la demi-cellule anode support, l'utilisation généralisée de ZnO comme agent de frittage permet de s'affranchir du gradient de cinétique de frittage induit par la diffusion de Ni(+II). Dans cette configuration, on limite l'apparition d'un gradient de cinétique de frittage au sein des couches, et donc d'un fort gradient de porosité, à l'origine de la déformation (chapitre V).

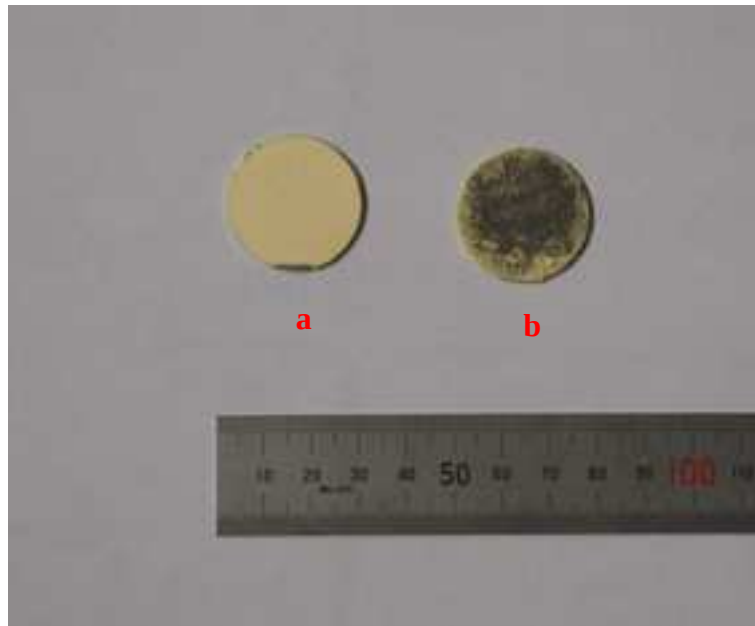


Figure VI.5 : Demi-cellule métal support, réalisée par imprégnation, après frittage à 1350°C pendant 10h.

a : face supérieure (électrolyte).
b : face inférieure (mousse de nickel).

VI.3.1.2. Echantillons déformés

Contrairement aux échantillons de 30mm, les échantillons de 50mm présentent une forte déformation (figure VI.6).

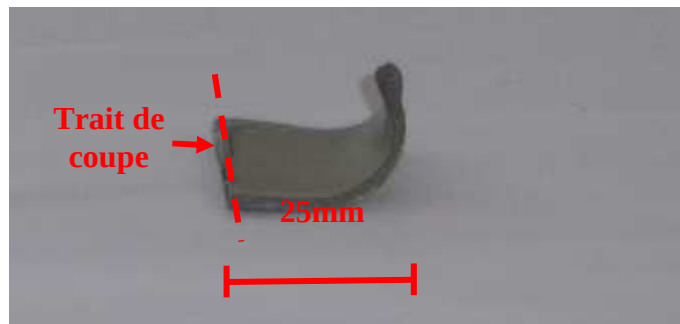


Figure VI.6 : Courbure d'une demi-cellule métal support (échantillon après tronçonnage) après frittage 1350°C pendant 10h.

Si l'on observe la face arrière des échantillons, on identifie une zone oxydée de mousse de nickel (figure VI.7). L'atmosphère neutre Argon utilisée permet en théorie de s'affranchir de la présence d'oxygène dans l'enceinte du four durant le traitement thermique. Cependant, étant donné la grande quantité de céramiques poreuses utilisées dans les revêtements réfractaires dans la chambre du four, la pression partielle d'oxygène lors du traitement thermique n'est pas aussi basse qu'escomptée (environ 10^{-6} atm). Ceci permet d'expliquer l'oxydation de nos échantillons. Cependant, celle-ci reste localisée au niveau de la courbure de l'échantillon.

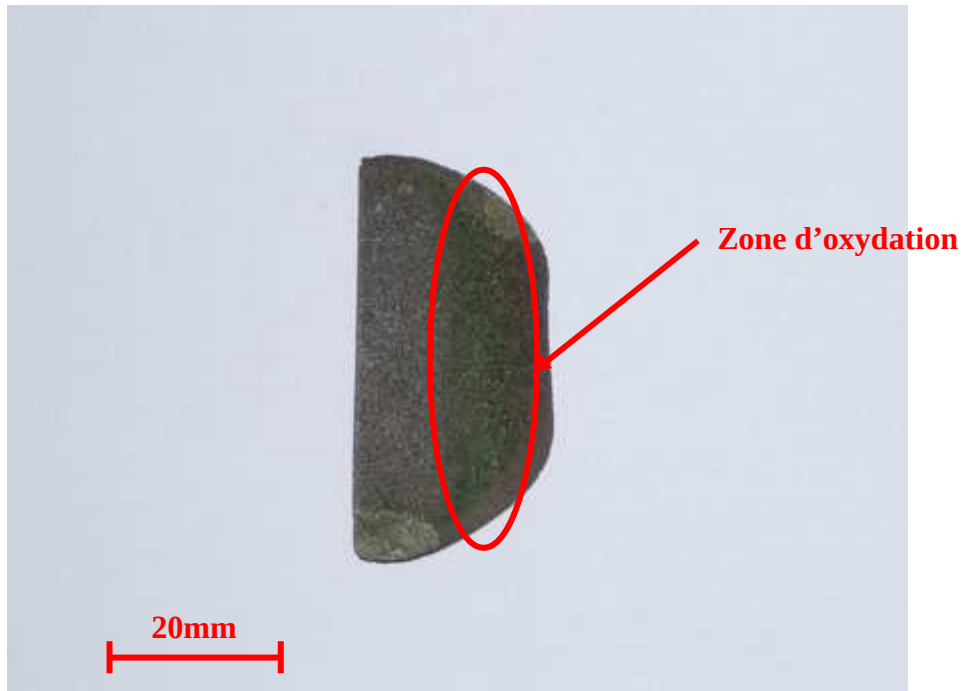


Figure VI.7 : Zone oxydée (vert) de la mousse de nickel au niveau de la courbure des demi-cellules.

Il apparait donc clairement une corrélation entre oxydation localisée et déformation. Si l'on souhaite déterminer l'origine de la déformation pour la contrer, il est important de déterminer si l'échantillon s'est déformé à cause de l'oxydation ou bien si la mousse de nickel s'est oxydée à cause de la déformation.

Les échantillons crus présentent un diamètre de 50mm. Or, après frittage, on observe un retrait différentiel selon deux directions orthogonales 1 et 2 (figure VI.8). Le diamètre de la demi-cellule dans la direction 1 est de l'ordre de 40mm alors qu'il atteint près de 45mm dans la direction 2 perpendiculaire.

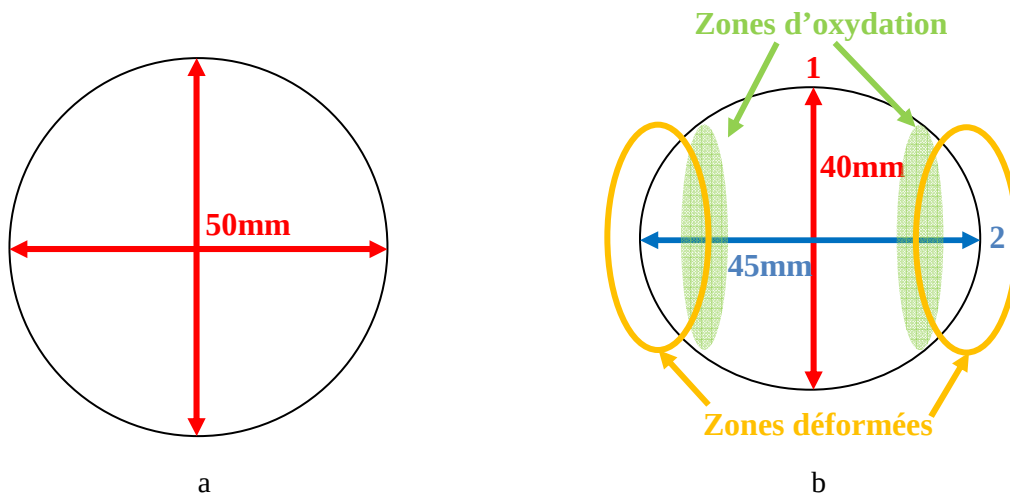


Figure VI.8 : Illustration des dimensions caractéristiques et de la localisation des zones de défauts dans les échantillons :

a : avant frittage.

b : après frittage.

Ces observations suggèrent donc un changement des propriétés mécaniques dans le plan de la demi-cellule. Or, le procédé de mise en forme par coulage en bande n'induit pas une telle asymétrie. En revanche, on sait que la mousse de nickel présente, du fait de son procédé de fabrication, des propriétés mécaniques anisotropes dans le plan avec deux directions principales orthogonales entre elles.

Lors du traitement thermique, la mousse de nickel suit le retrait imposé par la céramique par fluage. Sous l'effet d'une contrainte, le matériau se déforme par écoulement viscoplastique. Ce mode de déformation d'un échantillon est essentiellement régi par la contrainte seuil d'écoulement du matériau. C'est-à-dire, pour une température donnée, la contrainte minimale au-delà de laquelle le matériau va se déformer par écoulement viscoplastique. Or, dans le cas de notre mousse de nickel, cette contrainte seuil n'est pas la même selon la direction choisie. A partir de cette considération, on peut proposer le mécanisme suivant pour la déformation de nos échantillons.

Dans la direction où la contrainte d'écoulement est minimale, la force exercée par le processus de frittage sur la mousse de nickel, est suffisante pour exercer une contrainte supérieure au seuil d'écoulement viscoplastique. En conséquence, la mousse de nickel suit le retrait des couches céramiques et aucune déformation ne se produit selon cette direction. Cela correspond au cas de figure observé selon la direction 1.

Dans la direction orthogonale (2), en revanche, la force exercée par le frittage ne permet pas d'exercer sur la mousse de nickel, une contrainte supérieure au seuil d'écoulement viscoplastique. En conséquence, la mousse de nickel n'accommode plus la densification de l'électrolyte. Il en résulte une mise en tension des couches céramiques, qui finissent par se déformer pour relaxer les contraintes. La surface d'électrolyte constitue alors la face concave de l'échantillon. Ce phénomène est d'autant plus sensible que la dimension des échantillons est grande (effet d'échelle). Ceci explique alors pourquoi nous n'avons pas observé de déformation pour les échantillons de taille plus réduite.

La courbure de l'échantillon entraîne donc une déformation plastique de la mousse de nickel. Cette déformation s'accompagne alors d'un phénomène de corrosion sous contrainte de la mousse de nickel. Ceci permet alors d'expliquer pourquoi les zones d'oxydation sont limitées aux zones de déformation.

L'origine de la déformation est donc probablement liée à l'anisotropie des propriétés mécaniques de la mousse de nickel. L'oxydation étant le fruit de la courbure des échantillons.

VI.3.1.3. Conclusion

Il est possible de réaliser des demi-cellules planes d'environ 30mm de diamètre. En revanche, pour des demi-cellules de 50mm, on a observé, par effet d'échelle, une déformation des échantillons. Cette courbure trouve son origine dans les propriétés mécaniques anisotropes dans le plan de la mousse de nickel. Ce phénomène est donc inévitable compte tenu de la différence des seuils d'écoulement viscoplastique. Cependant, les procédés de fabrication évoluant, les mousses de nickel tendent à afficher des propriétés quasiment isotropes. L'utilisation d'une telle mousse permettrait sans aucun doute d'obtenir des échantillons plans.

Si la planéité des échantillons est une condition nécessaire pour la réalisation d'une cellule complète, la microstructure des couches est primordiale. Nous allons donc maintenant nous intéresser aux microstructures obtenues.

VI.3.2. Microstructure

La figure VI.9 illustre la microstructure d'ensemble obtenue après frittage à 1350°C pendant 10h. On observe un ensemble solidaire entre l'électrolyte l'anode et la mousse de nickel.

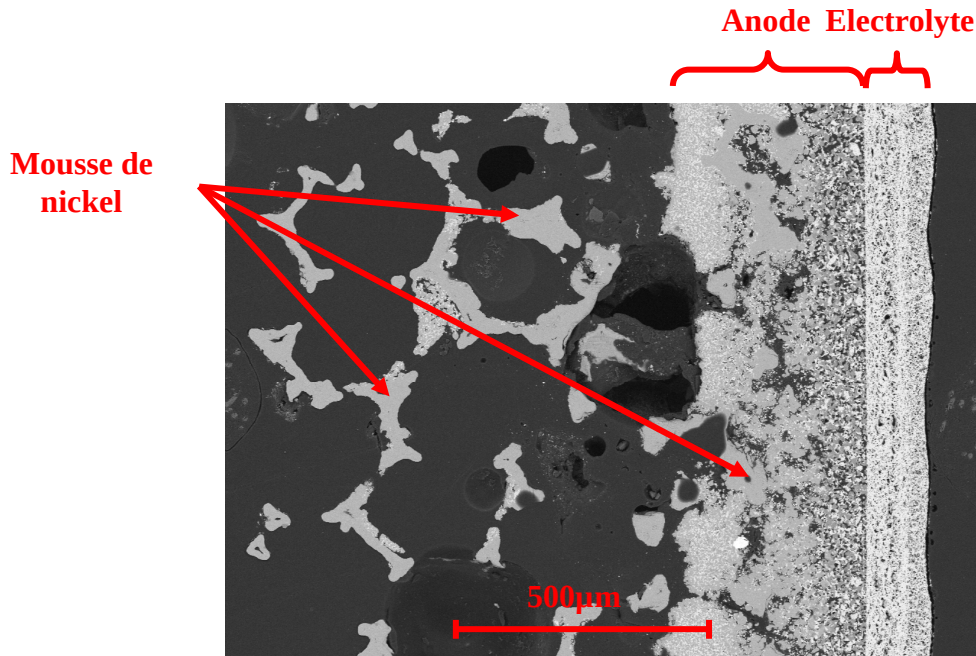


Figure VI.9 : Micrographie M.E.B. B.S.E. d'une demi-cellule anode électrolyte de type métal support sur mousse de nickel.

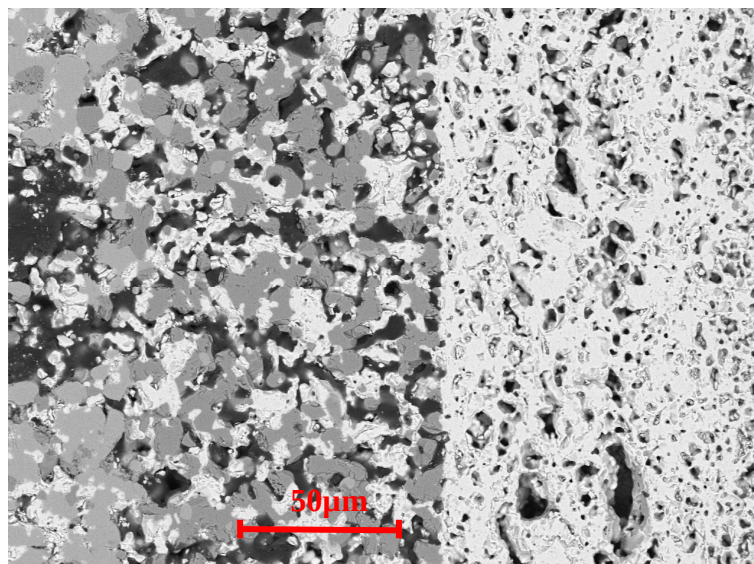


Figure VI.9 : Micrographie M.E.B. B.S.E. d'une demi-cellule anode électrolyte de type métal support sur mousse de nickel. Détail de l'interface anode-électrolyte.

L'interface entre la couche d'électrolyte et l'anode est de bonne qualité, sans fissure (figure VI.9). De plus, on observe une microstructure poreuse à l'anode, proche de 35%. Cette grandeur est comparable à la valeur obtenue au chapitre IV pour la réalisation de bicouches anode-support.

En revanche, la densité de l'électrolyte n'excède pas 80%, ce qui est très largement inférieur aux 95% requis pour l'application pile à combustible. On peut expliquer ce phénomène par différents concours de circonstance.

D'une part, l'atmosphère de travail utilisée est neutre ce qui modifie de façon sensible l'activité des différents éléments mis en jeu dans le processus de diffusion à l'état solide et notamment ZnO. De plus, l'étape préalable de calcination de la poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ avec ZnO afin d'améliorer le contact entre les deux phases, entraîne un grossissement des grains. Une taille de grains plus forte entraîne en conséquence une température de frittage plus élevée. La densification de l'électrolyte constitue indubitablement un point d'amélioration sensible du procédé d'élaboration. Ainsi, on pourra réfléchir à incorporer directement ZnO au sein du précurseur oxalate pour effectuer une seule et unique calcination, réduire la température de cette calcination pour réduire le phénomène de croissance de grain.

VI.4. Conclusion

L'utilisation conjointe d'une mousse de nickel et d'un agent de frittage a permis d'obtenir des demi-cellules anode-électrolyte planes d'un diamètre de 30mm environ. Les déformations observées pour des échantillons de plus grandes dimensions trouvent leur origine non plus dans les problèmes de frittage différentiel de la céramique, comme dans l'approche conventionnelle anode support (chapitre V), mais uniquement dans les propriétés mécaniques anisotropes de la mousse. L'utilisation d'une mousse aux propriétés isotropes permettrait sans aucun doute d'obtenir des échantillons plans de plus grandes dimensions.

Un point sensible d'amélioration du procédé réside dans l'optimisation de la densité de l'électrolyte. On pourra pour cela travailler sur l'optimisation du mélange $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha} - 4\text{mol\%ZnO}$. Par ailleurs, on pourra également réfléchir à un autre séquençage de mise en forme. En effet, si les techniques d'imprégnation et de collage permettent de réaliser ces demi-cellules, elles restent cependant relativement délicates :

- l'imprégnation permet de réaliser aisément un support métallique avec anode. En revanche, le dépôt d'électrolyte par coulage en bande conduit à des défauts de formes et à un contrôle aléatoire de l'épaisseur ;
- le procédé de collage permet lui un meilleur contrôle de l'épaisseur d'électrolyte mais il reste délicat à mettre en œuvre ;

Ainsi, l'utilisation d'un procédé adapté à la mise en forme d'une couche d'électrolyte mince comme la sérigraphie ou bien le spray pyrolyse permettrait sûrement d'en améliorer les caractéristiques finales. On utilisera alors une mousse de nickel imprégnée d'une barbotine d'anode comme support.

Enfin, on pourra également imaginer de développer des suspensions stables de nickel métal afin de s'affranchir définitivement de l'utilisation de NiO.

Les premiers résultats obtenus sur cette approche métal support donnent une alternative crédible au problème de diffusion de NiO dans les pérovskites de type $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Bien que le procédé soit perfectible, l'approche métal support constitue un axe de développement à privilégier pour les P.C.F.C.

Discussion et conclusion

A travers cette étude, nous avons balayé toutes les étapes conduisant à la réalisation d'une demi-cellule anode-électrolyte de P.C.F.C. Cette cellule repose sur l'utilisation de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ comme matériau d'électrolyte. Ce matériau a été choisi par le consortium TECTONIC et, en conséquence, toute notre étude repose sur son utilisation. Une part importante du travail a été consacrée à l'étude du comportement et de l'évolution de ce composé au cours de traitement thermique.

VII.1. A propos de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

Il est aisé de synthétiser une poudre de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ stœchiométrique et relativement pure. Cependant, il apparaît délicat de maintenir cette composition chimique au cours du processus d'élaboration de la cellule P.C.F.C. En effet, on a mis en évidence l'ensemble des modifications chimiques et microstructurales de ce matériau au cours du traitement thermique. L'endommagement thermique est piloté par la perte en baryum au cours du frittage. Il se traduit par une ségrégation d' Y_2O_3 et une substitution en site A par des cations cérium. Le modèle d'endommagement proposé permet d'expliquer l'effet néfaste de ce processus sur les propriétés de transport protonique de la phase $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$. Plus généralement, on pourra envisager d'appliquer ce modèle à d'autres pérovskites présentant du baryum en site A.

Nous avons observé nombre de parois de domaines, dont la présence est liée à la différence de taille entre les cations mis en jeu sur les sites A et B. Ces interfaces internes sont autant d'éléments perturbateurs de la conduction protonique. L'étude des variations locales de la composition chimique n'a pas permis de quantifier directement la ségrégation, inhérente aux transformations allotropiques, ni d'identifier clairement une zone de charge d'espace. L'impact de ces phénomènes sur les propriétés de transport n'a pas été évalué et est largement susceptible d'évoluer avec le traitement thermique. De ce point de vue, l'approche proposée pour l'endommagement thermique de $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ reste perfectible. Etant donné que la géométrie des interfaces autorise un seuil de percolation relativement bas, l'étude des ségrégations interfaciales et de la nature des porteurs de charge ouvriraient la porte à des matériaux nanostructurés à conduction mixte. Selon la nature des porteurs de charges, on peut envisager des membranes conductrices mixtes H^+/O^{2-} , ou bien H^+/e^- pour les membranes de filtration d'hydrogène.

Au-delà des ces développements potentiels, un dispositif P.C.F.C. requiert une bonne stabilité des propriétés de transport des matériaux. L'abaissement de la température de frittage, destiné à réduire l'endommagement thermique, apparaît donc comme un enjeu majeur de développement. Dans cette optique, on peut choisir de réduire la taille de grains de la poudre de base afin d'augmenter la force motrice de frittage. On pourra procéder par tamisage de la poudre calcinée afin de sélectionner les grains les plus petits, ou bien encore par broyage mécanique (attrition, par exemple). Cependant, étant donné la difficulté de mettre en œuvre des poudres nanométriques par coulage en bande, cette approche requiert une plus grande réflexion sur le choix du procédé de mise en forme, que nous discuterons ultérieurement. Une solution alternative consiste à utiliser un agent de frittage. De ce point de vue, on a mis en évidence tout le danger d'utiliser un oxyde de métal de transition comme NiO. L'usage d'un tel composé permet de réduire effectivement la température de frittage vers 1250°C pour la phase pérovskite ; mais cela se traduit par l'apparition de phases de type BaNiO_{2+x} ou plus complexes, mettant en jeu de l'yttrium. Toute la difficulté réside dans l'identification précise de ces phases, leur stabilité sous hydrogène et enfin dans la nature du porteur de charge en leur sein. L'étude de la réponse spécifique des joints de grains par

spectroscopie d'impédance n'a pas permis l'identification de ces porteurs de charge. Par ailleurs, la prolongation du traitement thermique à plus haute température, entraîne la formation de la phase $\{Ba_{0,95}Ce_{0,05}\}[Ce_{0,89}Y_{0,10}Ni_{0,01}]O_{3-\alpha}$ dont les propriétés de transport sont clairement détériorées par rapport à $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$. On pourra, cependant, s'intéresser à la détermination des porteurs de charges au sein de ces microstructures particulières ainsi que des phases intergranulaires. L'apparition d'une conduction mixte H^+/e^- permettrait d'envisager une application de ces matériaux dans les membranes de filtration d'hydrogène, voire comme anode ou cathode de P.C.F.C. suivant leur stabilité sous hydrogène et oxygène.

En ce qui concerne l'usage d'un autre métal de transition, on peut imaginer des conséquences comparables. Dans notre étude, nous avons également utilisé ZnO. De notre point de vue, le caractère non réductible sous hydrogène du cation Zn^{2+} nous permet de supposer une plus grande stabilité des phases intergranulaires formées et donc une meilleure stabilité des propriétés de transport. Malgré cela, la question de la nature du porteur de charge au niveau des interfaces reste posée. Aussi, la sélection d'un agent de frittage adapté à $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ requiert des investigations complémentaires, qui viseront à identifier clairement ces porteurs de charges. A ce titre, la détermination systématique des nombres de transport apporterait une aide très utile.

Ainsi, a travers cette étude, on aura pu cerner une partie des caractéristiques et du comportement de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ au cours d'un cycle thermique, seul ou en présence de NiO et, dans une moindre mesure, de ZnO. Les modifications chimiques et structurales dont il fait l'objet, rendent très délicate son utilisation au sein d'un dispositif de type P.C.F.C.

Pour des développements futurs, on pourra s'intéresser plutôt à des composés issus de la solution solide $BaCe_{0,8-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-\alpha}$. La conductivité protonique de ces composés est généralement inférieure à celle de $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$; cependant, ils présentent une plus grande stabilité chimique vis-à-vis des gaz acides tels que CO_2 , et sont plus faciles à fritter que $BaZrO_3$. Par ailleurs, les distorsions cristallines sont moins importantes que pour $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, réduisant d'autant tous les phénomènes de ségrégation aux interfaces. Quoi qu'il en soit, la compréhension des mécanismes de modifications chimiques et structurales au cours des traitements thermiques est une étape indispensable pour élaborer une séquence de procédés de mise en forme, permettant de retirer le maximum des propriétés.

VII.2. A propos du procédé de mise en forme

Au cours de ces travaux, nous nous sommes limités à une approche par co-coulage et co-frittage de la fabrication de la demi-cellule anode-électrolyte. On a mis à jour toute la difficulté de mettre en œuvre $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ et de réaliser des bicouches planes. Dans cette configuration, compte tenu de l'effet de NiO sur la phase pérovskite, un procédé d'élaboration sans cet oxyde constitue un axe de développement à poursuivre pour les P.C.F.C. Dans cette optique, l'architecture métal support semble la plus adaptée. L'utilisation d'une mousse de nickel est une alternative crédible à l'architecture conventionnelle de type anode-support.

L'utilisation d'un métal poreux comme support de la cellule restreint la température maximale et l'atmosphère autorisées pendant le procédé. L'utilisation d'un agent de frittage ne garantit en rien la bonne densification de l'électrolyte ; dans ces conditions, l'approche par co-coulage en bande reste donc bien limitée, et il apparaît nécessaire de recourir à un autre procédé de mise en forme, au moins en ce qui concerne l'électrolyte. La densification de la

couche d'électrolyte constitue un point sensible d'amélioration. De ce point de vue, il serait intéressant d'utiliser des techniques de projections comme le spray pyrolyse, autorisant l'emploi de matériaux nanométriques, facilitant ainsi la densification. D'autres techniques comme la projection plasma, ou bien encore les dépôts en phase vapeur, permettraient d'obtenir directement des couches denses, permettant de s'affranchir d'un frittage ultérieur. Les possibilités sont donc nombreuses et offrent de bonnes perspectives de succès.

VII.3. Conclusion

La réalisation d'une cellule de pile à combustible est une entreprise complexe par nature, dont une partie des difficultés repose sur le choix du matériau d'électrolyte. L'identification des spécificités des matériaux est un pré-requis essentiel en vue de la réalisation et de l'optimisation d'une cellule de pile à combustible. Dans cette optique, cette étude apporte un éclairage particulier sur les matériaux, leur microstructure et leur comportement en température. Ceci nous a permis de proposer des solutions technologiques adaptées pour répondre à ces contraintes, ainsi que des axes de réflexion à approfondir.

Le chemin est encore long avant la fabrication d'une cellule de pile à combustible P.C.F.C. optimisée, mais le potentiel d'amélioration est important. De nombreuses études doivent encore être menées sur ce matériau et plus généralement sur les P.C.F.C. Elles permettront alors de juger de la pertinence du concept, de son potentiel d'application et d'émergence sur le marché des énergies renouvelables.

Bibliographie

- [1] M. Boudellal, La pile à combustible, Dunod (2007).
- [2] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production, Solid State Ionics, 3/4 (1981) p. 359-363.
- [3] H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda, High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes, Journal of Power Sources, 7 (1982) p. 293-301.
- [4] H. Iwahara, Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications, Solid State Ionics, 52 (1992) p. 99-104.
- [5] H. Iwahara, Proton conducting ceramics and their applications, Solid State Ionics, 86-88 part1 (1996) p. 9-15.
- [6] K. D. Kreuer, On the development of proton conducting materials for technological applications, Solid State Ionics, 97(1997) p. 1-15.
- [7] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications, Solid State Ionics, 79 (1995) p. 161-170.
- [8] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, Electrochimie des solides, EDP sciences (1994) collection Grenoble Sciences.
- [9] L. Bi, S. Zhang, L. Zhang, Z. Tao, H. Wang, W. Liu, Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) p. 2421-2425.
- [10] M. Zunic, L. Chevallier, F. Deganello, A. D'Epifanio, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo, E. Traversa, Electrophoretic deposition of dense BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x} electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, in press (2009).
- [11] S. Zhang, L. Bi, L. Zhang, Z. Tao, W. Sun, H. Wang, W. Liu, Stable BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-δ} thin membrane prepared by in situ tape casting for proton-conducting solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 188 (2009) p. 343-346.
- [12] R. Haugsrud, T. Norby, Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, Nature materials, 51 (2006) p. 193-196.
- [13] R. Haugsrud, Defects and transport properties in Ln₆WO₁₂ (Ln = La, Nd, Gd, Er), Solid State Ionics, 178 (2007), p. 555-560.
- [14] R. Haugsrud, C. Kjølleth, Effects of protons and acceptor substitution on the electrical conductivity of La₆WO₁₂, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69 (2008) p. 1758-1765.

- [15] V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, F. Taulelle, J. Rodriguez-Carvajal, Y. Piffard, L. Brohan, Characterization of perovskite systems derived from $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$: Part II: The proton compounds $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{4+2x}(\text{OH})_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1-x)$], Solid State Ionics, 170 (2004) p. 25-32.
- [16] S. Noirault, S. Celerier, O. Joubert, M. T. Caldes, Y. Piffard, Water incorporation into the $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{In}_2\text{O}_{5+x}\square_{1-x}$ ($0 \leq x < 0.6$) system, Solid State Ionics, 178 (2007) p. 1353-1359.
- [17] H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka, High temperature type proton conductor based on SrCeO_3 and its application to solid electrolyte fuel cells, Solid State Ionics, 9-10, Part 2 (1983) p. 1021-1025.
- [18] H. Iwahara, Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications, Solid State Ionics, 52 (1992) p. 99-104.
- [19] N. Bonanos, B. Ellis, K. S. Knight, M. N. Mahmood, Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites, Solid State Ionics, 35 (1989) p. 179-188.
- [20] J.F. Marucco, Chimie des solides, EDP Sciences (2004).
- [21] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallography, **A32** (1976) p.751-767.
- [22] A.M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, Acta Crystallography, B28 (1972) p.3384-3392.
- [23] A.M. Glazer, Simple ways of determining perovskite structures, Acta Crystallography, A31 (1975) p.756-762.
- [24] E.L. Colla, I.M. Reaney, N. Setter, Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity, Journal of Applied Physics, 74 (1993) p.3414-3425.
- [25] K.S. Knight, N. Bonanos, The crystal structures of some doped and undoped alkaline earth cerate perovskites, Materials Research Bulletin, 30 (1995) p. 347-356.
- [26] K.S. Knight, Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped BaCeO_3 : results from time-of-flight neutron powder diffraction investigations, Solid State Ionics, 145 (2001) p. 275-294.
- [27] K.D. Kreuer, Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides, Solid State Ionics, 125 (1999) p. 285-302.
- [28] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, Y. Larring, Hydrogen in oxides, Dalton Transactions, 19 (2004) p. 3012-3018.
- [29] K.H. Ryu, S.M. Haile, Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO_3 – BaZrO_3 solid solutions, Solid State Ionics, 125 (1999) p.355-367.

- [30] K.D. Kreuer, On the development of proton conducting materials for technological applications, Solid State Ionics, 97 (1997) p. 1-15.
- [31] R. Glöckner, M.S. Islam, T. Norby, Protons and other defects in BaCeO₃: a computational study, Solid State Ionics, 122 (1999) p. 145-156.
- [32] K.D. Kreuer, S.J. Paddinson, E. Spohr, M. Schuster, Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology, Chemical Reviews, 104 (2000) p. 4637-4678.
- [33] R. Hempelmann, Hydrogen diffusion mechanism in proton conducting oxides, Physica B: Condensed Matter, 226 (1996) p. 72-77.
- [34] K.D. Kreuer, Proton conductivity: materials and applications, Chemistry of Materials, 8 (1996) p. 610-641.
- [35] W. Münch, K.-D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier, Proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO₃, BaZrO₃, SrTiO₃, and CaTiO₃ using quantum molecular dynamics, Solid State Ionics, 136-137 (2000) p. 183-189.
- [36] E. Matsushita, A. Tanase, Theoretical approach for protonic conduction in perovskite-oxide ceramics, Solid State Ionics, 97 (1997) p. 45-50.
- [37] H.G. Bohn, T. Schober, Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}, Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) p. 768-772.
- [38] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba_xCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-α}, Solid State Ionics, 110 (1998) p. 103 – 110.
- [39] M.J.L. Østergård, M. Mogensen, ac Impedance study of the oxygen reduction mechanism on La_{1-x}Sr_xMnO₃ in solid oxide fuel cells, Electrochimica Acta, 38 (1993) p. 2015-2020.
- [40] M.J.L. Østergård, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen, Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition, Electrochimica Acta, 40 (1995) p. 1971-1981.
- [41] M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon, M. Mogensen, Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes, Journal of Power Sources, 61 (1996), p. 173-181.
- [42] W.G. Wang, M. Mogensen, High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC, Solid State Ionics, 176 (2005) p. 457-462.
- [43] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO₃, Solid State Ionics, 76 (1995), p. 259-271.
- [44] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 1. The system La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃, Solid State Ionics, 76 (1995), p. 273-283.

- [45] Z. Shao, S.M. Haile, A high performance cathode for the next generation solid-oxide fuel cells, *Nature*, 431 (2004) p. 170-173.
- [46] F. Mauvy, C. Lalanne, J.M. Bassat, J.C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, Ph. Stevens, Oxygen reduction on porous $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ electrodes, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) p. 2669-2672.
- [47] Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, J. Ahn, Evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a potential cathode for an anode-supported proton-conducting solid-oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 180 (2008) p. 15-22.
- [48] E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, Ph. Stevens, Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides, *Solid States Ionics*, 176 (2005) p. 2717-2725.
- [49] K.S. Knight, N. Bonanos, A high-resolution powder diffraction study of neodymium doping in barium cerate, *Solid State Ionics*, 77 (1995) p. 189-194.
- [50] D. Shima, S.M. Haile, The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate, *Solid State Ionics*, 97 (1997) p. 443-455.
- [51] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO_3 , *Solid State Ionics*, 138 (2000) p. 91-98.
- [52] K. Takeuchi, C.K. Loong, J.W. Richardson, J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, The crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO_3 : their dependence on Y concentration and hydrogen doping, *Solid State Ionics*, 138 (2000) p. 63 – 77.
- [53] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde, InterEditions/CNRS Editions (1994) collection Savoirs Actuels.
- [54] M.P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US Patent, n°3330697 (1967).
- [55] V. Agarwal, M. Liu, Colloidal Processing of BaCeO_3 -Based Electrolyte Films, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) p. 3239 – 3244.
- [56] G. Chiodelli, L. Malavasi, C. Tealdi, S. Barison, M. Battagliarin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalo, R. Gerbasi, Role of synthetic route on the transport properties of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ proton conductor, *Journal of Alloys and Compounds*, 470 (2009) p. 477 – 485.
- [57] A. P. Almeida de Oliveira, J. Hafsaoui, J.-F. Hochepied, M.-H. Berger, A. Thorel, Synthesis of BaCeO_3 and $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ from mixed oxalate precursors, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) p. 3597 – 3600.
- [58] J. Hafsaoui, Membrane duale de reformage et de filtration pour la production d'hydrogène par réaction de craquage de méthane, Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux, MinesParistech (2009).

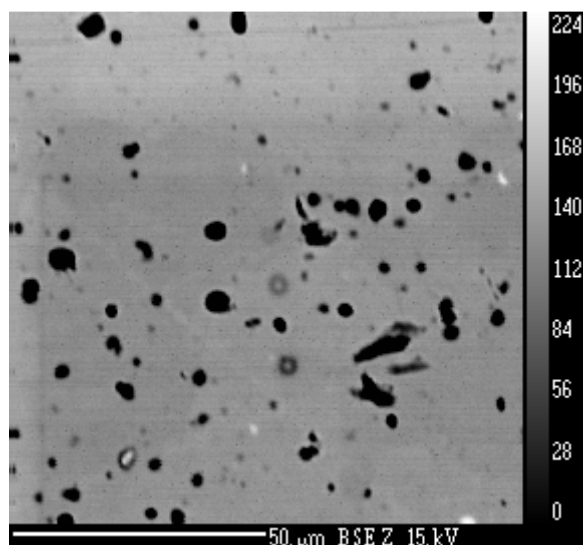
- [59] B.V. Korzun, S. Schorr, W. Schmitz, A.A. Fadzeyeva, G. Kommichau, K. Bentze, Preparation of $\text{BaBi}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ from $\text{Ba}(\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Sb}(\text{COO})_2(\text{OH})$ oxalates and Bi_2O_3 oxide, Journal of Crystal Growth 277 (2005) p. 205-209.
- [60] I. Arvanitidis, D. Siche, S. Seetharaman, A study of the thermal decomposition of BaCO_3 , Metallurgical and Materials Transactions B, 27 (1996) p. 409-416.
- [61] S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Maekawa, T. Mastsuda, S.-I. Kobayashi, M. Uno, Thermochemical and thermophysical properties of alkaline-earth perovskites, Journal of Nuclear Materials, 344 (2005) p. 61-66.
- [62] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover, Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, Journal of American Ceramic Society, 83 (2000) p. 2023-2028.
- [63] F. Chen, O. Toft Sørensen, G. Meng, D. Peng, Chemical stability study of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ proton-conducting ceramic, Journal of Materials Chemistry, 7 (1997) p. 481-485.
- [64] J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, The effect of dopants and A:B Site nonstoichiometry on properties of perovskite-type proton conductors, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) p. 1780-1786.
- [65] H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Presses polytechniques et universitaires romandes (2007) ISBN 978-2-88074-673-5.
- [66] A. Magrez, T. Schober, Thermal degradation of proton conductors $\text{Ba}_y\text{M}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Ce}$), Ionics, 11 (2005) p. 171-176.
- [67] G. Ma, H. Matsumoto, H. Iwahara, Ionic conduction and non-stoichiometry in non-doped $\text{Ba}_x\text{CeO}_{3-\alpha}$, Solid State Ionics, 122 (1999) p. 237-247.
- [68] S. M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites, Journal of Materials Science, 36 (2001) p. 1149-1160.
- [69] A. Bassano, V. Buscaglia, M. Viviani, M. Bassoli, M. T. Buscaglia, M. Sennour, A. Thorel, P. Nanni, Synthesis of Y-doped BaCeO_3 nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics, Solid State Ionics, 180 (2009) p. 168-174.
- [70] K.D. Kreuer, E. Schönherr, J. Maier, Proton and oxygen diffusion in BaCeO_3 based compounds: a combined thermal gravimetric analysis and conductivity study, Solid State Ionics, 70/71 (1994) p. 278-284.
- [71] A.S. Nowick, Y. Du, High temperature protonic conductors with perovskite-related structure, Solid State Ionics, 77 (1995) p. 137-146.
- [72] S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, S. Daolio, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalo, S. Boldrini, R. Gerbasi, Barium non-stoichiometry role on the properties of $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors for IT-SOFCs, Fuel Cells, 8 (2008) p. 360-368.

- [73] S. Loridant, L. Abello, E. Siebert, G. Lucazeau, Correlations between structural and electrical properties of BaCeO₃ studied by coupled in-situ Raman scattering and impedance spectroscopy, S. Loridant, L. Abello, E. Siebert, G. Lucazeau, Solid State Ionics, 78 (1995) p. 249-258.
- [74] F. Genet, S. Loridant, G. Lucazeau, Vibrational normal modes of the D_{2h}^{16} phase of BaCeO₃: a critical comparison of force fields, Journal of Raman Spectroscopy, 28 (1997) p. 255-276.
- [75] F. Genet, S. Loridant, C. Ritter, G. Lucazeau, Phase transition in BaCeO₃: neutron diffraction and Raman studies, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60 (1999) p. 2009-2021.
- [76] I. Charrier-Cougoulic, T. Pagnier, G. Lucazeau, Raman spectroscopy of perovskite-type BaCe_xZr_{1-x}O₃ (0≤x≤1), Journal of Solid State Chemistry, 142 (1999) p. 220-227.
- [77] P. Babilo, S. Haile, Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO, Journal of American Ceramic Society, 88 (2005) p. 2362-2365.
- [78] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate, Solid State Ionics, 179 (2008) p. 887-890.
- [79] V. Agarwal, M. Liu, Electrochemical properties of BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ electrolyte films deposited on Ni- BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O₃ substrates, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997) p. 1035-1040.
- [80] L.A. Garvie, P.R. Buseck, Determination of Ce⁴⁺/Ce³⁺ in electron-beam-damaged CeO₂ by electron energy-loss spectroscopy, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60 (1999) p. 1943-1947.
- [81] R. Costa, N. Grünbaum, M.-H. Berger, L. Dessemond, A. Thorel, On the use of NiO as sintering additive for BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3- α} , Solid State Ionics, *in press*.
- [82] J.J. Lander, The crystal structure of NiO.3BaO, NiO.BaO, BaNiO₃, and intermediate phases with composition near Ba₂Ni₂O₅; with a note on NiO, Acta Crystallography, 4 (1951) p.148-156.
- [83] M. Matsuda, K. Katsumata, A. Zhedulev, S.M. Shapiro, G. Shirane, Neutron scattering study of BaNiO₂, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 60 (1999), p. 1121-1123.
- [84] B.A. Boukamp, Interpretation of an 'inductive loop' in the impedance of an oxygen conducting electrolyte/metal electrode system, Solid State Ionics, 143 (2001) p. 47-55.
- [85] O. Sanséau, Elaboration et étude d'éléments pour piles à combustible à oxyde solide, Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux, MinesParistech (2002).

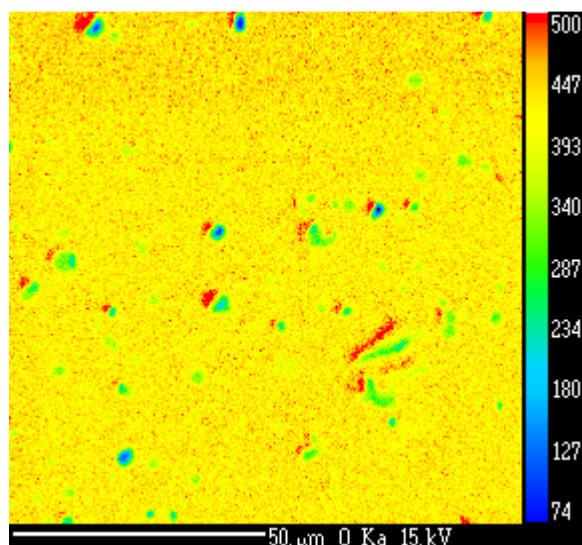
- [86] A. Grosjean, Etude et réalisation par coulage en bande et co-frittage de cellule de piles à combustible à oxydes solides, Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux, MinesParistech (2004).
- [87] Nickel et composés minéraux, Institut national de recherche et sécurité, fiche toxicologique n°68 (1992).
- [88] R. Moreno, The role of slip additives in tape-casting technology: part I – solvents and dispersants, American Ceramic Society Bulletin, 71 (1992) p. 1521-1531.
- [89] R. Moreno, The role of slip additives in tape-casting technology: part II – binders and plasticizers, American Ceramic Society Bulletin, 71 (1992) p. 1647-1657.
- [90] R. Costa, J. Hafsaoui, A.P. Almeida de Oliveira, A. Grosjean, M. Caruel, A. Chesnaud, A. Throrel, Tape casting of proton conducting ceramic material, Journal of Applied Electrochemistry, 39 (2009) p. 485-495.
- [91] D. Ravi, D.J. Green, Sintering stresses and distortion produces by density differences in bilayer structure, Journal of European Ceramic Society, 26 (2006) p. 17-25.
- [92] S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Maekawa, T. Matsuda, S.-I. Kobayashi, M. Uno, Thermochemical and thermophysical properties of alkaline-earth perovskites, Journal of Nuclear Materials, 344 (2005) p. 61-66.
- [93] Thierry Dilard, Caractérisation et simulation numérique du comportement mécanique des mousses de nickel : morphologie tridimensionnelle, réponse élastoplastique et rupture, Thèse de doctorat Science et Génie des Matériaux, MinesParistech (2004).

Annexes

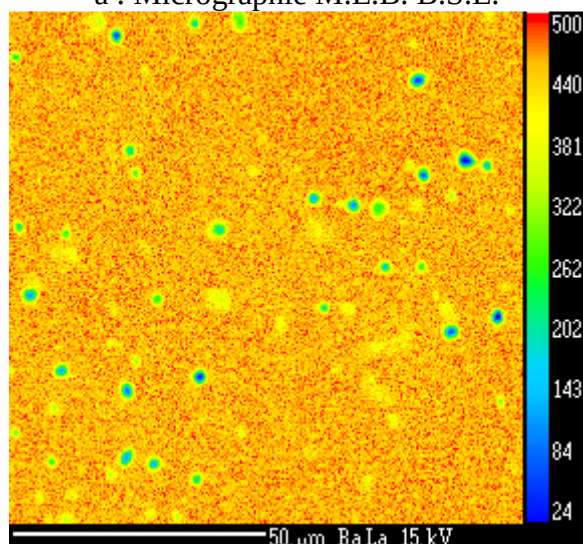
Annexe I $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ fritté à 1450°C pendant 24h



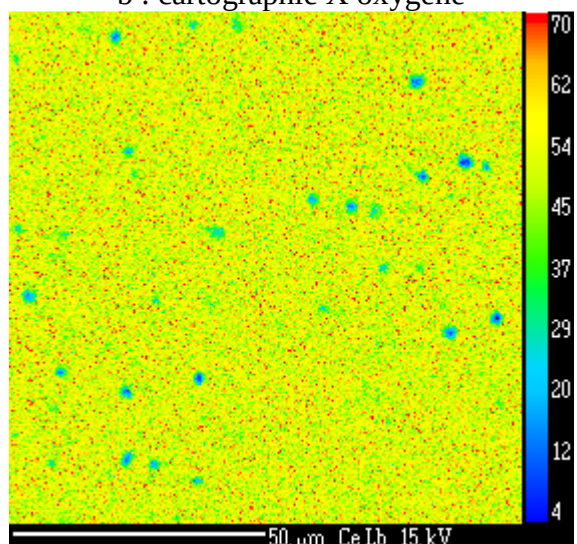
a : Micrographie M.E.B. B.S.E.



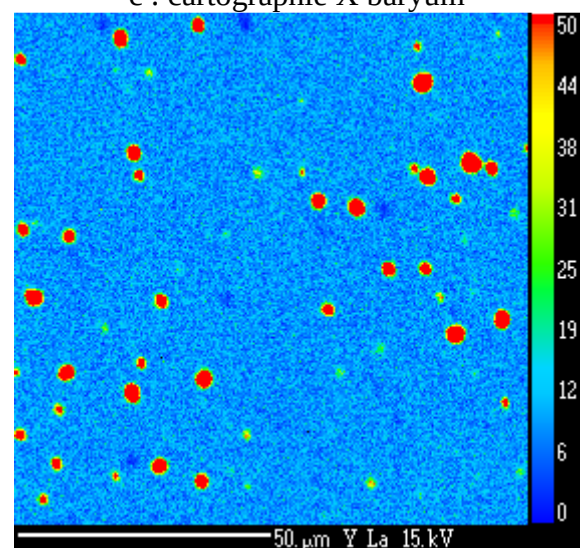
b : cartographie X oxygène



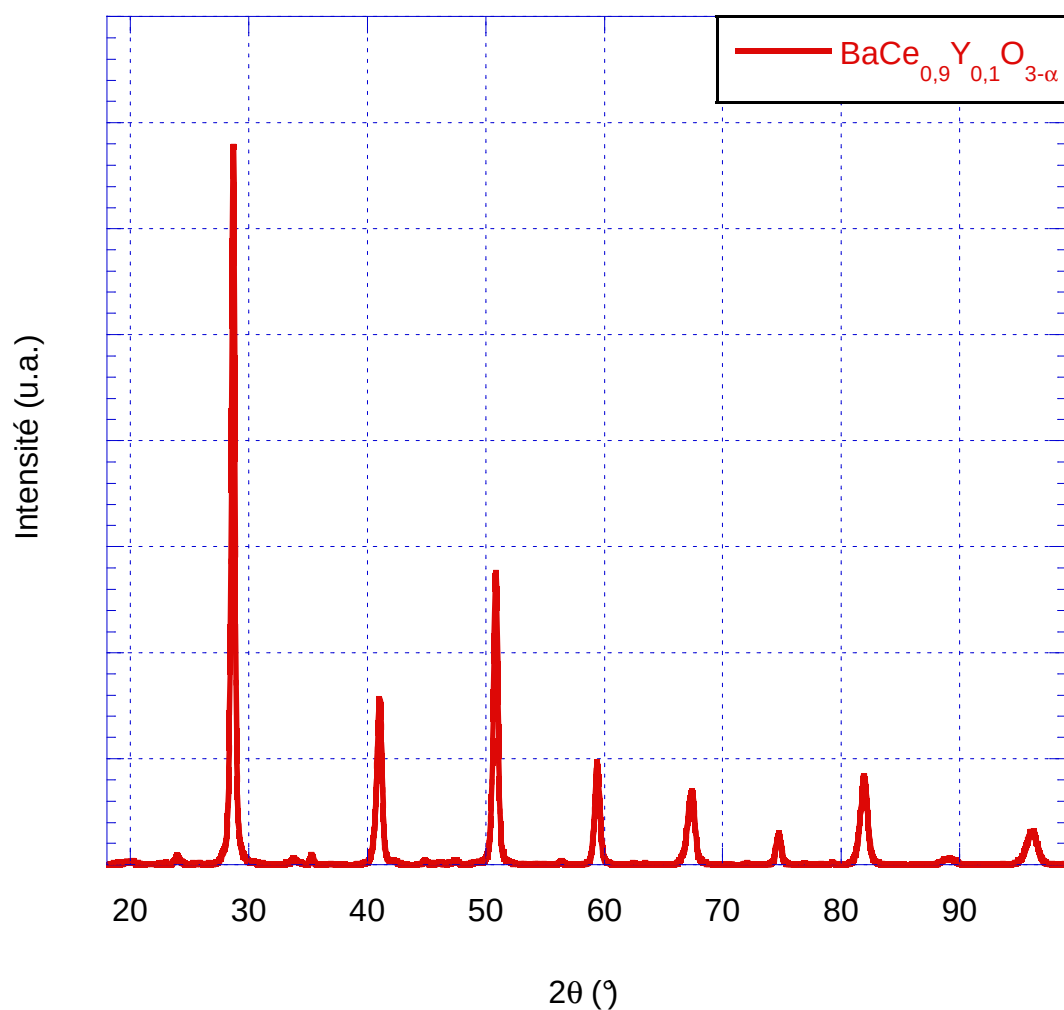
c : cartographie X baryum



d : cartographie X cérium



e : cartographie X yttrium



Diffractogramme du composé théorique $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

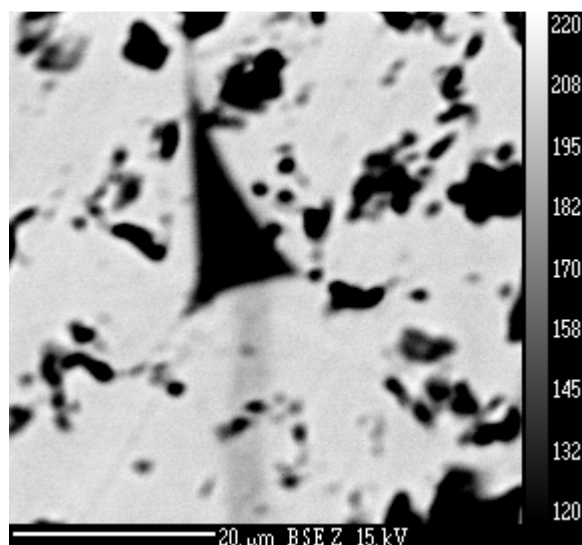
a (Å)	b (Å)	c (Å)	vol (Å ³)
8,764(2)	6,225(1)	6,211 (1)	338,9(1)

Paramètres de maille et volume élémentaire de la phase pérovskite

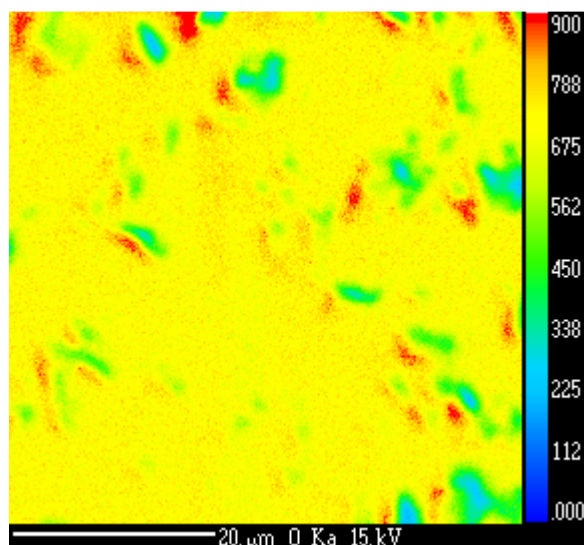
Ba/Ce	Y/Ce	Ni/Ce
0,99(2)	0,11(1)	-

Rapports molaires caractéristiques de la phase pérovskite

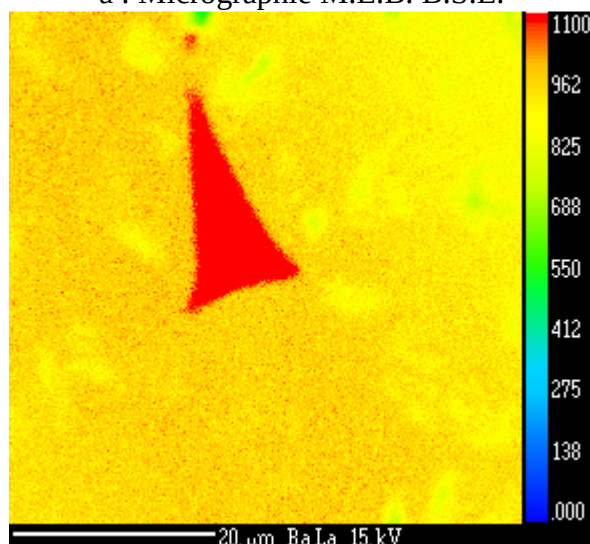
Annexe II « $\text{BaCe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ » fritté à 1450°C pendant 24h



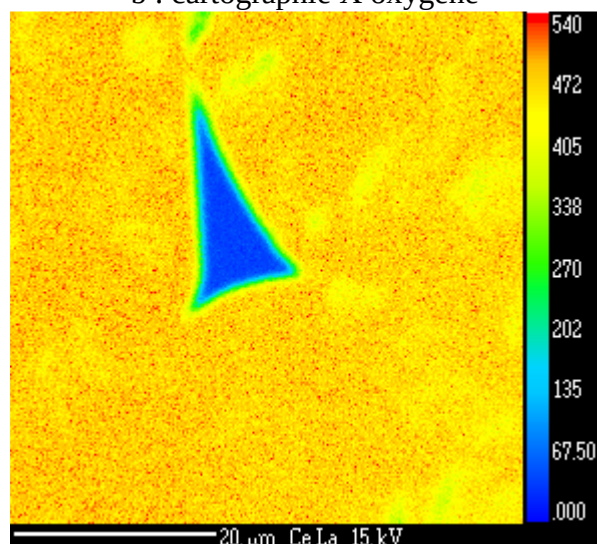
a : Micrographie M.E.B. B.S.E.



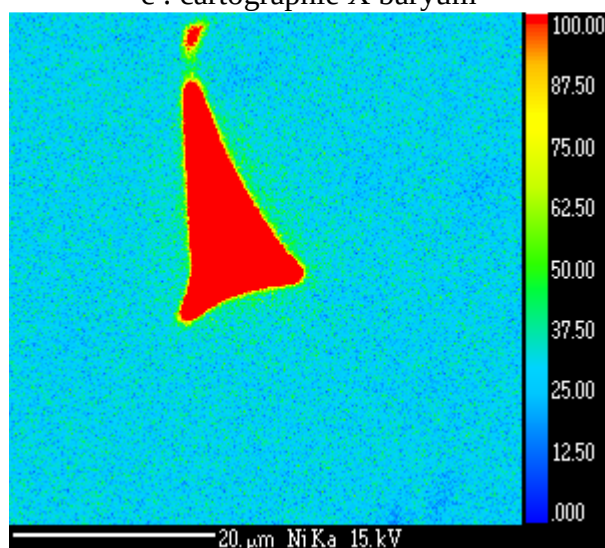
b : cartographie X oxygène



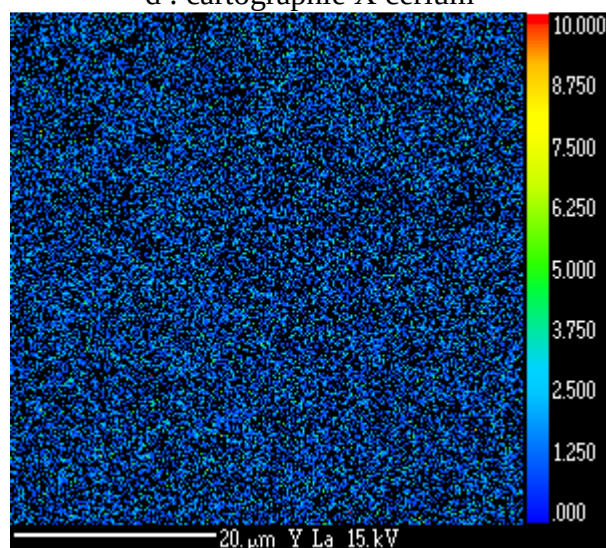
c : cartographie X baryum



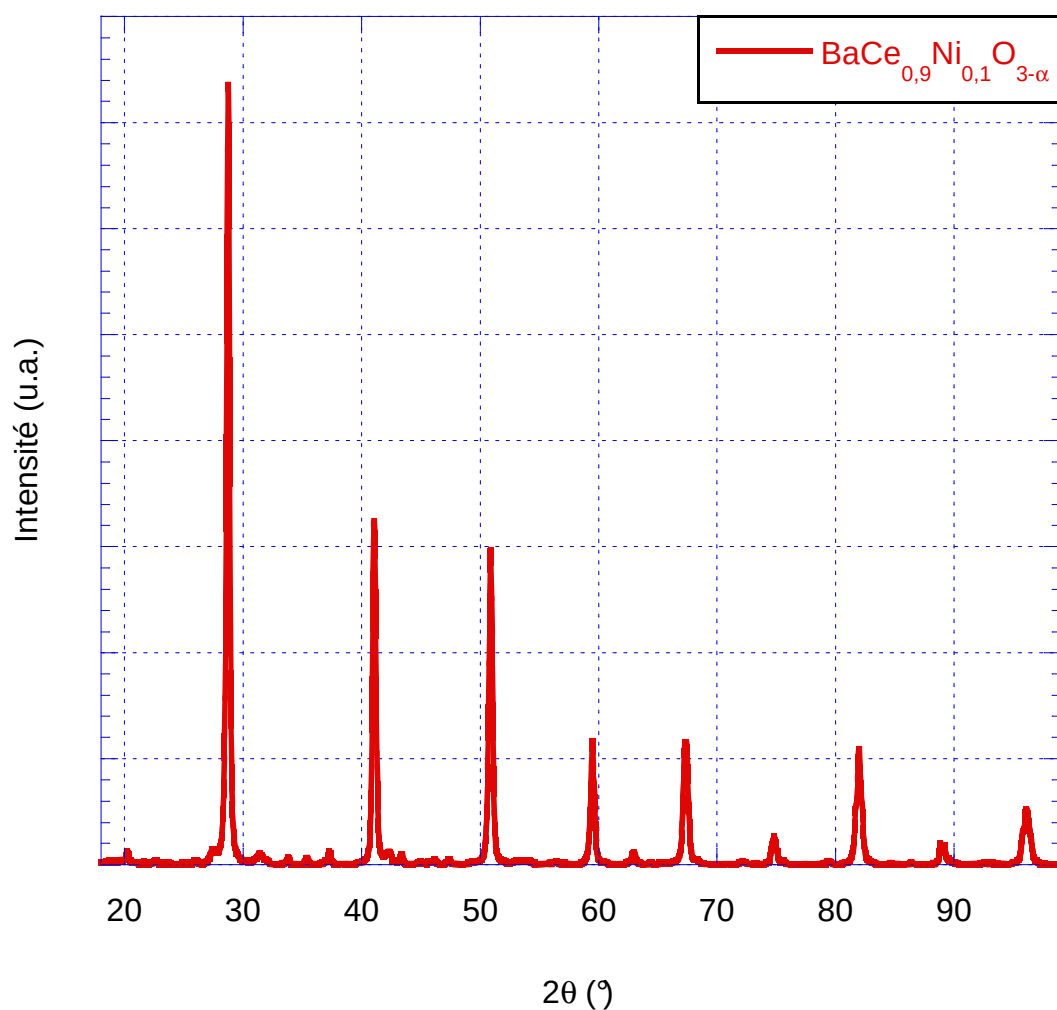
d : cartographie X cérium



e : cartographie X nickel



f : cartographie X yttrium



Diffractogramme du composé théorique « $\text{BaCe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ »

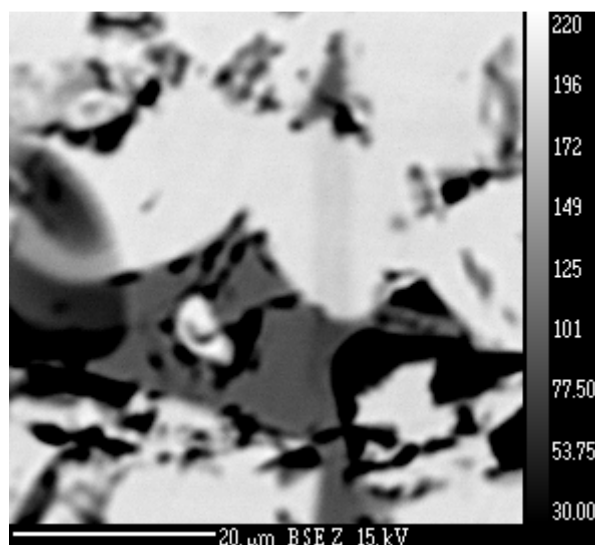
a (Å)	b (Å)	c (Å)	vol (Å ³)
8,780(1)	6,219(1)	6,215 (1)	339,4(1)

Paramètres de maille et volume élémentaire de la phase pérovskite

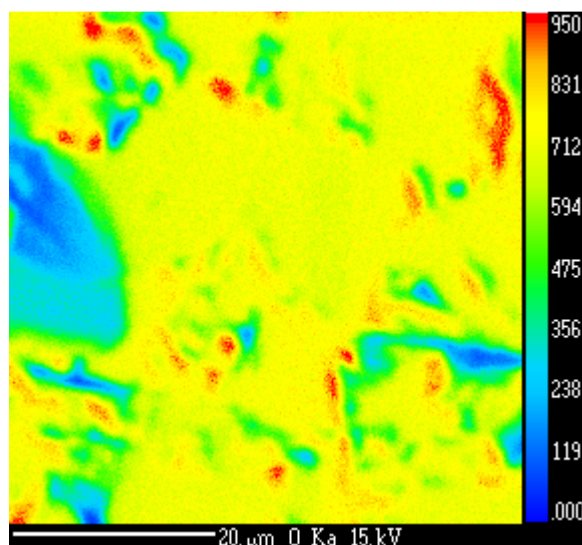
Ba/Ce	Y/Ce	Ni/Ce
0,92(1)	-	0,000(1)

Rapports molaires caractéristiques de la phase pérovskite

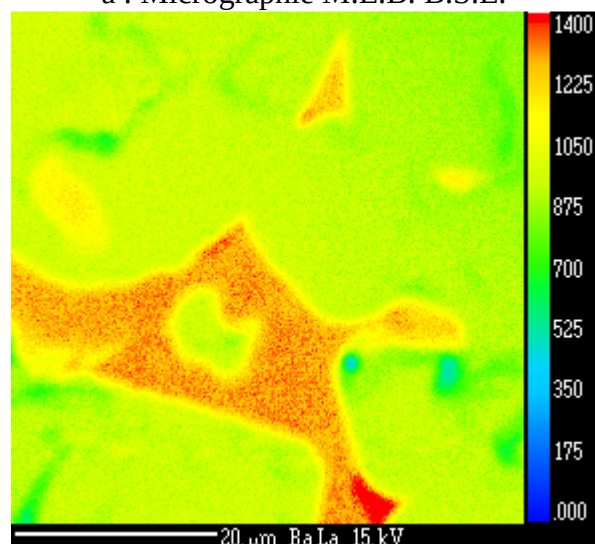
Annexe III « $\text{BaCe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ » fritté à 1450°C pendant 24h



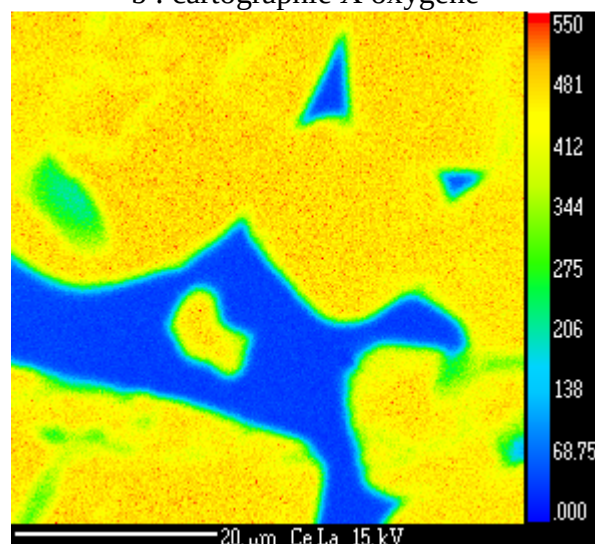
a : Micrographie M.E.B. B.S.E.



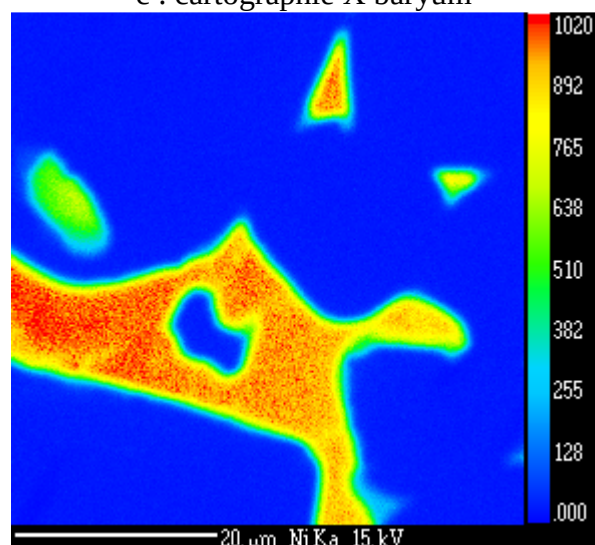
b : cartographie X oxygène



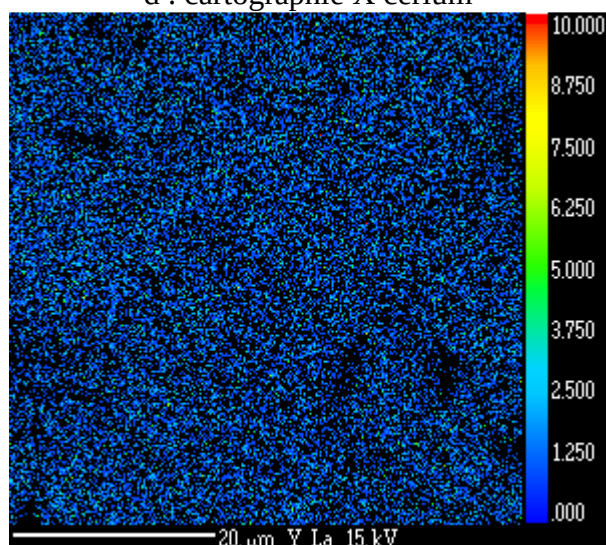
c : cartographie X baryum



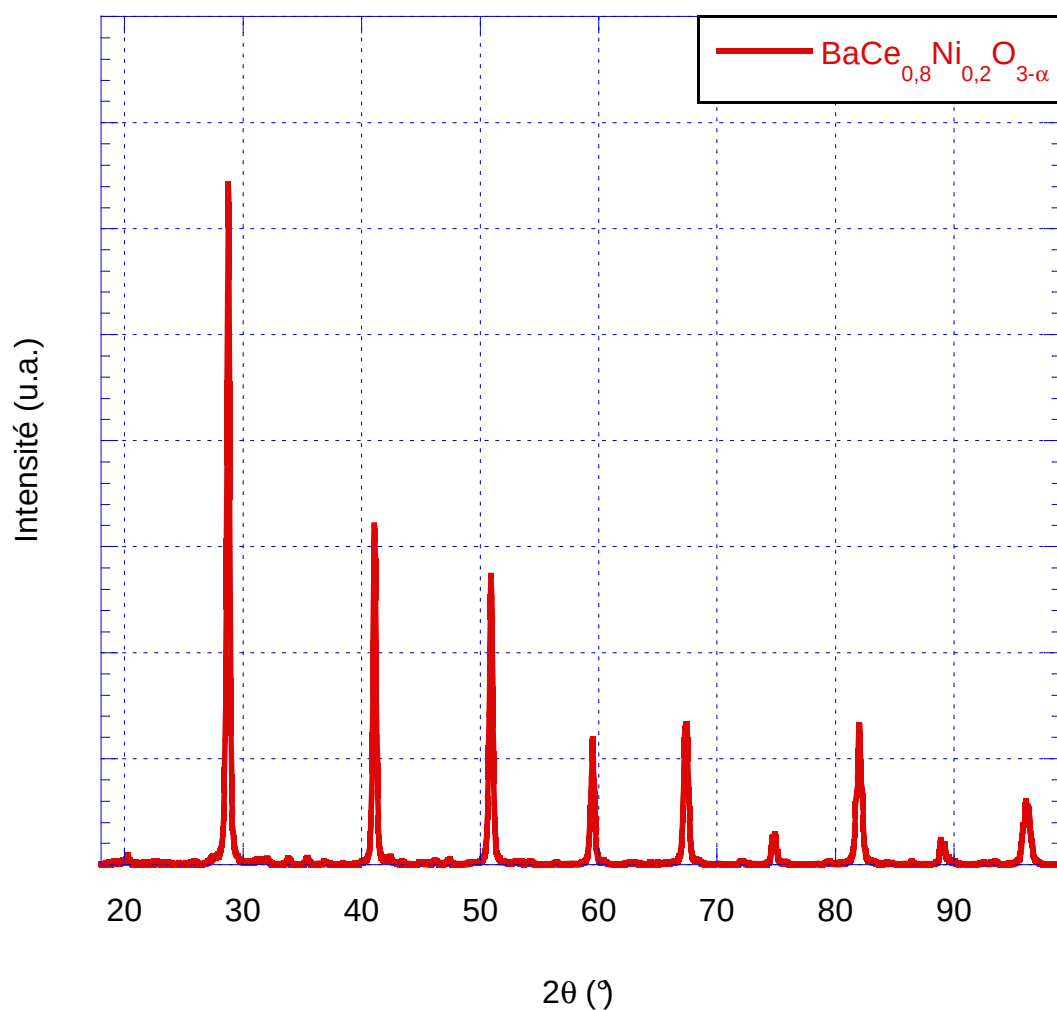
d : cartographie X cérium



e : cartographie X nickel



f : cartographie X yttrium



Diffractogramme du composé théorique « $\text{BaCe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ »

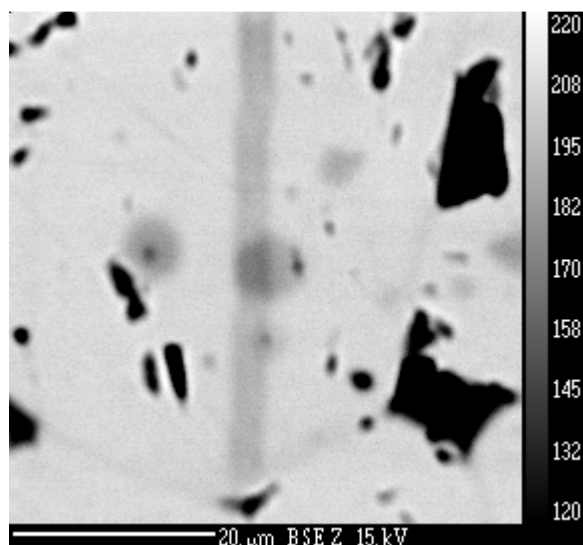
a (Å)	b (Å)	c (Å)	vol (Å ³)
8,779(1)	6,219(1)	6,213 (1)	339,2(1)

Paramètres de maille et volume élémentaire de la phase pérovskite

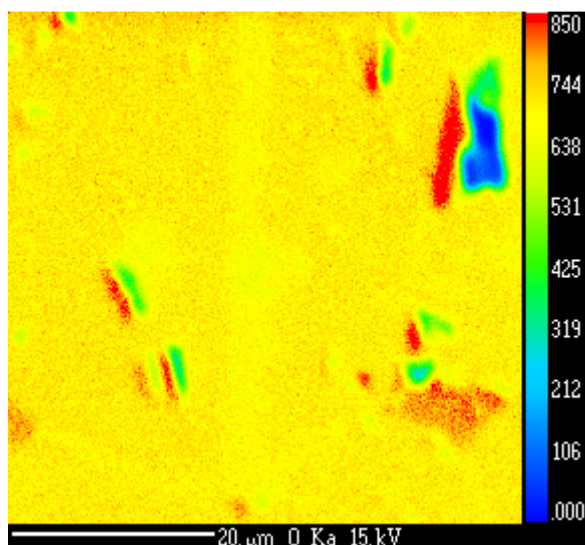
Ba/Ce	Y/Ce	Ni/Ce
0,92(1)	-	0,000(1)

Rapports molaires caractéristiques de la phase pérovskite

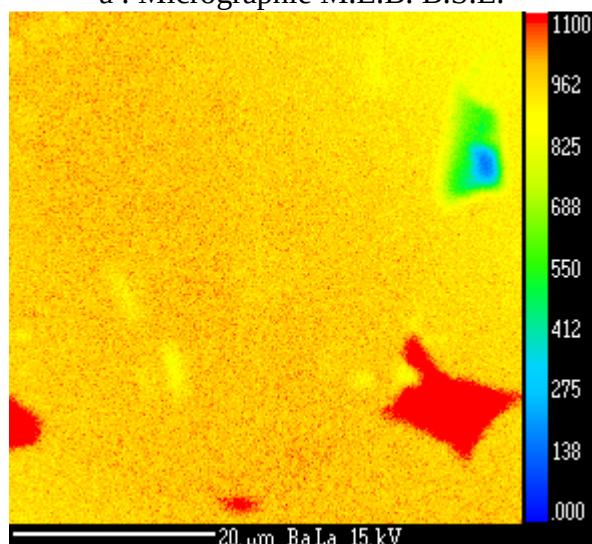
Annexe IV « $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ » fritté à 1450°C pendant 24h



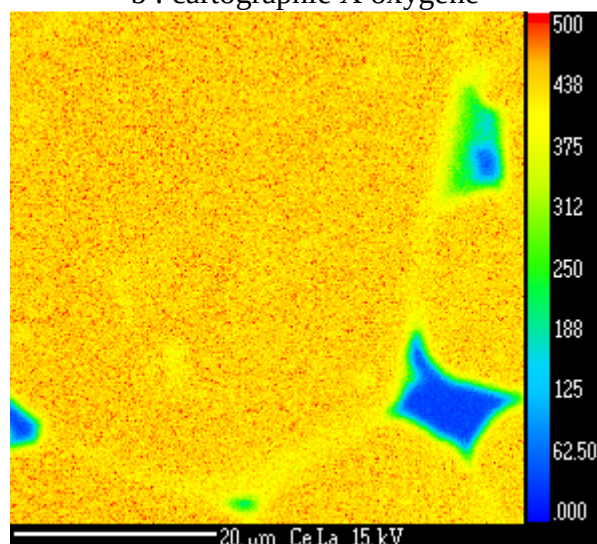
a : Micrographie M.E.B. B.S.E.



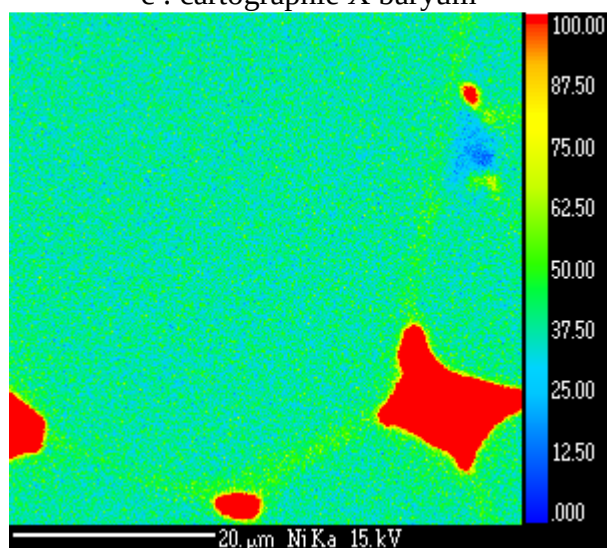
b : cartographie X oxygène



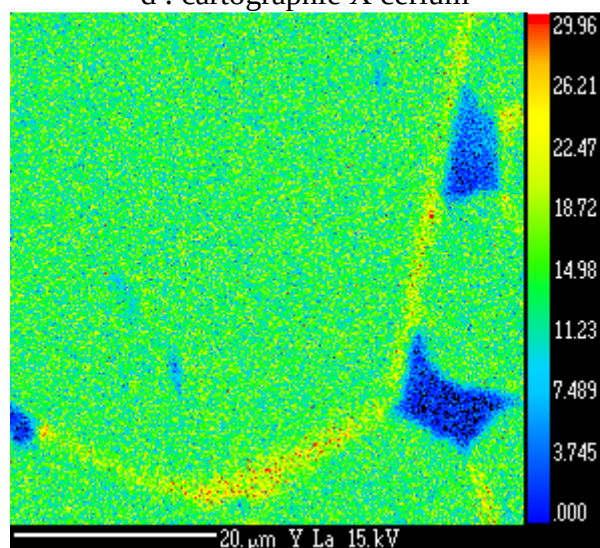
c : cartographie X baryum



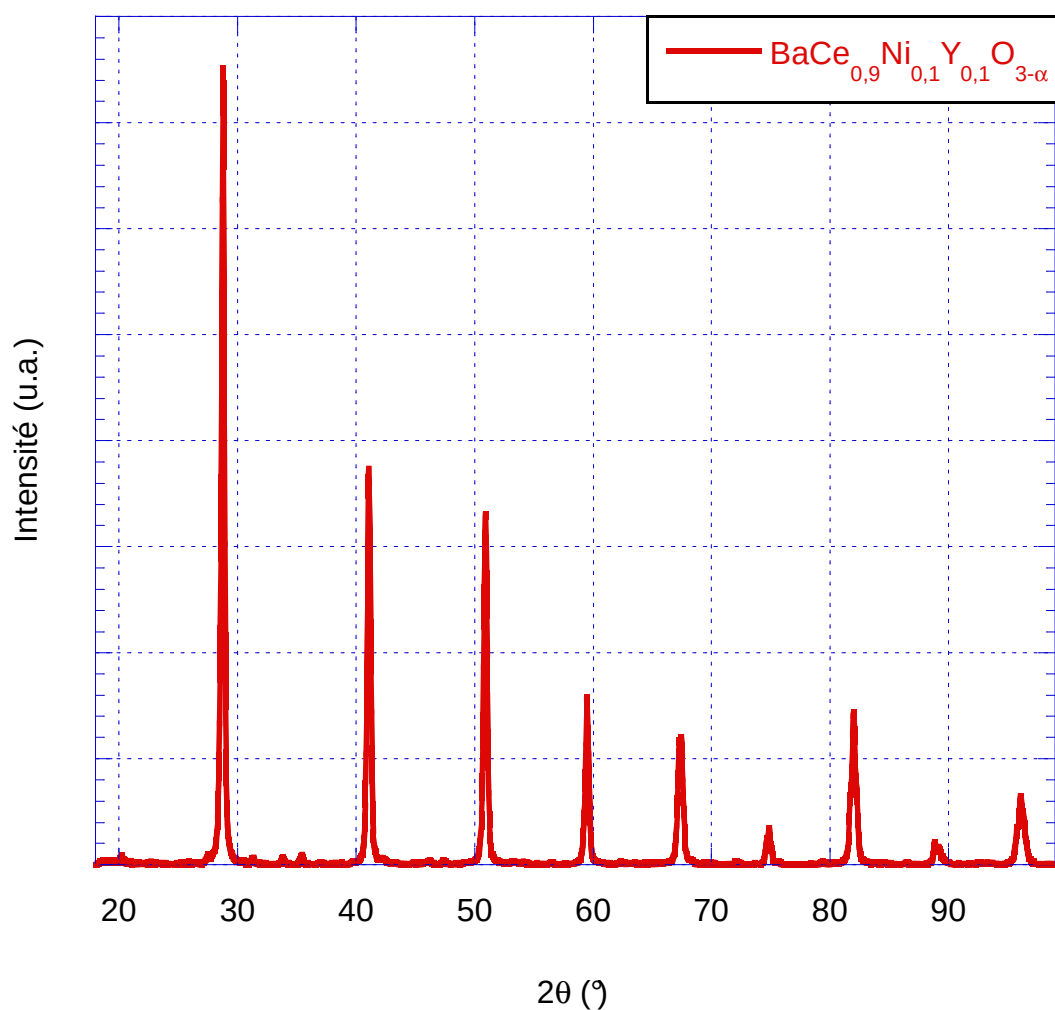
d : cartographie X cérium



e : cartographie X nickel



f : cartographie X yttrium



Diffractogramme du composé théorique « $\text{BaCe}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ »

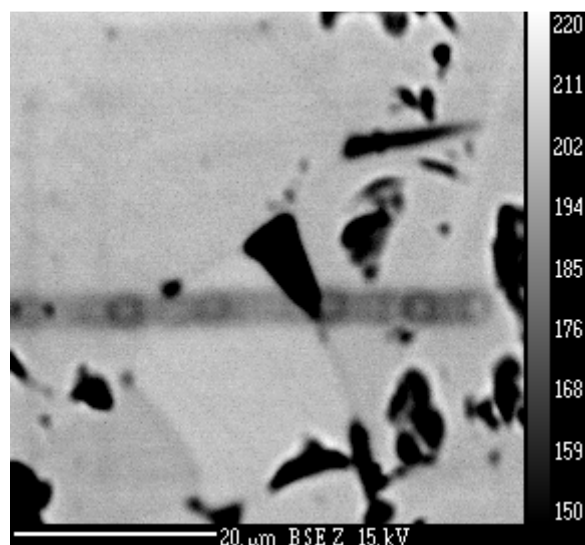
a (Å)	b (Å)	c (Å)	vol (Å ³)
8,779(1)	6,224(1)	6,218(1)	339,7(1)

Paramètres de maille et volume élémentaire de la phase pérovskite

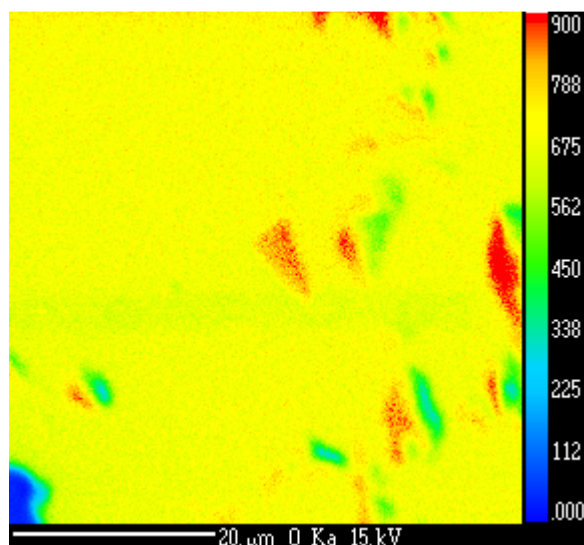
Ba/Ce	Y/Ce	Ni/Ce
1,01(1)	0,108(7)	0,011(1)

Rapports molaires caractéristiques de la phase pérovskite

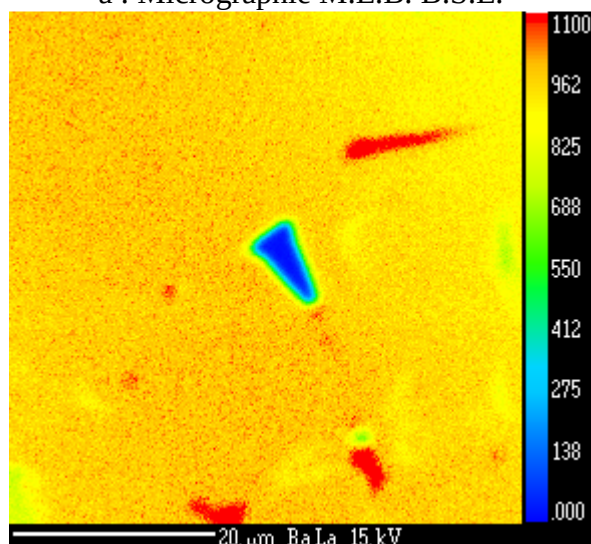
Annexe IV « $\text{BaCe}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{3-\alpha}$ » fritté à 1450°C pendant 24h



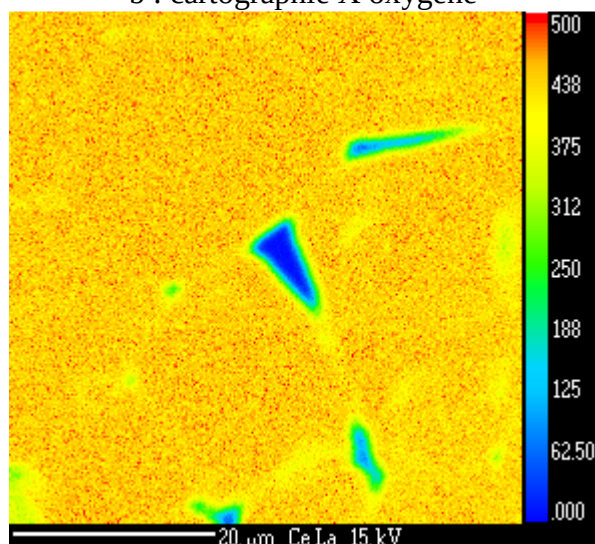
a : Micrographie M.E.B. B.S.E.



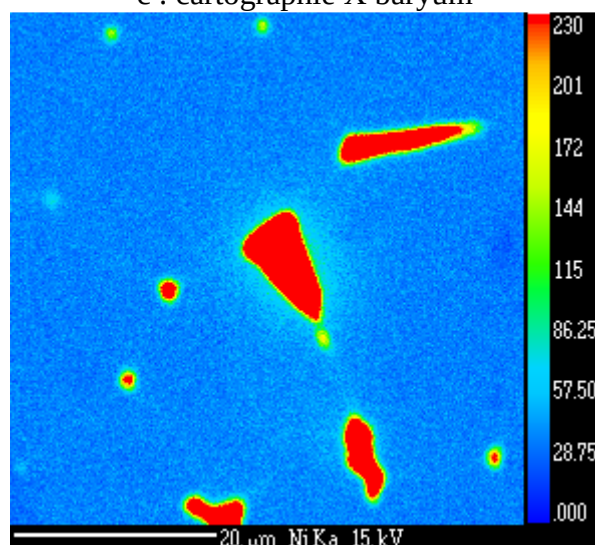
b : cartographie X oxygène



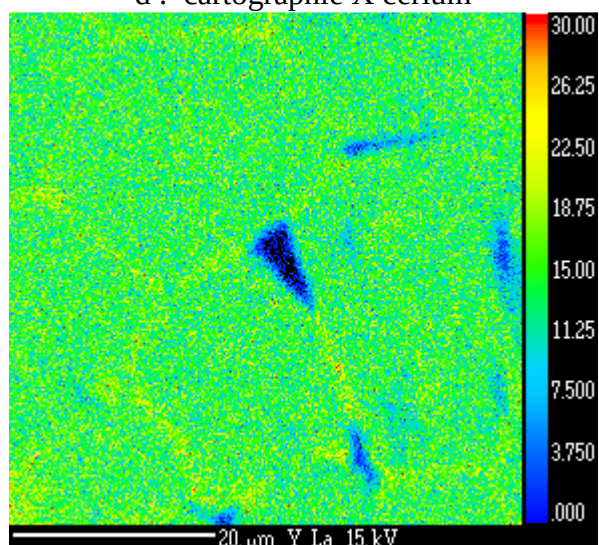
c : cartographie X baryum



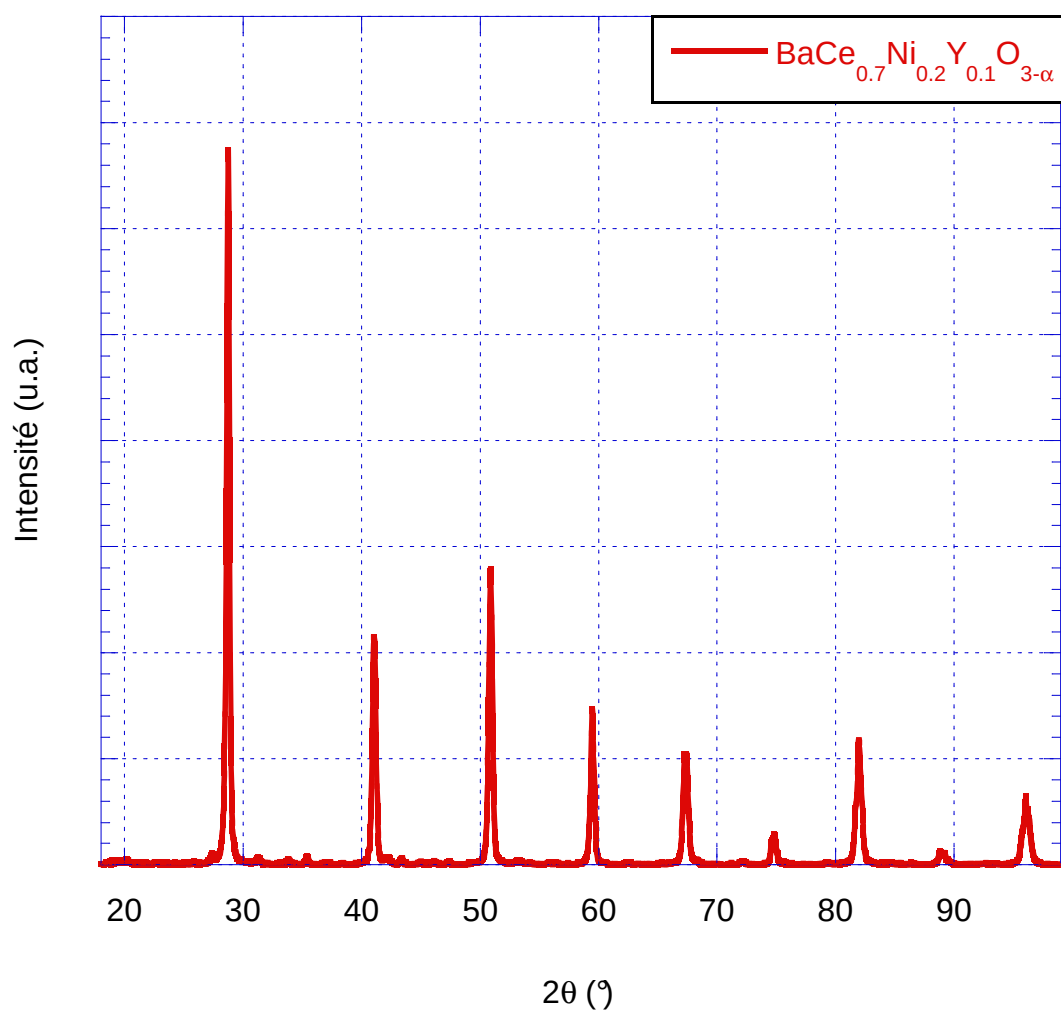
d : cartographie X cérium



e : cartographie X nickel



f : cartographie X yttrium



Diffractogramme du composé théorique « $\text{BaCe}_{0,7}\text{Ni}_{0,2}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ »

a (Å)	b (Å)	c (Å)	vol (Å ³)
8,783(1)	6,223(1)	6,215(1)	339,7(1)

Paramètres de maille et volume élémentaire de la phase pérovskite

Ba/Ce	Y/Ce	Ni/Ce
1,01(1)	0,113(5)	0,011(1)

Rapports molaires caractéristiques de la phase pérovskite

