

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

## FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Claire BONHOMME

le 22 mai 2008

*Elaboration par coulage en bande et étude  
d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C*

Thèse dirigée par Thierry CHARTIER

### JURY :

#### Rapporteurs

Prof. J. Fouletier

Professeur, ENSEEG/LEPMI, Grenoble

Prof. R.N. Vannier

Professeur, ENSCL/UCCS, Lille

#### Examineurs

Mr. P. Thomas

Directeur de Recherche, SPCTS, Limoges

Mr. F. Valdivieso

Maître assistant, ENS Mines Saint Etienne

Mr. F. Blein

Ingénieur, CEA Le Ripault

Mr. T. Chartier

Directeur de Recherche, SPCTS, Limoges

#### Invités

Mr. L. Antoine

Ingénieur, ADEME, Angers

Mr. D. Mingot

Ingénieur, CEA Le Ripault





*A mes parents,  
à Fred  
et à notre fils Thibaut*

## Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface de Limoges (SPCTS, UMR n°6638), dirigé les deux premières années de ma thèse par Monsieur Jean François Baumard puis par Monsieur Thierry Chartier. Je les remercie pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire. Cette thèse a également été effectuée au sein du laboratoire Céramiques et Composants Avancés (LCCA) du CEA Le Ripault, dirigé par Monsieur Franck Blein. Je le remercie pour son accueil. Je remercie le CEA pour son support financier.*

*Mes premiers remerciements vont bien entendu à Monsieur Thierry Chartier, Directeur de Recherche, pour m'avoir confié ce sujet. J'ai pu bénéficier de son expérience, de sa compétence et de son soutien dans les moments difficiles et j'ai particulièrement apprécié les nombreux et précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de la thèse.*

*Je remercie également Madame Sophie Beaudet-Savignat, Ingénieur au CEA, d'avoir encadré ce travail. Je la remercie pour ses conseils et son soutien au cours de cette thèse, malgré les kilomètres qui nous séparaient.*

*Je remercie l'ensemble des membres du jury et spécialement Monsieur Jacques Fouletier, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble (ENSEEG) et Madame Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), pour l'intérêt qu'ils ont témoigné pour mes recherches en me faisant l'honneur de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur Philippe Thomas, Directeur de Recherche au laboratoire SPCTS, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie l'ensemble des personnes du laboratoire Céramiques et Composants Avancés du CEA Le Ripault qui m'ont accueilli à plusieurs reprises, et tout particulièrement Madame Anne- Laure Sauvet. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour ce qu'elle m'a appris sur la spectroscopie d'impédance.*

*Je tiens à remercier Madame Rose-Noëlle Vannier ainsi que Madame Caroline Pirovano, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour les mesures de*

*diffraction des RX en température sur l'apatite. Un grand merci pour leur grande disponibilité.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du SPCTS (notamment Monsieur Pierre Marie Geffroy pour les mesures de conductivité, Monsieur Alexandre Maître pour les corrections apportées sur un chapitre de ma thèse, Monsieur Bernard Soulestin pour le temps passé à préparer et observer mes échantillons MET et Monsieur Arnaud Videcoq pour ses connaissances sur Scilab) et du GEMH (je pense à Monsieur Marc Huger pour ses nombreux conseils prodigués sur le logiciel d'analyse d'image Aphélon et sa disponibilité et à Monsieur Philippe Blanchart pour m'avoir permis d'utiliser le dilatomètre optique).*

*J'adresse encore mes plus sincères remerciements au personnel de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle et de la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, plus particulièrement aux personnes que j'ai fréquemment sollicitées au cours de ma thèse, Mademoiselle Sandra Blanchet, Monsieur Pierre Carles, Madame Solange Degot, Monsieur Etienne Laborde, Monsieur Gérard Laborderie, Monsieur Jean-Paul Laval et Monsieur Miguel Viana.*

*Enfin, je salue ici tous les doctorants qui ont contribué par leur sympathie et leur bonne humeur à la réalisation de ce travail, avec une pensée toute particulière aux personnes du bureau (Aurélies, Enrique, Béné, Camille, Pierrete, Raphaël, Lise, Younes, Magali), du bureau d'à côté (notamment Marion) et des autres bureaux, plus loin eux (Manuella, Antoine, Wen, Bruno...). Je n'oublierai jamais les joyeux mais aussi studieux moments que nous avons passés ensemble au bureau (ou ailleurs) mais également autour de la traditionnelle bière du jeudi soir au Saint Martial, qui s'est transformée en fin de thèse en jus d'orange pour moi ! Je remercie Anne Cécile pour m'avoir si chaleureusement accueillie sur Tours lors de mes venues au CEA.*

*Dans ces dernières lignes, je tiens à remercier mes parents pour leur soutien sans faille tout au long de ses années d'études. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir encouragé dans les moments un peu difficiles.*

*Bien évidemment, je ne pourrai conclure cette page sans penser à mon amour Fred qui a su m'encourager, me féliciter, pour sa patience (et il lui en a fallu !). Cela a sans nul doute contribué à la réalisation de ce travail.*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	1
<b>PARTIE I : Bibliographie sur les piles à combustibles SOFC</b>	
I. Introduction	5
II. La pile à combustible SOFC	5
<i>A. Principe de fonctionnement de la pile SOFC</i>	5
<i>B. Les composants de la pile SOFC</i>	6
1. L'électrolyte	6
2. La cathode	7
3. L'anode	8
III. Diminution de la température de fonctionnement de la pile SOFC	9
<i>A. L'électrolyte</i>	9
1. Les composés de structure apatite	11
<i>B. La cathode</i>	18
1. Bibliographie sur les pérovskites utilisées pour la cathode d'une pile SOFC fonctionnant à 700°C	19
2. Conclusion	23
<i>C. L'anode</i>	24
1. Composites métal/matériau d'électrolyte	24
2. Oxydes conducteurs mixtes	26
3. Conclusion	27
IV. Conclusion	27
V. Bibliographie	27

## **PARTIE II : L'électrolyte de la pile à combustible SOFC**

### **Chapitre 1 : Mise en forme de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$**

I. Introduction	37
II. Synthèse de la poudre	37
<i>A. Les précurseurs</i>	37
<i>B. Réaction à l'état solide</i>	38
<i>C. Les différentes étapes de la synthèse</i>	39
<i>D. Caractérisation de la poudre d'apatite synthétisée</i>	42
1. Composition chimique élémentaire	42

2. Morphologie de la poudre	42
III. Mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande	43
A. Suspension de coulage	43
B. Procédé de coulage en bande	46
C. Découpe et thermocompression	47
D. Déliantage	48
E. Frittage	48
IV. Conclusion	50
V. Bibliographie	51

## Chapitre 2 : Etude du comportement au frittage de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

I. Aspects théoriques relatifs au frittage	53
A. Stade initial du frittage <sup>[1]</sup>	54
1. Construction des ponts	54
2. Grossissement des grains	57
B. Stade intermédiaire et dernier stade du frittage	58
1. Densification	58
2. Grossissement des grains	60
C. Conclusion	64
II. Etude isotherme du frittage de l'apatite	64
A. Protocole opératoire	64
1. Mise en forme des échantillons	64
2. Dispositif de frittage	65
3. Révélation des microstructures	65
B. Traitement des images	66
C. Résultats de l'étude de frittage sur le matériau apatite	70
1. Carte de frittage du matériau apatite	70
2. Etude cinétique de la densification du matériau apatite	73
3. La croissance granulaire	75
III. Conclusion	75
IV. Bibliographie	76
V. Glossaire des paramètres entrant dans les lois de densification et de grossissement granulaire	76
A. Stade initial du frittage	76
B. Stade intermédiaire du frittage	76

## Chapitre 3 : Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

I. Introduction	79
II. La spectroscopie d'impédance	79
A. Principe	79
B. Appareil de mesure et dispositif expérimental	80
C. Interprétation des diagrammes d'impédance	81
III. Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance	83
A. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	83
B. Influence de la microstructure de l'apatite sur les propriétés de conduction	88
C. Influence de l'atmosphère de frittage sur la conductivité ionique de l'apatite	93
D. Vieillissement du matériau apatite sous air à 700°C	96
IV. Conclusion	96
V. Bibliographie	97

## PARTIE III : La cathode de la pile à combustible SOFC

I. Introduction	99
II. Mise en forme de la cathode	99
A. La poudre pérovskite	99
B. Mise en forme de la cathode par coulage en bande	101
1. Caractérisation d'agents porogènes adaptés à la réalisation de matériaux poreux	101
2. Suspensions de coulage	102
3. Coulage en bande, découpe et thermocompression	103
4. Déliantage	103
5. Frittage	104
6. Conclusion	105
C. Adaptation du comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode	106
D. Elaboration de matériaux poreux à porosité contrôlée par coulage en bande de suspensions pérovskite chargées en amidon de maïs	108
E. Co-frittage de l'électrolyte et de la cathode	109
F. Conclusion	111
III. Perméabilité gazeuse d'un support poreux	112
A. Introduction	112
B. Diffusion du gaz à travers un support poreux, loi de Darcy	112

<b>C. Conclusion</b>	116
IV. Propriétés électriques de la cathode	116
<b>A. Influence du taux de porosité de la cathode</b>	116
<b>Conclusions</b>	122
<b>B. Matériau de cathode composite</b>	123
<b>C. Couche cathodique supplémentaire</b>	131
<b>D. Réduction de l'épaisseur de la cathode</b>	134
V. Conclusion	135
VI. Bibliographie	136

## **PARTIE IV : L'anode de la pile à combustible SOFC**

I. Introduction	140
II. Synthèse de la poudre composite apatite+NiO	140
<b>A. Voie 1 : le nitrate de Ni</b>	141
<b>1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre</b>	141
<b>2. Caractérisations de la poudre synthétisée</b>	142
<b>3. Conclusion de la voie nitrate</b>	144
<b>B. Voie 2 : l'acétate de Ni</b>	144
<b>1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre</b>	144
<b>2. Caractérisations de la poudre synthétisée</b>	145
<b>3. Conclusion de la voie acétate</b>	147
<b>C. Amélioration du protocole de synthèse</b>	147
<b>D. Conclusion</b>	149
III. Mise en forme de l'anode par coulage en bande	149
<b>A. Préparation d'une suspension de coulage</b>	149
<b>B. Coulage en bande, découpe et thermocompression</b>	150
<b>C. Traitement thermique</b>	150
<b>1. Déliantage</b>	150
<b>2. Frittage et réduction</b>	150
IV. Caractérisations électrochimiques de l'anode	156
V. Co-frittage de l'électrolyte et de l'anode	158
VI. Conclusion	160
VII. Bibliographie	161

## **PARTIE V : Mise en forme d'un cœur de pile et comportement en température de l'électrolyte et des électrodes**

I. Introduction	163
II. Mise en forme d'un cœur de pile	164
III. Comportement en température de l'électrolyte et des électrodes	167
<i>A. Comportement en température de l'électrolyte sous conditions oxydante et réductrice</i>	<i>167</i>
1. Comportement dilatométrique de l'électrolyte	167
2. Diffraction des RX en température	168
<i>B. Comparaison du comportement en température de l'électrolyte et de la cathode sous conditions oxydante</i>	<i>170</i>
<i>C. Comparaison du comportement en température de l'électrolyte et de l'anode sous condition réductrice</i>	<i>172</i>
<i>D. Discussion</i>	<i>173</i>
IV. Conclusion	174
V. Bibliographie	174

**Conclusions et perspectives** 175

**Annexes** 179





## Introduction générale

Le principe des piles à combustible n'est pas nouveau, sa démonstration, par Sir William Grove, date de 1839. Il consiste en la production d'électricité par réaction électrochimique entre un comburant et un combustible. Les premiers développements des piles à combustible n'ont débuté qu'à partir des années 1960 pour des programmes spatiaux. Ce n'est que depuis le début des années 1980 que des applications civiles terrestres sont envisagées. Un facteur déterminant de cette évolution est la prise de conscience des problèmes climatiques et la nécessité de réduire les émissions de gaz carbonique. D'autres facteurs clés tels que la diminution des réserves en énergie fossiles, la croissance de la consommation électrique par personne favorisent la recherche dans ces domaines d'énergie que sont les piles à combustible.

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont jugées prometteuses de part leur rendement global élevé, de l'ordre de 70%, et leur aptitude à fonctionner avec divers combustibles. Une pile à combustible SOFC est constituée d'un électrolyte solide séparant deux électrodes, l'anode et la cathode. Leur principe de fonctionnement est le suivant : l'air est acheminé à la cathode où l'oxygène est dissocié pour donner des anions  $O^{2-}$ . Ceux-ci migrent à travers la structure cristalline de l'électrolyte pour venir oxyder les atomes d'hydrogène qui sont amenés à l'anode par le combustible. Cette réaction libère des électrons et de l'eau. La gamme de puissance accessible aux SOFC s'étend du kW à plusieurs centaines de kW. Une particularité de cette pile réside dans sa température de fonctionnement élevée, de l'ordre de  $1000^{\circ}C$ , nécessaire à l'établissement d'une conductivité ionique suffisante pour l'électrolyte (ex. zircone stabilisée à 8% molaire d'yttrium, 8YSZ), la cathode (ex. pérovskite  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ ) et l'anode (ex. cermet Ni-8YSZ). Cependant, le fonctionnement de la pile à haute température pénalise son développement en raison de l'utilisation de matériaux d'interconnexion onéreux et de la réactivité entre les oxydes entraînant une dégradation et un vieillissement rapide des composants de la pile. C'est pourquoi, les recherches menées depuis quelques années visent à réduire la température de fonctionnement des piles à combustible SOFC autour de  $700^{\circ}C$ .

Diminuer la température de fonctionnement de la pile affecte les propriétés électrochimiques des matériaux classiquement utilisés à haute température : réduction de la conduction ionique de l'électrolyte et diminution des cinétiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène aux électrodes. Plusieurs solutions sont alors envisagées :

- diminution de l'épaisseur de l'électrolyte autour de 15  $\mu\text{m}$  et/ou changement de composition,
- modification de la composition des électrodes, plus particulièrement celle de la cathode, de manière à obtenir un matériau conducteur mixte, électronique et ionique.

Les projets de recherche menés au CEA se sont tournés vers le développement de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'électrodes. Un oxyde de structure apatitique,  $\text{A}_{10-x}\text{B}_x(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  a été choisi comme matériau d'électrolyte. Un composé pérovskite conducteur mixte a été étudié comme matériau de cathode. Enfin, le cermet apatite-Ni a été retenu en tant que matériau d'anode.

L'objectif de la thèse est de mettre en forme un cœur de pile SOFC, comprenant l'électrolyte et les deux électrodes, par coulage en bande et co-frittage. Atteindre cet objectif nécessite de respecter un cahier des charges précis :

- L'électrolyte dense ( $d_r > 95\%$ ) et les électrodes poreuses (30% vol minimum de porosité) doivent être mis en forme séparément par coulage en bande et frittage sous air à une température identique pour les trois matériaux,
- Dans l'objectif du co-frittage, le comportement au frittage des trois matériaux (cinétiques de densification et retraits finaux) doit être proche,
- La réactivité chimique entre l'électrolyte et les électrodes doit être limitée pendant le frittage et le fonctionnement de la pile,
- Les différences de coefficients de dilatation entre les trois matériaux doivent être faibles de manière à minimiser l'apparition de contraintes thermomécaniques pendant le fonctionnement de la pile.
- Enfin, les matériaux doivent avoir un comportement électrochimique satisfaisant, à savoir une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm pour l'électrolyte et une conductivité mixte (électronique et ionique) pour les électrodes.

Ce manuscrit s'attache à présenter et à développer chacun de ces points.

Le premier chapitre, bibliographique, permet de poser la problématique et de justifier le choix des matériaux.

Les travaux de recherche déjà entamés au CEA sur l'électrolyte apatite ont été poursuivis dans cette étude. Ils font l'objet du deuxième chapitre. Dans un premier temps, la synthèse de l'apatite et la mise en forme d'un matériau dense ont été étudiées. Puis, les conditions optimales de frittage nécessaires à l'obtention d'une conductivité ionique maximale ont été déterminées sur la base de la connaissance des cinétiques de densification et de grossissement des grains du matériau apatite par une étude de frittage.

---

Le troisième chapitre est dédié à la mise en forme de la cathode poreuse. Le comportement au frittage de la cathode doit être adapté à celui de l'électrolyte en vue du co-frittage. Puis, l'influence de la microstructure du matériau poreux de cathode sur ses propriétés électriques a été évaluée à l'aide de la spectroscopie d'impédance, effectuée sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode.

Le quatrième chapitre est consacré à l'anode. Une méthode d'enrobage des grains micrométriques d'apatite par des particules nanométriques de nickel a été développée pour synthétiser la poudre de cermet apatite-Ni. La mise en forme de ce cermet par coulage en bande ainsi que son co-frittage avec l'électrolyte ont été étudiés.

Enfin, le dernier chapitre permet de rassembler les trois matériaux et traite de la mise en forme du cœur de pile par co-frittage. Les comportements en température (stabilité dimensionnelle et réactivité chimique) des trois matériaux ont ensuite été étudiés. Ces comportements doivent être similaires de manière à éviter la génération de contraintes et de délaminations pendant le fonctionnement de la pile.

---

# Partie I – Bibliographie sur les piles à combustibles SOFC

<b>I.</b>	<b><i>Introduction</i></b>	<b>5</b>
<b>II.</b>	<b><i>La pile à combustible SOFC</i></b>	<b>5</b>
	<b>A. Principe de fonctionnement de la pile SOFC</b>	<b>5</b>
	<b>B. Les composants de la pile SOFC</b>	<b>6</b>
	1. L'électrolyte	6
	2. La cathode	7
	3. L'anode	8
<b>III.</b>	<b><i>Diminution de la température de fonctionnement de la pile SOFC</i></b>	<b>9</b>
	<b>A. L'électrolyte</b>	<b>9</b>
	1. Les composés de structure apatite	11
	<b>B. La cathode</b>	<b>18</b>
	1. Bibliographie sur les pérovskites utilisées pour la cathode d'une pile SOFC fonctionnant à 700°C	19
	2. Conclusion	23
	<b>C. L'anode</b>	<b>24</b>
	1. Composites métal/matériau d'électrolyte	24
	2. Oxydes conducteurs mixtes	26
	3. Conclusion	27
<b>IV.</b>	<b><i>Conclusion</i></b>	<b>27</b>
<b>V.</b>	<b><i>Bibliographie</i></b>	<b>27</b>

## I. Introduction

Ce chapitre bibliographique présente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC ainsi que les différents matériaux qui la constituent. La diminution de la température de fonctionnement de la pile à 700°C requiert une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ou bien l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrolytes et d'électrodes présentant une conductivité suffisante à 700°C. Nous allons faire, dans un premier temps, un état de l'art des différents matériaux utilisés pour un fonctionnement de la pile à 700°C, sans toutefois présenter une liste exhaustive de ces matériaux et nous présenterons le matériau d'électrolyte utilisé dans cette étude. Dans un second temps, nous présenterons les différents matériaux de cathode et d'anode utilisés dans les SOFC pour nous permettre de retenir les matériaux compatibles avec notre électrolyte, notamment en terme de comportement thermique, sans perdre de vue les propriétés de conduction.

## II. La pile à combustible SOFC

La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est jugée prometteuse en raison de sa température de fonctionnement élevée (700-1000°C) qui permet de l'utiliser en cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur). Les rendements globaux alors obtenus sont proches de 70%. En outre, la pile à combustible SOFC permet l'utilisation directe d'hydrocarbures, comme le gaz naturel qui, par une réaction de reformage interne produit in-situ l'hydrogène. La gamme de puissance électrique des SOFC s'étend du kW à quelques MW [1].

### A. Principe de fonctionnement de la pile SOFC

Le principe de fonctionnement repose sur une réaction d'oxydo-réduction électrochimique d'un comburant et d'un combustible avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur (Figure I-1).

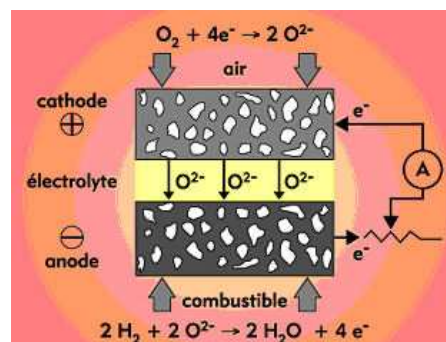


Figure I-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.

L'oxygène gazeux est réduit en ions  $O^{2-}$  à la cathode grâce aux électrons provenant de l'anode via le circuit extérieur selon la réaction :



Ces ions  $O^{2-}$  migrent à travers l'électrolyte, conducteur purement ionique, afin de réagir avec l'hydrogène gazeux à l'anode pour former de l'eau et libérer des électrons, selon la réaction :



La réaction globale est donc la suivante :



Chaque empilement cathode-électrolyte-anode constitue une cellule élémentaire et est appelé cœur de pile. Les caractéristiques de ces trois matériaux sont décrits dans le paragraphe suivant.

## B. Les composants de la pile SOFC

Une pile à combustible SOFC est constituée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte solide.

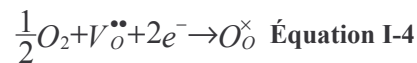
### 1. L'électrolyte

Le matériau d'électrolyte d'une pile à combustible SOFC doit être un bon isolant électronique afin d'éviter tout court-circuit entre les électrodes mais également un bon conducteur des ions oxyde : la conductivité recherchée est de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 700°C. La densité relative de ce matériau doit être élevée de manière à ce qu'il soit étanche aux gaz et sa stabilité sous atmosphères oxydante et réductrice ( $p_{O_2}$  variant de  $10^{-20}$  à 0,2 atm) doit être assurée. Il doit être également compatible chimiquement avec les matériaux des électrodes et posséder des propriétés thermomécaniques suffisantes. Enfin, il devra présenter un coefficient de dilatation en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile, de la température ambiante à la température de fonctionnement.

Le matériau d'électrolyte le plus couramment utilisé est la zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ [2-4]. Ce matériau possède une bonne conductivité des ions oxyde (de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-2}$  S/cm à 850°C, pour une quantité d' $Y_2O_3$  de 8% mol [3]) et est stable pour une pression partielle d'oxygène variant de 1 à  $10^{-20}$  atm [5, 6]. Enfin, son coefficient d'expansion thermique est de  $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  ( $T_{amb}$ -1000°C) [4].

## 2. La cathode

La cathode est simultanément un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène :



Ce matériau doit présenter une porosité ouverte d'au moins 30% en volume, de manière à acheminer l'oxygène gazeux jusqu'au point triple de réaction de réduction de l'oxygène qui se produit dans la zone de contact entre la phase gazeuse, le conducteur électronique et le conducteur ionique (Figure I-2).

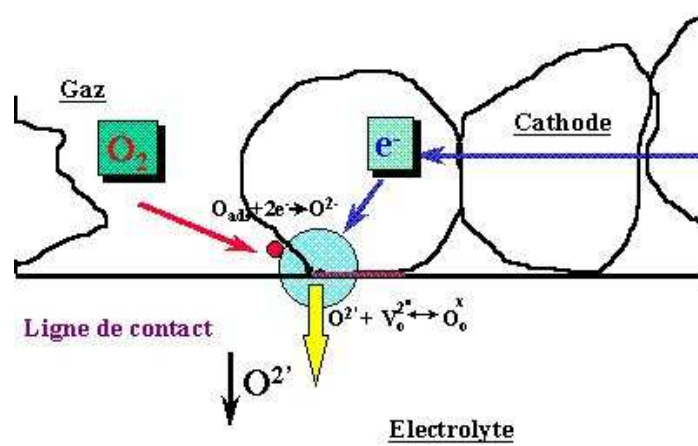


Figure I-2 : Réduction de l'oxygène au point triple gaz-conducteur électronique-conducteur ionique.

Le matériau de cathode doit présenter une conductivité électrique élevée, supérieure à 10 S/cm mais également de bonnes propriétés électrochimiques pour la réduction de l'oxygène. Ce matériau doit être stable chimiquement sous air et être compatible avec les matériaux d'électrolyte et d'interconnecteur : les différences de coefficient de dilatation entre les matériaux doivent être minimales de manière à éviter toute génération de contraintes pendant le fonctionnement de la pile. Enfin, son coût doit être faible.

Le matériau de cathode classiquement rencontré pour le fonctionnement de la pile à 1000°C est un manganite de lanthane dopé strontium  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$  ou LSM, oxyde conducteur électronique de type p de structure pérovskite.

A 1000°C, la conductivité électrique de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  est égale à 200 S/cm [7, 8]. En revanche, la conductivité ionique de ce matériau est faible, de l'ordre de  $10^{-6}$  S/cm à 1000°C [9]. La réaction de transfert ionique se produira donc uniquement aux points triples situés à l'interface entre l'électrolyte et la cathode (Figure I-2) [10, 11].



Le coefficient d'expansion thermique de la composition  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  est égal à  $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $T_{\text{amb}} - 1000^\circ\text{C}$ ) [12] et est donc légèrement supérieur à celui de l'électrolyte classique 8YSZ. De manière à abaisser l'écart entre les coefficients de dilatation, certains auteurs ont proposé d'ajouter un conducteur ionique de type YSZ dans le matériau de cathode, formant ainsi un matériau composite [13, 14]. Ce matériau présente aussi l'avantage d'étendre la réaction de réduction de l'oxygène dans le volume de la cathode.

Des problèmes de réactivité chimique entre LSM et YSZ ont été observés, entraînant la formation, à partir de  $1100^\circ\text{C}$ , de phases isolantes de type  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrZrO}_3$  à l'interface entre les deux matériaux [15]. La réactivité chimique entre LSM et YSZ peut être néanmoins abaissée en remplaçant le lanthane par des ions lanthanides de rayons plus faibles ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ ) [7, 16].

### 3. L'anode

L'anode est le siège de l'oxydation du combustible ( $\text{H}_2$ ) par les ions  $\text{O}^{2-}$  provenant de l'électrolyte. Les produits de la réaction sont de l'eau et des électrons qui circuleront via le circuit extérieur jusqu'à la cathode. L'hydrogène est généralement produit par une étape de reformage interne du méthane.

L'anode doit présenter une bonne activité catalytique pour l'oxydation du combustible. La conductivité électrique du matériau doit être comprise entre 10 et 100 S/cm et son coefficient d'expansion thermique doit être proche du matériau d'électrolyte et du matériau d'interconnecteur. De plus, le matériau d'anode doit être stable jusqu'à des pressions partielles en oxygène de l'ordre de  $10^{-20}$  atm et compatible chimiquement avec l'électrolyte à la température de fonctionnement de la pile. Enfin, elle doit être poreuse (au moins 30% en volume) pour acheminer l'hydrogène au cœur du matériau et pour évacuer l'eau formée au cours de la réaction d'oxydation.

Le métal Ni présente l'activité catalytique pour l'oxydation de l'hydrogène la plus élevée parmi l'ensemble des catalyseurs métalliques testés (Mn, Fe, Co, Ru, Pt) [17]. Il est, de plus, un excellent catalyseur pour le reformage du méthane. Le cermet Ni/YSZ [18] est couramment utilisé car il permet non seulement d'ajuster le coefficient de dilatation de l'anode avec celui de l'électrolyte (YSZ) mais également de délocaliser la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène dans l'épaisseur du matériau d'anode, aux points triples gaz- $\text{O}^{2-}$ - $\text{e}^-$ .

Une pile à combustible classique (électrolyte : YSZ, cathode : LSM et anode : cermet Ni-YSZ) fonctionne à  $1000^\circ\text{C}$  de manière à ce qu'une conductivité électrique satisfaisante soit

atteinte pour l'électrolyte et les électrodes. Néanmoins, à cette température, de nombreux problèmes apparaissent, notamment le coût des matériaux d'interconnecteurs, les tenues chimique et mécanique des matériaux ainsi que le vieillissement prématuré des matériaux céramiques.

C'est pourquoi, de nombreuses recherches ont pour objectif de diminuer la température de fonctionnement de la pile aux alentours de 700°C. La diminution de la température permet l'intégration de plaques bipolaires métalliques en remplacement des céramiques (diminution du coût de la pile) et présente aussi l'avantage de réduire les contraintes thermomécaniques et de ralentir le vieillissement des matériaux.

### III. Diminution de la température de fonctionnement de la pile SOFC

Deux solutions sont possibles pour réduire la température de fonctionnement d'une SOFC vers 700°C : i) modification de l'épaisseur de l'électrolyte ou de sa composition et, ii) modification de la composition des électrodes de façon à passer d'un conducteur électronique à un conducteur mixte électronique et ionique, afin de délocaliser les réactions dans le volume des matériaux.

#### A. L'électrolyte

La diminution de la température de fonctionnement d'une SOFC engendre une augmentation de la résistance de l'électrolyte. Par conséquent, pour éviter de dégrader ses performances électrochimiques à une température réduite et conserver une résistance équivalente, deux possibilités existent :

- la première voie est la réduction de son épaisseur à quelques dizaines de microns contre 100 à 200  $\mu\text{m}$  dans les systèmes classiques. Cette épaisseur est obtenue par différentes techniques comme la PVD, la CVD ou la projection plasma. Dans ce cas, l'utilisation de matériaux à base de zircone reste envisageable à 700°C, bien que la conductivité soit modeste : la conductivité du matériau 8YSZ à 700°C est de  $2.10^{-2}$  S/cm <sup>[2]</sup>. En revanche, l'énergie d'activation de la conduction ionique, relativement élevée, est de 0,94 eV <sup>[19]</sup>.
- la seconde voie est l'utilisation d'un nouveau matériau d'électrolyte, présentant une conduction ionique suffisante à basse température.

De nombreux matériaux d'électrolyte fonctionnant à température réduite existent à ce jour, parmi lesquels nous retrouvons la cérine dopée, les phases à base d'oxyde de bismuth comme  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , les LAMOX  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , les gallates de lanthane  $\text{LaGaO}_3$ , les phases

pérovskite et brownmillérite dérivées de  $Ba_2In_2O_5$  ou les composés pyrochlores  $A_2B_2O_7$ . Les principaux avantages et inconvénients de ces matériaux sont présentés dans le Tableau I-1.

	Cérine dopée [4, 20-27]	Oxyde de bismuth [3, 28, 29]	LAMOX [4, 30-32]
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma_{Ce(Ln)O_{2-\delta}} &gt; \sigma_{8YSZ}</math> (Ln=Sm, Gd, Y) → <math>\sigma_{Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}} = 6.10^{-2}</math> S/cm à 700°C</li> <li>• <math>E_a_{Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}} = 0,64eV &lt; E_a_{8YSZ}</math></li> <li>• <math>\alpha = 12.10^{-6} K^{-1}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma</math> élevée → <math>\sigma_{Bi_2O_3} = 2,3</math> S/cm à 800°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma_{La_2Mo_2O_9} = 6,3.10^{-2}</math> S/cm &gt; <math>\sigma_{8YSZ}</math> à 700°C</li> <li>• <math>t_e &lt; 0,01</math> à 700°C sous conditions oxydantes</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction de l'ion <math>Ce^{4+}</math> en <math>Ce^{3+}</math> sous conditions réductrices pour <math>T &gt; 600^\circ C</math> → apparition d'une conductivité électronique de type n</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Instabilité sous atmosphère réductrice</li> <li>• Volatilisation de <math>Bi_2O_3</math></li> <li>• Propriétés mécaniques insuffisantes</li> <li>• Réactivité chimique importante avec les matériaux de cathode</li> <li>• <math>\alpha</math> élevé <math>\approx 20.10^{-6} K^{-1}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apparition d'une conductivité électronique sous conditions réductrices</li> <li>• <math>\alpha</math> élevé <math>\approx 20.10^{-6} K^{-1}</math></li> <li>• Réactivité chimique importante avec les matériaux de cathode</li> </ul>

	Gallates de lanthane [3, 33-36]	Oxydes $Ba_2In_2O_5$ [37-43]	Composés pyrochlore [44-50]
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma</math> <math>La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{2,815}</math> <math>= 8.10^{-2}</math> S/cm <math>&gt;</math> <math>\sigma_{8YSZ}</math> à 700°C</li> <li>• <math>\alpha</math> compris entre 10 et <math>11.10^{-6}</math> K<sup>-1</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma</math> élevée (<math>10^{-1}</math> S/cm) à 1000°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma_{Gd_{1,9}Ca_{0,1}Ti_2O_7}</math> <math>\delta = 5.10^{-2}</math> S/cm à 1000°C et <math>E_a = 0,63</math> eV</li> <li>• <math>t_c \approx 0</math> sous conditions oxydantes</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volatilisation du gallium sous conditions réductrices</li> <li>• Formation de phases secondaires lors de la synthèse</li> <li>• Réactivité chimique avec le cermet Ni-CeO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma = 5.10^{-4}</math> S/cm <math>&lt;</math> <math>\sigma_{8YSZ}</math> à 700°C</li> <li>• Instabilité sous atmosphère humide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apparition d'une conductivité électronique sous conditions réductrices</li> </ul>

**Tableau I-1 : Principaux avantages et inconvénients des matériaux d'électrolyte fonctionnant à 700°C**  
( $\sigma$ =conductivité ionique en S/cm,  $E_a$ =énergie d'activation en eV,  $\alpha$ =coefficient de dilatation en K<sup>-1</sup>,  $t_c$ =nombre de transport électronique).

Finalement, bien que possédant des valeurs de conductivité satisfaisantes à 700°C, la majorité des composés potentiels et étudiés à ce jour ne satisfait pas l'ensemble du cahier des charges imposé par l'électrolyte. En effet, soit la réactivité avec les électrodes est trop importante, créant une phase isolante à l'interface (LAMOX, gallates de lanthane ou composés à base d'oxyde de bismuth), soit la conductivité devient électronique lorsque la pression partielle d'oxygène diminue (cérine dopée, LAMOX).

Récemment, les recherches sur de nouveaux matériaux conducteurs ioniques se sont focalisées sur un oxyde de structure apatitique de formule générale  $A_{10-x}□_x(MO_4)_6O_{2+\delta}$  où A est un cation terre rare, alcalin, alcalino-terreux ou un métal de transition et M correspond à du silicium ou du germanium. Ce matériau est présenté comme électrolyte conducteur des ions oxyde [51].

## 1. Les composés de structure apatite

### a) Choix des apatites silicatées

Les apatites au germanium sont peu utilisées pour l'électrolyte de pile à combustible SOFC compte tenu du coût élevé du germanium et de sa volatilisation à haute température, favorisant ainsi l'apparition d'une phase secondaire  $La_2GeO_5$  [52, 53].

C'est pourquoi, les apatites silicatées  $A_{10-x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$  seront retenues dans le cadre de cette étude.

#### b) Différentes voies de synthèse des apatites silicatées

Plusieurs modes de synthèse des apatites silicatées existent à ce jour :

##### (1) la synthèse par voie solide

C'est la méthode la plus couramment utilisée. Les précurseurs de départ sont des oxydes, des hydroxydes ou des carbonates et les températures de synthèse sont comprises entre 900 et 1500°C [51, 54, 55]. Plusieurs étapes de broyage-calcination sont souvent nécessaires pour former la phase apatite [56-58].

La synthèse en voie solide des apatites ne permet généralement pas d'obtenir des phases pures et des phases secondaires de type  $\text{Ln}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  apparaissent après la synthèse, notamment pour la composition  $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) [54].

##### (2) la synthèse sol-gel

La méthode sol-gel permet de diminuer la température de synthèse des apatites de composition  $\text{Ln}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  et  $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  entre 800 et 1000°C [56, 59] sans formation de phases secondaires, et améliore l'homogénéité des poudres. La taille des particules obtenues après synthèse est de l'ordre de 100 nm [59].

Néanmoins, la mise en forme de ces poudres fines est délicate et la densité des échantillons ne dépasse pas 92% après un frittage à 1400°C pendant 20h [59, 60].

##### (3) la synthèse par fusion de zone

Ce mode de synthèse permet d'obtenir des petits monocristaux d'apatite silicatées et ainsi d'étudier l'influence de l'orientation cristallographique du monocristal sur la conductivité [54, 61-64].

##### (4) la synthèse par lyophilisation

Des apatites de composition  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ont été synthétisées par lyophilisation [65]. Cette méthode permet d'obtenir des poudres bien cristallisées sans phases secondaires à des températures de 900°C. La taille moyenne des particules ainsi synthétisées est de 100 nm. L'avantage de cette méthode est de fabriquer des poudres faiblement agglomérées permettant d'obtenir des matériaux purs dont la densité avoisine 100% avec le recours au frittage par Spark Plasma Sintering à 1200°C.

## c) Les apatites silicatées de terre rare : choix du lanthane

La conductivité et les paramètres de maille des apatites de composition  $A_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$  ( $A = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er et Yb}$ ) augmentent et l'énergie d'activation diminue avec la taille de la terre rare  $A$  [51, 54, 61, 66]. Le choix de la terre rare influence également la structure dans laquelle cristallise l'apatite : hexagonale pour  $A=\text{La, Nd, Sm et Gd}$  et monoclinique pour  $\text{Ln}=\text{Y, Ho, Er et Yb}$ .

C'est avec le lanthane que la conductivité des apatites est la plus élevée parmi l'ensemble des terres rares. Son choix dans la composition de l'apatite silicatée sera donc retenu pour la suite de l'étude.

## d) Influence de la stœchiométrie des apatites silicatées au lanthane sur leur conductivité

## (1) Apatite silicatée sous stœchiométrique en cations

La composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  contient 6,7% de lacunes cationiques dans sa structure [61, 67]. Il a été montré que la présence de ces lacunes était favorable à la conduction ionique des apatites [61, 66, 68-70].

## (2) Apatite silicatée sous stœchiométrique en oxygène

Des apatites de composition  $\text{La}_{9,33-x}\text{Ca}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}$  présentent une sous stœchiométrie en oxygène pour  $0 < x \leq 1$ . Des mesures de spectroscopie d'impédance effectuées sur ces apatites [71] ont montré que pour des faibles taux de substitution du calcium sur le site du lanthane ( $x \leq 0,25$ ), la conductivité pouvait être améliorée par rapport aux apatites non substituées stœchiométriques. Par exemple, à 800°C, la conductivité de l'apatite  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  est de  $6,3 \cdot 10^{-4}$  S/cm alors que celle de la composition  $\text{La}_{9,08}\text{Ca}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{1,875}$  est de  $1,6 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Cette sous stœchiométrie anionique entraîne également une diminution de l'énergie d'activation.

## (3) Apatite silicatée sur stœchiométrique en oxygène

La substitution du lanthane par du calcium, baryum ou strontium ( $\text{La}_{10-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-x/2}$  avec  $\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba}$  et  $0 < x < 2$ ) permet d'obtenir des apatites sur stœchiométriques en oxygène et stœchiométriques en cations [57, 58]. La conductivité des apatites est améliorée par l'existence de cette sur stœchiométrie en oxygène [54, 56, 60, 66, 68, 72, 73] (Figure I-3 et Tableau I-2).

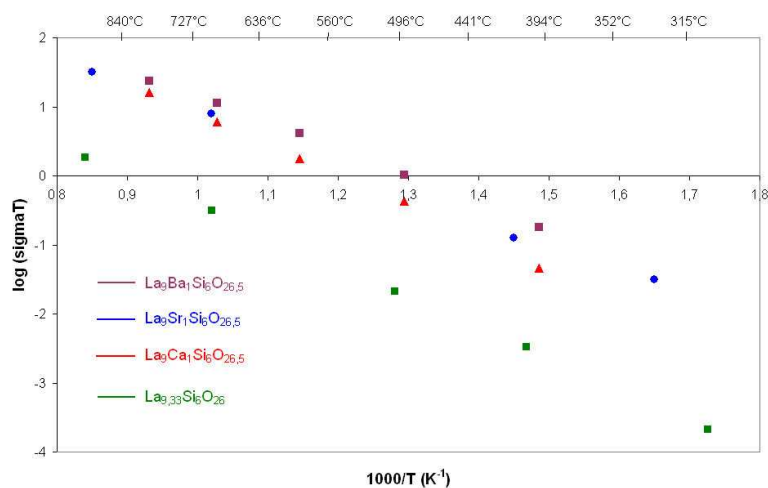


Figure I-3 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhénius de l'apatite sur stœchiométrique  $\text{La}_9\text{M}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ), comparée à celle de l'apatite stœchiométrique  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [57].

Composition	$\sigma$ (800°C) S/cm	Ecart à la stœchiométrie
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$2.10^{-3}$	Lacunes cationiques
$\text{La}_{8,67}\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$1,5.10^{-3}$	Lacunes cationiques
$\text{La}_{9,08}\text{Ca}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{1,875}$	$1,6.10^{-3}$	Lacunes anioniques
$\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$	0,01	Excès d'oxygène
$\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$5,6.10^{-7}$	Stœchiométrique

Tableau I-2 : Conductivités à 800°C d'apatites de compositions stœchiométriques, sous stœchiométriques en cations ou anions et sur stœchiométriques en oxygène [68].

La composition apatite silicatée dopée au strontium,  $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ , a été retenue dans le cadre de notre étude en raison de sa conductivité élevée par rapport aux compositions stœchiométriques et sous stœchiométriques en cations et anions.

e) La structure apatite silicatée au lanthane sur stœchiométrique en oxygène

Cette structure cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace  $\text{P}_{63}$  [72].

Le squelette de la structure est composé de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  isolés (Figure I-4). Les liaisons Si-O de ces tétraèdres sont très covalentes et confèrent à la structure apatite une grande stabilité chimique.

Le premier site cationique  $\text{La}^{3+}$ , nommé 4f, est situé le long de l'axe c et possède un nombre de coordination de 9. Il représente le plus grand site de la structure. Son environnement est exclusivement constitué d'oxygènes appartenant aux tétraèdres. Le site 4f comprend deux

sites pour le lanthane, nommés respectivement La(1) et La(2) <sup>[57, 74]</sup>. Le site La(1) est occupé aléatoirement par les ions  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et par des lacunes. Enfin, le site La(2) est totalement occupé par des ions lanthane.

Le deuxième site cationique  $\text{La}^{3+}$ , de type 6h (ou La(3)) et de coordination 7, est plus petit que le site 4f. Ce site est entièrement occupé par des ions  $\text{La}^{3+}$ . Son environnement est composé de six ions oxyde ligands des tétraèdres et d'un ion oxyde en site 2a n'appartenant pas aux tétraèdres. L'ensemble des cations du site 6h forme un tunnel le long de l'axe c contenant les ions oxyde (2a).

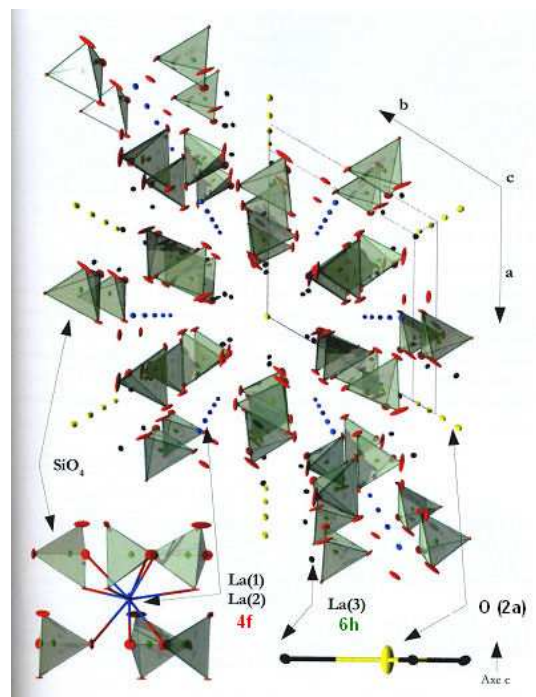
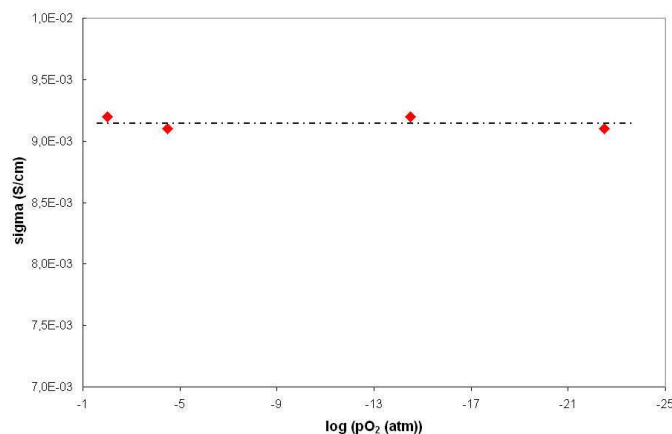


Figure I-4 : Structure apatite silicatée au lanthane  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  <sup>[57]</sup>

f) Mécanisme de conduction des apatites silicatées au lanthane sur stœchiométrie en oxygène

Le nombre de transport électronique de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , mesuré par les méthodes de Patterson et de semi-perméabilité électrochimique <sup>[58, 75]</sup>, est égal à  $5 \cdot 10^{-5}$ . Ce nombre de transport très faible, montre que l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  peut être considérée comme un conducteur purement ionique. La conductivité de ce matériau est stable pour une pression partielle d'oxygène variant de  $10^{-25}$  à  $10^{-1}$  atm (Figure I-5).





**Figure I-5 : Variation de la conductivité totale de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène à 700°C [58].**

De nombreuses recherches ont été effectuées pour comprendre le mécanisme de conduction ionique des apatites. Dans le cas d'une apatite sur stœchiométrique en oxygène, les ions oxyde supplémentaires seraient délocalisés sur des sites interstitiels distribués à travers toute la maille apatite à la périphérie des tunnels et à proximité des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  [72, 73, 76] ; le déplacement coopératif des tétraèdres permettrait d'accommoder la présence de ces ions. Comme dans le cas d'une sous stœchiométrie cationique, la diffusion des ions oxyde se ferait selon un chemin sinusoïdal via ces sites interstitiels [67, 72, 76-78]. La conductivité des apatites serait donc anisotrope.

#### g) Influence de la pureté et de la microstructure des apatites silicatées sur la conductivité ionique

Les apatites sur stœchiométriques en oxygène contiennent généralement des phases secondaires isolantes de type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [57, 58, 73], formées à cause de l'instabilité thermodynamique de l'apatite en dessous de 1600°C [79]. Ces phases, dont la quantité varie selon le mode de synthèse de l'apatite [56], sont en grande partie à l'origine des valeurs de conductivité hétérogènes observées dans la littérature pour une même composition.

Le taux de densification des échantillons est également un facteur important pour la conduction des apatites : celle ci sera d'autant plus faible que le taux de porosité des échantillons sera important [60] (Figure I-6).

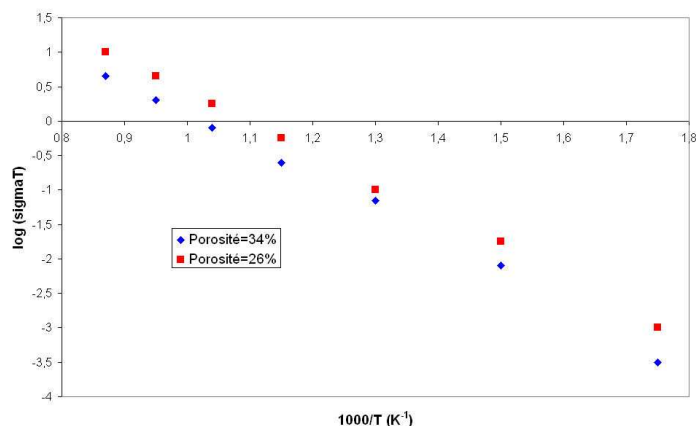


Figure I-6 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhénius de l'apatite  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  pour deux taux de porosité <sup>[60]</sup>.

Par ailleurs, la taille des grains de l'apatite influence les propriétés de conduction de ce matériau (Tableau I-3). On constate une augmentation de la conductivité de l'apatite avec la taille des grains. Les énergies d'activation sont similaires, ce qui montre que le mécanisme de conduction est identique quelle que soit la taille des grains.

Température de frittage (°C)	Taille moyenne des grains (µm)	Conductivité à 700°C (S/cm)	Energie d'activation (eV)
1575	2,5	$2,53 \cdot 10^{-3}$	0,78
1600	3,5	$2,52 \cdot 10^{-3}$	0,76
1625	4,5	$2,68 \cdot 10^{-3}$	0,76
1650	5,0	$3,35 \cdot 10^{-3}$	0,78
1675	5,5	$7,05 \cdot 10^{-3}$	0,74

Tableau I-3 : Evolution de conductivité à 700°C et de l'énergie d'activation avec la taille moyenne des grains de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  <sup>[57]</sup>.

#### h) Conclusion

La conductivité des apatites de type silicates de lanthane atteint des valeurs de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 700°C, valeurs qui sont du même ordre de grandeur que celles de la zircone yttrée (8YSZ) à 700°C. La conductivité de ces apatites est favorisée par leur structure cristalline anisotrope comportant des canaux de conduction orientés selon l'axe c de la structure et par l'existence, soit d'une sous stœchiométrie en cations, soit d'une sur stœchiométrie en anions. Ainsi, le dopage des apatites sur le site du lanthane par des cations  $\text{Sr}^{2+}$  augmente leur conduction ionique grâce à une augmentation de la concentration en porteurs de charges. Le principal avantage de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est sa stabilité sous atmosphère réductrice et son nombre de transport électronique particulièrement

faible ( $10^{-5}$ ), en comparaison de matériaux tels que la cérine dopée, les LAMOX ou les composés pyrochlores.

L'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  constitue donc un choix intéressant pour l'électrolyte de la pile à combustible SOFC et sera retenue dans la suite de notre étude.

La mise en forme d'une cellule SOFC fonctionnant à  $700^\circ\text{C}$  requiert le développement de matériaux d'électrodes possédant des propriétés électrochimiques satisfaisantes à  $700^\circ\text{C}$  mais également une entière compatibilité avec l'électrolyte apatite.

## B. La cathode

La diminution de la température de fonctionnement de la pile autour de  $700^\circ\text{C}$  limite l'utilisation de la cathode pérovskite LSM car, à cette température, sa conductivité ionique est fortement abaissée ( $\sigma=10^{-7}$  S/cm<sup>[80]</sup>) et la réaction de réduction de l'oxygène se produit uniquement aux seuls points triples localisés à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Ce faible nombre de points triples est pénalisant pour obtenir des rendements significatifs à  $700^\circ\text{C}$ . Une solution pour augmenter l'activité catalytique d'un matériau de cathode pour la réduction de l'oxygène est alors l'accroissement de la zone de réaction à l'ensemble du volume de la cathode. Certains matériaux de cathode à la fois conducteurs ioniques et électroniques (appelés MIEC) remplissent ces conditions (Figure I-7).

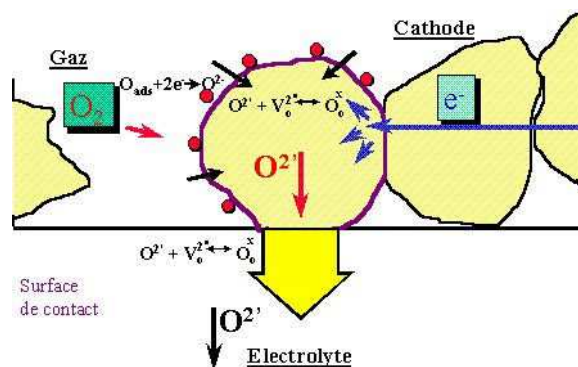
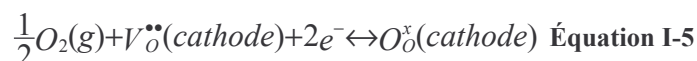


Figure I-7 : Représentation schématique de la réduction de l'oxygène via un conducteur mixte. Les points rouges représentent les points triples de réaction.

Les réactions mises en jeu à la cathode MIEC sont les suivantes<sup>[11]</sup> :



Il existe dans la littérature de nombreux matériaux de cathode conducteurs mixtes. La plupart des études concernant ces matériaux portent sur les oxydes de structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Les

cations en site A appartiennent à la famille des terres rares : lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme, .... Les cations en site B sont des métaux de transition : manganèse ou cobalt.

Cette étude bibliographique a été focalisée sur la recherche d'un matériau pérovskite MIEC compatible avec l'électrolyte apatite d'un point de vue chimique et thermique (adéquation des coefficients de dilatation entre les deux matériaux).

### 1. Bibliographie sur les pérovskites utilisées pour la cathode d'une pile SOFC fonctionnant à 700°C

La première partie de cette étude bibliographique concerne l'étude des matériaux pérovskites contenant le cobalt en site B.

#### a) Matériaux pérovskites $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln=La, Ba, Gd, Sm, Pr)

Le cobalt en site B permet d'augmenter l'activité catalytique pour la réduction de l'oxygène et conduit à un oxyde conducteur mixte.

Les oxydes de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  présentent des valeurs de conductivités électriques élevées, de l'ordre de 1500 S/cm à 700°C (composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  [81]). La conductivité ionique de ces oxydes est la plus élevée parmi l'ensemble des pérovskites :  $\sigma_i = 0,22$  S/cm à 800°C pour la même composition [82].

En revanche, la présence de cobalt dans les composés pérovskites engendre des valeurs élevées de coefficient de dilatation (Tableau I-4).

	$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$
Coefficient de dilatation ( $\text{K}^{-1}$ )	$25,0 \cdot 10^{-6}$	$22,3 \cdot 10^{-6}$	$20,5 \cdot 10^{-6}$

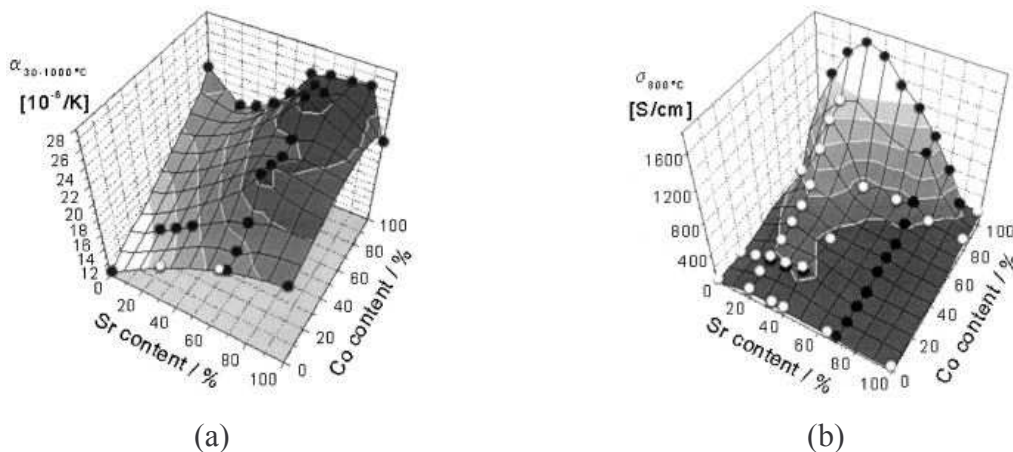
**Tableau I-4 : Coefficient de dilatation de différentes compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .**

L'écart des coefficients de dilatation entre ces compositions et les oxydes de structure apatite ( $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est trop important. D'autre part, la réactivité chimique de ces composés avec les matériaux d'électrolyte est élevée [83]. L'utilisation de ces composés n'est donc pas envisageable dans le cadre de notre étude.

La substitution du cobalt par du gallium permet de réduire de façon notable le coefficient de dilatation par rapport aux pérovskites LSC. En effet, celui-ci est égal à  $12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  [84]. Par contre, la conductivité électrique de ces

composés diminue avec l'augmentation de la quantité de gallium. Elle reste néanmoins acceptable avec des valeurs de l'ordre de 180 S/cm à 700°C pour la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ .

Les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) ont une forte conductivité électrique ainsi qu'une importante activité catalytique pour la réduction de l'oxygène <sup>[85]</sup>. L'augmentation de la quantité de cobalt dans le matériau conduit à une augmentation de la conductivité, mais couplée à une augmentation du coefficient de dilatation <sup>[86, 87]</sup> (Figure I-8).



**Figure I-8 : Coefficient de dilatation ( $\alpha$ ) (a) et conductivité électrique ( $\sigma$ ) mesurée à 800°C (b) de pérovskites de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) <sup>[85]</sup>.**

La conductivité électrique des composés LSCF atteint un maximum pour une quantité de strontium de 0,3 puis diminue ensuite. D'une manière générale, cette conductivité diminue avec l'augmentation de la quantité de fer.

A cause de leurs valeurs élevées de coefficients de dilatation, les cathodes LSCF sont incompatibles avec un électrolyte tel que l'apatite.

Certains auteurs remplacent le lanthane par du baryum, du gadolinium, du praséodyme ou du samarium <sup>[88-92]</sup>. Ces pérovskites présentent des conductivités électriques élevées avec les meilleurs résultats obtenus avec le lanthane (Figure I-9).

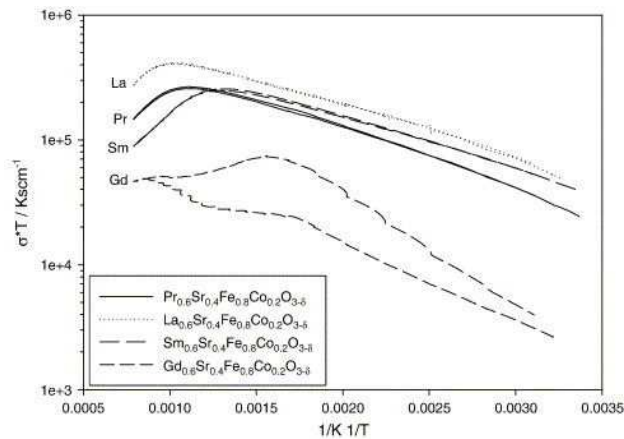


Figure I-9 : Evolution de la conductivité des pérovskites de composition  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) en fonction de la température <sup>[90]</sup>.

Ces composés ont des coefficients de dilatation élevés, variant de  $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour Gd à  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour Sm <sup>[90]</sup>.

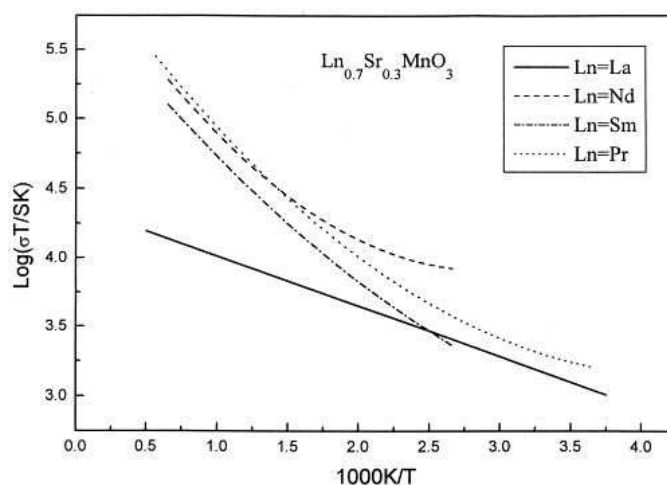
Les pérovskites de composition  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,7$ ) présentent une conductivité électrique de l'ordre de 30 S/cm à  $700^\circ\text{C}$ , valeur inférieure à celle des matériaux présentés précédemment mais qui reste néanmoins acceptable pour un matériau de cathode. En revanche, ces matériaux ont également des coefficients de dilatation élevés de l'ordre de  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Finalement, les compositions  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ba}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Pr}$ ) présentent des conductivités électriques satisfaisantes, mais les coefficients de dilatation de ces composés relativement élevés rendent ces matériaux incompatibles avec l'électrolyte apatite. C'est pourquoi, la recherche bibliographique s'est poursuivie sur des matériaux pérovskites avec le manganèse en site B.

b) Matériaux pérovskites  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Gd}$ )

La composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  est fréquemment rencontrée comme matériau de cathode pour une pile SOFC fonctionnant à haute température. Malgré une conductivité électronique satisfaisante (200 à 300 S/cm à  $900^\circ\text{C}$ ), sa conductivité ionique reste très faible (de l'ordre de  $10^{-7} \text{ S/cm}$  à  $900^\circ\text{C}$  pour la composition  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3-\delta}$  <sup>[93]</sup>) et limite ainsi l'activité catalytique de la cathode pour la réduction de l'oxygène. Ce matériau ne sera donc pas adapté au fonctionnement de la pile à  $700^\circ\text{C}$ .

Le remplacement du lanthane par du praséodyme, du samarium ou du néodyme améliore les propriétés de conduction électronique et ionique de la cathode <sup>[16, 80]</sup> (Figure I-10 et Figure I-11).



**Figure I-10 : Evolution de la conductivité électrique des compositions  $\text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (Ln=La, Nd, Sm, Pr) avec la température <sup>[80]</sup>.**

Les coefficients de dilatation des compositions  $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Nd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ , respectivement égaux à  $10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , sont proches de celui de YSZ ou de l'apatite <sup>[94]</sup>.

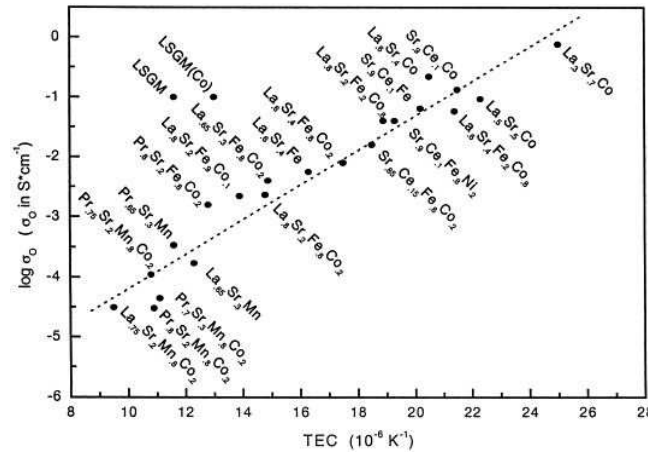
Des substitutions sur le site du manganèse devraient permettre d'améliorer les performances de la cathode.

Les pérovskites de composition  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=La, Gd, Nd, Sm) sont connues pour leur capacité élevée de réduction de l'oxygène et sont des matériaux de cathode performants. Les meilleures conductivités sont obtenues avec le lanthane : selon la composition ( $y \geq 0,6$ ), la conductivité électrique des compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  peut être supérieure à  $1000 \text{ S/cm}$  <sup>[95]</sup>. Cependant, lorsque la quantité de cobalt est importante ( $y \geq 0,6$ ), le coefficient de dilatation devient supérieur à celui des principaux électrolytes (apatite, YSZ). Par exemple, il est égal à  $18,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ . L'adéquation du coefficient de dilatation de la pérovskite à celui de l'apatite impose donc une faible quantité de cobalt <sup>[82, 96, 97]</sup>. Ainsi, le coefficient de dilatation de la composition  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est de  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , valeur proche de celle de l'apatite ( $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Les conductivités électronique et ionique de la composition  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sont respectivement égales à  $80$  et  $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$  à  $800^\circ\text{C}$  <sup>[82]</sup>. Ces valeurs de conductivité sont



nettement inférieures à celles des compositions riches en cobalt. Ullmann et al ont proposé une corrélation entre les coefficients de dilatation des oxydes pérovskites et leur conductivité ionique <sup>[82]</sup> (Figure I-11) : les pérovskites ayant les valeurs de conductivités ioniques les plus élevées sont celles qui présentent les plus grands coefficients de dilatation.



**Figure I-11 : Corrélation entre le coefficient de dilatation et la conductivité ionique mesurée à 800°C sous air de plusieurs pérovskites <sup>[82]</sup>.**

La non stœchiométrie en oxygène des compositions riches en manganèse est proche de 0 <sup>[98]</sup>, résultant en de faibles concentrations en lacunes d'oxygène. Les coefficients de diffusion volumique de l'oxygène  $D^*$  et d'échange de surface de l'oxygène  $k^*$  sont alors bien plus faibles que ceux des pérovskites LSC <sup>[99,100]</sup> (Tableau I-5).

Composition	$D^*$ (cm <sup>2</sup> /s) 700°C	$D^*$ (cm <sup>2</sup> /s) 1000°C	$k^*$ (cm/s) 700°C	$k^*$ (cm/s) 1000°C
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	$6,3 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-8}$
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> CoO <sub>3-δ</sub>	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$

**Tableau I-5 : Valeurs des coefficients d'échange de surface et de diffusion volumique de l'oxygène à 700 et 1000°C pour différentes compositions de pérovskite.**

## 2. Conclusion

Les matériaux pérovskites sont largement étudiés dans la littérature en tant que matériaux de cathode pour pile à combustible fonctionnant à 700°C. Les compositions présentant les meilleures performances électrochimiques sont celles contenant du cobalt en site B. Cependant, le coefficient de dilatation de ces composés est élevé par rapport à l'apatite ( $\Delta\alpha \approx 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), ce qui les rend incompatible avec notre matériau d'électrolyte apatite (La<sub>9</sub>Sr<sub>1</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,5</sub>). Les pérovskites contenant du manganèse en site B sont plus adaptées à l'électrolyte apatite, à condition que la teneur en cobalt reste faible par rapport au manganèse. Ainsi, la substitution de 20% massique de cobalt sur le site du manganèse (composition



$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) conduit à un oxyde conducteur mixte avec un coefficient de dilatation de  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [82], parfaitement ajusté à celui de l'électrolyte apatite ( $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Par contre, la conductivité électrique de ce matériau (80 S/cm), ainsi que les coefficients de diffusion volumique et d'échange de surface de l'oxygène sont plus faibles que ceux des pérovskites LSC ou LSCF. Nous avons néanmoins retenu ce matériau en tant que cathode car il présente le meilleur compromis entre propriétés électriques et dilatation thermique.

### C. L'anode

Les matériaux d'anode envisagés pour le fonctionnement de la pile à  $700^\circ\text{C}$  sont des cermets métal/matériau d'électrolyte ou des oxydes conducteurs mixtes.

#### 1. Composites métal/matériau d'électrolyte

Le matériau le plus couramment rencontré est le cermet Ni-YSZ. Son mode d'élaboration consiste classiquement en un mélange de poudres YSZ et NiO, mise en forme et frittage sous air puis réduction de NiO en Ni sous atmosphère réductrice qui peut s'effectuer au démarrage de la pile. La percolation des particules de Ni, d'une part et des particules de YSZ, d'autre part, assure la formation de chemins de conduction électronique et ionique dans l'épaisseur du matériau. Des voies de synthèse alternatives (co-précipitation, combustion, enrobage) permettent d'obtenir des poudres de cermet fines et homogènes [101-105].

La conductivité électronique du cermet évolue avec la teneur en Ni, suivant une courbe en S [106, 107] (Figure I-12). Le seuil de percolation des particules de Ni se situe autour d'une teneur en Ni de 30%vol.

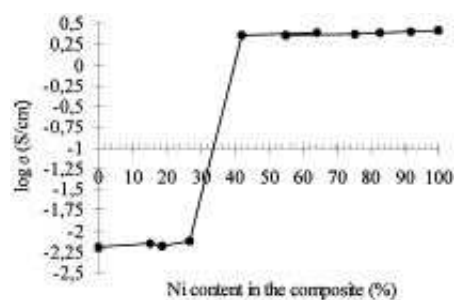


Figure I-12 : Evolution de la conductivité électrique à  $1000^\circ\text{C}$  du cermet Ni-YSZ en fonction de la quantité de Ni [108].

Les performances du cermet Ni-YSZ pendant le fonctionnement de la pile sous  $\text{H}_2$  se dégradent dans le temps, principalement à cause du grossissement et de l'agglomération des particules de Ni, conduisant à la réduction du nombre de points triples dans le matériau et à la suppression des chemins de percolation électronique [109-111] (Figure I-13).

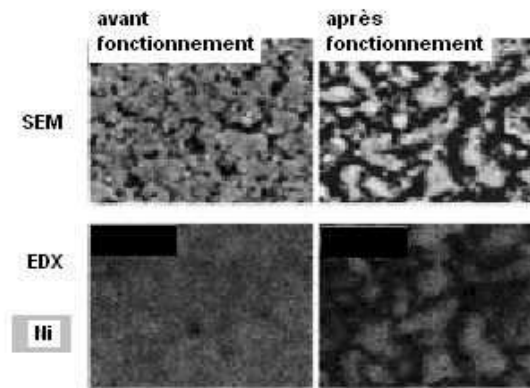


Figure I-13 : Changements microstructuraux de l'anode Ni/YSZ pendant le fonctionnement de la pile <sup>[96]</sup>.

Des solutions existent pour éviter l'agglomération des particules de Ni : Petrovsky <sup>[112]</sup> et Brisse <sup>[58]</sup> ont réalisé des cermets Ni-YSZ et Ni-apatite par imprégnation de matrices poreuses de YSZ et d'apatite par une solution de précurseur de Ni (nitrate ou acétate de Ni). Dans ce cas, les performances électriques du cermet Ni-YSZ sont peu détériorées après fonctionnement de la pile sous hydrogène pendant au moins 100h (Figure I-14).

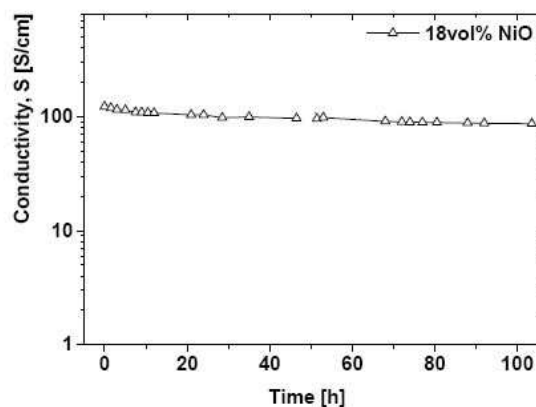


Figure I-14 : Evolution de la conductivité électrique d'un cermet Ni-YSZ en fonction de la durée de fonctionnement de la pile sous atmosphère réductrice <sup>[112]</sup>.

Une autre solution pour éviter l'agglomération du Ni consiste à enrober soit des particules de NiO par des particules nanométriques de YSZ <sup>[113]</sup>, soit des particules de YSZ par des particules nanométriques de NiO <sup>[105]</sup>.

Le cermet Ni-YSZ est instable lors du fonctionnement de la pile sous méthane (reformage interne) car celui-ci a tendance à catalyser la formation de carbone <sup>[114]</sup>. De plus, le soufre contenu dans le méthane s'adsorbe sur les sites actifs du nickel <sup>[115]</sup> et réduit considérablement les performances de la pile. Une solution pour palier à ce problème consiste à utiliser soit des matériaux céramiques (cérine dopée au samarium, SDC), soit des métaux précieux (Ru, Rh,

Pd=MP) qui ne catalysent pas la formation de carbone et sont inertes au soufre <sup>[116-118]</sup>, comme les cermets Ni-CeO<sub>2</sub>-YSZ, Ni-SDC ou Ni-YSZ-MP qui peuvent être directement utilisés sous méthane sans formation de carbone ni de soufre.

## 2. Oxydes conducteurs mixtes

Les oxydes conducteurs mixtes sont des alternatives à l'utilisation de composites céramique/métal en tant que matériaux d'anode.

Les chromites de lanthane, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub> sont connus pour être mécaniquement et chimiquement stables sous conditions réductrices pendant une période de 1000h <sup>[119]</sup>. Ces matériaux présentent d'intéressantes activités catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène mais ne sont pas performants pour catalyser le reformage du méthane. C'est pourquoi, des métaux tels que Pt, Rh, Ru, Mn ou Ni sont insérés dans la structure La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub>. En plus de leurs propriétés catalytiques, les compositions La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (M= Pt, Rh, Ru, Mn, Ni) ne catalysent pas la formation de carbone <sup>[120, 121]</sup>.

La meilleure activité catalytique pour le reformage du méthane a été obtenue pour les compositions contenant 30% mol de Sr et 5% mol de Ni ou de Ru. A 850°C, la conductivité électrique de la composition La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O<sub>3-δ</sub> est stable jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de 10<sup>-7</sup> atm ( $\sigma = 3,2$  S/cm) puis diminue pour des pressions plus faibles (à pO<sub>2</sub>=10<sup>-20</sup> atm,  $\sigma = 0,2$  S/cm).

Les oxydes à base de titane, La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> sont des matériaux d'anode performants. Leur conductivité électrique augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. A 1000°C et pour pO<sub>2</sub>=10<sup>-20</sup> atm, la conductivité électrique de la composition La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> frittée sous air à 1000°C est de 25 S/cm <sup>[122]</sup>. Le coefficient d'expansion thermique des oxydes à base de titane, compris entre 11 et 12.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, est proche de celui de l'apatite ou YSZ et n'évolue pas avec la pression partielle d'oxygène.

Les oxydes à base de niobium, de composition Sr<sub>0,6-x</sub>Ba<sub>x</sub>Ti<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>, sont stables chimiquement sous conditions réductrices (Ar-5%H<sub>2</sub>) à 1000°C. La composition Sr<sub>0,2</sub>Ba<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> est la plus intéressante et présente une conductivité électrique de 3,2 S/cm à 930°C sous une pression partielle d'oxygène de 10<sup>-20</sup> bar <sup>[123]</sup>. La conductivité électrique diminue lorsque pO<sub>2</sub> augmente. Aucune réactivité chimique n'a été observée avec l'électrolyte en zirconie yttrée après calcination d'un mélange de poudre Sr<sub>0,2</sub>Ba<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> et YSZ à 1000°C pendant 72h. Le remplacement du titane par de l'indium ou du magnésium ne permet pas d'améliorer la conductivité de ces matériaux <sup>[124]</sup>.

### 3. Conclusion

Les oxydes conducteurs mixtes semblent prometteurs en tant que matériau d'anode pour pile SOFC, tant pour leur activité catalytique élevée pour le reformage du méthane, sans dépôt de carbone, que pour leur stabilité chimique sous conditions réductrices. La conductivité électrique de ces composés reste cependant inférieure à ce qui est prévu dans le cahier des charges d'une anode ( $\sigma$  compris entre 10 et 100 S/cm).

Les cermets céramique/métal présentent quant à eux l'avantage d'accommoder directement les coefficients de dilatation thermique et la compatibilité chimique entre l'électrolyte et l'anode. Leurs microstructures doivent être soigneusement contrôlées de manière à ce que leurs performances électrochimiques ne se dégradent pas pendant le fonctionnement de la pile sous atmosphère réductrice.

Dans le cadre de notre étude, le cermet Ni/La<sub>9</sub>Sr<sub>1</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,5</sub> sera élaboré à partir d'une poudre composite préparée par mélange d'une suspension apatite et d'une solution de précurseur de Ni. Cette technique présente l'avantage d'enrober finement les particules d'apatite par des particules nanométriques de Ni, produisant un mélange homogène des deux phases en présence dans le matériau d'anode [105, 113, 125].

## IV. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un état de l'art sur les différents matériaux d'électrolyte et d'électrodes utilisés dans le cadre d'un fonctionnement de la pile à 700°C.

Notre électrolyte est un oxyde de structure apatite, de composition La<sub>9</sub>Sr<sub>1</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,5</sub>. Ce matériau présente une conductivité purement ionique du même ordre de grandeur que la zircone yttrée (à 700°C) et son coefficient de dilatation est de  $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Le matériau de cathode retenu est une pérovskite de composition La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> . Malgré une conductivité ionique relativement faible, de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S/cm}$  à 800°C, le coefficient de dilatation de ce matériau est proche de celui de l'apatite. Enfin, le matériau d'anode est un cermet Ni-apatite. La poudre synthétisée consistera en un enrobage non étanche de particules nanométriques de nickel sur des particules micrométriques d'apatite.

## V. Bibliographie

- [1] Minh N.Q, Solid oxide fuel cell technology--features and applications, Solid State Ionics, 2004, 174, 1-4, p. 271-277.
- [2] Arachi Y, Sakai H, Yamamoto O, et al., Electrical conductivity of the ZrO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=lanthanides) system, Solid State Ionics, 1999, 121, 1-4, p. 133-139.

- [3] Badwal S and Ciacchi F, Oxygen ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Ionics*, 2000, 6, p. 1-21.
- [4] Kharton V.V, Marques F.M.B and Atkinson A, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 2004, 174, 1-4, p. 135-149.
- [5] Mori T, Drennan J, Lee J-H, et al., Improving the ionic conductivity of yttria-stabilised zirconia electrolyte materials, *Solid State Ionics*, 2002, 154-155, p. 529-533.
- [6] Lee J and Yoshimura M, Phase stability and electrical conductivity of the  $Zr_{0.5}Y_{0.5}O_{1.75}-Y_{0.75}Nb_{0.25}O_{1.75}$  system, *Solid State Ionics*, 1999, 124, 1-2, p. 185-191.
- [7] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, et al.,  $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Sm$  and  $Gd$ ) as the cathode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, 118, 3-4, p. 187-194.
- [8] Mizusaki J, Yonemura Y, Kamata H, et al., Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 167-180.
- [9] Jiang S.P, A comparison of  $O_2$  reduction reactions on porous  $(La,Sr)MnO_3$  and  $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$  electrodes, *Solid State Ionics*, 2002, 146, 1-2, p. 1-22.
- [10] Godickemeier M, Sasaki K, Gauckler L.J, et al., Perovskite cathodes for solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 691-701.
- [11] Siebert E, Hammouche A and Kleitz M, Impedance spectroscopy analysis of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics, *Electrochimica Acta*, 1995, 40, 11, p. 1741-1753.
- [12] Hammouche A, Siebert E and Hammou A, Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  for high temperature solid electrolyte fuel cells, *Materials Research Bulletin*, 1989, 24, 3, p. 367-380.
- [13] Kim J-D, Kim G-D, Moon J-W, et al., Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*, 2001, 143, 3-4, p. 379-389.
- [14] Tsai T and Barnett S.A, Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance, *Solid State Ionics*, 1997, 93, 3-4, p. 207-217.
- [15] Mitterdorfer A and Gauckler L.J,  $La_2Zr_2O_7$  formation and oxygen reduction kinetics of the  $La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO_3, O_2(g)YSZ$  system, *Solid State Ionics*, 1998, 111, 3-4, p. 185-218.
- [16] Liu M, Dong D, Chen L, et al., Synthesis and electrochemical properties of  $(Pr-Nd)_{1-y}Sr_yMnO_{3-\delta}$  and  $(Pr_{1-x}Nd_x)_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$  as cathode materials for IT-SOFC, *Journal of Power Sources*, 2008, 176, 1, p. 107-111.
- [17] Goodenough J.B and Huang Y-H, Alternative anode materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 173, 1, p. 1-10.
- [18] Mogensen M and Skaarup S, Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 1151-1160.
- [19] Yamamoto O, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, p. 2423.
- [20] Inaba H and Tagawa H, Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 1996, 83, 1-2, p. 1-16.
- [21] Mori T, Drennan J, Lee J-H, et al., Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped  $CeO_2$ -based systems, *Solid State Ionics*, 2002, 154-155, p. 461-466.
- [22] Hatchwell C, Sammes N.M and Brown I.W.M, Fabrication and properties of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  electrolyte-based tubular solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 3-4, p. 201-208.
- [23] Steele B.C.H, Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at  $500^\circ C$ , *Solid State Ionics*, 2000, 129, 1-4, p. 95-110.
- [24] Steele B.C.H, Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?, *Solid State Ionics*, 2000, 134, 1-2, p. 3-20.
- [25] Matsui T, Inaba M, Mineshige A, et al., Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 2005, 176, 7-8, p. 647-654.

- [26] Badwal S.P.S, Ciacchi F.T and Drennan J, Investigation of the stability of ceria-gadolinia electrolytes in solid oxide fuel cell environments, *Solid State Ionics*, 1999, 121, 1-4, p. 253-262.
- [27] Hayashi H, Kanoh M, Quan C.J, et al., Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria, *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 227-233.
- [28] Sammes N.M, Tompsett G.A, Nafe H, et al., Bismuth based oxide electrolytes- structure and ionic conductivity, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19, 10, p. 1801-1826.
- [29] Shuk P, Wiemhofer H.D, Guth U, et al., Oxide ion conducting solid electrolytes based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1996, 89, 3-4, p. 179-196.
- [30] Marrero-Lopez D, Pena-Martinez J, Ruiz-Morales J.C, et al., Applicability of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y\text{W}_y\text{O}_9$  materials as solid electrolyte for SOFCs, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 23-24, p. 1366-1378.
- [31] Pinet P, Fouletier J and Georges S, Conductivity of reduced  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  based oxides: The effect of tungsten substitution, *Materials Research Bulletin*, 2007, 42, 5, p. 935-942.
- [32] Corbel G and Lacorre P, Compatibility evaluation between  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor and Ni-based materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179, 5, p. 1339-1344.
- [33] Huang K and Goodenough J.B, A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer, *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303-304, p. 454-464.
- [34] Kim J-H and Yoo H-I, Partial electronic conductivity and electrolytic domain of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 2001, 140, 1-2, p. 105-113.
- [35] Ahmad-Khanlou A, Tietz F and Stover D, Material properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9+x}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as a function of Ga content, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 543-547.
- [36] Kurumada M, Hara H, Munakata F, et al., Electric conduction in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 2005, 176, 3-4, p. 245-251.
- [37] Yao T, Uchimoto Y, Kinuhata M, et al., Crystal structure of Ga-doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and its oxide ion conductivity, *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 189-198.
- [38] Yoshinaga M, Yamaguchi M, Furuya T, et al., The electrical conductivity and structural phase transitions of cation-substituted  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 2004, 169, 1-4, p. 9-13.
- [39] Goodenough J.B, Ceramic solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 1997, 94, 1-4, p. 17-25.
- [40] Zhang G.B and Smyth D.M, Protonic conduction in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1995, 82, 3-4, p. 153-160.
- [41] Fischer W, Reck G and Schober T, Structural transformation of the oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study, *Solid State Ionics*, 1999, 116, 3-4, p. 211-215.
- [42] Fisher C.A.J and Islam M.S, Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1999, 118, 3-4, p. 355-363.
- [43] Schober T and Friedrich J, The oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ : Thermogravimetry of proton uptake, *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, p. 369-375.
- [44] Wuensch B.J, Eberman K.W, Heremans C, et al., Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature, *Solid State Ionics*, 2000, 129, 1-4, p. 111-133.
- [45] Pirzada M, Grimes R W and Maguire J F, Incorporation of divalent ions in  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlores, *Solid State Ionics*, 2003, 161, 1-2, p. 81-91.
- [46] Pirzada M, Grimes R.W, Minervini L, et al., Oxygen migration in  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlores, *Solid State Ionics*, 2001, 140, 3-4, p. 201-208.



- [47] Kumar M, Kulandainathan M.A, Raj I.A, et al., Electrical and sintering behaviour of  $Y_2Zr_2O_7$  (YZ) pyrochlore-based materials--the influence of bismuth, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92, 2-3, p. 295-302.
- [48] Kumar M, Kulandainathan M.A, Raj I.A, et al., Electrical and sintering behaviour of  $Y_2Zr_2O_7$  (YZ) pyrochlore based materials: the influence of bismuth, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92, 2-3, p. 303-309.
- [49] Kramer S.A and Tuller H.L, A novel titanate-based oxygen ion conductor:  $Gd_2Ti_2O_7$ , *Solid State Ionics*, 1995, 82, 1-2, p. 15-23.
- [50] Yamaguchi S, Kobayashi K, Abe K, et al., Electrical conductivity and thermoelectric power measurements of  $Y_2Ti_2O_7$ , *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, p. 393-402.
- [51] Nakayama S, Kageyama T, Aono H, et al., Ionic conductivity of lanthanoid silicates,  $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$  ( $Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er$  and  $Yb$ ), *Journal of Materials Chemistry*, 1995, 5, 11, p. 1801-1805.
- [52] Sansom J.E.H, Hildebrandt L and Slater P R, An investigation of the synthesis and conductivities of La-Ge-O based systems, *Ionics*, 2002, 8, p. 155-160.
- [53] Abram E.J, Kirk C.A, Sinclair D.C, et al., Synthesis and characterisation of lanthanum germanate-based apatite phases, *Solid State Ionics*, 2005, 176, 23-24, p. 1941-1947.
- [54] Nakayama S and Sakamoto M, Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $RE_{10}Si_6O_{27}$  ( $RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ), *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18, 10, p. 1413-1418.
- [55] Panteix P.J, Julien I, Bernache-Assollant D, et al., Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC, *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 95, 2-3, p. 313-320.
- [56] Tao S.W and Irvine J.T.S, Synthesis and ionic conduction of apatite-type materials, *Ionics*, 2000, 6, p. 389-396.
- [57] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.
- [58] Brisse A, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour pile à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse de doctorat, 2006, Université Joseph Fourier de Grenoble.
- [59] Celerier S, Laberty C, Ansart F, et al., New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite  $La_{9.33}Si_6O_{26}$ , *Ceramics International*, 2006, 32, 3, p. 271-276.
- [60] Tao S and Irvine J.T.S, Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process, *Materials Research Bulletin*, 2001, 36, 7-8, p. 1245-1258.
- [61] Masubuchi Y, Higuchi M, Takeda T, et al., Oxide ion conduction mechanism in  $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  and  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  ( $RE = La, Nd$ ) from neutron powder diffraction, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 3-4, p. 263-268.
- [62] Nakayama S, Sakamoto M, Higuchi M, et al., Ionic conductivities of apatite type  $Nd_x(SiO_4)_6O_{1.5x-12}$  ( $x=9.20$  and  $9.33$ ) single crystals, *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19, p. 91-93.
- [63] Masubuchi Y, Higuchi M, Katase H, et al., Oxide ion conduction in  $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  and  $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  single crystals grown by floating zone method, *Solid State Ionics*, 2004, 166, 1-2, p. 213--217.
- [64] Masubuchi Y, Higuchi M, Kikkawa S, et al., Single crystal growth and oxide ion conductivity of oxyapatite type Sr-bearing neodymium silicate, *Solid State Ionics*, 2004, 175, 1-4, p. 357--360.
- [65] Chesnaud A, Bogicevic C, Karolak F, et al., Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering, *Chem.Communication*, 2007, p. 1550-1552.

- [66] Slater P.R and Sansom J.E.H, The synthesis and characterisation of new apatite-type oxide ion conductors, *Solid State Phenomena*, 2003, 90-91, p. 195-200.
- [67] Islam M.S, Tolchard J.R and Slater P.R, An apatite for fast oxide ion conduction, *ChemComm*, 2003, p. 1486-1487.
- [68] Sansom J.E.H, Tolchart J.R, Islam M.S, et al., Solid state  $^{29}\text{Si}$  NMR studies of apatite-type oxide ion conductors, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16, p. 1410-1413.
- [69] Sansom J.E.H, Richings D and Slater P.R, A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , *Solid State Ionics*, 2001, 139, 3-4, p. 205-210.
- [70] Panteix P.J, Julien I, Abelard P, et al., Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, 4, p. 821-828.
- [71] Panteix P.J, Bechade E, Julien I, et al., Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites, *Materials Research Bulletin*, In Press, Corrected Proof, p.
- [72] Beaudet-Savignat S, Vincent A, Lambert S, et al., Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, p. 2078-2087.
- [73] Yoshioka H, Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408-412, p. 649-652.
- [74] Lambert S, Vincent A, Bruneton E, et al., Structural investigation of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ - and  $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$ -doped apatites-type lanthanum silicate (AE=Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179, 8, p. 2602-2608.
- [75] Brisse A, Sauvet A.L, Barthet C, et al., Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ , *Solid State Ionics*, 2007, 178, 23-24, p. 1337-1343.
- [76] Leon-Reina L, Losilla E.R, Martinez-Lara M, et al., Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 14, p. 1142-1149.
- [77] Tolchard J.R, Islam M.S and Slater P.R, Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13, p. 1956-1961.
- [78] Kendrick E, Islam M S and Slater P R, Developing apatites for solid oxides fuel cells: insight into structural, transport and doping properties, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, p. 3104-3111.
- [79] Toporov N A and Bondar I A, *Uch.Zap.Kazan.Gos.Univ.*, 1961, 5, p. 739-744.
- [80] Wen T-L, Tu H, Xu Z, et al., A study of  $(\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm})_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cathode materials for solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics*, 1999, 121, 1-4, p. 25-30.
- [81] Petrov A.N, Kononchuk O.F, Andreev A.V, et al., Crystal structure, electrical and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ , *Solid State Ionics*, 1995, 80, 3-4, p. 189-199.
- [82] Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, et al., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 1-2, p. 79-90.
- [83] Takeda Y, Ueno H, Imanishi N, et al.,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  for the electrode of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 1187-1190.
- [84] Wang S, Zheng R, Suzuki A, et al., Preparation, thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.0-0.4$ ) as a new cathode material of SOFC, *Solid State Ionics*, 2004, 174, 1-4, p. 157-162.
- [85] Petric A, Huang P and Tietz F, Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 719-725.



- [86] Tai L.W, Nasrallah M.M, Anderson H.U, et al., Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 1. The system  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1995, 76, 3-4, p. 259-271.
- [87] Tai L.W, Nasrallah M.M, Anderson H.U, et al., Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 2. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1995, 76, 3-4, p. 273-283.
- [88] Wei B, Lu Z, Huang X, et al., Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.7$ ), *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 13, p. 2827-2832.
- [89] Lim Y.H, Lee J, Yoon J.S, et al., Electrochemical performance of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2-0.8$ ) cathode on a ScSZ electrolyte for intermediate temperature SOFCs, *Journal of Power Sources*, 2007, 171, 1, p. 79-85.
- [90] Kammer K, Studies of Fe-Co based perovskite cathodes with different A-site cations, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 11-12, p. 1047-1051.
- [91] Dyck C.R, Yu Z.B.H and Krstic V.D, Thermal expansion matching of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  composite cathodes to  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  IT-SOFC electrolytes, *Solid State Ionics*, 2004, 171, 1-2, p. 17-23.
- [92] Qiu L, Ichikawa T, Hirano A, et al.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Gd}$ ;  $x=0.2, 0.3$ ) for the electrodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2003, 158, 1-2, p. 55-65.
- [93] Yasuda I, Ogasawara K, Hishinuma M, et al., Oxygen tracer diffusion coefficient of  $(\text{La, Sr})\text{MnO}_{3\pm\delta}$ , *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 1197-1201.
- [94] Aruna S.T, Muthuraman M and Patil K.C, Studies on strontium substituted rare earth manganites, *Solid State Ionics*, 1999, 120, 1-4, p. 275-280.
- [95] Chen W, Wen T, Nie H, et al., Study of  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Gd, Sm or Nd}$ ) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC, *Materials Research Bulletin*, 2003, 38, 8, p. 1319-1328.
- [96] Ivers-Tiffée E, Weber A and Herbstritt D, Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21, 10-11, p. 1805-1811.
- [97] Weber A and Ivers-Tiffée E, Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications, *Journal of Power Sources*, 2004, 127, 1-2, p. 273-283.
- [98] Petrov A.N, Voronin V.I, Norby T, et al., Crystal Structure of the Mixed Oxides  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_{3+/-y}$  ( $0 \leq z \leq 1$ ), *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 143, 1, p. 52-57.
- [99] De Souza R.A and Kilner J.A, Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+/-\delta}$  perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion, *Solid State Ionics*, 1998, 106, 3-4, p. 175-187.
- [100] De Souza R.A and Kilner J.A, Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+/-\delta}$  perovskites: Part II. Oxygen surface exchange, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 1-2, p. 153-161.
- [101] Aruna S.T, Muthuraman M and Patil K.C, Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1998, 111, 1-2, p. 45-51.
- [102] Ringuede A, Labrincha J A and Frade J R, A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, 2001, 141-142, p. 549-557.
- [103] Li Y, Xie Y, Gong J, et al., Preparation of Ni/YSZ materials for SOFC anodes by buffer-solution method, *Materials Science and Engineering B*, 2001, 86, 2, p. 119-122.
- [104] Marinsek M, Zupan K and Maek J, Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis, *Journal of Power Sources*, 2002, 106, 1-2, p. 178-188.
- [105] Esposito V, de Florio D Z, Fonseca F C, et al., Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 12, p. 2637-2641.
- [106] Vielstich W, Lamm A and Gasteiger H, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications, Volume 4, Fuel Cell Technology and Applications, Part 2, p.

- [107] Corbin S.F and Qiao X, Development of solid oxide fuel cell anodes using metal-coated pore-forming agents, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86, 3, p. 401-406.
- [108] Marinsek M, Zupan K and Macek J, Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method, *Journal of Power Sources*, 2000, 86, 1-2, p. 383-389.
- [109] Simwonis D, Tietz F and Stover D, Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 241-251.
- [110] Badwal S.P.S, Stability of solid oxide fuel cell components, *Solid State Ionics*, 2001, 143, 1, p. 39-46.
- [111] Iwata T, Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the electrochemical society*, 1996, 143, 5, p. 1521-1525.
- [112] Petrovsky V, Anderson H and Varvak P, Net-shape processed cermet electrodes for SOFCs, *Proceeding 7th European SOFC forum*, 2006, p.
- [113] Moon J.W, Lee H.L, Kim J.D, et al., Preparation of ZrO<sub>2</sub>-coated NiO powder using surface-induced coating, *Materials Letters*, 1999, 38, 3, p. 214-220.
- [114] Toebes M.L, Bitter J.H, van Dillen A.J, et al., Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers, *Catalysis Today*, 2002, 76, 1, p. 33-42.
- [115] He H.P, Wood A, Steedman D, et al., Sulphur tolerant shift reaction catalysts for nickel-based SOFC anode, *Solid State Ionics*, In Press, Corrected Proof, p.
- [116] Zhu W, Xia C, Fan J, et al., Ceria coated Ni as anodes for direct utilization of methane in low-temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2006, 160, 2, p. 897-902.
- [117] Qiao J, Sun K, Zhang N, et al., Ni/YSZ and Ni-CeO<sub>2</sub>/YSZ anodes prepared by impregnation for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 169, 2, p. 253-258.
- [118] Takeguchi T, Kikuchi R, Yano T, et al., Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH<sub>4</sub> and electrochemical activity as SOFC anode, *Catalysis Today*, 2003, 84, 3-4, p. 217-222.
- [119] Sauvet A.L, Fouletier J, Gaillard F, et al., Surface Properties and Physicochemical Characterizations of a New Type of Anode Material, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>, for a Solid Oxide Fuel Cell under Methane at Intermediate Temperature, *Journal of Catalysis*, 2002, 209, 1, p. 25-34.
- [120] Sauvet A.L and Irvine J.T.S, Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>, *Solid State Ionics*, 2004, 167, 1-2, p. 1-8.
- [121] Sauvet A L and Fouletier J, Electrochemical properties of a new type of anode material La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> for SOFC under hydrogen and methane at intermediate temperatures, *Electrochimica Acta*, 2001, 47, 6, p. 987-995.
- [122] Marina O.A, Canfield N.L and Stevenson J.W, Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate, *Solid State Ionics*, 2002, 149, 1-2, p. 21-28.
- [123] Slater P.R and Irvine J.T.S, Niobium based tetragonal tungsten bronzes as potential anodes for solid oxide fuel cells: synthesis and electrical characterisation, *Solid State Ionics*, 1999, 120, 1-4, p. 125-134.
- [124] Slater P.R and Irvine J.T.S, Synthesis and electrical characterisation of the tetragonal tungsten bronze type phases, (Ba/Sr/Ca/La)<sub>0.6</sub>M<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn): evaluation as potential anode materials for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, 124, 1-2, p. 61-72.
- [125] Esfakur Rahman A.H.M, Kim J-H, Lee K-H, et al., Microstructure characterization and electrical conductivity of electroless nano Ni coated 8YSZ cermets, *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202, 10, p. 2182-2188.

# Partie II – L'électrolyte de la pile à combustible SOFC

L'électrolyte, situé entre les deux électrodes, permet d'acheminer les ions oxyde de la cathode vers l'anode. Ce matériau doit être dense de manière à éviter tout court circuit dans la cellule. Le matériau d'électrolyte retenu dans le cadre de cette étude est un oxyde de structure apatitique, de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ . Différentes études effectuées sur ce matériau (thèse d'Adrien Vincent <sup>[1]</sup> et d'Annabelle Brisse <sup>[2]</sup>) ont montré que l'apatite était un conducteur purement ionique dans un domaine de pression partielle variant de  $10^{-25}$  à 0,21 atm. Sa conductivité ionique, de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 700°C est favorisée par sa structure cristalline anisotrope et est complètement stable dans le temps.

Ce chapitre présente les résultats des études complémentaires réalisées sur l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ . La première partie traite de la synthèse de la poudre apatite par réaction à l'état solide et de la mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande et frittage sous air. Etant intéressant de contrôler la microstructure du matériau d'électrolyte en adaptant les conditions de frittage, la deuxième partie s'appuie sur une étude de frittage du matériau apatite. Cette étude nous permettra non seulement de déterminer les mécanismes de frittage (densification et grossissement granulaire) de l'apatite mais également de tracer sa carte de frittage.

Enfin, les propriétés électriques du matériau d'électrolyte sont déterminées par spectroscopie d'impédance dans la dernière partie de ce chapitre.

[1] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.

[2] Brisse A, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour pile à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse de doctorat, 2006, Université Joseph Fourier de Grenoble.

# Chapitre 1

## Mise en forme de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

<b>I. Introduction</b>	<b>37</b>
<b>II. Synthèse de la poudre</b>	<b>37</b>
<b>A. Les précurseurs</b>	<b>37</b>
<b>B. Réaction à l'état solide</b>	<b>38</b>
<b>C. Les différentes étapes de la synthèse</b>	<b>39</b>
<b>D. Caractérisation de la poudre d'apatite synthétisée</b>	<b>42</b>
1. Composition chimique élémentaire	42
2. Morphologie de la poudre	42
<b>III. Mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande</b>	<b>43</b>
<b>A. Suspension de coulage</b>	<b>43</b>
<b>B. Procédé de coulage en bande</b>	<b>46</b>
<b>C. Découpe et thermocompression</b>	<b>47</b>
<b>D. Déliantage</b>	<b>48</b>
<b>E. Frittage</b>	<b>48</b>
<b>IV. Conclusion</b>	<b>50</b>
<b>V. Bibliographie</b>	<b>51</b>

## I. Introduction

Cette partie du manuscrit a pour objectif de présenter les différentes étapes nécessaires à la mise en forme de l'électrolyte. Dans un premier temps, la poudre apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été synthétisée par réaction à l'état solide. A partir de cette poudre, le procédé de fabrication de l'électrolyte retenu est le coulage en bande d'une suspension céramique, déliantage et frittage.

## II. Synthèse de la poudre

### A. Les précurseurs

La poudre apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été synthétisée par réaction à l'état solide de précurseurs pulvérulents. Cette voie de synthèse permet de fabriquer de grandes quantités de poudre (100 à 200g).

Les précurseurs retenus pour la synthèse sont l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , la silice  $\text{SiO}_2$  et le carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$ . Ce dernier a été préféré à l'oxyde de strontium car il est instable en présence d'eau. Le Tableau II-1-1 regroupe les principales caractéristiques des trois précurseurs.

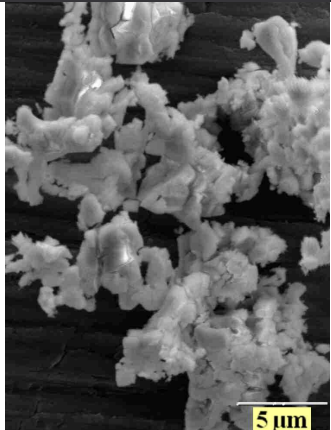
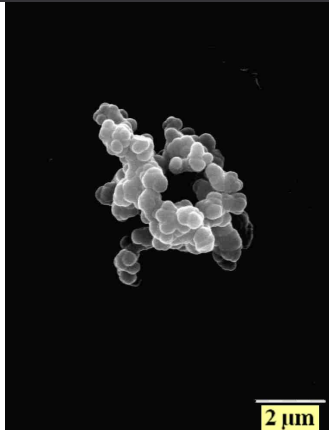
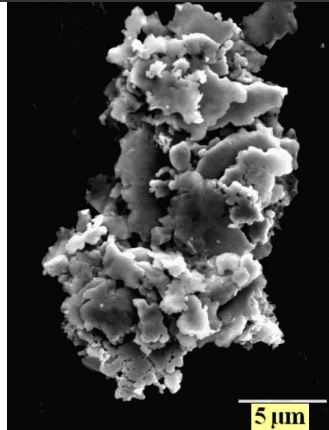
	Oxyde de lanthane $\text{La}_2\text{O}_3$	Silice $\text{SiO}_2$	Carbonate de Strontium $\text{SrCO}_3$
<b>Fabricant</b>	Ampère Industrie	Cerac	Alfa Aesar
<b>Pureté</b>	99,99%	99,99%	99,99 %
<b>Densité pycnométrique</b>	6,48	2,12	3,85
<b>Granulométrie d50 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,5	16,8	4,3
<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	4,55	4,00	1,65
<b>Micrographie MEB</b>			

Tableau II-1-1 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ .

Les micrographies MEB mettent en évidence un état fortement aggloméré des trois poudres.

### B. Réaction à l'état solide

Le diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Figure II-1-1) montre que les apatites ne sont pas les phases les plus stables thermodynamiquement en dessous de  $1600^\circ\text{C}$ . Les auteurs proposent un domaine d'existence de l'apatite de composition  $\text{La}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$  ( $2 \text{La}_2\text{O}_3 + 3 \text{SiO}_2$ ). Cette composition est présente au dessus de  $1600^\circ\text{C}$  mais toujours avec une phase secondaire :  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  dans le domaine situé entre 1 : 1 et 2 : 3 et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dans le domaine situé entre 2 : 3 et 1 : 2. En dessous de  $1600^\circ\text{C}$ , l'apatite se décompose en ces deux phases secondaires.

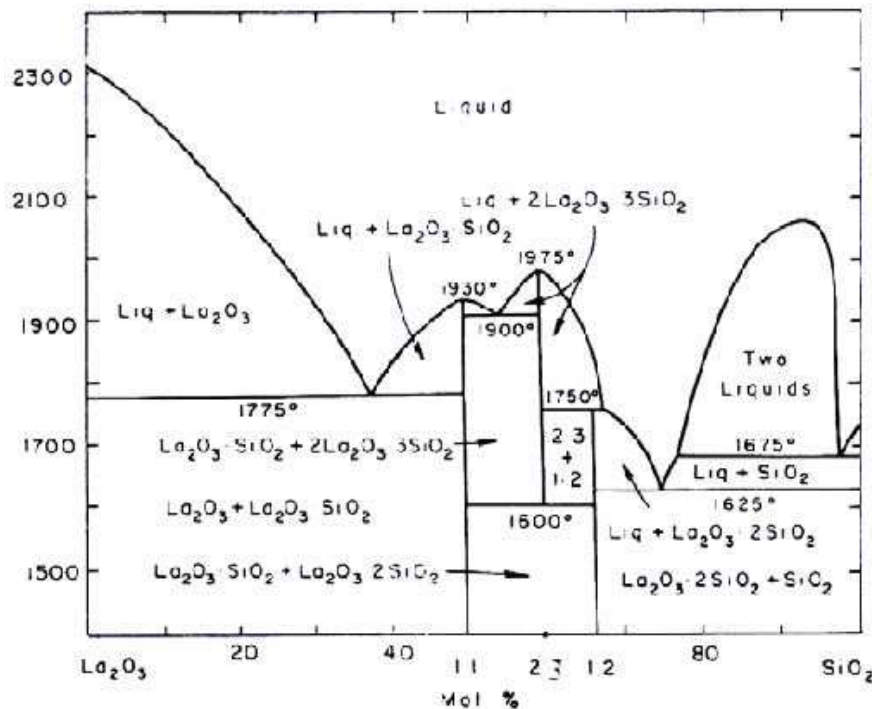


Figure II-1-1: Diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  <sup>[1]</sup>

Dans le cadre de notre étude, le lanthane a été dopé avec 10% mol de strontium et la réaction globale de synthèse s'écrit :



La formation de la phase apatite sera donc le résultat d'un échange d'espèces entre les grains voisins des composés précurseurs.

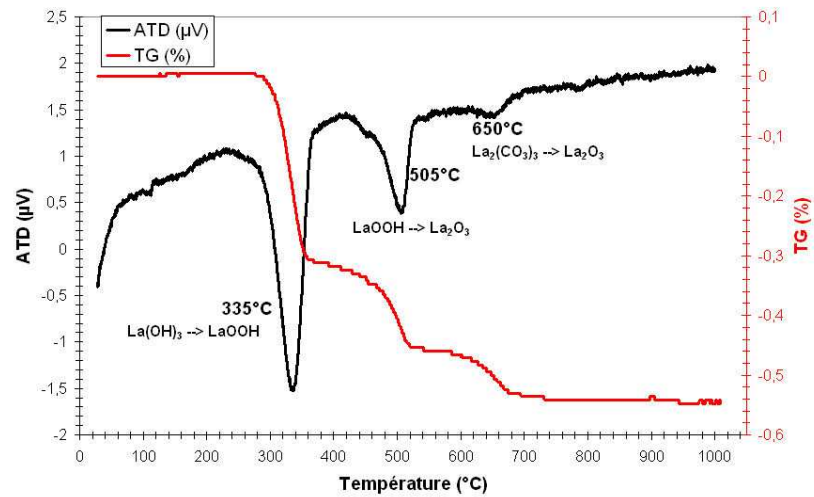
La réaction de formation de l'apatite s'accompagne d'une perte de masse causée par la décomposition du carbonate survenant à partir de  $850^\circ\text{C}$  (Figure II-1-2c)).



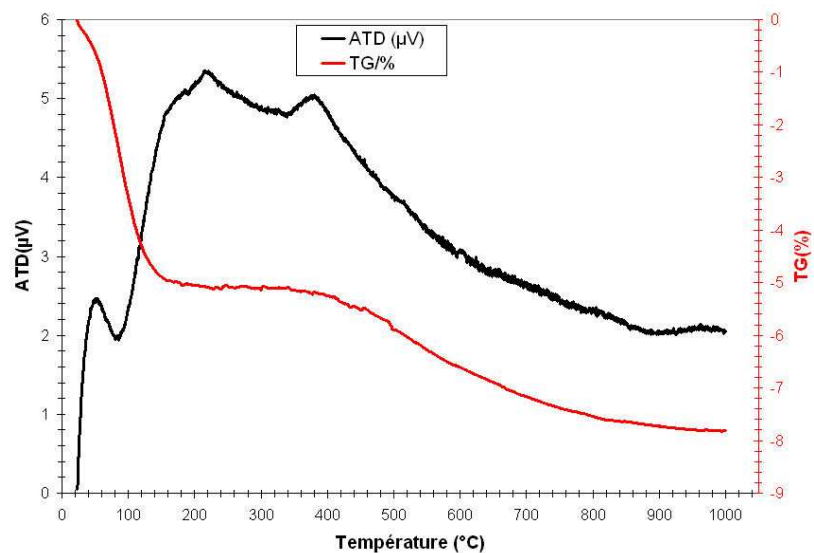
### C. Les différentes étapes de la synthèse

Les deux précurseurs  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  sont fortement hygroscopiques. Une analyse thermogravimétrique de ces deux précurseurs permet de déterminer la température optimale de traitement thermique de perte au feu (Figure II-1-2).

(a)  
Oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$



(b)  
Silice  $\text{SiO}_2$





(c)  
Carbonate de  
strontium  $\text{SrCO}_3$

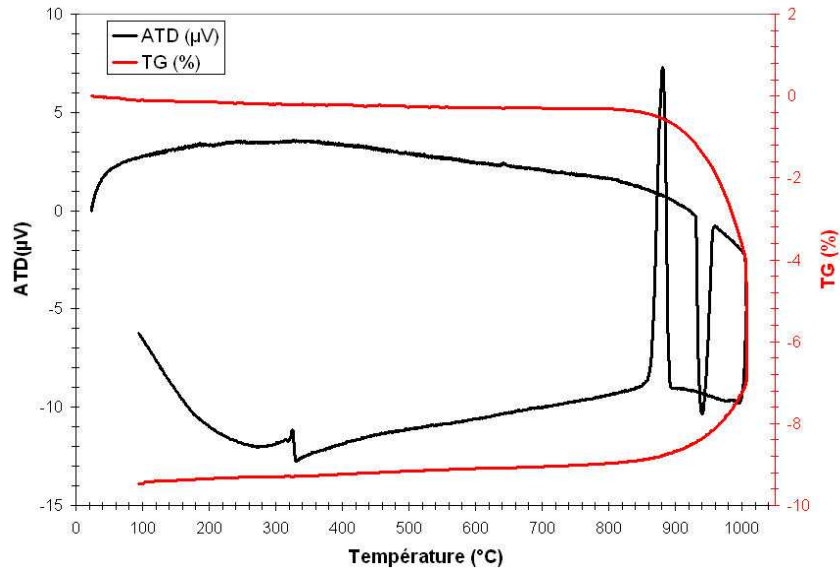


Figure II-1-2 : Analyses ATD/TG sous air des poudres (a) d'oxyde de lanthane, (b) de silice et (c) de carbonate de strontium.

L'analyse thermogravimétrique de l'oxyde de lanthane montre trois pertes successives à 335°C, 505°C et 650°C. Les deux premières pertes de masse correspondent à des pertes d'eau. La troisième perte de masse, quant à elle, correspond à un départ d'espèces carbonées adsorbées par la poudre.

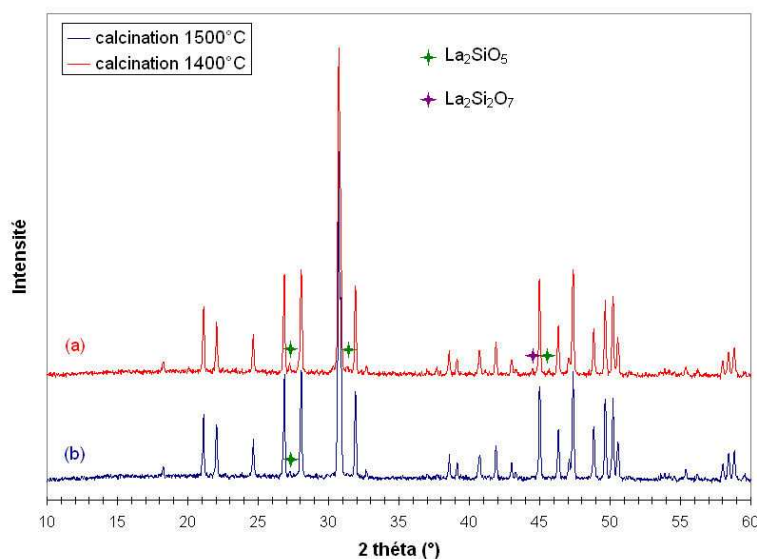
Concernant la silice, la perte de masse est immédiate lors de la montée en température. Deux pertes de masse successives ont été enregistrées.

Finalement, un traitement thermique à 800°C pendant 2h permet de déshydrater correctement  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ .

La pesée des trois précurseurs dans des proportions stœchiométriques est réalisée immédiatement après le traitement thermique de perte au feu de manière à garantir le respect de formulation de l'apatite.

Le mélange des précurseurs est ensuite homogénéisé mécaniquement dans une jarre d'attrition en présence de billes sphériques de zircone et d'eau osmosée. L'attrition est menée jusqu'à atteindre un diamètre moyen de grains centré sur 1  $\mu\text{m}$ , de manière à assurer une réactivité suffisante des précurseurs lors de la calcination. La suspension est ensuite séparée des billes d'attrition par tamisage et le solvant est évaporé rapidement dans une étuve ventilée pour conserver l'homogénéité du mélange.

Le mélange de précurseurs attrité est ensuite calciné dans le but de former la phase apatite. L'influence de la température de calcination sur la formation de cette phase a été vérifiée par diffraction des RX (Figure II-1-3).



**Figure II-1-3 : Diffractogramme de la poudre apatite calcinée à 1400°C pendant 4h (a) et 1500°C pendant 2h (b).**

Après calcination à 1400°C pendant 4h, la phase apatite est formée (les intensités et les positions des pics du diffractogramme ont été comparées à celles de la fiche JCPDS n° 49-0443 correspondant au composé  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ). Aucune phase secondaire contenant l'élément strontium n'a été détectée par diffraction des RX, confirmant l'incorporation de  $\text{Sr}^{2+}$  dans la maille apatite. En revanche, il subsiste deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en faible quantité. La présence de ces phases implique une modification de la stœchiométrie du matériau par rapport à ce qui était attendu. L'intensité de ces phases secondaires diminue lorsque la poudre est calcinée à 1500°C. Cependant, cette température de calcination entraîne un début de frittage des grains d'apatite, rendant difficile l'utilisation ultérieure de la poudre. Le compromis retenu entre formation de la phase apatite et frittage des grains est une calcination à 1400°C pendant 4h.

Après calcination, la poudre est agglomérée. Sa densité, mesurée par pycnométrie à hélium est égale à 5,44.

Un broyage par attrition de la poudre calcinée permet d'adapter ses caractéristiques physiques au procédé de coulage en bande. Une attrition de 2h30 dans un solvant organique (éthanol) en présence de dispersant (ester phosphorique CP213) a été ainsi effectuée pour obtenir une poudre d'apatite avec une granulométrie monomodale centrée sur 0,75  $\mu\text{m}$  et avec une surface spécifique voisine de 5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## D. Caractérisation de la poudre d'apatite synthétisée

### 1. Composition chimique élémentaire

La stœchiométrie de la poudre apatite synthétisée a été vérifiée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES. La dissolution de la poudre par micro-onde dans des acides tels que l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique est incomplète. La poudre apatite a alors été mélangée avec un fondant, le tétraborate de lithium  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (dans un rapport massique  $\frac{1}{4}$ ) puis calcinée à  $1100^\circ\text{C}$  dans un creuset en platine. Le verre formé est dissous à  $150^\circ\text{C}$  dans l'acide chlorhydrique. Puis la solution est récupérée intégralement et diluée avant d'être introduite dans le système de mesure. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le Tableau II-1-2.

Elément	% massique dans $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	% massique mesuré
La	83,00	84,57
Sr	5,82	5,48
Si	11,19	9,94

**Tableau II-1-2 : Analyses ICP de la poudre apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  synthétisée et comparaison avec les valeurs attendues.**

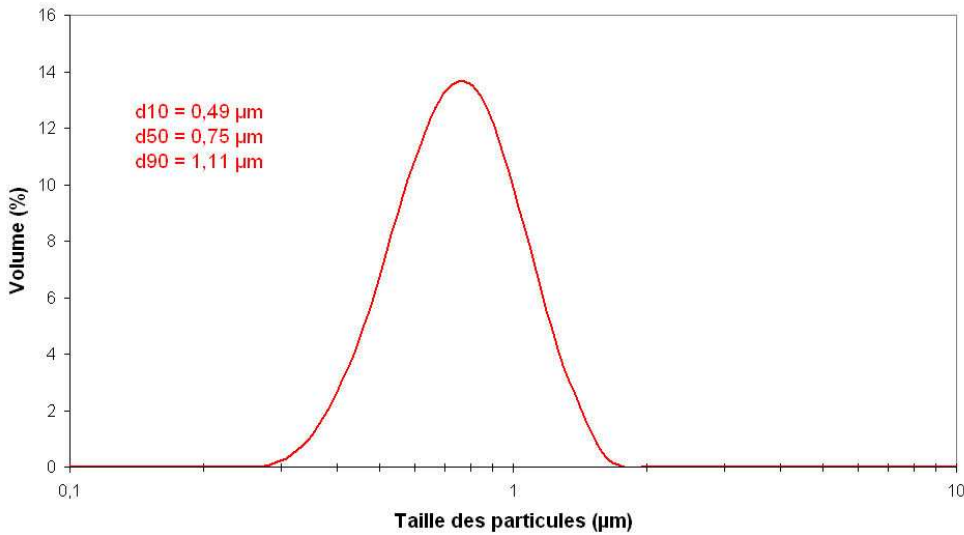
L'écart entre les pourcentages massiques mesurés et théoriques est relativement important, notamment pour le lanthane et le silicium. Le rapport expérimental du nombre de moles de strontium sur celui du silicium est égal à 5,66 contre une valeur de 6 théoriquement.

Cette différence peut être attribuée à l'imprécision des mesures ou bien à une dissolution incomplète de l'apatite.

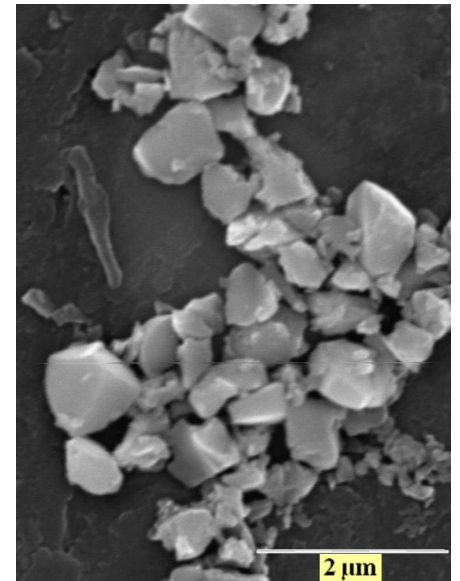
L'ICP nous a également permis de déterminer de manière quantitative la pollution de la poudre apatite par les billes de zircone au cours des deux attritions. La quantité de  $\text{ZrO}_2$  présente dans la poudre a été mesurée à 1200 ppm.

### 2. Morphologie de la poudre

A l'issue de la synthèse et après broyage, la poudre apatite présente une répartition monomodale centrée sur  $0,75\ \mu\text{m}$  et des grains équiaxes (Figure II-1-4).



(a)



(b)

Figure II-1-4 : Caractéristiques morphologiques de la poudre apatite attritée 2h30 : (a) distribution granulométrique et (b) micrographie par Microscopie Electronique à Balayage.

### III. Mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande

Le coulage en bande permet d'obtenir des bandes céramiques manipulables de faible épaisseur (de 25  $\mu\text{m}$  à 2 mm) et de grande surface. Il consiste en la préparation d'une suspension stable composée de la poudre céramique, d'un solvant (aqueux ou organique), d'un dispersant, d'un liant et d'un plastifiant. Cette suspension est ensuite étalée sur un support à l'aide d'un couteau (méthode du « Doctor Blade »). L'évaporation du solvant conduit à une bande crue avec une cohésion mécanique et une flexibilité permettant sa manipulation. Une fois les composés organiques éliminés, les échantillons crus sont frittés.

Ce procédé trouve son origine dans la fabrication de substrats pour la technologie hybride ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ ) et de condensateurs multicouches (à base de  $\text{BaTiO}_3$ ). Il permet aussi de fabriquer des structures multicouches composées d'un empilement de feuillets céramiques de différentes natures (cœurs de piles à combustibles SOFC, réacteurs membranaires pour la production de gaz de synthèse, composites lamellaires) <sup>[2]</sup>.

#### A. Suspension de coulage

La mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande implique une étape de préparation d'une suspension. Le contrôle et l'optimisation d'une suspension de coulage nécessitent la compréhension de la fonction de chaque composant, leurs interactions respectives et l'influence de ces interactions sur le procédé <sup>[3-5]</sup>.

La première étape dans la réalisation d'une suspension de coulage est la désagglomération et la dispersion de la poudre apatite dans le solvant avec l'aide du dispersant.

**Le solvant** permet de dissoudre tous les composants organiques (dispersant, liant, plastifiant) pour conduire à une suspension homogène. Deux types de solvants sont utilisés : aqueux et organique. Ce sont les solvants organiques qui sont le plus souvent employés du fait de leur faible viscosité, de leur faible température d'ébullition et de leur pression de vapeur élevée. La cinétique d'évaporation est plus rapide que celle de l'eau. Des solvants volatils tels que la méthyle éthyle cétone (MEK) sont utilisés généralement pour l'élaboration de bandes de faible épaisseur. Les faibles tensions de surface des solvants organiques permettent un meilleur mouillage des particules céramiques que l'eau. Un mélange de solvants organiques, particulièrement un mélange binaire, est généralement utilisé pour des raisons de solubilité. Le mélange binaire azéotrope (évaporation à composition constante) MEK/EtOH (60%/40%) est le plus courant.

**Le dispersant** est nécessaire pour obtenir une désagglomération correcte et un bon état de dispersion des particules céramiques dans le solvant. Une dispersion stable de particules désagglomérées est nécessaire à l'obtention d'une microstructure homogène de la bande. La nature et la quantité optimale de dispersant peuvent être déterminées par des mesures de viscosité (l'état de dispersion optimum correspond à la viscosité de la suspension minimale) et/ou de sédimentation. Deux mécanismes peuvent agir pour favoriser la répulsion entre deux particules : stabilisations électrostatique et stérique. La répulsion électrostatique est due à la formation, dans un solvant polaire, d'une double couche électrique autour de chaque particule. La stabilisation stérique, quant à elle, est assurée par l'adsorption de chaînes polymériques sur la surface des particules. Une combinaison des répulsions électrostatique et stérique (électrostérique) conduit à une bonne stabilisation du système.

La seconde étape de préparation de la suspension est l'introduction du liant et du plastifiant.

**Le liant** confère la cohésion à la bande crue après l'évaporation du solvant et permet une manipulation facile de celle-ci. Des liants organiques sont généralement employés. Les molécules polymériques s'adsorbent sur la surface des particules et forment des ponts organiques entre elles. La plupart des liants nécessite l'addition de **plastifiants** pour améliorer la flexibilité et la manipulation de la bande crue. Les plastifiants sont des espèces de faible poids moléculaire qui réduisent la température de transition vitreuse du liant, entraînant une meilleure flexibilité de la bande. L'addition du plastifiant modifie néanmoins les propriétés

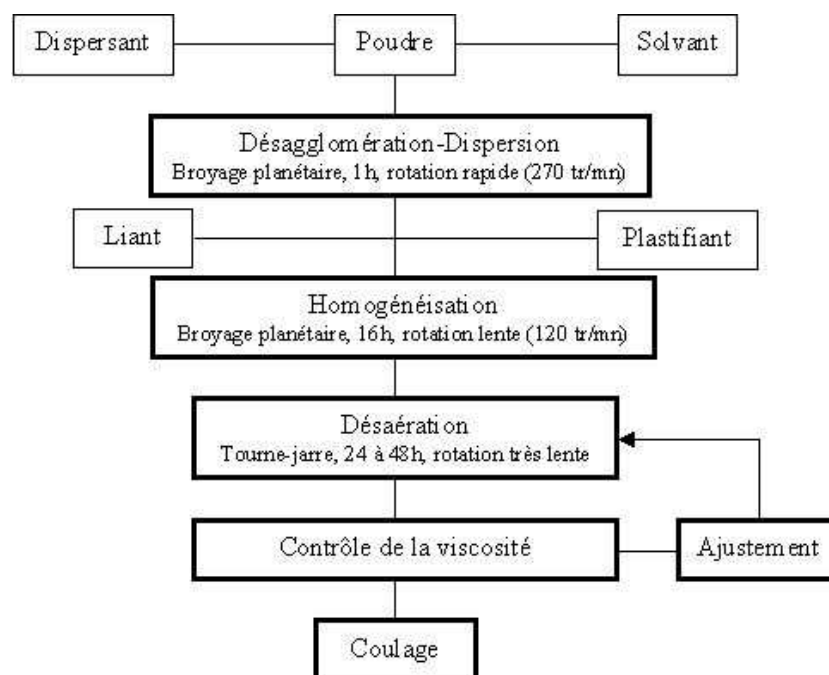
mécaniques de la bande crue (augmentation de la déformation à la rupture mais diminution de la contrainte à la rupture).

La composition de la suspension optimisée est présentée dans le Tableau II-1-3.

Type	référence	Nature	Caractéristiques	% volumique
Poudre		Apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	$d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ $S_{\text{BET}} = 5 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5,44$	30,5
Solvant		MEK/Ethanol absolu	$d = 0,8$	43,7
Dispersant	CP213	Ester phosphorique	$d = 1,05$	2,2
Liant	Degalan® LP51/03	Résine méthylméthacrylate	$T_g = 121^\circ\text{C}$ $M_w = 200000 \text{ g/mol}$ $d = 1,15$	10,1
Plastifiant		Dibutylphthalate	$T_f = -35^\circ\text{C}$ $d = 1,04$	13,5

**Tableau II-1-3 : Composition de la suspension de coulage en bande ( $d$ =densité ;  $d_{50}$ =taille moyenne des grains ;  $S_{\text{BET}}$ =surface spécifique ;  $T_g$ =température de transition vitreuse ;  $M_w$ =masse moléculaire ;  $T_f$ =température de fusion).**

Le protocole de préparation de la suspension est présenté Figure II-1-5.



**Figure II-1-5 : Protocole d'élaboration des suspensions de coulage en bande.**

Le rapport inorganique/organique (liant, plastifiant, dispersant) ainsi que le rapport liant/plastifiant constituent des paramètres clés de l'évolution de la microstructure de la bande pendant le séchage mais également des propriétés de la bande crue (distribution de la phase

organique, densité et sensibilité à la fissuration pendant le séchage). Par exemple, une quantité excessive de matière organique procure une résistance à la fissuration plus élevée mais diminue la densité en cru de la bande. Ou encore, une densité apparente élevée nécessite un faible rapport liant/plastifiant.

### B. Procédé de coulage en bande

La méthode de coulage utilisée est du type « Doctor Blade » (Figure II-1-6). Elle utilise un sabot de coulage mobile constitué d'un réservoir dans lequel on introduit la suspension et de deux couteaux dont les hauteurs sont réglables. La suspension est cisailée entre les couteaux mobiles et le support fixe. Le support fixe est constitué d'une plaque de verre revêtue d'un film mylar® siliconé afin de faciliter le décollement de la bande.

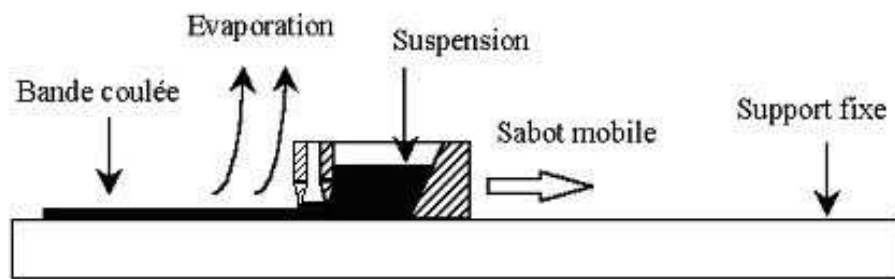


Figure II-1-6 : Dispositif de coulage en bande non continu <sup>[6]</sup>.

La caractéristique la plus importante d'une suspension est son comportement rhéologique. Un comportement rhéofluidifiant est recherché. Ce comportement est caractérisé par une diminution de la viscosité sous l'effet d'un gradient de cisaillement. C'est principalement le liant qui confère ce comportement à la suspension. Lors du cisaillement de la suspension, les chaînes de polymère de liant s'orientent et la viscosité apparente diminue. Immédiatement après le coulage, la viscosité de la suspension s'élève à nouveau, permettant de réduire la mobilité des différents constituants et d'éviter la sédimentation des particules dans l'épaisseur de la bande, donc d'obtenir une bande crue homogène.

La viscosité de la suspension est ajustée autour de 1 Pa.s au gradient de vitesse imposé lors du coulage, à l'aide de la quantité de solvant (Figure II-1-7).

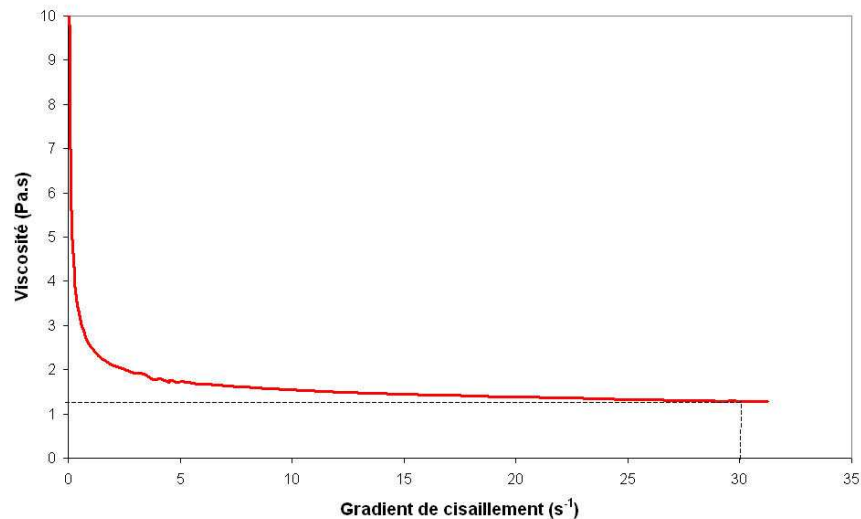


Figure II-1-7 : Rhéogramme de la suspension de coulage.

Pour une suspension donnée, la vitesse du sabot ( $v$  en  $\text{m.mn}^{-1}$ ) et la hauteur des couteaux ( $e$  en  $\text{m}$ ) vont déterminer l'épaisseur de la bande en cru. Dans le cas de l'électrolyte, les bandes crues ont une épaisseur d'environ  $250 \mu\text{m}$ . La vitesse de déplacement du sabot est réglée afin de soumettre la suspension à un gradient de cisaillement  $\gamma$  ( $\text{s}^{-1}$ ) équivalent à une viscosité de l'ordre de  $1 \text{ Pa.s}$ , telle que :

$$\gamma = \frac{v}{e}$$

soit une vitesse de  $1,1 \text{ m.mn}^{-1}$  pour une hauteur des couteaux de  $0,6 \text{ mm}$  et un gradient de cisaillement de  $30 \text{ s}^{-1}$ .

Le séchage de la bande est réalisé en conditions isothermes et en atmosphère confinée et saturée en solvant, de manière à contrôler l'évaporation du solvant <sup>[5]</sup>.

Le retrait du matériau pendant le séchage s'effectue principalement perpendiculairement à la surface. Après séchage, la valeur de densité en cru de la bande d'électrolyte est en moyenne de 52% de la densité théorique.

### C. Découpe et thermocompression

Les bandes séchées sont poinçonnées en pastilles à l'aide d'un emporte-pièce d'un diamètre de  $30 \text{ mm}$ . Plusieurs pastilles, provenant soit de la même bande soit d'une bande différente, sont ensuite empilées en fonction de l'architecture finale désirée. L'empilement de pastilles est placé dans une matrice de pressage puis est thermocompressé. La température de thermocompression doit être légèrement supérieure à la température de transition vitreuse de



la phase organique pour faciliter la mobilité des particules et relaxer les contraintes apparues lors du séchage de la bande. La thermocompression conduit à un empilement cohésif des feuillets. Une température de 75°C et une pression de 40 MPa appliquée pendant 5 mn sur l'empilement des pastilles d'électrolyte permet d'augmenter le taux de compaction de l'échantillon cru à 54%.

#### D. Déliantage

L'étape de déliantage est nécessaire avant la densification du matériau. C'est cette étape qui permet d'éliminer tous les composés organiques nécessaires à l'élaboration des bandes. Elle doit être parfaitement contrôlée de manière à conserver l'intégrité de la pièce et à ce qu'aucun résidu carboné ne subsiste, ce qui pourrait nuire aux propriétés finales du matériau. La vitesse de montée en température jusqu'à 400°C (température à laquelle le liant et le plastifiant sont entièrement dégradés) est très lente (0,2°C/mn) de façon à réduire les gradients thermiques au sein de la pièce et à équilibrer les cinétiques de dégradation des organiques et de diffusion des espèces volatiles vers la surface.

#### E. Frittage

Le frittage est un traitement thermique permettant de densifier un compact granulaire sans atteindre son point de fusion.

Au cours du frittage, il y a évolution des interfaces solide/gaz vers des interfaces solide/solide qui constituent un état thermodynamiquement plus stable. La température permet d'activer le ou les mécanismes permettant les transferts de matière. Dans notre cas, seul le frittage par voie solide est utilisé.

Une étude préliminaire par dilatométrie a été menée sur le matériau d'électrolyte de manière à évaluer son retrait au cours du frittage (Figure II-1-8).

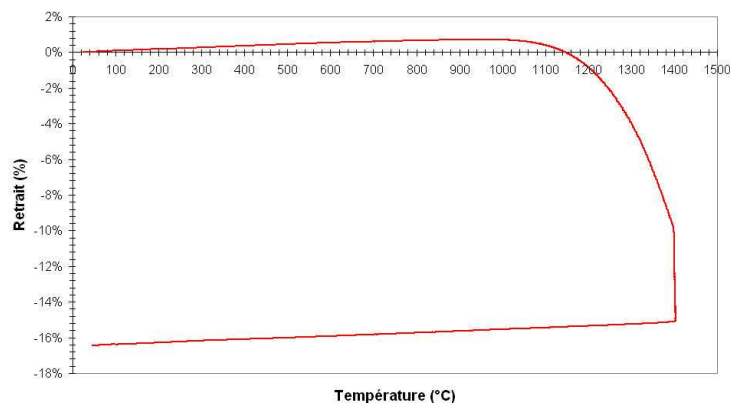
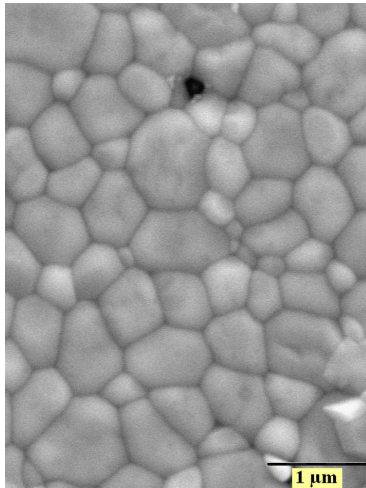
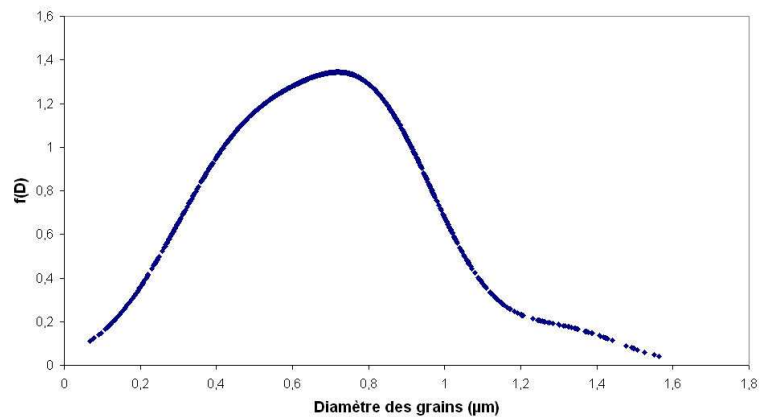


Figure II-1-8 : Analyse dilatométrique effectuée à 1400°C pendant 2h sur un échantillon apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ ) thermocompressé et délianté.

Le frittage de l'électrolyte à 1400°C pendant 2h conduit à un retrait linéaire d'environ 16% et à une densité relative du matériau de 98,2% (Figure II-1-9 (a)). La répartition granulométrique du matériau fritté, déterminée par analyse d'images (logiciel Aphelion) sur environ 1000 grains (Figure II-1-9(b)), est centrée sur 0,7 µm. Il n'y a donc pas de grossissement de grains dans ces conditions de frittage.



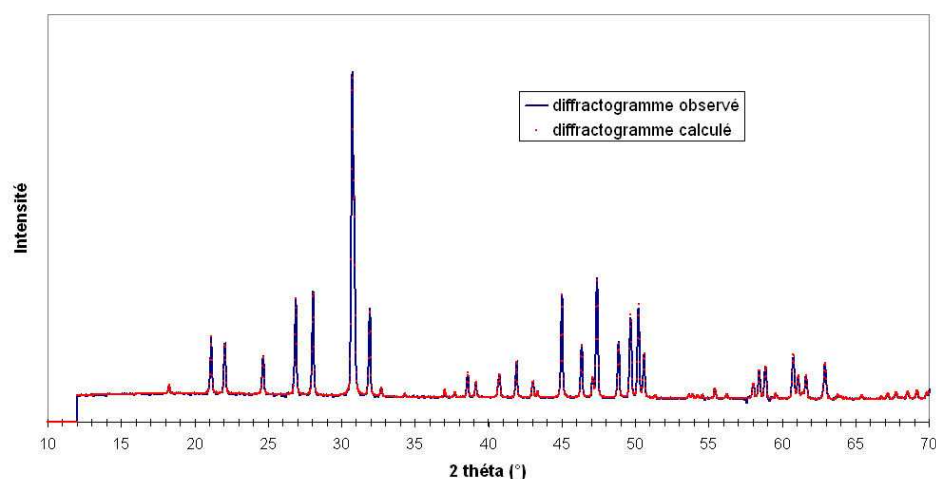
(a)



(b)

**Figure II-1-9 : Echantillon apatite fritté à 1400°C pendant 2h (a) Micrographie MEB et (b) distribution granulométrique.**

Les paramètres de maille de l'apatite ont été calculés à partir du diagramme de diffraction de la poudre frittée à 1400°C pendant 2h sous air (Figure II-1-10 et Tableau II-1-4). La substitution du lanthane par du strontium entraîne une augmentation du paramètre de maille  $c$  et une diminution des paramètres  $a$  et  $b$  par rapport au composé non substitué  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ( $a=b=9,7282 \text{ \AA}$ ,  $c=7,1867 \text{ \AA}$ )<sup>[7]</sup>. Le volume de la maille, quant à lui, est très peu affecté par la substitution ( $V_{\text{La}_{9,33}} = 587 \text{ \AA}^3$ ). L'augmentation du paramètre  $c$  peut être expliquée par la taille plus élevée du rayon ionique de  $\text{Sr}^{2+}$  par rapport à celui de  $\text{La}^{3+}$  (1,28 Å pour  $\text{Sr}^{2+}$  et 1,20 Å pour  $\text{La}^{3+}$ ). Etant donné que le volume de la maille n'est pas modifié par la substitution, un phénomène de compensation se produit expliquant la diminution des paramètres  $a$  et  $b$ .



**Figure II-1-10 :**  
**Diffraction**  
**de la poudre apatite**  
 $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$   
 frittée à 1400°C  
 pendant 2h

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille				
		a = b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	P6 <sub>3</sub>	9,7004	7,2076	90	120	587,35

**Tableau II-1-4 :**  
**Paramètres de**  
**maille mesurés sur**  
**la poudre apatite**  
 $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$   
 frittée à 1400°C  
 pendant 2h.

Après un frittage de la poudre apatite à 1400°C pendant 2h sous air, les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ne sont plus visibles dans la limite de détection de la diffraction des RX. En réalité, une étude par microscopie électronique en transmission sur le matériau fritté a montré qu'elles étaient toujours présentes sous forme de cristaux dispersés dans le volume de l'échantillon (cf chapitre 3, partie II).

#### IV. Conclusion

La poudre apatite a été synthétisée par voie solide. Le protocole de synthèse optimisé ne permet pas d'obtenir une phase pure après calcination à 1400°C pendant 4h avec la subsistance de deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La présence de ces phases secondaires est inhérente au protocole de synthèse par réaction à l'état solide, qui ne permet pas une parfaite homogénéisation des précurseurs. Néanmoins, un frittage de la poudre à 1400°C pendant 2h permet une dissolution partielle de ces phases dans la matrice apatite.

A partir de la poudre apatite synthétisée, la formulation de la suspension de coulage en bande a été ajustée de sorte que la bande d'électrolyte présente une cohésion, une plasticité et une aptitude à la thermocompression satisfaisantes.

L'utilisation de l'apatite en tant qu'électrolyte de pile à combustible SOFC requiert de remplir différentes conditions notamment une densité élevée du matériau et une microstructure adaptée pour conférer une tenue mécanique suffisante et un flux d'oxygène satisfaisant lors du fonctionnement de la pile. Une étude préliminaire a montré qu'un électrolyte dense, avec des

grains de taille centrée sur 0,7  $\mu\text{m}$ , pouvait être réalisé par coulage en bande d'une suspension de poudre apatite et frittage sous air à 1400°C pendant 2h.

Il est intéressant de pouvoir maîtriser la densification et le grossissement des grains du matériau apatite de manière à choisir la microstructure finale que l'on veut conférer au matériau, pour atteindre les performances optimales, notamment de conductivité. Une étude de frittage a donc été menée sur le matériau apatite dans le but, d'une part de tracer sa carte de frittage et, d'autre part de déterminer les mécanismes de densification et de grossissement des grains de ce matériau. C'est à partir de celle-ci que l'on pourra définir les conditions de traitement thermique conduisant à la microstructure désirée. Cette étude fait l'objet du chapitre 2.

## V. Bibliographie

- [1] Toporov N.A and Bondar I.A, Uch.Zap.Kazan.Gos.Univ., 1961, 5, p. 739-744.
- [2] Chartier T, The Encyclopedia of Advanced Materials, Tape Casting, 1994,
- [3] Moreno R, The role of slip additives in tape casting technology, Part I, American Ceramic Society Bulletin, 1992, 71, 10, p. 1521-1531.
- [4] Moreno R, The role of slip additives in tape casting technology, Part II, American Ceramic Society Bulletin, 1992, 71, 11, p. 1647-1657.
- [5] Descamps M, Le coulage en bande et ses applications-influence des caractéristiques granulaires des poudres céramiques sur les propriétés des bandes, Thèse de doctorat, 1996, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis.
- [6] Chartier T, Procédés de mise en forme des céramiques, Matériaux et processus céramiques, 2001.
- [7] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.

## Chapitre 2

# Etude du comportement au frittage de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

<b>I. Aspects théoriques relatifs au frittage</b>	<b>53</b>
<b>A. Stade initial du frittage</b> <sup>[1]</sup>	<b>54</b>
1. Construction des ponts	54
2. Grossissement des grains	57
<b>B. Stade intermédiaire et dernier stade du frittage</b>	<b>58</b>
1. Densification	58
2. Grossissement des grains	60
<b>C. Conclusion</b>	<b>64</b>
<b>II. Etude isotherme du frittage de l'apatite</b>	<b>64</b>
<b>A. Protocole opératoire</b>	<b>64</b>
1. Mise en forme des échantillons	64
2. Dispositif de frittage	65
3. Révélation des microstructures	65
<b>B. Traitement des images</b>	<b>66</b>
<b>C. Résultats de l'étude de frittage sur le matériau apatite</b>	<b>70</b>
1. Carte de frittage du matériau apatite	70
2. Etude cinétique de la densification du matériau apatite	73
3. La croissance granulaire	75
<b>III. Conclusion</b>	<b>75</b>
<b>IV. Bibliographie</b>	<b>76</b>
<b>V. Glossaire des paramètres entrant dans les lois de densification et de grossissement granulaire</b>	<b>76</b>
<b>A. Stade initial du frittage</b>	<b>76</b>
<b>B. Stade intermédiaire du frittage</b>	<b>76</b>

## I. Aspects théoriques relatifs au frittage

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent, sous l'action de la chaleur. Le traitement thermique permet de développer des liaisons solides entre les grains du matériau pulvérulent par des mécanismes mettant en œuvre le transport d'espèces (atomes ou ions). Lors du traitement thermique, il n'y a jamais fusion totale de l'échantillon. Selon le mécanisme de croissance des liaisons, le frittage conduira à une simple consolidation granulaire (avec diminution de la surface spécifique) ou à une consolidation accompagnée d'une densification mise en évidence par un retrait volumique du matériau.

Le moteur du frittage réside dans la tendance d'un système dispersé à diminuer son énergie superficielle. Pour y parvenir, le système peut évoluer dans deux directions (Figure II-2-1) :

- diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz par la diminution du nombre de grains, ce qui correspond à un mûrissement d'Ostwald (chemin 1),

- diminution de l'aire des interfaces solide-gaz au profit d'interfaces solide-solide moins énergétiques par le pontage de deux grains (chemin 2). La cohésion du matériau augmente lors de ce pontage ; c'est le frittage. Les joints de grain formés représentent encore un excès d'énergie que le système peut éliminer en faisant grossir ses grains par le déplacement des joints de grains.

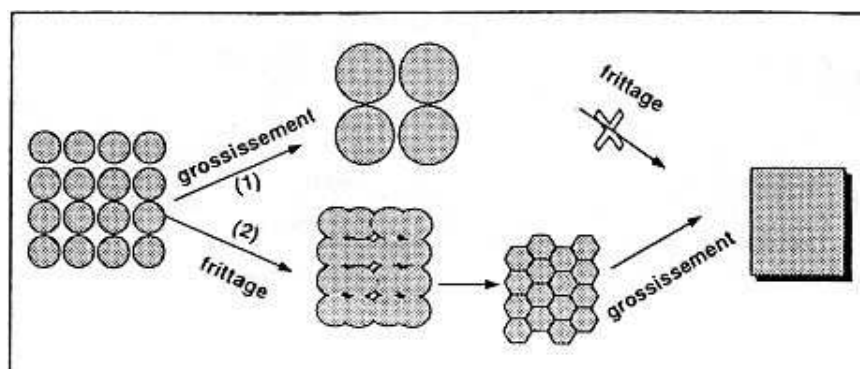


Figure II-2-1 : Les différentes évolutions morphologiques correspondant à une réduction de l'énergie superficielle <sup>[1]</sup>.

Le frittage en phase solide peut être décomposé en trois stades (Figure II-2-2).

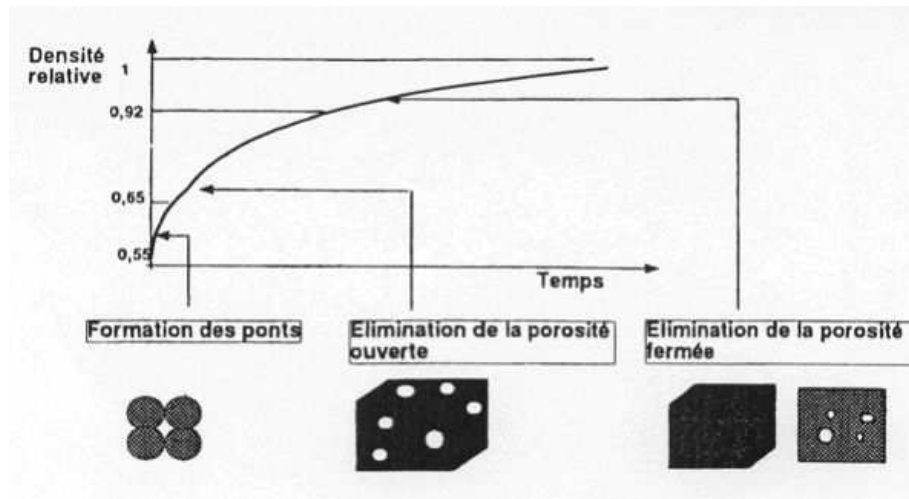


Figure II-2-2 : Les différents stades du frittage en phase solide.

Après mise en forme du matériau céramique et élimination des composés organiques, l'échantillon cru contient typiquement entre 45 et 50% de porosité. L'opération de frittage a pour but de faire évoluer la densité relative du matériau vers la densité théorique.

Le premier stade du frittage correspond à la formation de liaisons (joints de grains) entre les grains. On estime que cette étape se poursuit jusqu'à une densité relative du matériau de 65%. Celui-ci présente alors une certaine tenue mécanique.

Le second stade du frittage correspond à l'élimination de la porosité ouverte. La porosité interconnectée et ouverte sur l'extérieur diminue peu à peu ; cette étape se termine pour une densité relative voisine de 92%.

Enfin, le dernier stade correspond à l'élimination de la porosité fermée avec des pores isolés dans la matrice devenue très cohésive.

Les trois étapes peuvent être recouvrantes et au cours de celles-ci, un grossissement des grains est généralement observé ; celui-ci est activé par la courbure des joints de grains provoquée par une hétérogénéité dans la taille des grains.

## A. Stade initial du frittage <sup>[1]</sup>

### 1. Construction des ponts

On peut représenter deux grains en contact par des sphères identiques de rayon  $r$ , liées entre elles par un tore cylindrique comportant deux rayons de courbure : le premier  $x$  est positif et le second  $\alpha$  est négatif (Figure II-2-3).

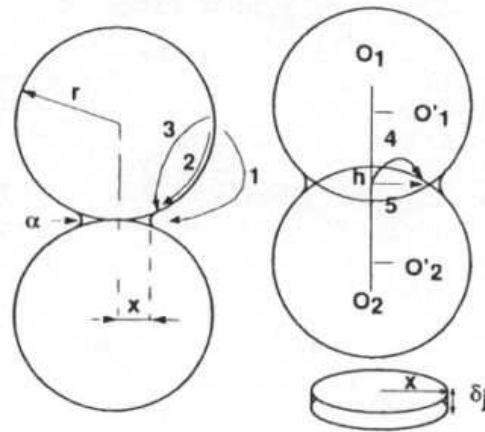


Figure II-2-3 : Représentation schématique de deux grains soudés ( $h$  correspond à la distance de rapprochement du centre des grains et  $\delta_j$  est l'épaisseur d'un joint de grain).

La présence de différents rayons de courbure sur les grains et au niveau des ponts formés induit des gradients de contrainte dans le solide et des gradients de pression dans la phase gazeuse environnante. Ces gradients conduisent à la diffusion de la matière vers la surface concave extérieure du pont (zone de contact entre deux grains). La matière peut provenir de deux sources : la surface des grains ou le centre du joint de grain. Pour chacune de ces sources, différents chemins de diffusion sont envisageables :

- à partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse selon un processus d'évaporation-diffusion-condensation (chemin 1). Lorsque la matière diffuse le long de la surface du matériau, on parle de diffusion superficielle (chemin 2) et lorsqu'elle diffuse dans le volume du grain, on parle de diffusion volumique (chemin 3).
- A partir du centre du joint de grain, la matière peut diffuser le long du joint de grain (chemin 5) ou dans le volume du grain (chemin 4).

Ces processus de diffusion de la matière n'auront pas les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure du matériau. En effet, la diffusion de la matière par les chemins 1, 2 ou 3 conduit à une simple consolidation du matériau (formation des joints de grains), sans que celui-ci ne change de dimension. On parle de coalescence à densité constante. En revanche, si la matière diffuse par les chemins 4 et 5, le matériau se consolide et se densifie avec un rapprochement des centres des grains.

La cinétique de croissance des joints de grains peut être déterminée en émettant l'hypothèse que les grains sont sphériques, de même taille, seulement en contact dans le cas de mécanismes non densifiants ou interpénétrants dans le cas de mécanismes densifiants.



La vitesse d'élaboration d'un joint de grain (mécanismes 1, 2 ou 3 non densifiants) peut être calculée en suivant l'évolution d'une grandeur sans dimension  $\lambda=x/r$ . En supposant que c'est la diffusion de matière qui contrôle la cinétique de croissance du pont, la loi de vitesse pour la construction du joint de grain peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i t}{r^m} \quad \text{Équation II-2-1}$$

$x$  est le rayon de courbure du tore cylindrique ou le rayon du joint de grains et  $r$  est le rayon du grain.

La constante  $k_i$  prend en compte le volume molaire du solide  $\Omega$  et la tension superficielle  $\gamma_{sg}$ .  $D_i$  correspond au coefficient de diffusion de l'espèce qui contrôle le mécanisme de formation des ponts,  $D_i = D_{0i} e^{-E_i/RT}$ . Le coefficient préexponentiel  $D_{0i}$  et l'énergie d'activation  $E_i$  sont définis par rapport à un chemin de diffusion  $i$ . Les valeurs de  $m$  et de  $n$  dépendent du mécanisme de construction des ponts.

En ce qui concerne les mécanismes 4 et 5 (diffusion volumique et diffusion aux joints de grains), la construction du pont s'accompagne d'un rapprochement du centre des grains d'une valeur de  $2h$  (Figure II-2-3). Le retrait linéaire relatif  $\Delta L/L_0$  est donné par le rapport  $h/r$ ,  $h$  étant relié à  $x$  par la relation  $h=x^2/4r$  :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n = k_i \frac{D_i t}{r^m} \quad \text{Équation II-2-2}$$

Cette loi n'est applicable qu'au début du frittage, pour un retrait volumique inférieur à 10%.

Le Tableau II-2-1 regroupe les valeurs des exposants  $m$  et  $n$  pour les lois de croissance des ponts sans retrait (C) et avec retrait (R).

Mécanisme	Source de matière	n		m	
		C	R	C	R
Transport gazeux (1) Diffusion gazeuse Evaporation-Condensation	Surface des grains				
		5		3	
		3		2	
Diffusion superficielle (2)	Surface des grains	7		4	
Diffusion en volume (3)	Surface des grains	5		3	
Diffusion en volume (4)	Joint de grain	4	2	3	3
Diffusion aux joints de grains (5)	Joint de grain	6	3	4	4

**Tableau II-2-1 : Lois de croissance des ponts sans retrait (C) et avec retrait (R),  $\lambda^n = k t r^{-m}$ . L'avancement relatif  $\lambda$  est égal à  $x/r$  pour la croissance des ponts et à  $\Delta L/L_0$  pour le retrait.**

D'un point de vue cinétique, tous ces mécanismes peuvent intervenir simultanément et donc être responsables de la consolidation et/ou de la densification d'un matériau. La vitesse globale d'élaboration d'un pont sera limitée par la cinétique la plus rapide. Chaque vitesse dépendant de la dimension des grains et de la température, dans certaines conditions de température et de granulométrie, un mécanisme pourra devenir prédominant : en général, la diffusion superficielle (chemin 2) sera favorisée aux faibles granulométries (surfaces spécifiques élevées) et aux faibles températures. Ce résultat impose, pour une microstructure donnée, le choix du cycle de température en fonction de la microstructure que l'on veut obtenir.

Les lois citées précédemment (équations II-2-1 et II-2-2) sont soumises à de nombreuses hypothèses faites, en particuliers sur la forme des grains, la forme des ponts et la nature des chemins de diffusion. Les coefficients obtenus sont donc dépendants de ces hypothèses et n'ont que des valeurs indicatives.

Par ailleurs, l'exploitation de ces lois est délicate car des erreurs expérimentales sur l'instant  $t=0$  peuvent traduire d'importantes variations sur la valeur des coefficients  $n$  et  $m$ . Enfin, ces lois de retrait supposent que les grains ne grossissent pas, ce qui est rarement le cas, même lors du premier stade du frittage.

Les mécanismes de frittage seront donc déterminés en utilisant des lois de vitesse fonctions de la température et du rayon des grains (partie I-B-1).

## 2. Grossissement des grains

Lorsque la poudre de départ est composée de grains de taille variable, les joints de grains présentent une certaine courbure, qui implique une mise en compression de la matière du côté du petit grain et une mise en tension du côté du gros grain. Ce gradient de contrainte provoque une diffusion de matière depuis les parties en compression vers les parties en tension, c'est-à-dire un déplacement du joint de grain vers son centre de courbure. La microstructure est alors composée d'un réseau en chaîne très poreux (Figure II-2-4). A ce niveau, la coalescence de petits grains peut diminuer l'aptitude au frittage du matériau ; en effet, la vitesse de croissance des ponts est inversement proportionnelle à la taille des particules (équation II-2-1).

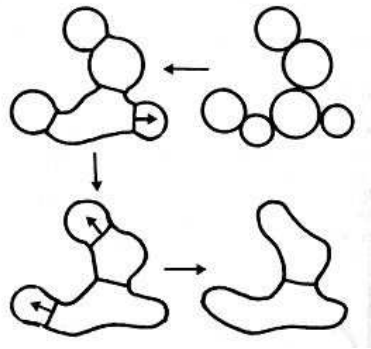


Figure II-2-4 : Structure en chaîne résultant du grossissement des grains en début de frittage.

### B. Stade intermédiaire et dernier stade du frittage

On considère que le stade intermédiaire est associé à une diminution significative de la porosité totale. La porosité est ouverte et interconnectée. Lorsque la teneur en porosité atteint une valeur inférieure à 8%, celle-ci est fermée et le dernier stade du frittage est atteint. Le grossissement granulaire devient alors prépondérant en terme de cinétique par rapport à la densification.

#### 1. Densification

Lorsque les ponts sont édifiés, le squelette constitué par les grains soudés contient environ 30% de porosité. Une grande partie de la densification a lieu au cours du stade intermédiaire de frittage.

Pour modéliser l'empilement de grains lors de l'élimination de la porosité, Coble a utilisé un empilement de polyèdres à 14 faces, appelés aussi cuboctaèdres <sup>[2]</sup> (Figure II-2-5).

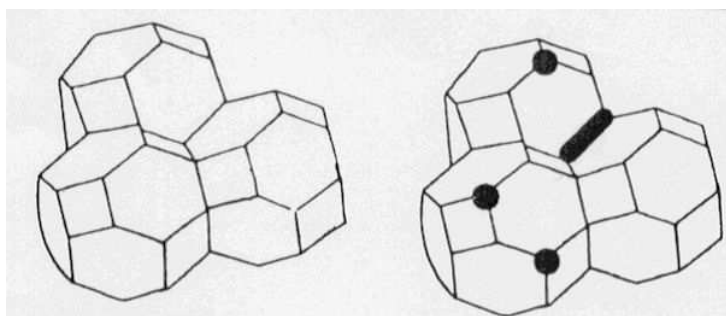


Figure II-2-5 : Modélisation de Coble montrant un empilement compact de cuboctaèdres tronqués.

Les pores sont ici modélisés par des cylindres centrés sur les arêtes de l'octaèdre (pores communs à trois grains) tant que la porosité est ouverte. Peu à peu, ces pores vont diminuer de volume et resteront concentrés au niveau des points triples. Les pores isolés sont ainsi représentés par des sphères centrées sur les sommets des octaèdres (pores communs à quatre grains) lorsque la porosité est fermée.

Lors de l'élimination de la porosité ouverte, la matière qui provient du centre des faces aboutit aux pores centrés sur les arêtes ; le chemin de diffusion est alors le joint de grain (diffusion aux joints de grains) ou le volume de l'un des deux grains (diffusion en volume).

Pour l'élimination de la porosité fermée, seule la densification par diffusion en volume a été modélisé par Coble <sup>[2]</sup>.

La cinétique de densification dans le cas de l'élimination de la porosité ouverte a été modélisée par Coble et Gupta <sup>[2, 3]</sup> (équation II-2-3).

$$\frac{d\rho}{dt} = C \frac{D\gamma\Omega}{k_B T G^n} \quad \text{Équation II-2-3}$$

En intégrant cette expression, on obtient une forme intégrée du type :

$$f(p) = C' \frac{D\gamma\Omega}{k_B T G^n} (t_f - t) \quad \text{Équation II-2-4}$$

Cette équation est valable dans l'hypothèse d'un régime isotherme où le grossissement des grains n'intervient pas.

$f(p)$  est une fonction de la porosité (Tableau II-2-2)

$t_f$  et  $t$  sont les valeurs de temps entre lesquelles on intègre  $f(p)$

$D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce limitante :  $D_v$  pour la diffusion en volume et  $D_{jg}$  pour la diffusion aux joints de grains.

$\gamma$  est l'énergie libre de surface

$\Omega$  est le volume molaire associé au transfert d'un atome de l'espèce limitante

$k_B$  est la constante de Boltzmann

$T$  est la température absolue

$G$  correspond au rayon moyen des grains

$n$  est une caractéristique du mécanisme de diffusion contrôlant le frittage (Tableau II-2-2)

$C$  et  $C'$  sont des constantes.

Chemin de diffusion de la matière	$f(p)$	$n$
Joints de grains	$p^{3/2} - p_0^{3/2}$	4
Volume	$p - p_0$	3

**Tableau II-2-2 : Modélisation de la cinétique de densification au cours de l'élimination de la porosité ouverte : expressions de  $f(p)$  et valeurs de  $n$  dans l'équation II-2-4.  $p_0$  représente la valeur de la porosité lorsque les pores deviennent isolés.**

Coble a ensuite établi la loi d'élimination de la porosité fermée par un mécanisme de diffusion en volume. Dans ce cas, la fonction  $f(p)$  et la valeur du coefficient  $n$  sont identiques à ce qui avait été établi lors de l'élimination de la porosité ouverte par une diffusion de la matière en volume (Tableau II-2-2). Cependant, cette loi a été établie en supposant que la porosité est inférieure à 5% et qu'il n'y a pas de grossissement de grains simultané. Le dernier postulat est souvent faux car un grossissement important des grains se produit généralement durant le dernier stade du frittage.

En tenant compte du grossissement des grains lors de l'élimination de la porosité fermée, Coble a corrigé la loi cinétique de densification au cours du dernier stade du frittage (équation II-2-5). Pour cela, il a adopté une loi de croissance normale,  $G^3 = kt$  (dans le cas où  $G_0 \ll G$ , avec  $G_0$  la taille des grains à l'instant  $t=0$  et  $G$  la taille des grains à l'instant  $t$ ).

$$p - p_0 = C'' \frac{D\gamma\Omega}{k_B T G^3} \ln \frac{t}{t_0} \quad \text{Équation II-2-5}$$

$C''$  est une constante.  $t_0$  est l'instant pour lequel tous les pores deviennent sphériques.

## 2. Grossissement des grains

Bien que le grossissement des grains intervienne dès le premier stade du frittage, c'est au cours du dernier stade qu'il est le plus important.

La microstructure est alors formée par des grains reliés par des joints de grains à l'intérieur desquels subsistent des pores de petites dimensions par rapport à celles des grains.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le grossissement des grains était induit par une hétérogénéité dans la taille des grains, ce qui impliquait une certaine courbure des joints de grains et une mise en compression de la matière du côté des petits grains accompagnée par une mise en tension du côté des gros grains. Ce gradient de contraintes induit un flux de matière des grains les plus petits vers les grains les plus gros et donc un déplacement des joints de grains vers leur centre de courbure.

Le grossissement des grains sera fortement dépendant de la mobilité relative des pores et des joints de grains. En effet, dans le cas où les pores et les joints de grains se déplacent à la même vitesse, leur mouvement est coopératif et on parle de grossissement normal des grains. Dans le cas où les joints de grains se déplacent plus vite que les pores, il y a séparation et on parle de grossissement anormal des grains.

## a) Grossissement normal des grains

Un pore, lorsqu'il est localisé dans un joint de grain, exerce sur celui-ci une force de freinage  $F_p$ . Par ailleurs, la mobilité d'un pore dépend de sa dimension ; elle sera d'autant plus grande que le pore sera de petite taille.

Lorsque les pores sont peu mobiles, soit donc de taille élevée, leur force de freinage est importante et ce sont eux qui imposent la loi de croissance au couple pore - joint de grain ; on parle alors de croissance contrôlée par les pores. Le déplacement des pores résulte d'un transport de matière par diffusion à la surface des pores (2), en volume (3) ou bien par diffusion dans la phase gazeuse (1) (Figure II-2-6).

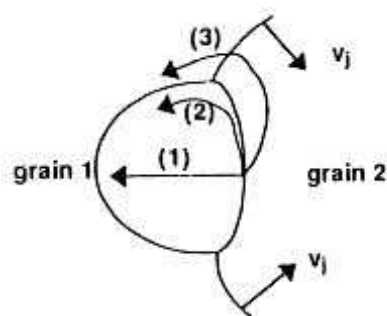


Figure II-2-6 : Déplacement d'un pore en fin de frittage.

Par contre, si la mobilité des pores est grande, la force de freinage correspondante peut être négligée, ils se déplacent à la même vitesse que les joints de grains. On parle de croissance contrôlée par les joints de grains. Dans ce cas, les pores peuvent fusionner les uns avec les autres lors du déplacement des joints de grains (Figure II-2-7). A un grossissement des grains correspond donc un grossissement des pores et on assiste simplement à un changement d'échelle de la microstructure.

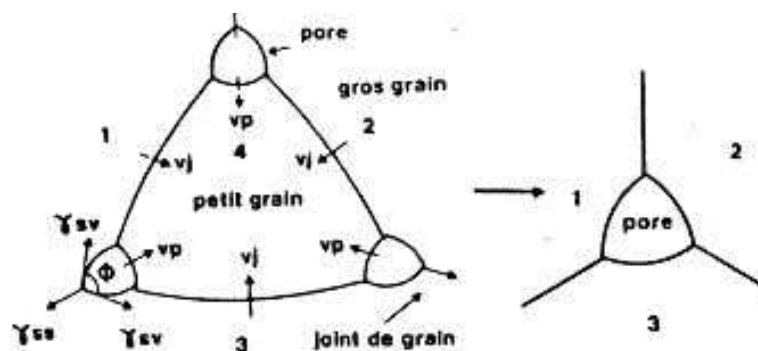


Figure II-2-7 : Grossissement normal des grains dans une céramique poreuse.

La loi cinétique de croissance des grains prend la forme suivante <sup>[4]</sup> :

$$G^n - G_0^n = Kt \quad \text{Équation II-2-6}$$

où K est une constante.

Les valeurs de n dépendent du mécanisme qui contrôle la croissance des grains : déplacement des joints de grains ou déplacement des pores (et dans ce cas, la nature de la diffusion qui provoque le déplacement du pore). Le Tableau II-2-3 regroupe les différentes lois de croissance des grains dans une céramique poreuse.

Croissance contrôlée par les pores	<b>n</b>
Diffusion superficielle	4
Diffusion volumique	3
Diffusion gazeuse (vapeur saturante ; gaz inerte)	3 ; 2
Evaporation-condensation dans le pore	2
Croissance contrôlée par les joints de grains	
Matériau sans phase secondaire, diffusion à travers le joint de grain	2
Matériau contenant des phases secondaires	
- diffusion à travers cette seconde phase	3
- coalescence de cette phase par diffusion en volume	3
- coalescence de cette phase par diffusion aux joints de grains	4
- freinage par dissolution préférentielle :	
- solubilité forte	3
- solubilité faible	2

**Tableau II-2-3 : Lois de croissance des grains lors de l'élimination de la porosité.**

#### b) Grossissement anormal des grains

Dans le cas d'un grossissement anormal des grains, les joints de grains se déplacent plus vite que les pores, il y a alors séparation. Celle-ci sera néfaste au frittage car la porosité passe en position intragranulaire (Figure II-2-8-b) et il est alors plus difficile, voire impossible, de la résorber par diffusion de la matière en volume. Par ailleurs, cette séparation augmente la vitesse de croissance des grains puisque aucune force de freinage n'est désormais exercée sur les joints de grains. Si la distribution granulométrique est très dissymétrique, on pourra assister à une croissance exagérée de certains gros grains au détriment des plus petits. La densification sera alors quasiment stoppée.

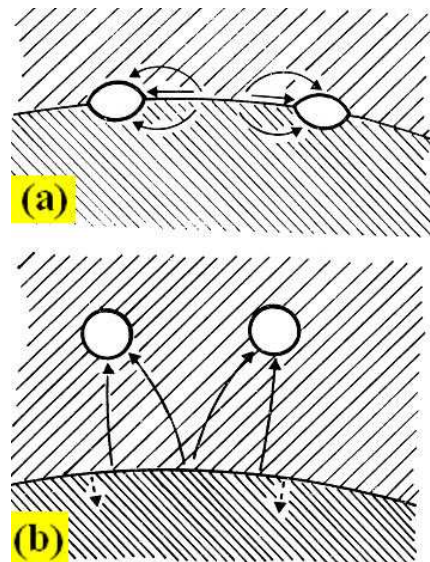


Figure II-2-8 : (a) Elimination de pores liés aux joints de grains dans le cas d'un grossissement normal des grains et (b) élimination des pores séparés des joints de grains dans le cas d'un grossissement anormal des grains.

### c) Carte de frittage d'une céramique

Dans une représentation taille des grains en fonction de la densité relative, on peut tracer différentes trajectoires de frittage (Figure II-2-9).

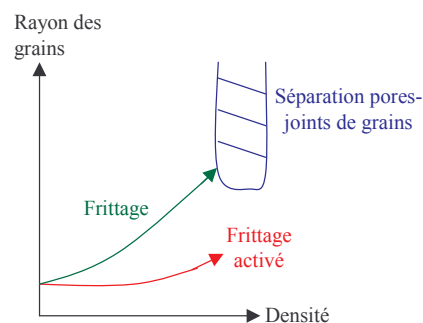


Figure II-2-9 : Carte de frittage d'une céramique.

Le maintien d'une frittabilité élevée consiste à augmenter la vitesse de densification, mais également à minimiser la vitesse de croissance des grains. Il faut donc maîtriser le rapport  $\tau$  entre ces deux vitesses.

$$\tau = \text{vitesse de densification} / \text{vitesse de grossissement des grains} \quad \text{Équation II-2-7}$$

L'augmentation du rapport  $\tau$  permet de maintenir une trajectoire horizontale (courbe rouge). Si un grossissement des grains se produit, la trajectoire est incurvée vers le haut (courbe verte).



Sur ce graphe, apparaît un domaine dans lequel il peut y avoir séparation des pores et des joints de grains (courbe bleue). Ce domaine correspond donc à un processus de croissance granulaire anormale ou exagérée. Il peut avoir une forme et une étendue différentes suivant le mécanisme qui contrôle le grossissement des grains. Dans tous les cas, cette zone est à éviter.

### **C. Conclusion**

Le frittage est un processus complexe qui peut se décomposer en trois étapes. Dans la première étape, la pièce se consolide sous l'effet de la formation des joints de grains ; une légère densification peut se produire selon le mode de diffusion de la matière. Les lois cinétiques correspondants à cette étape sont soumises à de nombreuses hypothèses, leur interprétation est donc délicate.

Les deuxième et dernière étapes du frittage correspondent à l'élimination de la porosité. La diminution du volume poreux du matériau est souvent couplée à une croissance granulaire, en particulier lors du dernier stade du frittage. Les cinétiques de densification et de grossissement granulaire ont été respectivement étudiées et modélisées par Coble et Brook <sup>[3, 4]</sup>. L'interprétation de ces lois permet d'identifier les mécanismes qui régissent le frittage d'un matériau céramique dans les conditions isothermes.

L'étude du frittage d'un matériau de type apatite est nécessaire car elle doit permettre de déterminer les conditions de traitement thermique adaptées à l'obtention de pièces de densité et de microstructure contrôlées.

## **II. Etude isotherme du frittage de l'apatite**

### **A. Protocole opératoire**

#### **1. Mise en forme des échantillons**

Le comportement au frittage d'un matériau est sensible aux caractéristiques morphologiques de la poudre (granulométrie, forme des particules, surface spécifique). La poudre apatite synthétisée par voie solide présente les caractéristiques décrites dans le chapitre précédent (une répartition monomodale des particules centrée sur 0,75  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique de 5  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Le comportement au frittage est également fortement dépendant des caractéristiques de l'empilement granulaire (coordinence des particules, compacité, ...) qui est fixé par le procédé de mise en forme. Le matériau apatite a donc été mis en forme par coulage en bande, procédé utilisé pour la réalisation du cœur de pile. Plusieurs pastilles provenant de la même

bande ont été empilées et thermocompressées, puis déliantées. Les compacts finaux de poudre présentent une densité en cru de 54% par rapport à la densité théorique.

## 2. Dispositif de frittage

Pour cette étude, le dispositif de frittage comprend un four électrique composé d'éléments chauffants en « Super Kanthal » (disiliciure de molybdène). Le thermocouple (de type S) utilisé pour la lecture de la température réelle de l'échantillon est protégé par une gaine en alumine. Il est placé juste au dessus des échantillons. Le support réfractaire sur lequel est posé l'échantillon est mobile et toujours placé au centre du four lors des paliers isothermes.

Pour chaque palier isotherme, le four est préchauffé à la température désirée. Puis l'échantillon est introduit au centre du four pendant la durée du palier isotherme. En fin de palier, on effectue une trempe à l'air de l'échantillon en le sortant rapidement du four.

Ce système de trempe présente l'avantage de ne pas modifier la microstructure des échantillons lors de la montée et de la descente en température et ainsi de ne prendre en compte que le palier isotherme lors de l'établissement des cinétiques de densification et grossissement granulaire.

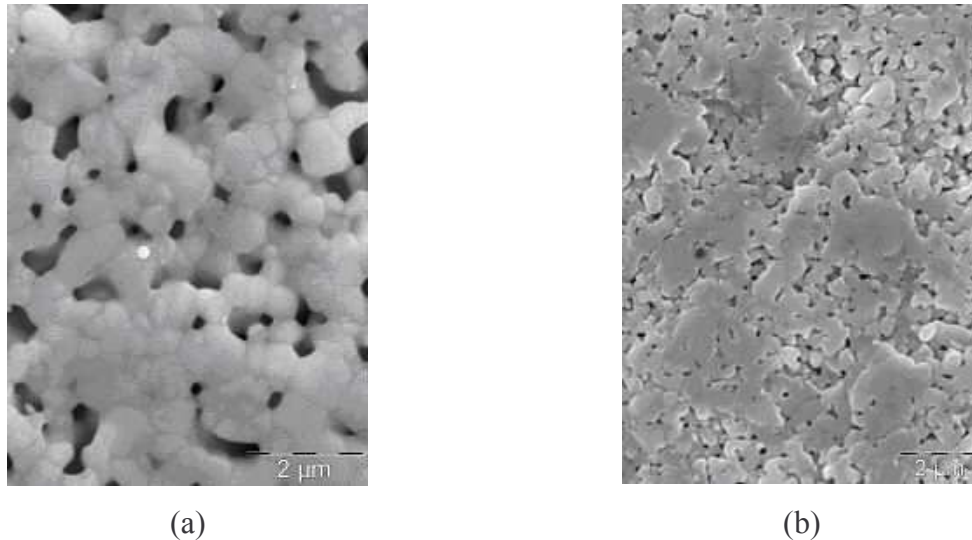
Le traitement thermique des matériaux crus a été effectué à 1250, 1350, 1400, 1450 et 1550°C pour des temps de palier variant de 5 mn à 10h (Annexe 1).

## 3. Révélation des microstructures

Dans un premier temps, la densité des échantillons frittés est mesurée par poussée d'Archimède. Le taux de densification pour chaque condition de frittage est alors déterminé, connaissant la densité théorique du matériau. Ces résultats permettent de suivre l'évolution du taux de densification de l'apatite en fonction du temps de palier pour différentes températures. Dans un second temps, les échantillons frittés sont découpés avec une scie diamantée puis enrobés dans de la résine pour être polis. Deux types de disques abrasifs ont été utilisés : des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) dont le grade varie de 120 à 1200 (Reflex concept, Presi, France) et des feutres imprégnés d'une suspension d'alumine de granulométrie décroissante de 12 à 1µm (Buehler, USA).

A ce stade, l'observation métallographique ne révèle qu'une surface réfléchissante.

Le gravage thermique<sup>[5, 6]</sup>, étape préliminaire à toute analyse de la taille des grains, permet de révéler correctement les joints de grains du matériau apatite à partir du moment où le taux de densification de l'échantillon est supérieur à 75% (Figure II-2-10).



**Figure II-2-10 : Micrographies MEB d'un échantillon apatite contenant (a) un taux de porosité de 21% et (b) un taux de porosité de 31%. Dans les deux cas, les joints de grains ont été révélés par gravage thermique.**

Pour les échantillons frittés pendant des temps de traitement supérieurs ou égaux à 2h, l'attaque thermique a été réalisée dans un four Super Kanthal à une température inférieure de 50°C à la température de frittage, pendant 12 mn. Cette durée courte par rapport au palier de frittage et les rampes de montée et de descente en température suffisamment rapides (40°C/mn) évitent une modification de la microstructure de l'échantillon durant le gravage.

Lorsque les échantillons sont frittés pendant des temps inférieurs à 2h, la durée de l'attaque thermique est réduite à 1 mn.

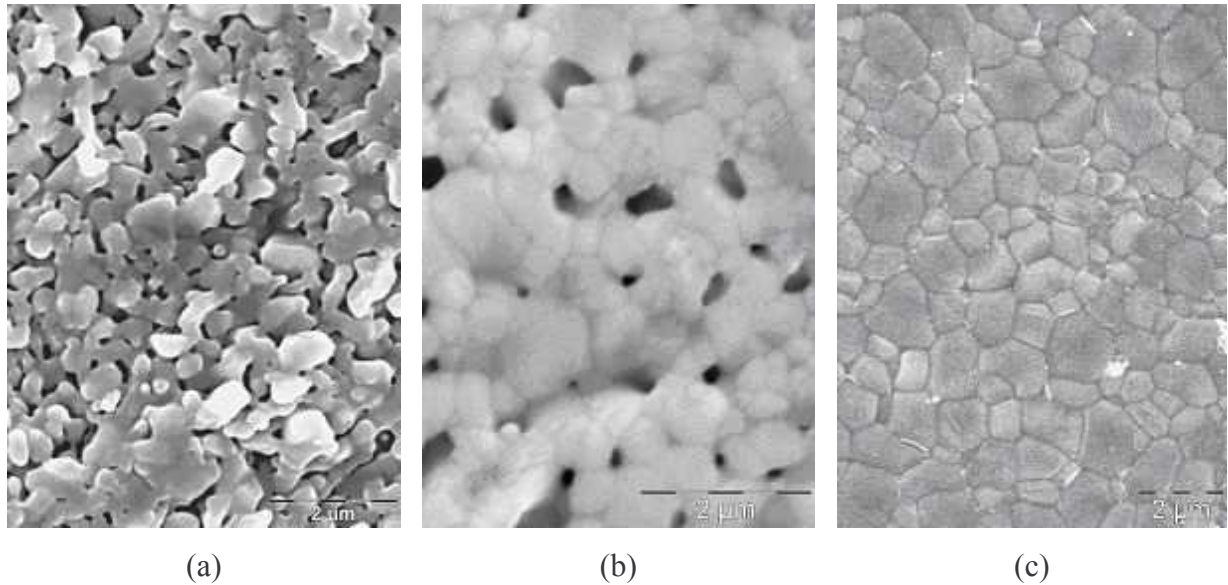
Les observations microstructurales ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires à 20 kV. Les micrographies des matériaux que nous avons élaborés sont regroupées dans l'annexe 1.

### **B. Traitement des images**

La première étape dans le traitement des images consiste à segmenter l'image de manière à en extraire les différents objets (grains, joints de grains, porosité). Ceci permettra de réaliser les mesures granulométriques sur les différentes microstructures.

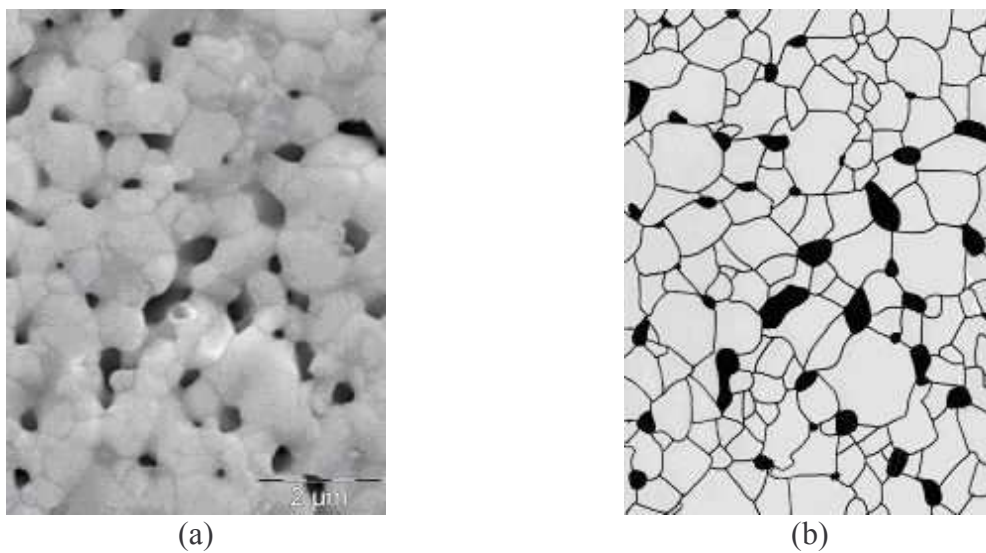
Lorsque les échantillons sont très poreux (Figure II-2-11 (a)), l'image est de mauvaise qualité et présente une grande variété de niveaux de gris à cause de la profondeur de champ importante. Compte tenu de la porosité, toutes les surfaces solides visibles ne sont pas dans le même plan focal et celles qui se trouvent en dehors apparaissent plus sombres. Ce type d'image peut être binarisée en utilisant des filtres <sup>[5]</sup>.

La qualité de l'image s'améliore lorsque le taux de densification augmente. Néanmoins, il reste difficile de séparer correctement les joints de grains (Figure II-2-11 (b)).



**Figure II-2-11 : Exemple de microstructures pour des échantillons d'apatite frittés à (a) 1350°C pendant 5mn, (b) 1350°C pendant 70mn et (c) 1450°C pendant 2h.**

Pour remédier à ces problèmes, les joints de grains et les pores ont été reproduits manuellement sur un calque. Le calque est ensuite numérisé permettant d'obtenir une image en niveaux de gris (Figure II-2-12).





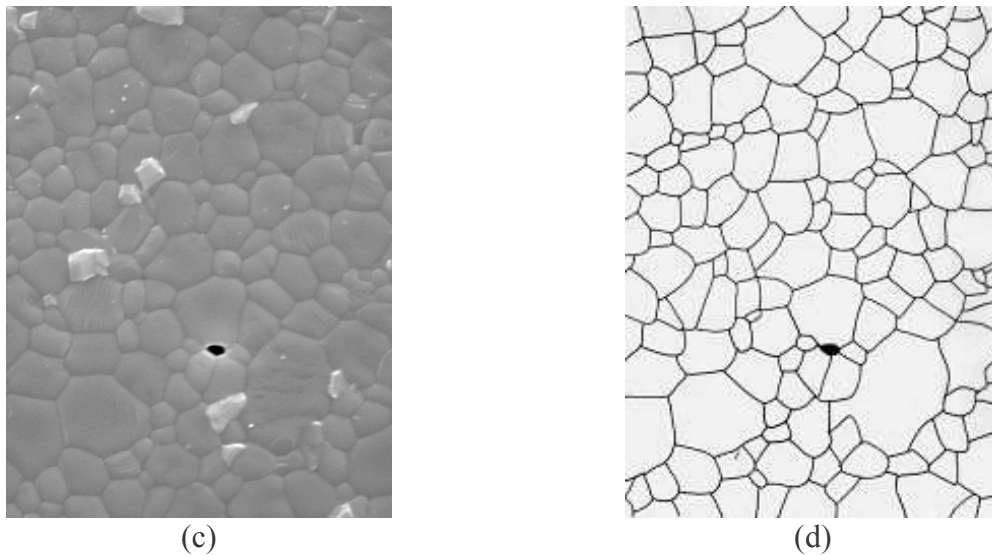


Figure II-2-12 : Microstructures d'échantillons apatite frittés (a) et (c) et leurs images numérisées correspondantes (b) et (d).

Une fois que les images sont numérisées, un pré-traitement permet d'améliorer leur qualité, en diminuant notamment le bruit de l'image. Le pré-traitement est effectué par un filtre linéaire passe-bas 7x7 (Figure II-2-13 (c)).

L'image est ensuite seuillée de manière à obtenir une image binaire (Figure II-2-13 (d)).

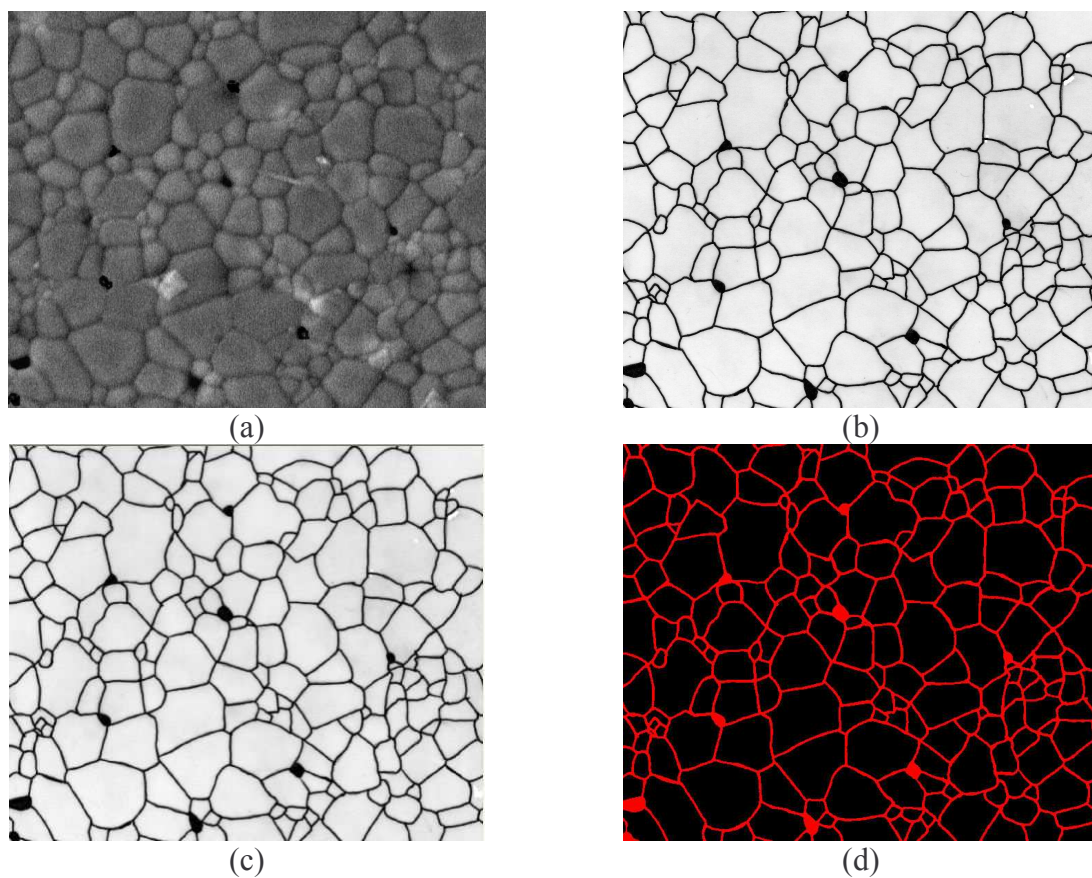
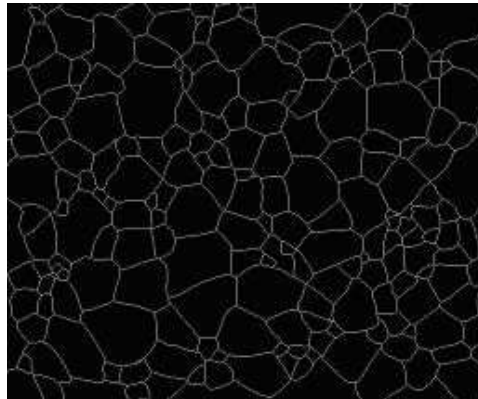


Figure II-2-13 : (a) Image initiale, (b) image initiale numérisée en niveaux de gris, (c) image numérisée filtrée par un filtre passe-bas et (d) seuillage de l'image filtrée.

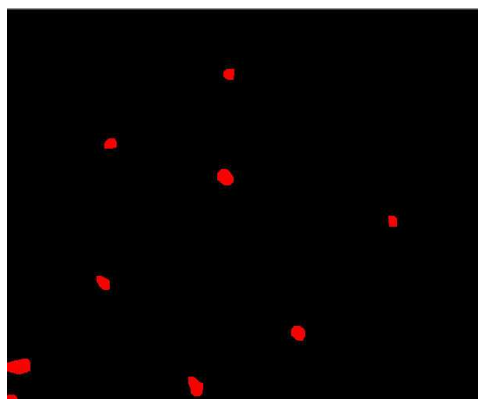
L'image binaire obtenue n'est pas encore adaptée à l'analyse automatique. L'épaisseur des joints de grains est ensuite réduite à 1 pixel (Figure II-2-14). L'algorithme utilisé est un squelette par zones d'influence (SKIZ).



**Figure II-2-14 : Image obtenue après réduction de l'épaisseur des joints de grains à 1 pixel. L'image a ici été inversée.**

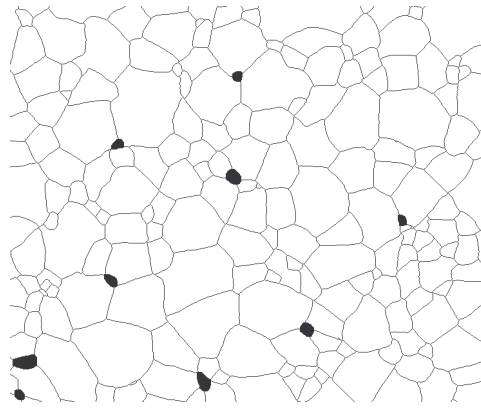
Nous obtenons à ce stade l'image des joints de grains.

L'étape suivante consiste à extraire la porosité de l'image seuillée (Figure II-2-15). Pour cela, on réalise une ouverture de l'image seuillée par un élément structurant de forme carrée. L'ouverture consiste à appliquer à l'image binaire une érosion d'une profondeur donnée suivie d'une dilatation de profondeur identique. L'érosion va permettre d'éliminer les structures isolées (dans notre cas ce sera les joints de grains) et ne laisser subsister que la porosité. L'érosion a cependant réduit le volume de la porosité. La dilatation permet donc de retrouver les dimensions initiales des pores<sup>[7]</sup>.



**Figure II-2-15 : Image de la porosité obtenue par ouverture de l'image seuillée.**

La superposition de l'image des joints de grains et de l'image de la porosité permet alors d'obtenir l'image finale sur laquelle sera effectuée l'analyse (Figure II-2-16).



**Figure II-2-16 : Image finale obtenue par la superposition de l'image de la porosité et de l'image des joints de grains.**

Les différentes microstructures obtenues à l'issue du traitement des images ont été traitées par des méthodes d'analyse morphologique, présentées en annexe 2.

### **C. Résultats de l'étude de frittage sur le matériau apatite**

Le frittage en phase solide d'un compact céramique repose sur deux processus : la densification et le grossissement granulaire. Ces deux phénomènes se produisent généralement en même temps, mais la connaissance des mécanismes de densification et de croissance granulaire nécessite un traitement analytique séparé.

Les méthodes d'analyse morphologique décrites en annexe 2 ainsi que la poussée d'Archimède permettent d'avoir accès à la taille des grains et à la densité relative des matériaux frittés. L'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température de frittage et du temps de palier nous servira à tracer la carte de frittage du matériau apatite ainsi qu'à déterminer les mécanismes (densification et croissance granulaire) régissant le frittage de ce matériau.

#### **1. Carte de frittage du matériau apatite**

Les cartes de frittage permettent de suivre l'évolution de la taille des grains en fonction du taux de densification des échantillons (Figure II-2-17).

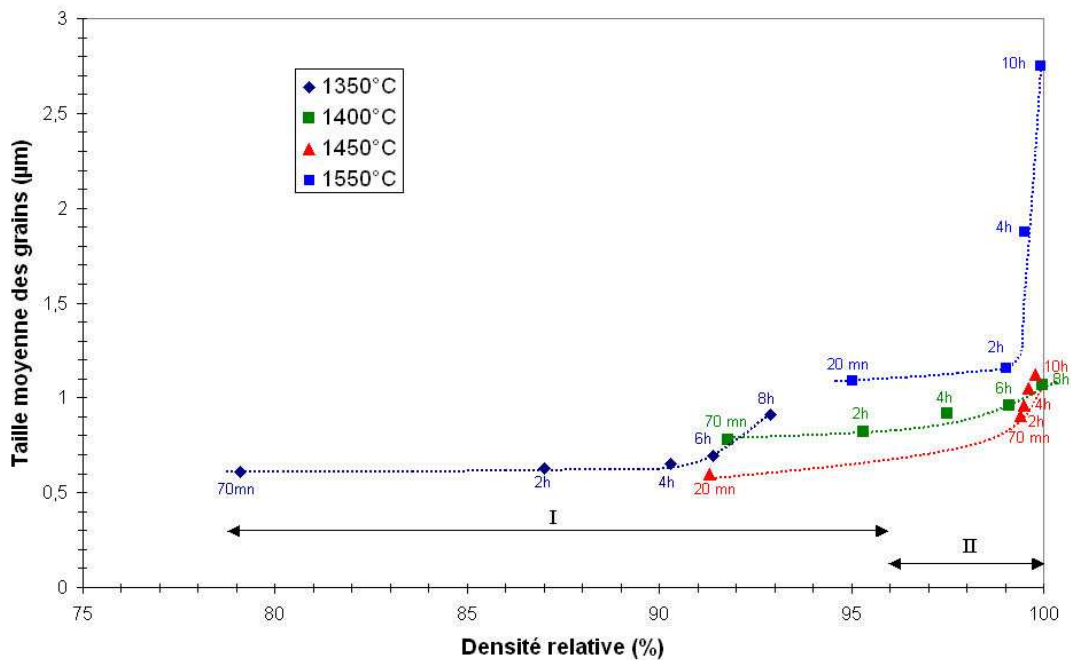


Figure II-2-17 : Carte de frittage des échantillons apatite frittés à différentes températures (région I = densification sans croissance granulaire, région II = fin de densification + croissance granulaire).

Deux types de microstructures sont obtenues en fonction de la densité relative du matériau apatite :

- Lorsque la densité relative est inférieure à 96% (région I), la densification du matériau apatite est le mécanisme prédominant et le grossissement granulaire est faible. La microstructure des échantillons frittés à 1400 et 1450°C est formée de grains de taille submicronique.
- Lorsque la densité relative est supérieure à 96% (région II), les grains commencent à grossir et la microstructure des échantillons frittés est formée de grains microniques.

Un grossissement exagéré des grains est observé pour l'échantillon fritté à 1550°C.

La croissance granulaire anormale à 1550°C, expliquée par une séparation des pores et des joints de grains, est confirmée par la Figure II-2-18 qui montre que la distribution normalisée de la taille des grains du matériau apatite ne se conserve pas en fonction du temps de palier isotherme [8].



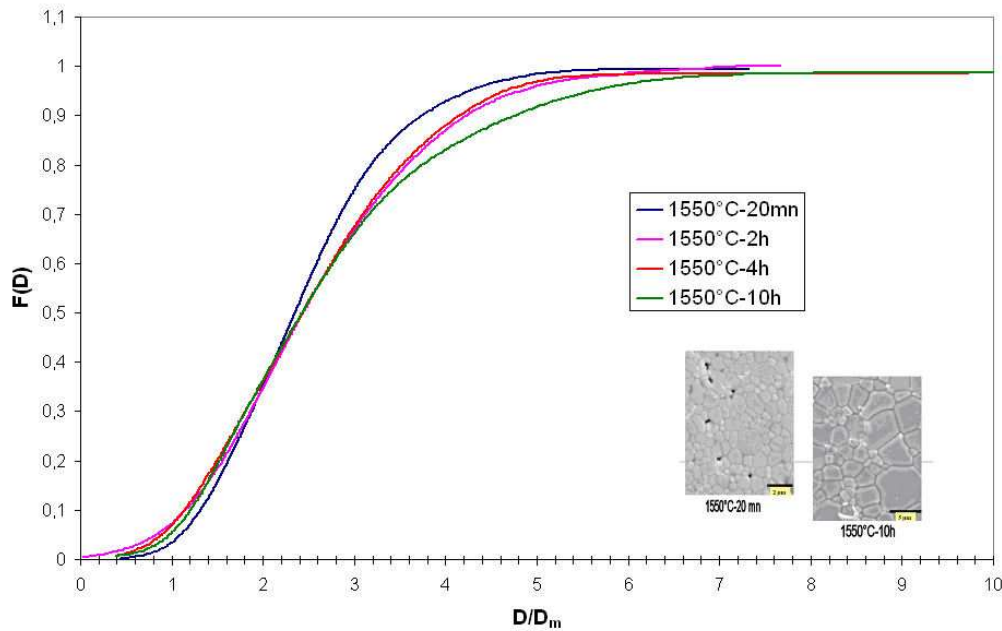


Figure II-2-18 : Evolution de la distribution normalisée de la taille des grains du matériau apatite en fonction du temps de palier à 1550°C.

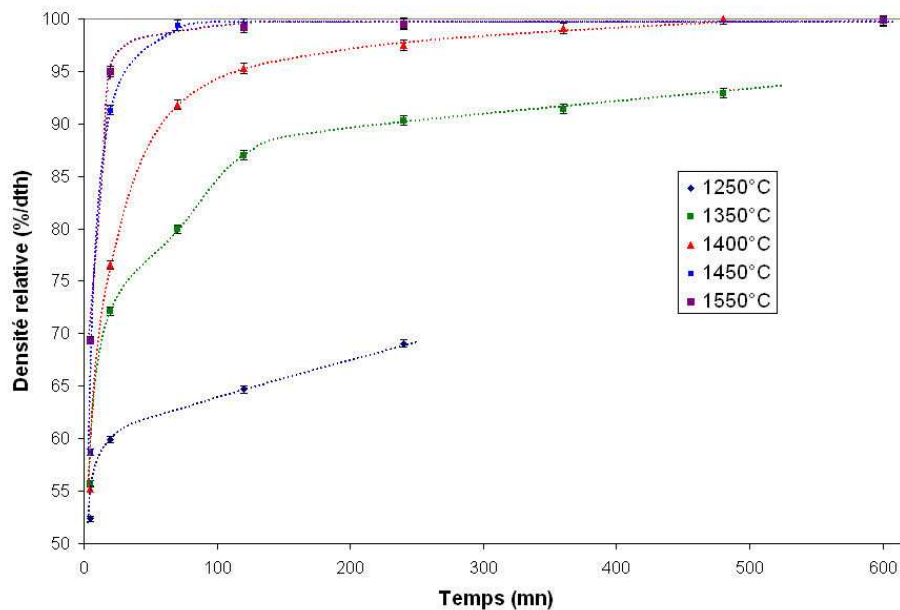
A 1400°C, deux phases secondaires de type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sont présentes sous forme d'inclusions dans la matrice apatite (chapitre 3, partie II). Ces phases peuvent freiner le déplacement des joints de grains et ainsi expliquer la croissance limitée des grains pour des températures de frittage allant jusqu'à 1450°C. Les deux phases disparaissent à partir d'un frittage à 1500°C. A 1550°C, les joints de grains ne seraient soumis à aucune force de freinage par les phases secondaires et pourraient donc se déplacer librement dans la matrice apatite.

La trajectoire de frittage du matériau fritté à 1350°C montre que le grossissement granulaire débute même si le matériau n'est pas totalement densifié. Un temps de palier important pourrait peut être favoriser une séparation des pores et des joints de grains, induisant un grossissement anormal des grains.

La carte de frittage du matériau apatite étant maintenant établie, les données cinétiques concernant la densification et le grossissement granulaire de ce matériau (évolution de la densité relative et de la taille des grains en fonction du temps de palier isotherme) permettront de traiter les modèles analytiques de densification et de croissance granulaire, à partir desquels pourront être déterminés les mécanismes de frittage.

## 2. Etude cinétique de la densification du matériau apatite

Les cinétiques isothermes de densification de l'apatite sont portées sur la Figure II-2-19. Une densité relative de 79,1% est obtenue pour un palier de 70 mn à 1350°C alors que la densité relative du matériau apatite atteint 99,4% à 1450°C pour la même durée, ce qui confirme que la cinétique de densification est thermiquement activée. Pour des températures supérieures à 1400°C, les cinétiques de densification deviennent très rapides puisque des densités relatives de 95% sont obtenues dès 20 mn à 1550°C.



**Figure II-2-19 : Densité relative du matériau apatite en fonction du temps de palier isotherme à 1250, 1350, 1400, 1450 et 1550°C.**

Dans la suite de l'étude, les évolutions du diamètre moyen des grains et de la densité relative du matériau apatite en fonction des conditions de frittage nous ont permis de déterminer les mécanismes de transport de matière par diffusion, à l'origine de la densification de l'apatite.

D'après Coble et Gupta <sup>[2, 3]</sup>, la vitesse de densification s'exprime en fonction de la température  $T$ , de la taille moyenne des grains  $G$  et d'une variable  $A$  qui dépend du coefficient de diffusion de l'espèce limitante ( $D$ ), de l'énergie de surface  $\gamma_{sg}$ , et du volume molaire de l'apatite ( $\Omega$ ).

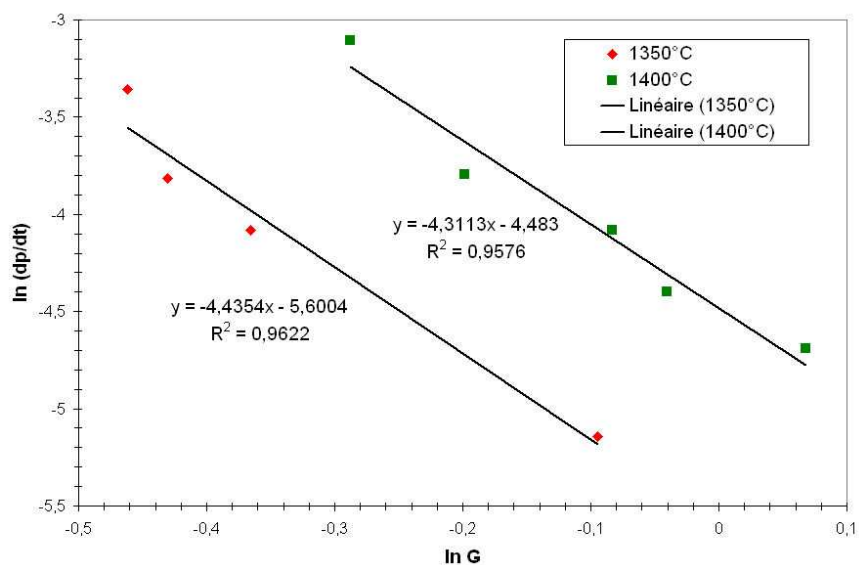
$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{A}{TG^n} \quad \text{Équation II-2-8}$$

Dans cette relation, l'exposant  $n$  rend compte du mécanisme de diffusion de la matière ;  $n$  est égal à 3 dans le cas d'une diffusion en volume et à 4 dans le cas d'une diffusion aux joints de

grains. Cette relation est valable dans le cas d'un seul mécanisme limitant et d'un faible grossissement granulaire.

La densification est très rapide lorsque la température de frittage dépasse 1400°C. En effet, les échantillons frittés à 1450 et 1550°C ont une densité relative supérieure à 99% dès lors que la durée du palier dépasse 70 mn. Ne disposant que de très peu de valeurs intermédiaires de densité, les vitesses de densification seront déterminées dans le cas du frittage du matériau apatite à 1350 et 1400°C. Il est à noter que pour le domaine de densité relative retenue (de 87 à 99%), le grossissement granulaire reste limité (Figure II-2-17), permettant l'application de l'équation II-2-8. Les données cinétiques de densification (Figure II-2-19) ont été interpolées avec une fonction spline cubique (logiciel Scilab 4.1.2).

La Figure II-2-20 présente l'évolution, en coordonnées logarithmiques, de la vitesse de densification en fonction de la taille moyenne des grains. La valeur de l'exposant  $n$  est déduite de la pente de la droite.



**Figure II-2-20 : Evolution, en coordonnées logarithmiques, de la vitesse de densification  $dp/dt$  en fonction du diamètre moyen des grains du matériau apatite  $G$ , à 1350 et 1400°C.**

La valeur de l'exposant  $n$  est proche de 4, ce qui suggère que la densification de l'apatite est contrôlée par la diffusion aux joints de grains de l'espèce ionique la plus lente.

Dans le but de mieux comprendre le comportement au frittage du matériau apatite, l'étude de la cinétique de croissance granulaire a été menée en parallèle.

### 3. La croissance granulaire

La cinétique de croissance granulaire est étudiée en fonction de la température de frittage et du temps de palier isotherme (Figure II-2-21 et annexe 1).

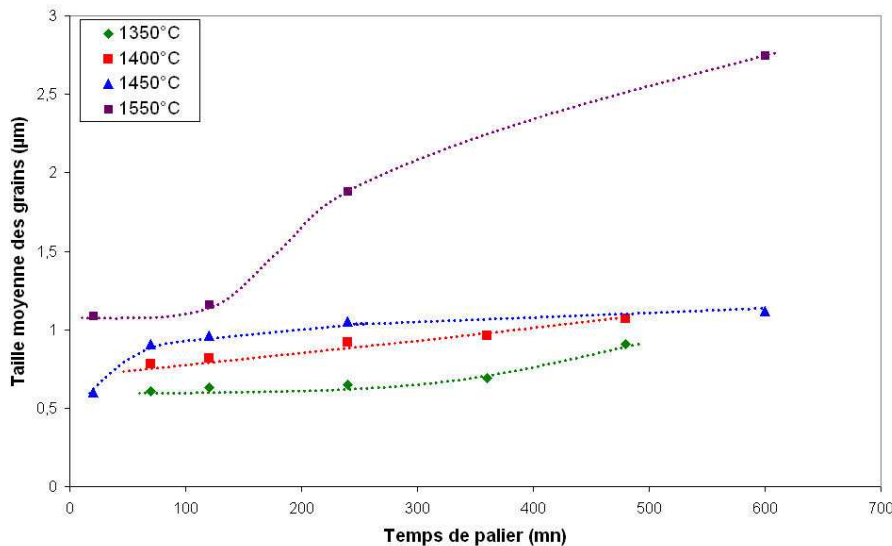


Figure II-2-21 : Taille moyenne des grains du matériau apatite en fonction du temps de palier isotherme à 1350, 1400, 1450 et 1550°C.

L'augmentation de la taille des grains est limitée pour des températures de frittage inférieures à 1550°C. Par ailleurs, à 1550°C, la croissance granulaire devient anormale, comme le montre la carte de frittage établie Figure II-2-17. C'est pourquoi, la loi proposée par Brook et al <sup>[4]</sup> (équation II-2-6) ne sera pas applicable dans le cadre de notre étude et le mécanisme responsable du grossissement granulaire ne pourra être déterminé.

### III. Conclusion

L'étude isotherme du frittage de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  nous a permis de tracer la carte de frittage de ce matériau et ainsi d'apporter des informations qui nous permettront d'élaborer des matériaux denses avec des tailles de grains variant typiquement de 0,7 à 3 µm en adaptant les conditions de traitement thermique. Pour des températures de frittage inférieures ou égales à 1450°C, la croissance des grains est limitée par la présence de phases secondaires qui créent une force de freinage sur les joints de grains. A partir de 1500°C, ces phases secondaires disparaissent et la croissance des grains devient alors exagérée : il y a séparation des pores et des joints de grains. Le traitement analytique des données cinétiques de densification a montré que cette dernière était gouvernée par la diffusion de l'espèce limitante aux joints de grains.

## IV. Bibliographie

- [1] Bernache-Assolant D, Chimie-physique du frittage, Paris, Hermes, 1993.
- [2] Coble R.L, Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models, J.Appl.Phys, 1961, 32, 5, p. 787-792.
- [3] Coble R.L and Gupta T.K, Intermediate stage sintering, Sintering and related phenomena, ed. Kuczynski G.C., Gordon and Breach, Science Publishers, New York, 1967, p. 423-444.
- [4] Brook R.J Controlled grain growth, Treatise on Materials Science and Technology, Ceramic fabrication processes, New York. 1976, pp. 331-364.
- [5] Arnould.X, Granulométrie et modélisation de céramiques, Thèse de doctorat, 2002, Université de Caen/Basse Normandie.
- [6] Brégiroux D, Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite. Applications au conditionnement des actinides mineurs, Thèse de doctorat, 2005, Université de Limoges.
- [7] Coster M and Chermant J L, Précis d'analyse d'images, Paris, 1989.

## V. Glossaire des paramètres entrant dans les lois de densification et de grossissement granulaire

### A. Stade initial du frittage

$x$  = rayon de courbure du tore cylindrique

$r$  = rayon du grain

$D_i$  = coefficient de diffusion d'une espèce par un mécanisme  $i$

$k_i$  = constante

$\Omega$  = volume molaire du solide

$\gamma_{sg}$  = tension superficielle solide-gaz

$m$  et  $n$  = coefficients dépendant du mécanisme de construction des ponts

$\Delta L/L_0$  = retrait linéaire relatif

$t$  = temps

### B. Stade intermédiaire du frittage

$\rho$  = densité du matériau céramique

$p$  = porosité,  $p_0$  = porosité lorsque les pores deviennent isolés

$C, C', C'', K$  = constantes

$D$  = coefficient de diffusion de l'espèce limitante

$\gamma$  = énergie libre de surface

$\Omega$  = volume molaire associé au transfert d'un atome de l'espèce limitante

$k_B$  = constante de Boltzmann

T = température absolue

G = rayon moyen des grains

n = mécanisme de diffusion qui contrôle le frittage ou la croissance des grains

# Chapitre 3

## Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

<i>I. Introduction</i>	79
<i>II. La spectroscopie d'impédance</i>	79
A. Principe	79
B. Appareil de mesure et dispositif expérimental	80
C. Interprétation des diagrammes d'impédance	81
<i>III. Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance</i>	83
A. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	83
B. Influence de la microstructure de l'apatite sur les propriétés de conduction	88
C. Influence de l'atmosphère de frittage sur la conductivité ionique de l'apatite	93
D. Vieillissement du matériau apatite sous air à 700°C	96
<i>IV. Conclusion</i>	96
<i>V. Bibliographie</i>	97

## I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de caractériser les propriétés électrochimiques de l'électrolyte apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  par spectroscopie d'impédance. Dans un premier temps, la conductivité ionique sera mesurée sur un échantillon fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h. Puis, l'influence de la taille des grains sur la conduction ionique du matériau apatite sera évaluée.

## II. La spectroscopie d'impédance

### A. Principe

La spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique couramment utilisée pour l'étude des propriétés électriques des matériaux céramiques et des interfaces entre un électrolyte et une électrode.

Cette technique consiste à appliquer une tension sinusoïdale d'amplitude constante (de 20 à 100 mV) et à mesurer le courant résultant. En mode potentiostatique, une tension d'entrée  $U(\omega)$  sinusoïdale et de faible amplitude est appliquée au système étudié. Le signal de sortie est un courant  $I(\omega)$  alternatif qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée. L'amplitude du courant est fonction de l'impédance du système selon la relation :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(-j\varphi) \quad \text{Équation II-3-1}$$

Où  $|Z|$  est le module et  $\varphi$  le déphasage.

Pour décrire les différents paramètres de l'impédance (partie réelle et partie imaginaire ou module et phase), plusieurs types de représentations peuvent être utilisées : représentation de Nyquist, représentation de Bode, représentation de Cole-Cole.

Dans cette étude, nous utiliserons la représentation de Nyquist des électrochimistes dans laquelle l'impédance est représentée dans un repère orthonormé cartésien (Figure II-3-1). L'axe des abscisses représente la partie réelle de  $Z$  (nommée  $Z'$  ou  $\text{Re}(Z)$ ) et l'axe des ordonnées représente la partie imaginaire de  $Z$  (nommée  $Z''$  ou  $-\text{Im}(Z)$ ). Le logarithme des fréquences sera toujours indiqué sur les diagrammes d'impédance.



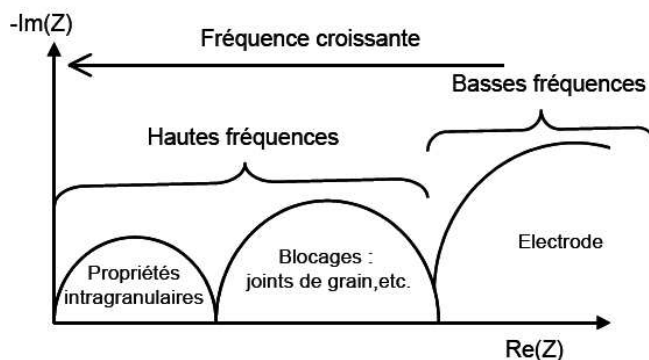


Figure II-3-1 : Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

Le diagramme d'impédance peut se décomposer en deux parties selon le domaine de fréquences considéré. Le domaine hautes fréquences est généralement constitué de deux arcs de cercles caractéristiques de l'électrolyte : propriétés intragranulaires du matériau et présence d'éléments bloquant la conduction (joints de grains, pores, phases secondaires, fissures, ...). Le domaine basses fréquences correspond aux phénomènes électrochimiques (transfert de charges, adsorption, diffusion, ...) se produisant à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode.

### B. Appareil de mesure et dispositif expérimental

Les mesures électrochimiques sur l'électrolyte ont été réalisées sous air avec un impédancemètre SOLARTRON 1260. La fréquence balayée est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^6$  Hz. Les mesures ont été réalisées à l'abandon ( $I=0$  A) avec une tension alternative de 30 mV.

Les différentes études électrochimiques ont été effectuées avec une cellule à deux électrodes : une électrode de travail et une contre électrode (Figure II-3-2). Les deux électrodes sont des dépôts de platine réalisés soit à partir d'une laque de platine commerciale (6929 Engelhard) et recuits une demi heure à  $900^{\circ}\text{C}$  sous air, soit par pulvérisation cathodique. Les résultats d'impédance ne sont pas influencés par le choix de la méthode de dépôt <sup>[1]</sup>.

Le collectage du courant est ici assuré par une grille de platine maintenue par pression mécanique sur chaque face de la pastille.

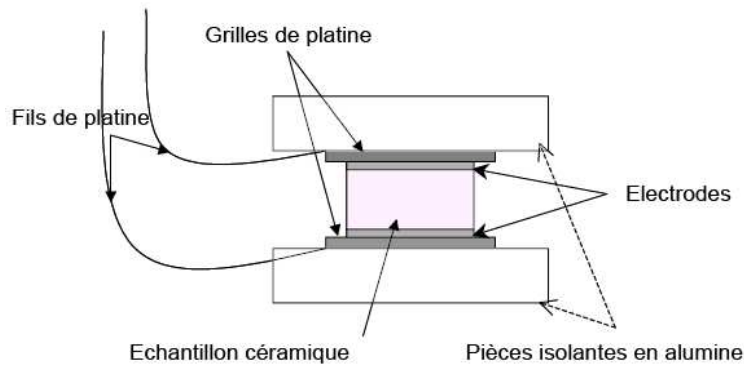


Figure II-3-2 : Schéma de montage de la cellule électrochimique.

### C. Interprétation des diagrammes d'impédance

Comme le montre la Figure II-3-1, les diagrammes d'impédance sont constitués d'une succession d'arcs de cercles qu'il est plus ou moins facile de séparer. Expérimentalement, ces arcs de cercle peuvent être décentrés par rapport à l'axe des réels (Figure II-3-3). La décomposition de ces diagrammes est réalisée à l'aide du logiciel Zview<sup>[2]</sup>.

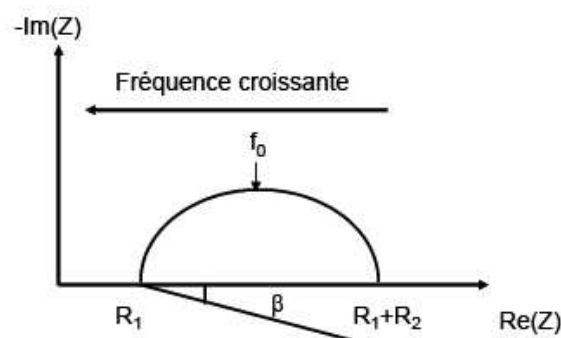


Figure II-3-3 : Diagramme d'impédance caractéristique dans la représentation de Nyquist des électrochimistes.

La distribution en fréquence des impédances de chaque arc de cercle obéit à l'équation II-3-2.

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + j \frac{f}{f_0}\right]^{1-\frac{2\beta}{\pi}}} \quad \text{Équation II-3-2}$$

$R_1$  est le point d'intersection haute fréquence de l'arc de cercle avec l'axe des réels,  $R_2$  est la différence entre le point d'intersection basse fréquence et  $R_1$ ,  $f$  est la fréquence du signal de mesure alternatif,  $f_0$  est la fréquence de relaxation et  $\beta$  représente le paramètre angulaire de décentrage de l'arc de cercle.

Chaque arc de cercle observé est associé à plusieurs paramètres caractéristiques :

✓ **la résistance R :**

La résistance R est obtenue en additionnant les deux contributions  $R_1$  et  $R_2$ . A partir de cette valeur, il est possible de calculer la conductivité de l'électrolyte (équation II-3-3).

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} \quad \text{Équation II-3-3}$$

$l$  est l'épaisseur de l'échantillon (cm) et  $S$  sa surface ( $\text{cm}^2$ ). Le rapport ( $l/S$ ) constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

✓ **la fréquence de relaxation  $f_0$  :**

La fréquence de relaxation  $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ , où  $\omega_0$  représente la pulsation de résonance, est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré. Cette fréquence est propre à chaque phénomène électrochimique (grains, joints de grains, ...) [3].

✓ **la capacité moyenne  $C_0$  :**

Elle peut être déduite des deux paramètres précédents par la relation :

$$RC_0f_02\pi = 1 \quad \text{Équation II-3-4}$$

Il est important de calculer ce paramètre dans l'exploitation des diagrammes d'impédance car il permet d'identifier les phénomènes analysés. La capacité spécifique moyenne des grains du matériau,  $C$ , peut être déduite selon l'équation II-3-5 :

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{l} \quad \text{Équation II-3-5}$$

$\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $S$  et  $l$  représentent respectivement la permittivité du matériau, la permittivité du vide ( $8,8542 \cdot 10^{-14}$  F/cm), la surface ( $\text{cm}^2$ ) et l'épaisseur de l'échantillon (cm).

✓ **l'angle de décentrage  $\beta$  :**

Cet angle mesure le décentrage de l'arc de cercle sur le diagramme d'impédance. Ce paramètre traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée. Il est lié à l'hétérogénéité du matériau céramique.

Le circuit électrique équivalent caractéristique du diagramme d'impédance de la Figure II-3-3 est obtenu par le logiciel Zview (Figure II-3-4).

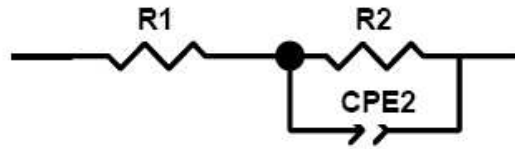


Figure II-3-4 : Circuit électrique équivalent à l'arc de cercle décentré (Figure II-3-3).

Selon cette représentation électrique, les paramètres caractéristiques obtenus par le logiciel Zview sont  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $CPE_2$  et  $n$ .  $n$  représente le facteur de décentrage et est relié à  $\beta$  par la relation suivante :  $\beta = (1 - n) \frac{\pi}{2}$  (Équation II-3-6).

Le dipôle schématisé par CPE (élément à phase constante) est caractéristique du comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée.

L'impédance  $Z$  est alors définie comme suit :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 CPE_2 (j\omega)^n} \quad \text{Équation II-3-7}$$

$C_0$  et  $f_0$  peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$C_0 = R_2^{\frac{1-n}{n}} CPE_2^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation II-3-8}$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi (R_2 CPE_2)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Équation II-3-9}$$

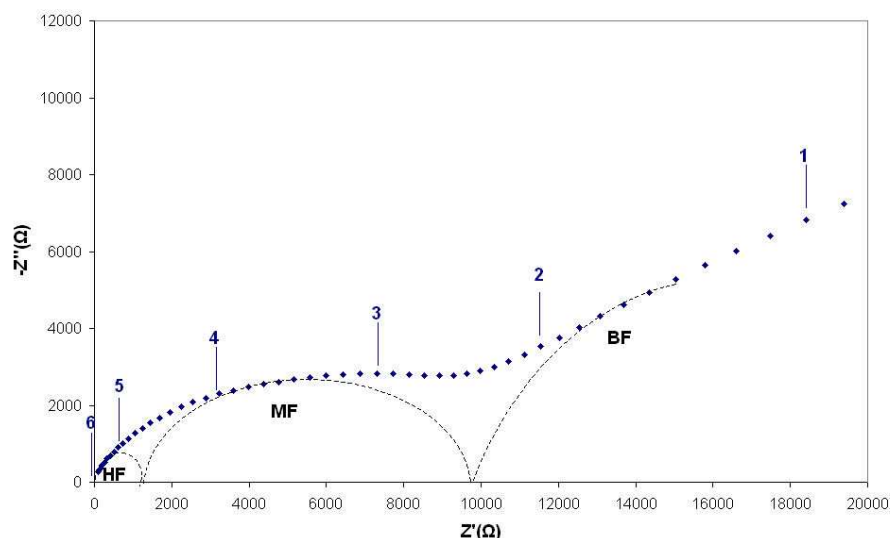
Le tracé des diagrammes d'Arrhénius (logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température) permettra de calculer les énergies d'activation des mécanismes de conduction des ions au sein du matériau d'électrolyte.

### III. Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance

#### A. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur l'électrolyte apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , fritté sous air à 1400°C pendant 2h. A cette température, le matériau est dense ( $dr=98,2\%/dth$ ) et sa taille moyenne des grains est centrée sur 0,7 $\mu\text{m}$  (cf chapitre 1, partie II).

La Figure II-3-5 présente le diagramme de Nyquist d'un échantillon apatite, mesuré à 300°C.



**Figure II-3-5 : Diagramme de Nyquist à 300°C de l'échantillon apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  fritté à 1400°C pendant 2h.**

A 300°C, la réponse électrochimique de l'électrolyte peut se décomposer en trois arcs de cercles :

- un arc de cercle à haute fréquence ( $10^5$ - $10^6$  Hz),
- un arc de cercle, large et décentré à moyenne fréquence ( $5 \cdot 10^3$ - $10^5$  Hz),
- un arc de cercle à plus basse fréquence ( $10^{-2}$ - $5 \cdot 10^3$  Hz), dont on ne voit que le début sur la Figure II-3-5.

La contribution à BF est attribuée à la réponse électrochimique des électrodes de platine car sa capacité calculée à partir de  $Z_{\text{view}}$  est de l'ordre de  $10^{-6}$  F/cm<sup>2</sup> [4].

A haute et moyenne fréquences, les contributions se séparent avec difficulté. Nous considérerons alors une seule contribution correspondant à la réponse électrochimique globale de l'électrolyte. La capacité moyenne calculée est de l'ordre de  $10^{-9}$  F/cm<sup>2</sup> et la gamme de fréquence est comprise entre  $5 \cdot 10^3$  et  $10^6$  Hz. Néanmoins, par analogie avec les travaux de A.Brisse [4], la contribution haute fréquence (HF) peut être attribuée à la réponse des grains et celle à moyenne fréquence (MF) pourrait correspondre à la réponse des joints de grains mais également à la présence d'une seconde phase.

Le circuit électrique équivalent à la réponse en impédance du matériau est composé de deux circuits R//CPE en série (Figure II-3-6).

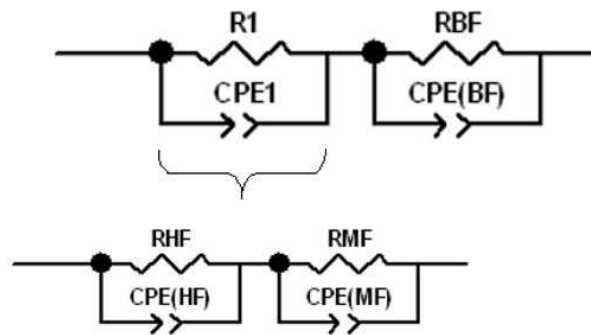


Figure II-3-6 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon apatite à 300°C.

$R_1$  et  $CPE_1$  regroupent les contributions haute et moyenne fréquences de l'électrolyte ( $R_{HF}$ ,  $CPE_{HF}$  et  $R_{MF}$ ,  $CPE_{MF}$ ).  $R_{BF}$  et  $CPE_{BF}$  correspondent à la réponse électrochimique des électrodes.

A partir de 600°C, dans la gamme de fréquence étudiée, l'arc de cercle à moyenne fréquence ne passe plus par l'origine. La conductivité des grains est suffisamment élevée pour se traduire par une résistance pure  $R_{HF}$  (Figure II-3-7 et Figure II-3-8).

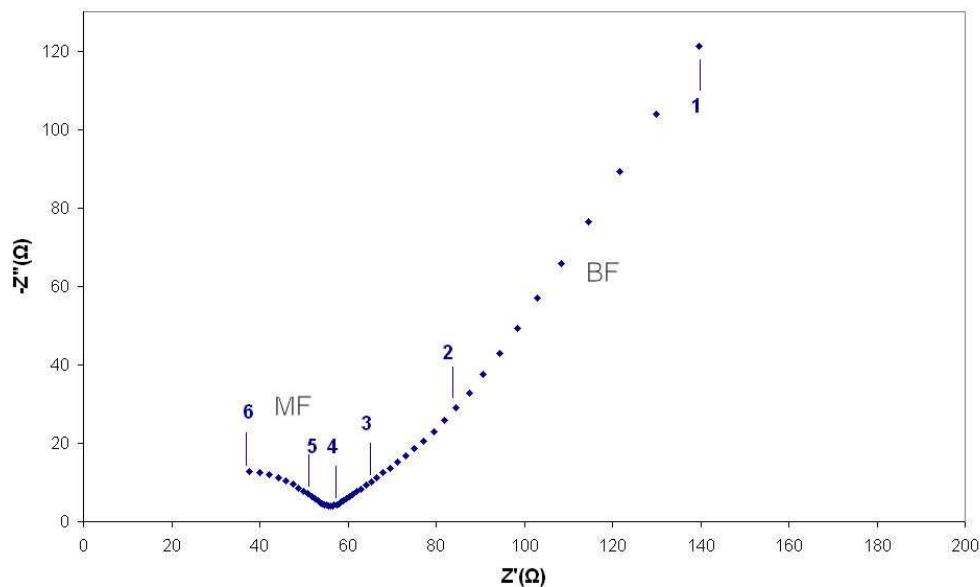


Figure II-3-7 : Diagramme de Nyquist à 600°C de l'échantillon apatite  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$  fritté à 1400°C pendant 2h.

La contribution des joints de grains s'exprime sous la forme d'une résistance  $R_{MF}$  en parallèle avec une capacité  $CPE_{MF}$ . La réponse électrochimique de l'électrode ( $R_{BF}/CPE_{BF}$ ) est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^4$  Hz.

Le circuit électrique équivalent est présenté sur la Figure II-3-8.

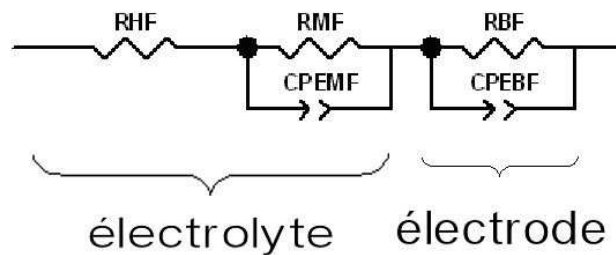


Figure II-3-8 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon apatite à 600°C.

A partir de 800°C, seule la contribution de l'électrode est observable, la résistance de l'électrolyte sera déduite de l'intersection du diagramme d'impédance avec l'axe des réels à haute fréquence (Figure II-3-9).

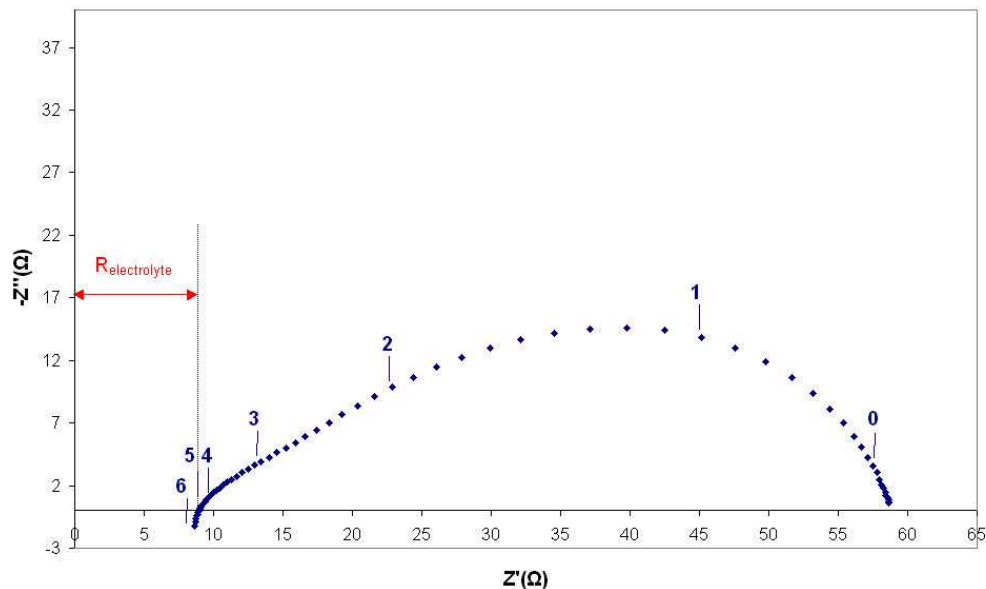


Figure II-3-9 : Diagramme de Nyquist à 800°C de l'échantillon apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  fritté à 1400°C pendant 2h.

Le circuit équivalent sera donc constitué d'une résistance pure correspondant à la contribution de l'électrolyte (grains + joints de grains), associée en série avec la contribution basse fréquence de l'électrode (Figure II-3-10).

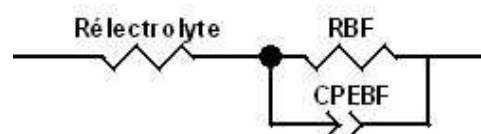


Figure II-3-10 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon apatite à 800°C.

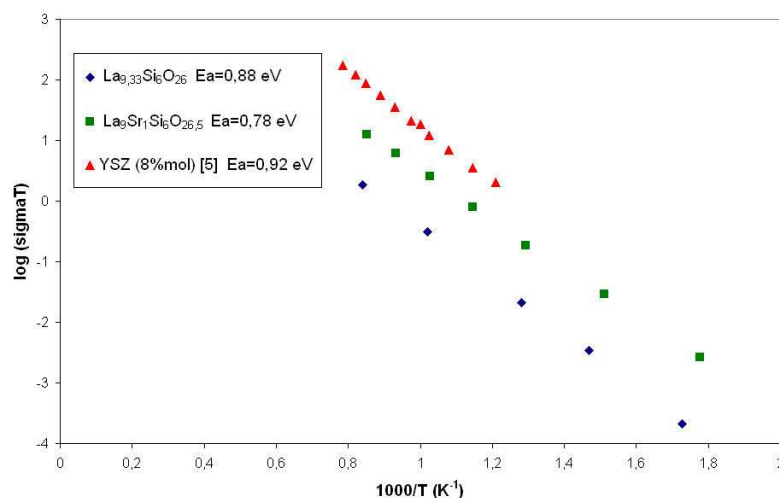
Dans tous les cas, la conductivité du matériau apatite sera assimilée à l'inverse de la somme des résistances des grains et des joints de grains.

Le Tableau II-3-1 regroupe les valeurs de résistances et de conductivités mesurées entre 300 et 900°C sur l'échantillon apatite fritté à 1400°C pendant 2h. La conductivité est calculée à partir des valeurs de résistance selon l'équation II-3-3.

T(°C)	R (Ω)	$\sigma$ (S/cm)
300	10640	$4,7 \cdot 10^{-6}$
400	1140	$4,4 \cdot 10^{-5}$
500	210	$2,4 \cdot 10^{-4}$
600	56	$9,0 \cdot 10^{-4}$
700	19	$2,6 \cdot 10^{-3}$
800	9	$5,7 \cdot 10^{-3}$
900	5	$1,0 \cdot 10^{-2}$

**Tableau II-3-1 : Résistances (grains + joints de grains) et conductivités mesurées sur un échantillon apatite fritté sous air à 1400°C pendant 2h.**

La variation de la conductivité totale de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , comparée à celle du composé non substitué  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [1] et à celle de l'électrolyte traditionnel YSZ (8% mol) [5], est présentée sur la Figure II-3-11.



**Figure II-3-11 : Diagramme d'Arrhénius de la conductivité totale de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , comparé à celui de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  et YSZ (8% mol).**

La substitution du lanthane par du strontium entraîne une augmentation de la conductivité de l'apatite. A 700°C, la conductivité de  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est de  $2,6 \cdot 10^{-3}$  S/cm tandis que celle de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  est de  $3,3 \cdot 10^{-4}$  S/cm. L'énergie d'activation du composé substitué est légèrement plus faible ( $E_a = 0,78$  eV) que celle du composé non substitué ( $E_a = 0,88$  eV).

En revanche, la conductivité de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est plus faible que celle du composé YSZ, bien que les deux matériaux frittés aient des tailles de grains identiques ( $d_{50} = 0,7$  μm). A



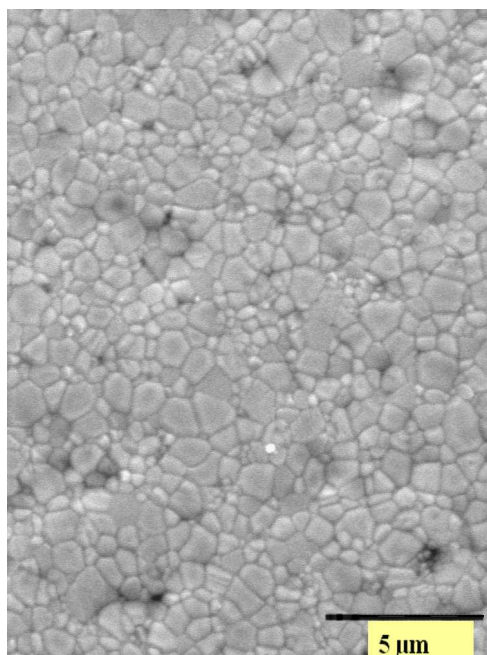
700°C, la conductivité de YSZ est de  $1,1 \cdot 10^{-2}$  S/cm. Néanmoins, son énergie d'activation est plus élevée ( $E_a=0,92$  eV) que celle de l'apatite.

Finalement, bien que les valeurs de conductivité de l'apatite dopée strontium soient plus faibles que celles de YSZ, elles restent en accord avec les performances recherchées pour un électrolyte dans la gamme de température recherchée (650-700°C).

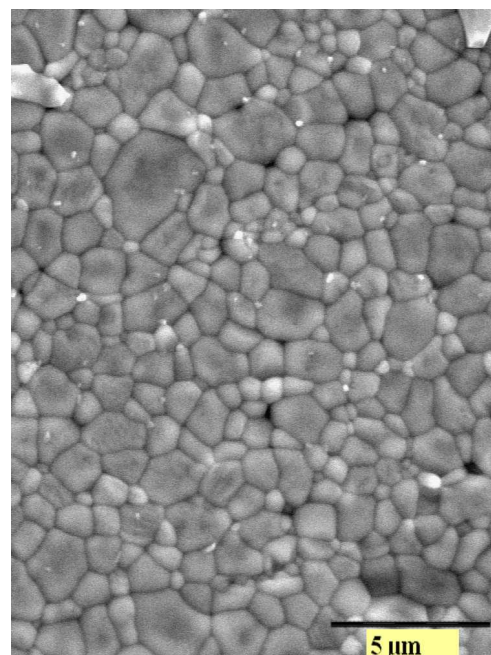
Des mesures de semi-perméabilité ont été effectuées sur le matériau apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  [6] de manière à déterminer son nombre de transport électronique. Une valeur proche de  $5 \cdot 10^{-5}$  a été trouvée entre 700 et 1000°C. L'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  pourra donc être considérée comme un conducteur purement ionique.

### B. Influence de la microstructure de l'apatite sur les propriétés de conduction

De manière à faire croître la taille des grains, l'électrolyte a été fritté à 1400°C pendant 6h et 10h et à 1500°C pendant 8h. Les microstructures correspondantes à ces températures de frittage sont présentées Figure II-3-12.



(a)



(b)

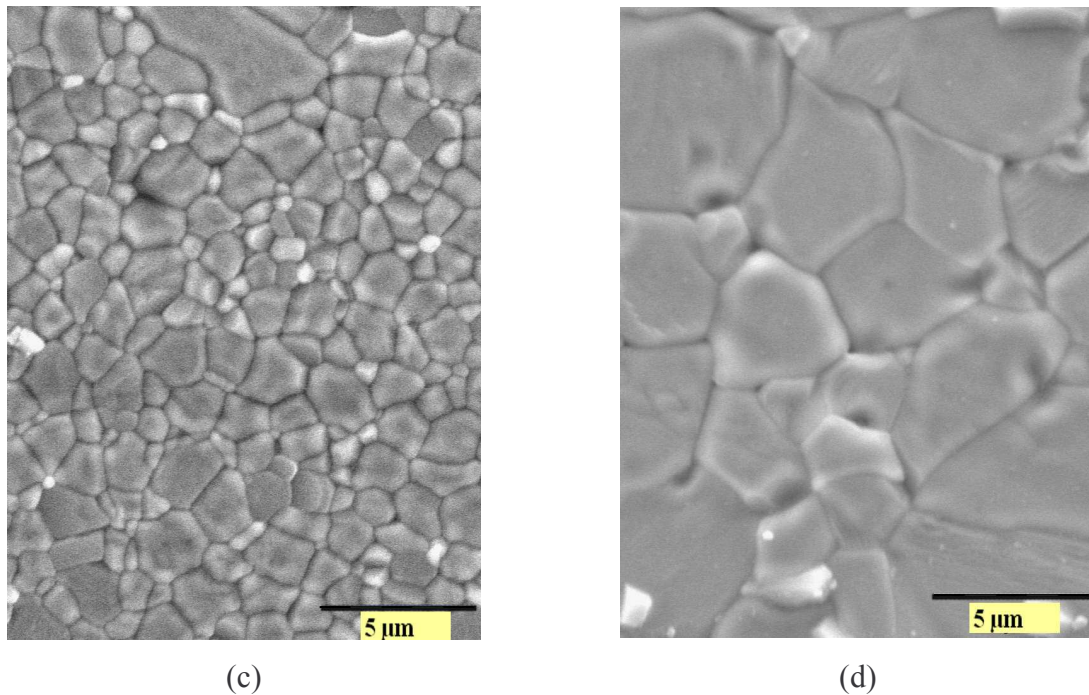


Figure II-3-12 : Micrographies MEB des échantillons d'électrolyte frittés sous air à (a) 1400°C-2h, (b) 1400°C-6h, (c) 1400°C-10h et (d) 1500°C-8h.

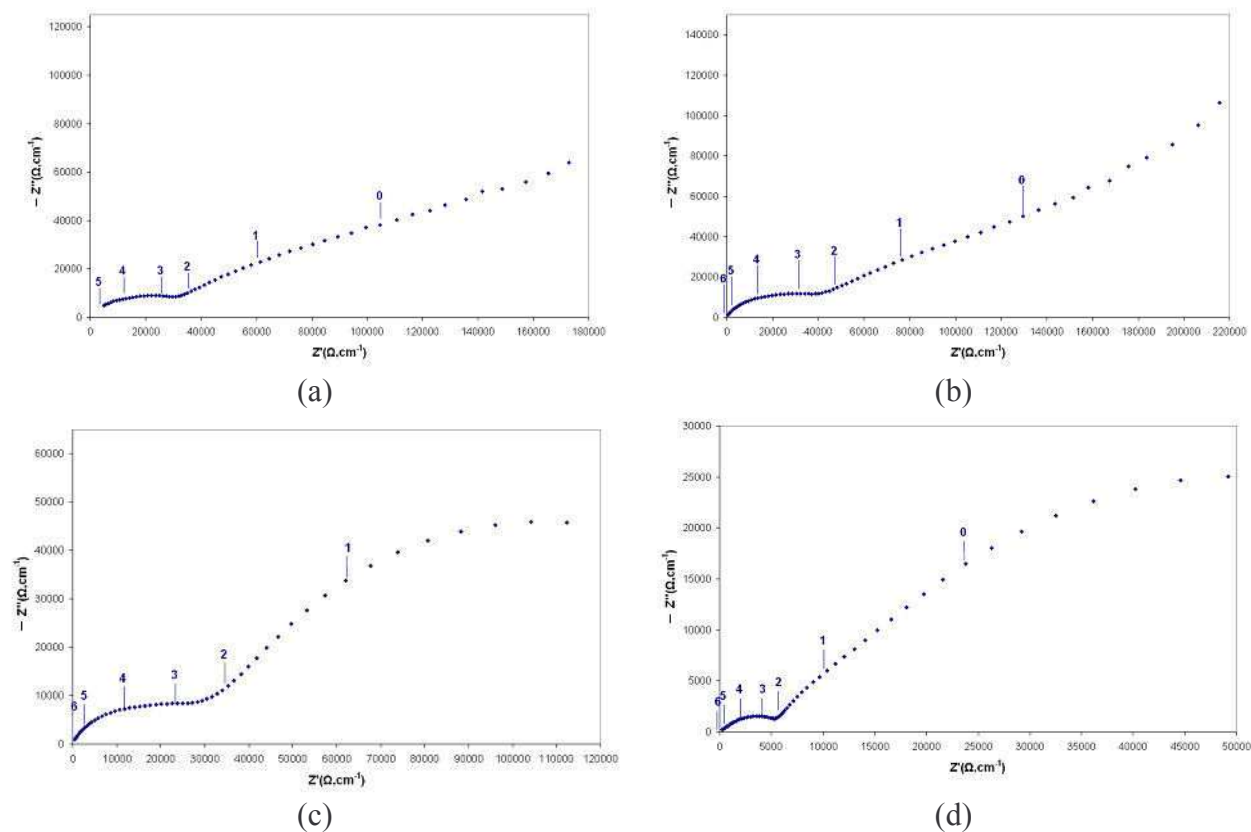
L'augmentation du temps de palier à 1400°C ainsi que de la température de frittage du matériau apatite à 1500°C permet de faire croître la taille des grains, sans diminution de la densité relative des échantillons (Tableau II-3-2).

Conditions de frittage	Densité relative (%)	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )	Densité de joints de grains ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )
1400°C-2h	98,2	0,7	3,98
1400°C-6h	99,0	0,8	3,24
1400°C-10h	99,4	1,5	1,57
1500°C-8h	99,4	3,9	0,61

Tableau II-3-2 : Influence des conditions de frittage sur la microstructure des échantillons apatite.

La taille moyenne des grains ainsi que la densité de joints de grains par unité de surface ont été déterminées par analyse d'image, à partir du logiciel Aphélon (chapitre 2, partie II).

Ces matériaux ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance. La Figure II-3-13 présente les diagrammes de Nyquist à 300°C des échantillons apatite frittés sous ces différentes conditions.



**Figure II-3-13 : Diagrammes de Nyquist à 300°C des échantillons frittés à (a) 1400°C-2h, (b) 1400°C-6h, (c) 1400°C-10h et (d) 1500°C-8h.**

La distribution en fréquence des matériaux apatites frittés sous différentes conditions est sensiblement la même. La déconvolution des spectres est ici encore assez délicate. Nous considérerons alors une seule contribution dans la gamme de fréquence  $10^2$ - $10^6$  Hz qui regroupe la contribution intragranulaire à haute fréquence ( $10^6$ - $10^5$  Hz) et la contribution des joints de grains à moyenne fréquence ( $10^5$ - $10^2$  Hz).

Les diagrammes d'Arrhénius représentant l'évolution de la conductivité des matériaux en fonction de la température sont présentés Figure II-3-14.

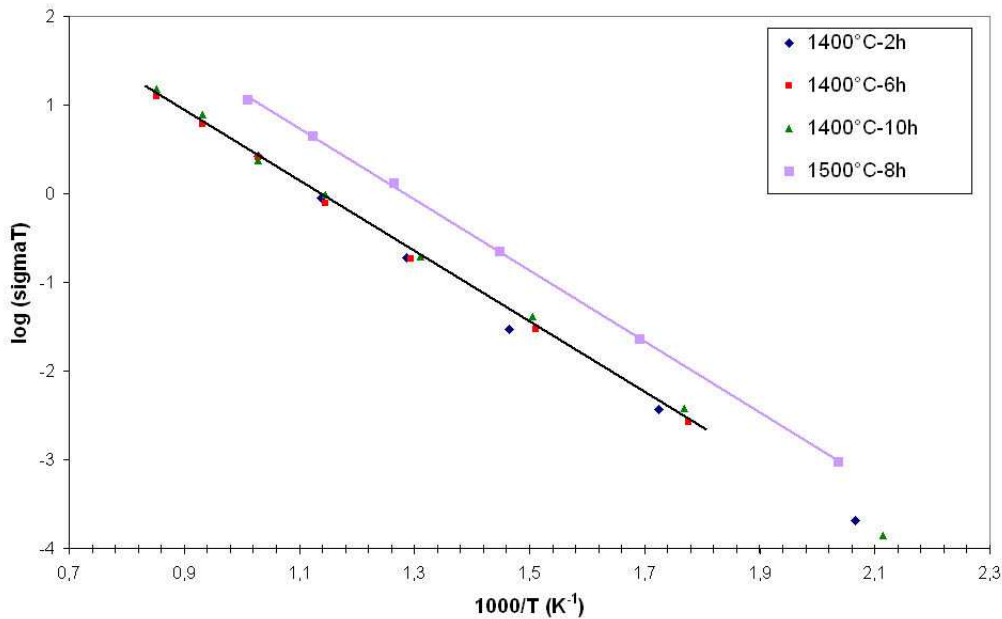


Figure II-3-14 : Diagramme d'Arrhénius des matériaux apatites frittés à 1400°C pendant 2,6 et 10h et à 1500°C pendant 8h.

Conditions de frittage	Conductivité ionique à 700°C (S/cm)	Energie d'activation (eV)
1400°C-2h	$2,60 \cdot 10^{-3}$	0,78
1400°C-6h	$2,40 \cdot 10^{-3}$	0,79
1400°C-10h	$2,51 \cdot 10^{-3}$	0,78
1500°C-8h	$1,16 \cdot 10^{-2}$	0,79

Tableau II-3-3 : Valeurs de conductivités ioniques et d'énergies d'activation des composés apatites frittés sous différentes conditions.

La conductivité ionique du matériau apatite ne varie pas avec la durée du palier à 1400°C (Tableau II-3-), alors que la taille des grains de ce matériau augmente et que la densité des joints de grains diminue (Tableau II-3-2). En revanche, un saut de conductivité est observé lorsque le matériau est fritté à 1500°C pendant 8h. La conductivité devient alors très proche de celle de l'électrolyte YSZ <sup>[5]</sup>. Les énergies d'activation des matériaux frittés à 1400 et 1500°C sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que les mécanismes de conduction sont les mêmes à ces températures.

A ce stade de l'étude, nous ne savons pas si la diminution de la conductivité du matériau apatite fritté à 1400°C est provoquée par une forte densité de joints de grains ou par la nature des joints de grains.

La présence éventuelle de phases secondaires, formées à l'issue de la synthèse de la poudre apatite (i.e  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), a été étudiée par diffraction des RX sur les matériaux apatite frittés à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h et à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h (Figure II-3-15).

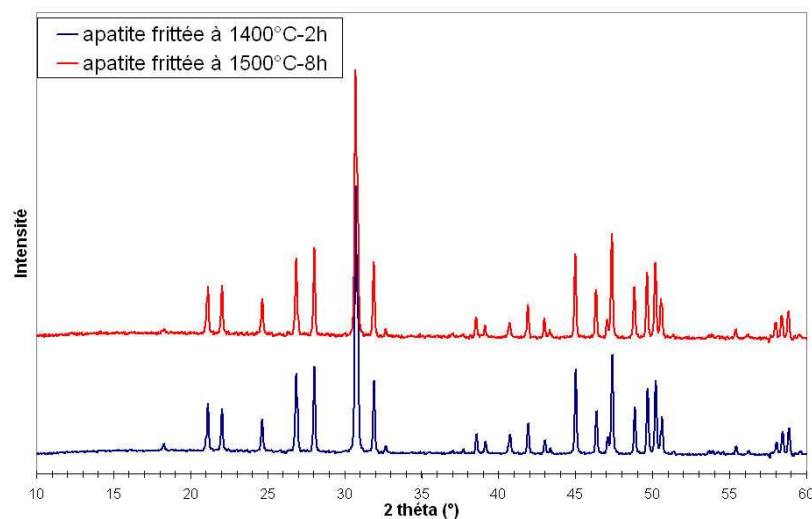


Figure II-3-15 : Diffractogrammes de l'apatite frittée à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h et à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h.

Aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des RX, quelles que soient les conditions de frittage. Cependant, la limite de détection de la diffraction des RX est estimée à 2%. Une observation par microscopie électronique en transmission a donc été effectuée sur ces échantillons. Elle devrait permettre non seulement de localiser les éventuelles phases secondaires dans le matériau apatite mais également de vérifier la « propreté » des joints de grains (Figure II-3-16).

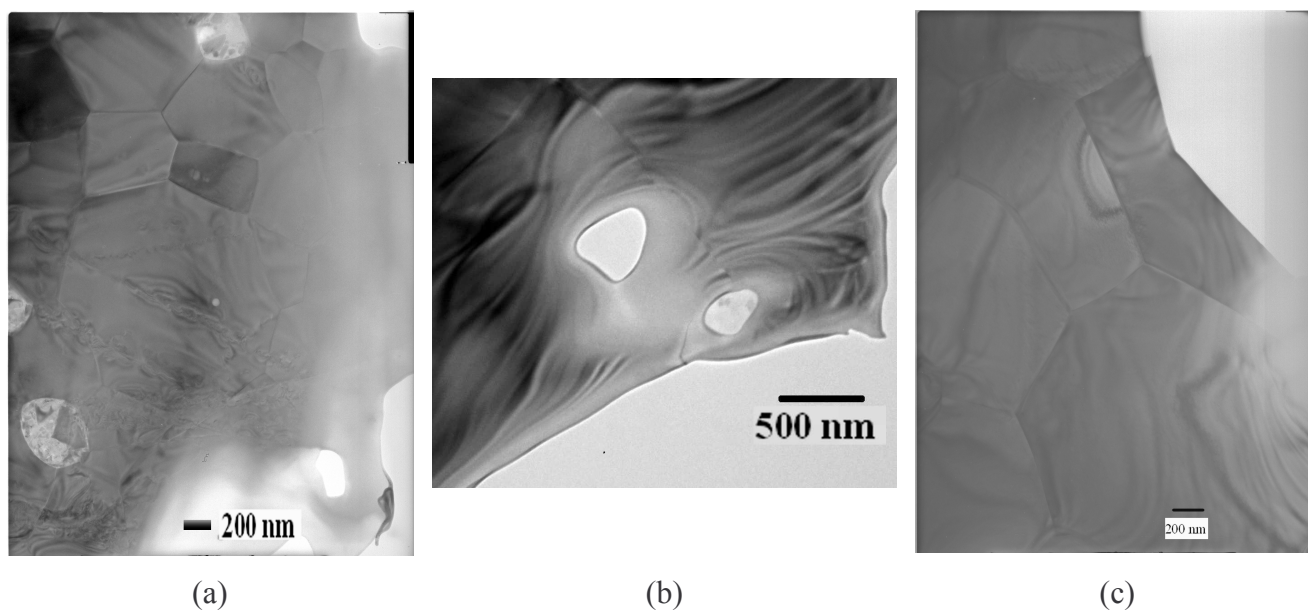


Figure II-3-16 : Images de microscopie électronique en transmission sur les matériaux apatites frittés à  $1400^\circ\text{C}$  pendant (a) 2h, (b) 10h et (c) à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h.



Dans les trois conditions de frittage, les joints de grains et les points triples sont propres et exempts de phases secondaires. En revanche, des cristaux blancs apparaissent dans les matériaux frittés à 1400°C. Des analyses EDS effectuées sur ces cristaux n'ont pas révélé la présence de strontium. Ils pourraient donc correspondre à des phases secondaires du type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Ces cristaux disparaissent lorsque le matériau apatite est fritté à 1500°C pendant 8h.

Aucune mesure de conductivité n'a été réalisée sur ces phases secondaires dans la littérature mais par analogie avec la phase isolante  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [7-9], la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  pourrait être considérée comme peu conductrice des ions  $\text{O}^{2-}$ . Nous n'avons aucune donnée concernant la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .

La présence de ces deux phases dans le matériau apatite fritté à 1400°C pourrait expliquer les valeurs de conductivité plus faibles par rapport au matériau fritté à 1500°C. Ainsi, à 1400°C, nous ne pouvons pas connaître la contribution positive ou négative des joints de grains sur la conduction du matériau apatite. En revanche, lorsque le matériau est fritté à 1500°C, l'absence de phases secondaires et une faible densité de joints de grains semble pouvoir expliquer l'augmentation de la conductivité ionique par rapport au matériau fritté à 1400°C.

### C. Influence de l'atmosphère de frittage sur la conductivité ionique de l'apatite

L'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été frittée à 1400°C pendant 2h sous balayage d'azote ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-5}$  MPa) avec pour objectif d'éliminer la présence des phases secondaires. La microstructure du matériau est légèrement modifiée par rapport à un frittage sous air : les grains ont sensiblement grossi, leur taille moyenne est centrée sur 0,83  $\mu\text{m}$  et la densité relative du matériau est de 97,4% (Figure II-3-17).

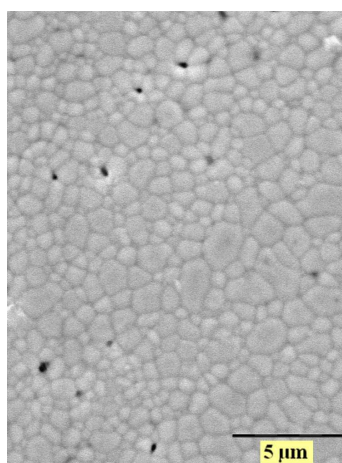


Figure II-3-17 : Micrographie MEB d'un échantillon apatite fritté sous azote à 1400°C pendant 2h.

La conductivité ionique de ce matériau a été mesurée par spectroscopie d'impédance (Figure II-3-18).

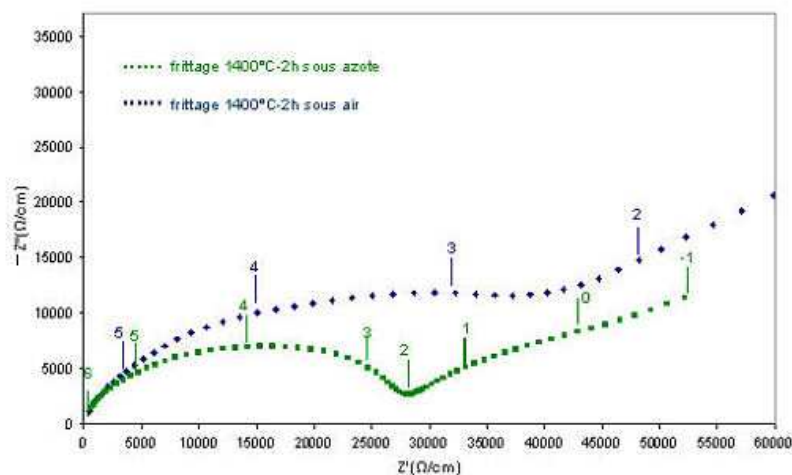


Figure II-3-18 : Diagrammes d'impédance à 300°C des échantillons apatite frittés sous air et sous azote à 1400°C pendant 2h.

A 300°C, la répartition en fréquence des deux diagrammes des matériaux frittés sous air et sous azote est similaire. La résistance de l'apatite frittée sous azote est plus faible que celle de l'apatite frittée sous air.

De la même manière que précédemment, nous considérerons que la contribution comprise entre  $10^6$  et  $10^2$  Hz correspond à celle de l'électrolyte et regroupe les contributions des grains et des joints de grains, qu'il est difficile de séparer. Les conductivités des matériaux ont donc été calculées à partir de la somme des résistances des contributions grains+joints de grains (Figure II-3-19 et Tableau II-3-6).

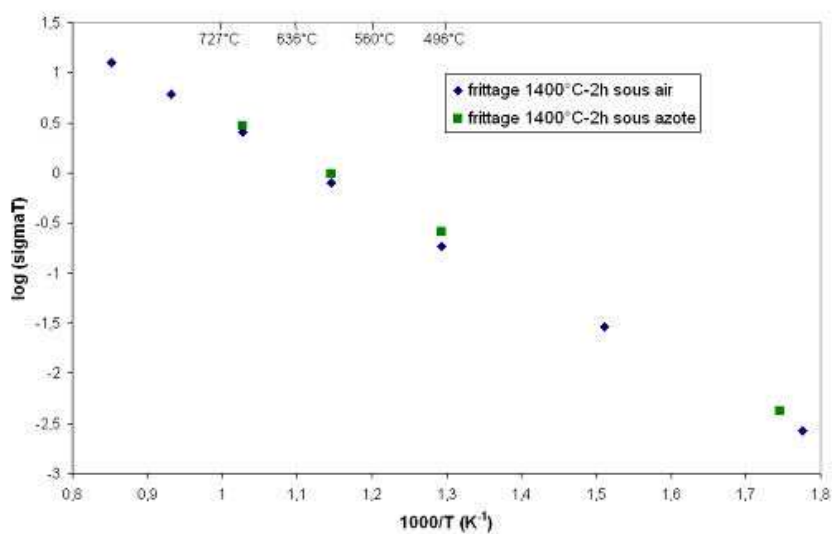


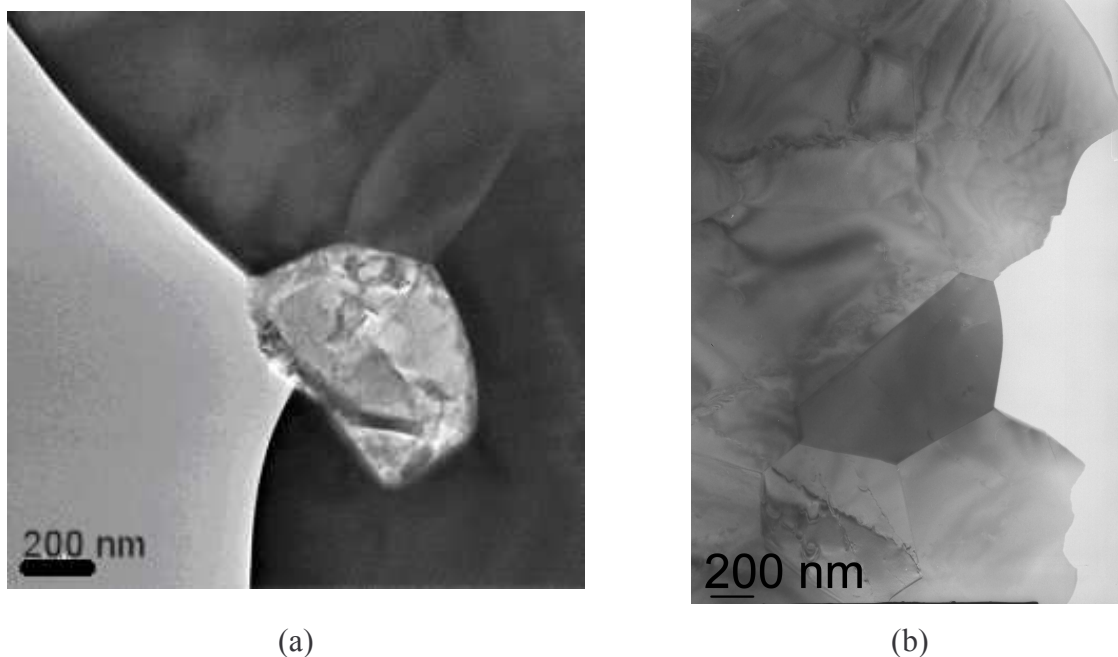
Figure II-3-19 : Diagrammes d'Arrhénius des matériaux apatites frittés à 1400°C pendant 2h sous air et sous azote.

Conditions de frittage	Conductivité ionique à 700°C (S/cm)	Energie d'activation (eV)
1400°C-2h sous air	$2,50 \cdot 10^{-3}$	0,78
1400°C-2h sous azote	$3,02 \cdot 10^{-3}$	0,77

**Tableau II-3-4 : Valeurs des conductivités ioniques et des énergies d'activation des composés apatites frittés sous air et sous azote à 1400°C pendant 2h.**

A 700°C, la conductivité de l'apatite frittée sous azote est sensiblement supérieure à celle de l'apatite frittée sous air. Les énergies d'activation sont identiques. Il y a donc peu d'évolution de la conductivité ionique lorsque le matériau est fritté sous conditions moins oxydantes que l'air.

Comme le montrent les clichés MET de la Figure II-3-20, les phases secondaires sont encore présentes sous forme de cristaux blancs dans le matériau fritté sous azote (a). L'atmosphère de frittage n'est peut être pas suffisamment réductrice pour permettre une dissolution totale de ces phases dans la matrice apatite. Les joints de grains et les points triples restent exempts de phases secondaires (b).



**Figure II-3-20 : Images de microscopie électronique en transmission sur le matériau apatite fritté à 1400°C pendant 2h sous azote.**

Finalement, il semblerait que ces phases secondaires constituent un frein pour la circulation des ions  $O^{2-}$  au sein du matériau apatite, en raison de la réduction de la section de passage des ions oxyde par une phase isolante et/ou de la variation de stœchiométrie de l'apatite. La présence des phases secondaires à 1400°C ne semble pas aberrante en se référant au diagramme de phase  $La_2O_3/SiO_2$ . Celui ci montre que la phase apatite n'est



thermodynamiquement pas la plus stable en dessous de 1600°C puisque les deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sont présentes.

Pour des raisons de mise en forme des éléments de la pile par co-frittage, la température de frittage de l'électrolyte sera fixée à 1400°C, malgré la présence des phases secondaires. Nous avons vérifié la stabilité des propriétés de conduction de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  à 700°C pendant 100h.

#### D. Vieillessement du matériau apatite sous air à 700°C

Le matériau apatite a été fritté sous air à 1400°C pendant 2h. Le Tableau II-3- représente l'évolution de la conductivité ionique du matériau apatite en fonction du temps, sous air à 700°C.

Temps (h)	0	1	17	20	23	25	100
$\sigma$ (S/cm)	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

**Tableau II-3-5 : Variation de la conductivité du matériau apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  fritté sous air à 1400°C pendant 2h, en fonction du temps à 700°C.**

La conductivité du matériau apatite est stable pendant 100h à 700°C. Les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ne semblent donc pas croître dans ce matériau pendant le fonctionnement à 700°C.

## IV. Conclusion

L'électrolyte apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est un conducteur purement ionique, ce qui est un avantage important par rapport à d'autres matériaux d'électrolytes qui présentent souvent un part de conduction électronique sous faible pression partielle d'oxygène. La conductivité de l'apatite frittée à 1400°C pendant 2h est de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm à 700°C. Elle n'évolue pas avec la durée du palier à 1400°C, bien qu'une légère croissance granulaire ait été observée (la taille moyenne des grains des matériaux frittés à 1400°C pendant 2h et 10h évolue de 0,7 à 1,5  $\mu\text{m}$ ). Des observations par Microscopie Electronique en Transmission ont montré la présence de deux phases secondaires isolantes lorsque le matériau est fritté à 1400°C. Ces phases constituent un frein à la conduction de l'apatite et leur présence ne permet donc pas de connaître l'influence de la taille des grains sur la conduction du matériau apatite à 1400°C. Une atmosphère de frittage moins oxydante ne permet pas de faire disparaître les phases secondaires. Néanmoins, elles ne semblent pas croître sous air à 700°C, puisque la conductivité ionique de l'apatite est stable au moins une centaine d'heures. Une augmentation de la température de frittage de l'électrolyte à 1500°C permet de faire croître les grains et de

résorber les deux phases secondaires. Ainsi, la conductivité du matériau apatite à 700°C passe de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm pour un frittage à 1400°C pendant 2h à  $1,2 \cdot 10^{-2}$  S/cm pour un frittage à 1500°C pendant 8h.

La mise en forme de la pile par co-frittage impose une température de frittage de l'électrolyte de 1400°C, favorisant la présence des phases secondaires qui réduisent la conduction du matériau apatite. Malgré cela, à cette température, l'apatite possède les principales caractéristiques requises pour un électrolyte de pile SOFC fonctionnant à 700°C (densité élevée, conduction purement ionique, stabilité chimique et électrochimique).

## V. Bibliographie

- [1] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.
- [2] Zview for Windows: Impedance/Gain Phase Graphing and Analysis Software-Operating Manual, Version 2.1, Scribner Associates, Southern Pines, NC, USA, 1998.
- [3] Schouler E, Fouletier J, Duclot M, et al., Rev. int. hautes Températ. Réfract., 1979, 16, p. 39.
- [4] Brisse A, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour pile à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse de doctorat, 2006, Université Joseph Fourier de Grenoble.
- [5] Han M, Tang X, Yin H, et al., Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs, Journal of Power Sources, 2007, 165, 2, p. 757-763.
- [6] Brisse A, Sauvet A.L, Barthet C, et al., Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , Solid State Ionics, 2007, 178, 23-24, p. 1337-1343.
- [7] Qiu L, Ichikawa T, Hirano A, et al.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 2003, 158, 1-2, p. 55-65.
- [8] Takeda Y, Ueno H, Imanishi N, et al.,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  for the electrode of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 1996, 86-88, Part 2, p. 1187-1190.
- [9] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, et al.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 1999, 118, 3-4, p. 187-194.

# Partie III

## La cathode de la pile à combustible SOFC

<b>I. Introduction</b>	<b>99</b>
<b>II. Mise en forme de la cathode</b>	<b>99</b>
<b>A. La poudre pérovskite</b>	<b>99</b>
<b>B. Mise en forme de la cathode par coulage en bande</b>	<b>101</b>
1. Caractérisation d'agents porogènes adaptés à la réalisation de matériaux poreux	101
2. Suspensions de coulage	102
3. Coulage en bande, découpe et thermocompression	103
4. Déliantage	103
5. Frittage	104
6. Conclusion	105
<b>C. Adaptation du comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode</b>	<b>106</b>
<b>D. Elaboration de matériaux poreux à porosité contrôlée par coulage en bande de suspensions pérovskite chargées en amidon de maïs</b>	<b>108</b>
<b>E. Co-frittage de l'électrolyte et de la cathode</b>	<b>109</b>
<b>F. Conclusion</b>	<b>111</b>
<b>III. Perméabilité gazeuse d'un support poreux</b>	<b>112</b>
<b>A. Introduction</b>	<b>112</b>
<b>B. Diffusion du gaz à travers un support poreux, loi de Darcy</b>	<b>112</b>
<b>C. Conclusion</b>	<b>116</b>
<b>IV. Propriétés électriques de la cathode</b>	<b>116</b>
<b>A. Influence du taux de porosité de la cathode</b>	<b>116</b>
<b>Conclusions</b>	<b>122</b>
<b>B. Matériau de cathode composite</b>	<b>123</b>
<b>C. Couche cathodique supplémentaire</b>	<b>131</b>
<b>D. Réduction de l'épaisseur de la cathode</b>	<b>134</b>
<b>V. Conclusion</b>	<b>135</b>
<b>VI. Bibliographie</b>	<b>136</b>

## I. Introduction

Un des éléments constitutifs de la pile à combustible SOFC est le matériau de cathode, catalyseur de la réduction de l'oxygène gazeux en ions  $O^{2-}$  diffusant dans l'électrolyte solide. Un bon matériau de cathode doit d'une part présenter une conductivité électrique supérieure à 50 S/cm ainsi que de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et, d'autre part, être perméable au gaz ce qui requiert une porosité ouverte supérieure à 30% en volume. Le matériau de cathode doit également être compatible avec l'électrolyte : la réactivité chimique entre les deux matériaux ainsi que l'écart des coefficients de dilatation doivent être minimisés.

Basé sur ces critères, notre choix s'est porté sur un matériau de cathode pérovskite de composition  $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ . Ce matériau est mis en forme par coulage en bande, thermocompressé avec l'électrolyte puis co-fritté.

Ce chapitre est scindé en trois parties : la première partie traite de la mise en forme de la cathode poreuse par coulage en bande et de l'adaptation du comportement au frittage du matériau de cathode avec celui de l'électrolyte en vue de leur co-frittage. La deuxième partie traite de la perméabilité aux gaz du matériau de cathode. Enfin, dans une dernière partie, les performances électrochimiques du matériau de cathode ont été évaluées par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. Les influences du taux de porosité de la cathode, de sa nature chimique mais également de son épaisseur sur les performances ont été évaluées.

## II. Mise en forme de la cathode

### A. La poudre pérovskite

La poudre pérovskite, de composition  $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  est une poudre commerciale fournie par Praxair. Cette poudre a été synthétisée par spray pyrolyse et est constituée d'agglomérats de nanoparticules d'environ 200 nm de diamètre (Figure III-1).

Sa densité est de 6 et sa surface spécifique est de 5,2 m<sup>2</sup>/g.

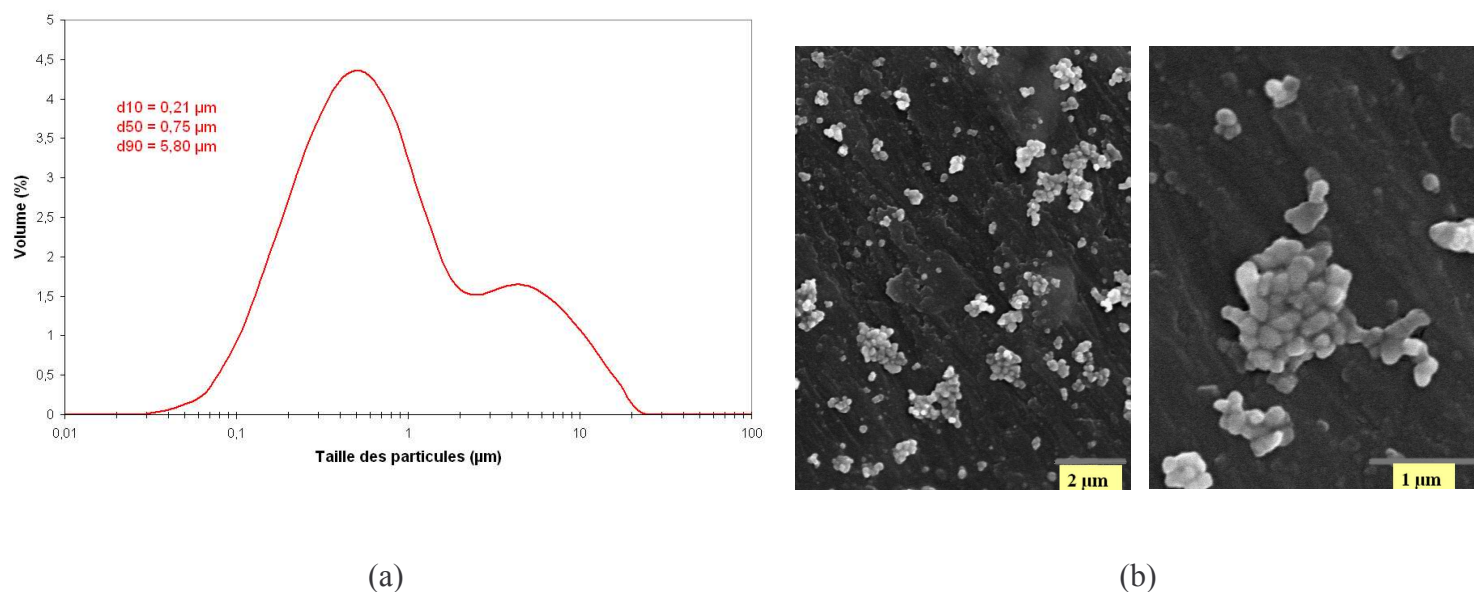


Figure III-1 : Caractéristiques morphologiques de la poudre pérovskite : (a) distribution granulométrique et (b) micrographies par Microscopie Electronique à Balayage.

Aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des RX sur cette poudre (Figure III-2).

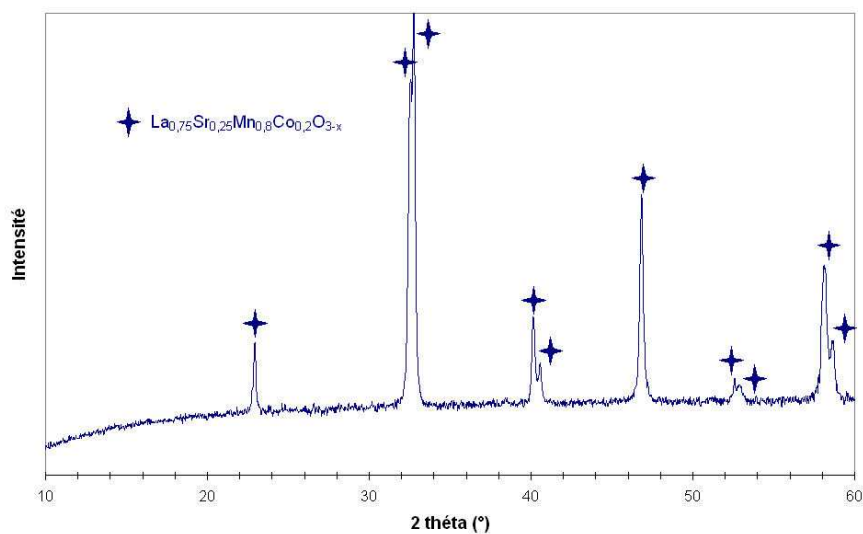


Figure III-2 : Diffractogramme de la poudre pérovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  fournie par Praxair.

La stœchiométrie de la poudre pérovskite a été vérifiée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES, après sa dissolution par micro-ondes dans un mélange d'acides constitué d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide phosphorique. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le Tableau III-1.

Elément	% massique théorique dans $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	% massique mesuré
La	57,30	55,62
Sr	12,05	12,95
Mn	24,17	24,84
Co	6,48	6,59

**Tableau III-1 : Analyses ICP de la poudre pérovskite fournie par Praxair et comparaison avec les valeurs attendues.**

Les écarts à la stœchiométrie recherchée sont relativement faibles pour le Sr, le Mn et le Co ; en revanche, cet écart est plus important pour le La, probablement à cause d'une mauvaise dissolution de cet élément chimique dans les acides.

### **B. Mise en forme de la cathode par coulage en bande**

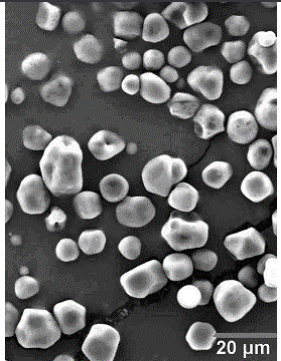
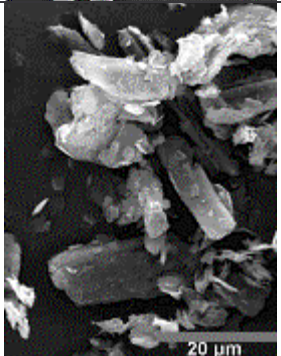
La cathode doit présenter une porosité ouverte d'au moins 30% en volume de manière à permettre la diffusion du gaz à travers l'épaisseur de ce matériau. La porosité doit avoir une taille minimale de quelques microns pour faciliter la diffusion du gaz. Différentes méthodes d'élaboration de matériaux poreux sont citées dans la littérature, parmi lesquelles nous retiendrons l'infiltration d'une mousse organique par une suspension céramique, le sous-frittage d'un matériau, des techniques colloïdales <sup>[1]</sup> ou encore l'introduction d'agents porogènes dans la suspension de coulage en bande <sup>[2-6]</sup>. Nous avons retenu cette dernière méthode car elle permet de créer des pores de taille et de forme variables selon le porogène utilisé et favorise également l'interconnexion du réseau poreux.

#### 1. Caractérisation d'agents porogènes adaptés à la réalisation de matériaux poreux

Un agent porogène est un composé pyrolysable, permettant de générer une porosité thermodynamiquement stable lors du frittage si le diamètre des pores est suffisamment important par rapport à la taille des grains de poudre. En général, les particules de porogène ont une taille supérieure à celle des grains de poudre d'au moins un ordre de grandeur, soit une taille d'une dizaine de microns dans notre cas. Ces pores de grande taille ne seront pas résorbés lors du frittage. La quantité de porosité créée dans le matériau dépendra directement de la quantité d'agent porogène introduit dans la suspension. La porosité d'un matériau devient interconnectée pour une teneur en agent porogène comprise entre 15 et 30% en volume, dépendant de sa taille et de sa forme <sup>[7]</sup>.

Deux natures d'agents porogènes ont été utilisées dans ce travail : la première est une poudre d'amidon de maïs <sup>[5, 8]</sup> et la seconde est une poudre de graphite <sup>[9-11]</sup>. Ces porogènes ne sont

pas solubles dans le solvant (MEK/EtOH) et ne présentent pas ou peu d'interactions avec les espèces organiques. Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau III-2.

Porogène	Origine	Granulométrie	Densité	Micrographie
Amidon de maïs	Roquette Frères	$d_{50} = 15 \mu\text{m}$	1,51	
Graphite	Timcal Graphite & Carbon	$d_{50} = 10 \mu\text{m}$	2,20	

**Tableau III-2 : Caractéristiques des deux agents porogènes utilisés dans les suspensions de coulage.**

La morphologie des deux agents porogènes est totalement différente : celle de l'amidon de maïs est relativement sphérique et homogène alors que celle du graphite est sous forme de plaquettes. La forme des pores résultante après frittage du matériau de cathode dépendra donc directement du type d'agent porogène utilisé.

## 2. Suspensions de coulage

La préparation d'une suspension de coulage diffère légèrement par rapport à un matériau dense (chapitre 1, partie II). L'agent porogène est ajouté après l'étape d'homogénéisation finale de la suspension avec une étape supplémentaire de mélange pendant 3h pour atteindre une distribution uniforme du porogène dans la suspension. L'amidon de maïs, étant un composé hygroscopique, est étuvé à 100°C avant son incorporation dans la suspension de coulage.

Deux proportions différentes d'amidon de maïs et de graphite ont été ajoutées à la suspension de pérovskite. La composition des suspensions optimisées est donnée dans le Tableau III-3.



		1	2
% volumique	Pérovskite	21,4	13,4
	Solvant	45,6	65,3
	Phase organique	17,5	10,9
	Amidon de maïs	15,5	--
	Graphite	--	10,4
$f_V^{AP} = \frac{V_{AP}}{V_{AP} + V_{céramique}} (\%)$		42,2	43,8

**Tableau III-3 : Composition des suspensions de coulage en bande ;  $f_V^{AP}$  = fraction volumique d'agent porogène introduit dans la suspension de coulage,  $V_{AP}$  = volume d'agent porogène,  $V_{céramique}$  = volume de poudre pérovskite.**

L'introduction d'un agent porogène dans une suspension de coulage en bande impose généralement une augmentation de la teneur en liant et en plastifiant par rapport à une suspension pérovskite dense, de manière à assurer une tenue mécanique et une flexibilité de la bande crue satisfaisantes. Le taux de charge de la suspension est également réduit en raison de l'augmentation de viscosité résultant de l'ajout de l'agent porogène.

### 3. Coulage en bande, découpe et thermocompression

Après coulage de la suspension selon le protocole établi dans le chapitre 1 de la partie II et séchage de la bande, celle-ci est poinçonnée en pastilles de 30 mm de diamètre. Une bande crue a une épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Plusieurs pastilles d'une même bande sont ensuite empilées puis thermocompressées à une température de 85°C et sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn. Le taux de compaction (inorganique uniquement) varie de 47,3% pour le graphite à 53% pour l'amidon de maïs. Les pastilles sont conservées en milieu anhydre pour éviter toute reprise d'eau et gonflement des particules d'amidon de maïs.

### 4. Déliantage

Le cycle thermique de déliantage d'un matériau de cathode contenant un agent porogène diffère de celui d'un matériau n'en contenant pas, mais diffère également selon le type d'agent porogène utilisé (Figure III-3). En effet, la pyrolyse de l'amidon de maïs est réalisée à plus faible température (de l'ordre de 600°C) que celle du graphite (de l'ordre de 900°C).



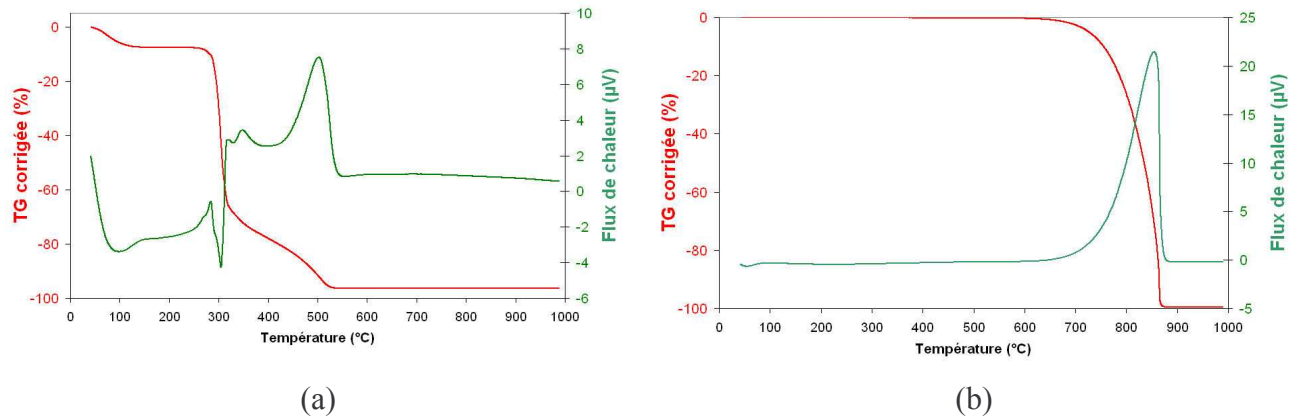


Figure III-3 : ATD-TG de l'amidon de maïs (a) et du graphite (b) réalisées sous air à 1000°C, avec une rampe de montée en température de 5°C/mn.

Le cycle thermique de déliantage des échantillons de cathode contenant un agent porogène est résumé dans le Tableau III-4 :

Agent porogène	Rampe 1	Palier	Rampe 2
Amidon de maïs	0,2°C/mn	600°C-2h	5°C/mn → Tamb
Graphite	0,2°C/mn	900°C-2h	5°C/mn → Tamb

Tableau III-4 : Cycle thermique de déliantage sous air des échantillons de cathode contenant un agent porogène.

### 5. Frittage

Une analyse dilatométrique a été réalisée sur un matériau de cathode poreux (amidon de maïs,  $f_v^{AP}=42,2\%$ ), de manière à évaluer son retrait au cours du frittage sous air à 1400°C pendant 2h (Figure III-4).

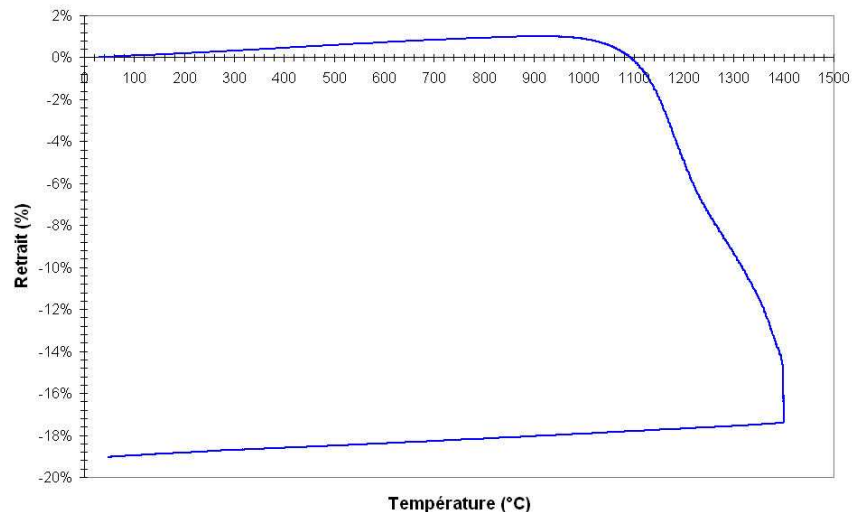
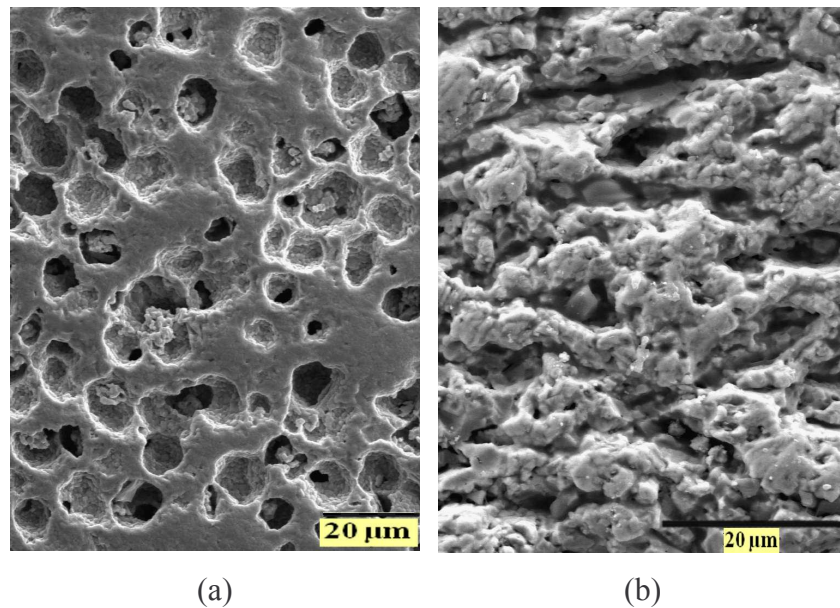


Figure III-4 : Analyse dilatométrique effectuée à 1400°C pendant 2h sur un échantillon pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ ) poreux (amidon de maïs,  $f_v^{AP} = 42,2\%$ ) thermocompressé et délianté.

Le frittage de ce matériau sous air à 1400°C pendant 2h conduit à un retrait linéaire de 19% et à une densité relative de 66,5% (Figure III-5 (a)).

Quant au matériau de cathode poreux élaboré en utilisant le graphite, la porosité, de l'ordre de 30,5%, est lamellaire et orientée parallèlement au sens du coulage. Les ligaments sont relativement denses (Figure III-5 (b)). Cependant, la porosité est majoritairement fermée, ce qui est évidemment à proscrire pour un matériau de cathode. A la vue de ces résultats, l'utilisation du graphite sera abandonnée et dans la suite de l'étude, seul l'amidon de maïs sera employé en tant qu'agent porogène.



**Figure III-5 : Micrographies MEB d'une coupe d'un échantillon de cathode fritté sous air à 1400°C pendant 2h, (a) amidon de maïs et (b) graphite.**

## 6. Conclusion

Il est possible d'élaborer un matériau de cathode poreux par incorporation d'un agent porogène dans la suspension de coulage en bande. L'amidon de maïs constituera notre référence dans la suite de l'étude étant donné que le graphite conduit à une porosité plus faible et essentiellement fermée.

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'un cœur de pile constitué d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode, par coulage en bande et co-frittage. Le succès du co-frittage des trois matériaux réside en partie dans une adaptation de leurs comportements au frittage.

A ce stade, le frittage de l'électrolyte et de la cathode est relativement différent, d'un point de vue de la température de début de densification mais aussi du retrait final (Figure III-6). Dans la suite de l'étude, nous nous attacherons donc à ajuster le comportement au frittage de ces deux matériaux de manière à éviter toute formation de fissures, de délamination ou de déformations pendant l'étape de co-frittage.

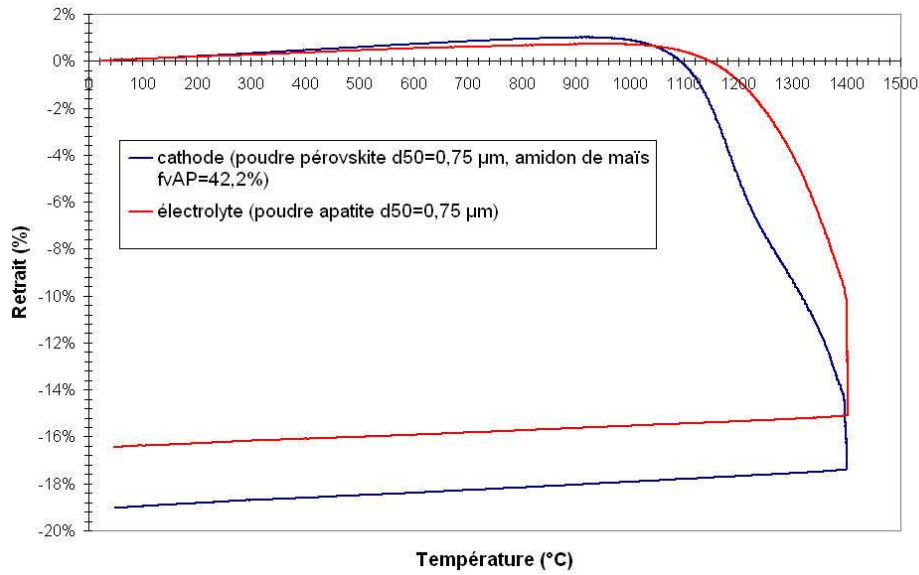
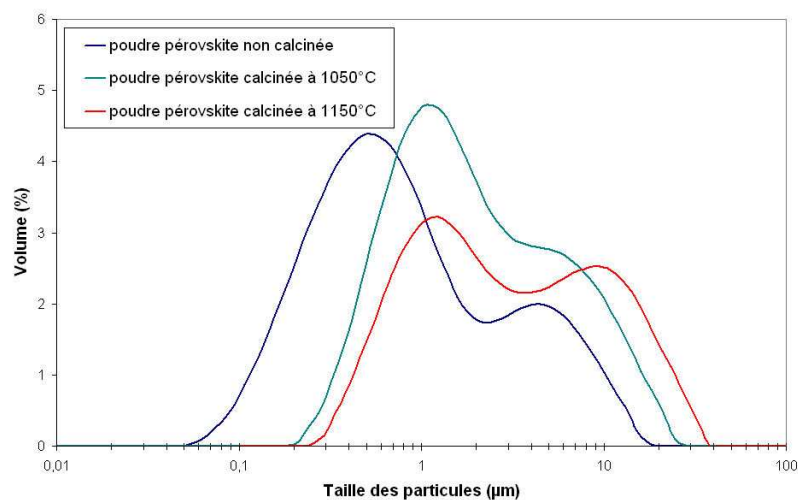


Figure III-6 : Comportement au frittage de l'électrolyte apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ ) et de la cathode pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ , amidon de maïs  $f_v^{AP}=42,2\%$ ).

### C. Adaptation du comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode

La poudre apatite présente une répartition granulométrique monomodale centrée sur  $0,75\mu\text{m}$  et le frittage du matériau d'électrolyte à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h conduit à un matériau dense ( $d_r = 98,2\%/d_{th}$ ). L'adéquation entre les températures de début de densification des matériaux d'électrolyte et de cathode a été réalisée grâce à une diminution de la réactivité au frittage de la poudre pérovskite. Les retraits finaux des deux matériaux, quant à eux, ont été ajustés en modifiant les taux de compaction en cru. Ces derniers sont adaptés en modifiant la teneur en organiques introduits dans les suspensions de coulage ainsi que le rapport volumique liant sur plastifiant.

De manière à diminuer sa réactivité au frittage, la poudre pérovskite a été calcinée à  $1050$  et  $1150^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure III-7 et Tableau III-5).



**Figure III-7 : Répartition granulométrique des poudres pérovskites calcinées à différentes températures.**

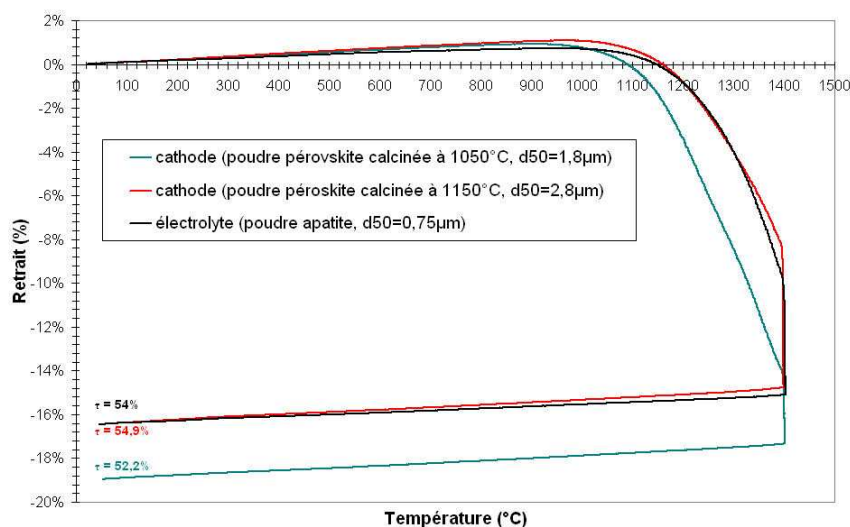
La calcination de la poudre pérovskite à différentes températures conserve la répartition bimodale de la distribution granulométrique.

Température de calcination (°C)	$d_{50}$ (µm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
Non calcinée	0,75	5,2
1050	1,84	2,7
1150	2,84	2,1

**Tableau III-5 : Influence de la température de calcination de la poudre pérovskite sur ses paramètres physico-chimiques (granulométrie et surface spécifique).**

La surface spécifique de la poudre diminue avec l'augmentation de la température de calcination. L'objectif consistant à diminuer la réactivité de la poudre pérovskite est ici atteint.

A partir des poudres pérovskite calcinées, deux échantillons poreux ont été réalisés par coulage en bande de suspensions. Dans les deux cas, la fraction volumique d'amidon de maïs incorporé a été fixée à 42,2%. Une analyse dilatométrique a ensuite été effectuée sur chaque échantillon délianté (Figure III-8). Le comportement dilatométrique de l'électrolyte est reporté sur la figure de manière à le comparer avec celui des cathodes.



**Figure III-8 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'électrolyte avec celui des matériaux de cathode élaborés à partir de poudres pérovskite calcinées à 1050 et 1150°C.  $\tau$  représente le taux de compaction des échantillons déliantés.**

La calcination de la poudre pérovskite à 1150°C pendant 2h permet de faire concorder les températures de début de frittage de l'électrolyte et de la cathode. Les retraits obtenus après frittage sont identiques. A 1050°C, la diminution du taux de compaction par rapport à l'électrolyte a pour conséquence une augmentation du retrait au frittage de 3% et la température de début de densification reste inférieure à celle de l'électrolyte.

#### **D. Elaboration de matériaux poreux à porosité contrôlée par coulage en bande de suspensions pérovskite chargées en amidon de maïs**

Dans la suite de l'étude, la poudre pérovskite a été calcinée sous air à 1150°C pendant 2h. Deux proportions différentes d'amidon de maïs ont été incorporées dans les suspensions de coulage. Les teneurs en porosité résultantes des cathodes frittées sous air à 1400°C pendant 2h varient de 35,8% à 42,7% (Tableau III-6 et Figure III-9).

Fraction volumique de porogène (%)	Taux de porosité (%)
49,7	42,7
42,2	35,8

**Tableau III-6 : Correspondance entre la fraction volumique de porogène introduite dans la suspension de coulage en bande et le taux de porosité de la cathode mesuré par poussée d'Archimède.**

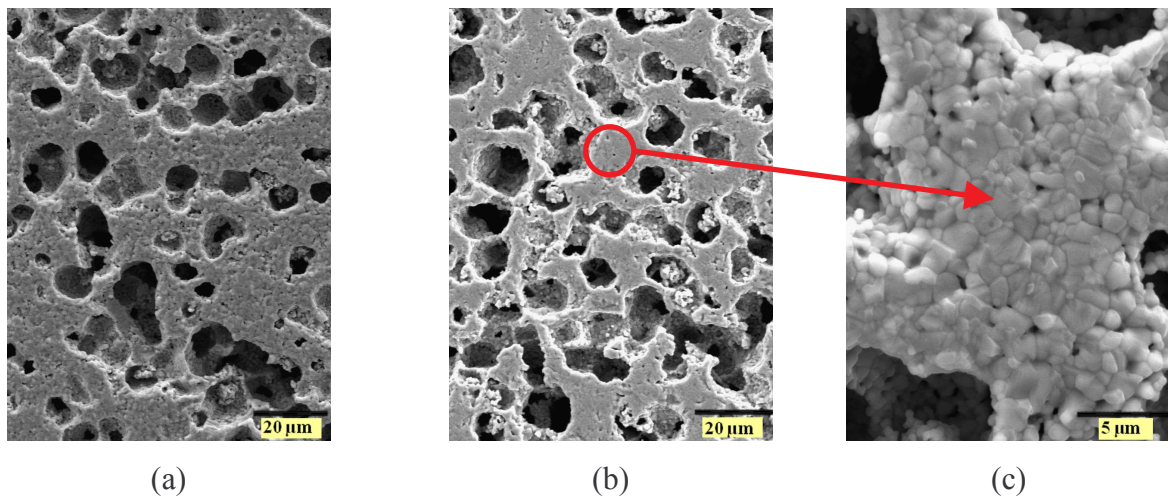


Figure III-9 : Microstructures des échantillons de cathode frittés contenant (a) un taux de porosité de 35,8% et (b) de 42,7% ; (c) zoom sur un ligament.

Dans les deux cas, la porosité est interconnectée et débouchante en surface. Les ligaments sont relativement denses, avec une taille moyenne des grains de 1,5  $\mu\text{m}$ .

La teneur en amidon de maïs dans la suspension de coulage influence peu le retrait que prend la cathode au cours de son frittage (Figure III-10) : la différence de retrait entre les cathodes contenant respectivement 42,2% et 49,7% d'agent porogène est de 1,3%.

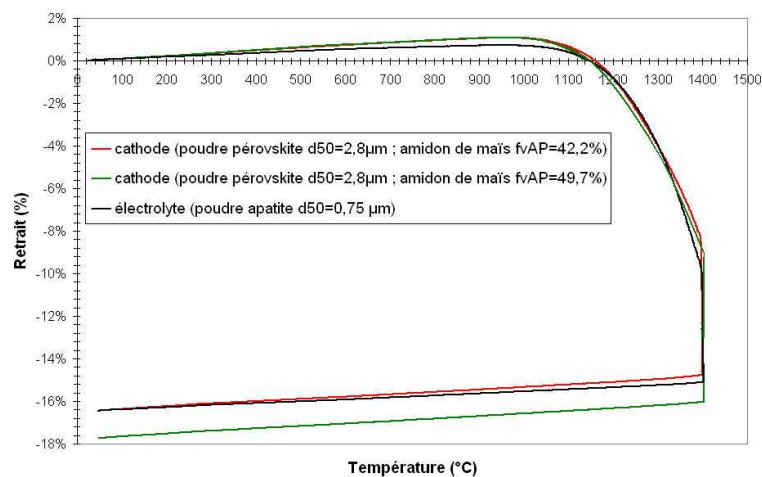
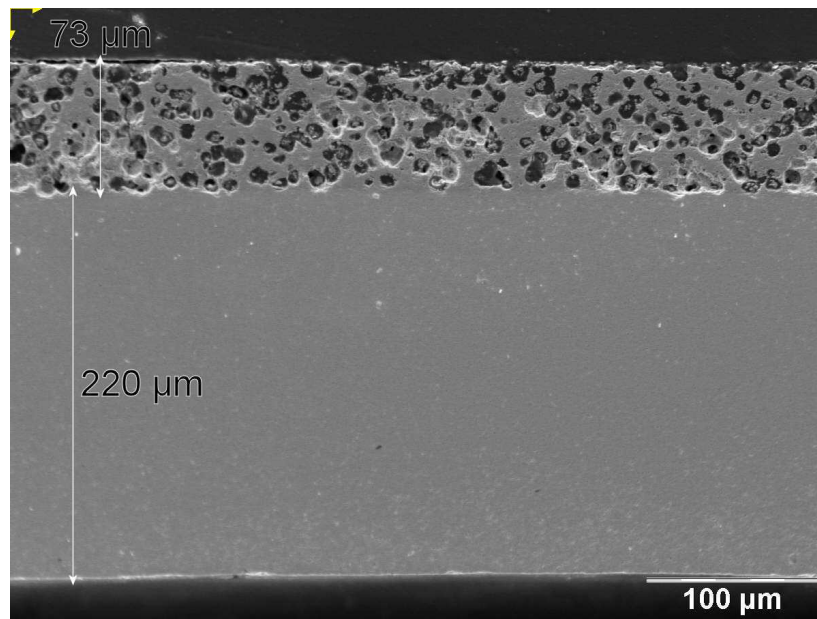


Figure III-10 : Influence de la teneur en porogène sur le retrait au frittage du matériau de cathode.

### E. Co-frittage de l'électrolyte et de la cathode

La demi cellule électrolyte-cathode a été élaborée en empilant une pastille d'électrolyte (poudre apatite,  $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ ) et une pastille de cathode poreuse (poudre pérovskite,  $d_{50} = 2,8 \mu\text{m}$  ; amidon de maïs,  $f_v^{AP} = 42,2\%$  ou  $49,7\%$ ). L'empilement a ensuite été thermocompressé à  $85^\circ\text{C}$  et sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure III-11).





**Figure III-11 : Micrographie MEB de la demi-cellule électrolyte-cathode co-frittée sous air à 1400°C pendant 2h ( $f_v^{AP}$  cathode = 42,2%).**

La demi-cellule est plane. Aucune délamination n'a été observée entre les deux matériaux. L'électrolyte dense et la cathode poreuse ont des épaisseurs respectivement égales à 220 μm et 73 μm. La porosité de la cathode semble interconnectée et ouverte avec une taille de pores d'environ 15 μm. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur des cathodes massives (Figure III-9).

Des analyses EDS réalisées à l'interface entre l'électrolyte et la cathode et dans l'électrolyte à 2 μm de l'interface ont montré l'absence de diffusion des éléments de la pérovskite (Mn, Co) dans l'apatite (Figure III-12 (a)). De plus, aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des RX sur un mélange de poudres apatite et pérovskite fritté à 1400°C pendant 2h puis vieilli à 700°C pendant 48h (Figure III-12 (b)). Ces analyses permettent de montrer que les matériaux d'électrolyte et de cathode sont stables chimiquement pendant le frittage et le fonctionnement de la pile à 700°C.

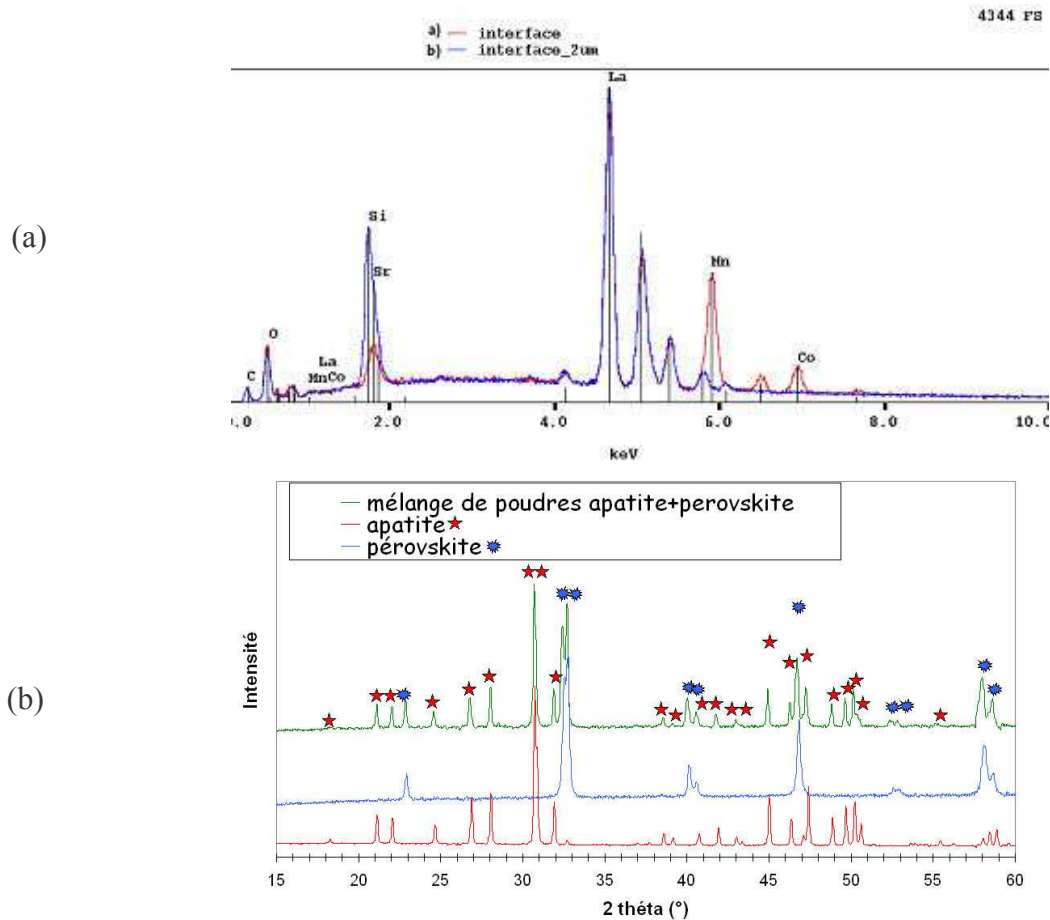


Figure III-12 : (a) Analyses EDS effectuées à l'interface entre l'électrolyte (apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ) et la cathode (pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) et dans le matériau d'électrolyte à 2  $\mu\text{m}$  de l'interface et (b) diffractogramme effectué sur un mélange de poudres apatite+pérovskite (50/50 vol) fritté sous air à 1400°C pendant 2h et vieilli sous air à 700°C pendant 48h.

## F. Conclusion

Des matériaux poreux ( $35,8\% < \text{porosité interconnectée} < 42,7\%$ ) ont été élaborés par coulage en bande de suspensions de pérovskite contenant un agent porogène (amidon de maïs et graphite). Le graphite a été abandonné car il ne permet pas d'obtenir une porosité débouchante en surface suffisante après frittage. En revanche, l'incorporation de l'amidon de maïs dans une suspension de coulage conduit à des matériaux dont la porosité est ouverte et interconnectée. Ces paramètres sont importants car ils vont contrôler la diffusion du gaz à travers l'épaisseur du matériau de cathode depuis sa surface jusqu'à l'interface avec l'électrolyte. Le flux de gaz traversant un matériau poreux est directement relié à l'interconnexion du réseau poreux. Il nous a donc semblé intéressant de mesurer la perméabilité du support poreux en fonction du taux de porosité de la cathode (partie III).

Les cinétiques de frittage et les retraits de l'électrolyte et de la cathode ont été ajustés et le cofrittage des deux matériaux à 1400°C pendant 2h permet d'obtenir une demi cellule plane sans délamination ni réactivité chimique entre l'apatite et la pérovskite.



### III. Perméabilité gazeuse d'un support poreux

#### A. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de mesurer un flux de gaz (azote) traversant une membrane poreuse élaborée par coulage en bande d'une suspension pérovskite contenant de l'amidon de maïs et frittée sous air à 1400°C pendant 2h. Deux membranes, d'une épaisseur de 1,2 mm, contenant des taux de porosité de 35,8 à 42,7% ont été testées.

Les mesures sont effectuées à température ambiante.

Une des faces du support poreux est soumise à un débit d'azote croissant, alors que l'autre face reste à la pression atmosphérique. La différence de pression entre les deux faces du support est mesurée par un capteur de pression différentiel et le débit d'azote est contrôlé par un débitmètre gazeux (Figure III-13).

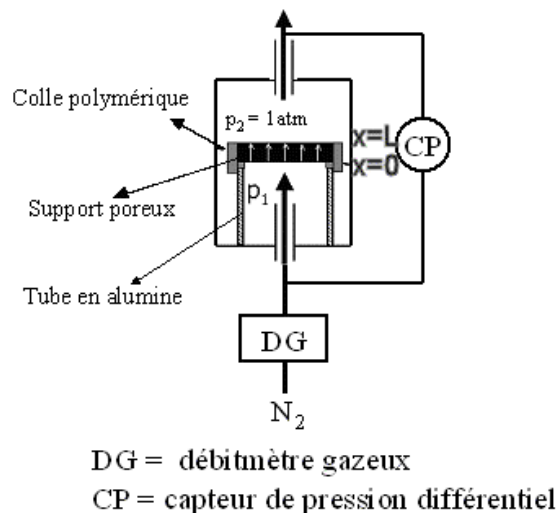


Figure III-13 : Schéma du montage de mesure de la perméabilité gazeuse de supports poreux.

#### B. Diffusion du gaz à travers un support poreux, loi de Darcy

La circulation d'un gaz à travers un support poreux dépend de la taille et de la morphologie des pores constitutifs du réseau poreux et de la tortuosité des pores.

La tortuosité  $\tau$  de la porosité peut être définie comme le carré du rapport de la distance parcourue par le fluide,  $L_e$  sur la distance effective de déplacement,  $L$  <sup>[12]</sup> (équation III-1).

$$\tau = \left(\frac{L_e}{L}\right)^2 \quad \text{Équation III-1}$$

Avec  $L_e$  = longueur effective du déplacement du fluide, c'est-à-dire longueur moyenne des lignes de courant du fluide traversant l'échantillon,

$L$  = distance parcourue par le fluide, c'est-à-dire longueur de l'échantillon poreux dans la direction de l'écoulement.

Lorsqu'une structure poreuse est soumise à un flux de gaz, deux types d'écoulements peuvent être observés : un écoulement visqueux (flux de Poiseuille) et un écoulement non visqueux (flux de Knudsen et flux de glissement).

Le flux total de gaz à travers la membrane poreuse est donc défini comme étant la somme des trois contributions :

$$Q = Q_{\text{Knudsen}} + Q_{\text{glissement}} + Q_{\text{Poiseuille}} \quad \text{Équation III-2}$$

Le flux dominant parmi ces trois contributions dépendra du nombre de Knudsen ( $Kn$ ) défini comme étant le rapport du rayon moyen d'interconnexion des pores,  $r_p$  sur le libre parcours moyen des molécules de gaz,  $\lambda$ . Dans le cas d'un flux d'azote,  $\lambda = 65$  nm.

Pour des pores de petite taille où le rapport  $2r_p/\lambda$  est très inférieur à 1, le flux de Knudsen est le mécanisme de transport du gaz dominant. Lorsque le rapport est compris entre 1 et 10, le flux de glissement apporte une contribution dominante sur le flux total, bien que le flux visqueux de Poiseuille et le flux de Knudsen soient aussi présents. Enfin, pour des pores de plus grandes dimensions où le rapport est largement supérieur à 10, le flux de Poiseuille domine bien qu'une contribution de flux par glissement ne soit pas négligeable <sup>[13]</sup>.

La perméabilité apparente  $k_A$  au gaz relative à l'écoulement visqueux dans un support poreux peut être calculée à partir du débit volumique de gaz traversant l'échantillon ( $D_v$ ,  $m^3/s$ ), par application directe de la loi de Darcy <sup>[14-16]</sup> :

$$D_v = -\frac{k_A}{\mu} S \frac{dP}{dx} \quad \text{Équation III-3}$$

$\mu$  représente la viscosité du gaz ( $\mu_{\text{azote}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$  Pa.s),  $S$  est la section de passage du gaz ( $m^2$ ) et  $dP/dx$  représente le gradient de pression dans le pore.

L'intégration de cette équation sur la longueur de l'échantillon traversé par le gaz (de  $x=0$  à  $x=L$ , avec  $P=P_1$  pour  $x=0$  et  $P=P_2$  pour  $x=L$ ) conduit à l'équation III-4 :

$$P_2 D_v L = -\frac{k_A}{\mu} S \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2} = +\frac{k_A}{\mu} S \Delta P \times P_m \quad \text{Équation III-4}$$

Avec  $\Delta P = P_1 - P_2$ , la différence de pression mesurée par le capteur de pression différentiel

et  $P_m = \frac{P_1 + P_2}{2}$ , la pression moyenne du gaz au sein de l'échantillon.

L'équation III-4 peut également s'écrire :

$$\frac{P_2 D_{v2}}{RTS\Delta P} = + \frac{k_A}{RT\mu L} P_m \quad \text{Équation III-5}$$

R est la constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et T est la température (K).

En exprimant le débit volumique  $D_{v2}$  en mol/s, la loi de Darcy se met sous la forme :

$$\frac{D_{v2}}{S\Delta P} = + \frac{k_A}{RT\mu L} P_m \quad \text{Équation III-6}$$

L'expression de la loi de Darcy (équation III.6) n'est pas rigoureusement exacte car cette loi ne tient compte que de l'écoulement visqueux d'un gaz. Or, l'écoulement gazeux n'est pas purement visqueux et la contribution d'un flux de glissement doit être prise en compte<sup>[15, 16]</sup>.

Il existe différentes méthodes permettant d'isoler la part des écoulements visqueux des écoulements non visqueux. L'approche de Carman<sup>[12]</sup> permet à partir des mesures de  $\frac{D_{v2}}{S\Delta P}$ , de définir les perméabilités intrinsèques  $k_v$  et  $k_{gl}$  relatives aux écoulements visqueux et aux écoulements par glissement (équation III-7).

$$\frac{D_{v2}}{S\Delta P} = AP_m + B \quad \text{Équation III-7}$$

Carman considère dans cette expression que le flux est laminaire et que la pression est suffisamment élevée pour que le flux non visqueux de Knudsen puisse être considéré comme négligeable par rapport aux flux de glissement et de Poiseuille. La vérification du caractère laminaire du flux d'azote au sein du matériau poreux sera effectuée en calculant le nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\rho V d}{\mu} \quad \text{Équation III.8}$$

$\rho$  est la masse volumique de l'azote ( $\text{kg.m}^{-3}$ ), V est la vitesse du gaz à travers les pores (m/s), d est le diamètre moyen des pores (m) et  $\mu$  est la viscosité du gaz (Pa.s).

Le tracé de  $\frac{D_{v2}}{S\Delta P}$  en fonction de la pression moyenne (équation III-7) est une droite de pente A et d'ordonnée à l'origine B (Figure III-14). Le premier terme A (équation III-9) est relatif à l'écoulement visqueux de Poiseuille et permet d'avoir accès à la perméabilité intrinsèque  $k_v$  ;

le second terme B (équation III-10) correspond à l'écoulement par glissement et permet de déterminer  $k_{gl}$ .

$$A = \frac{k_v}{RT\mu L} \text{ avec } k_v = \frac{\varepsilon_p r_p^2}{\tau} \quad \text{Équation III-9}$$

$$B = \frac{4}{3} \frac{k_{gl}}{RTL} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \text{ avec } k_{gl} = \frac{\varepsilon_p r_p}{\tau} \quad \text{Équation III-10}$$

M est la masse molaire du gaz ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$\varepsilon_p$  est le taux de porosité de l'échantillon (%),  $r_p$  est le rayon moyen d'interconnexion des pores (m) et  $\tau$  représente la tortuosité de la porosité.

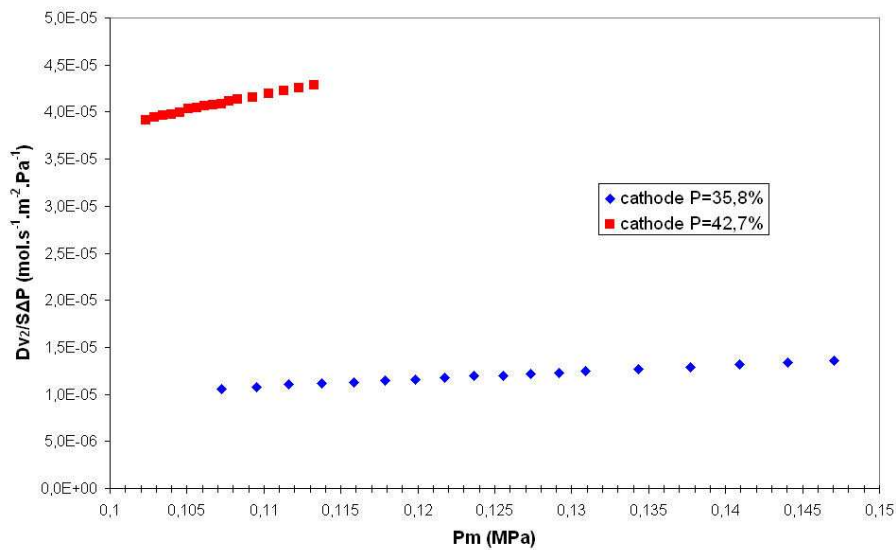


Figure III-14 : Evolution du flux d'azote traversant une membrane poreuse pour deux taux de porosité.

Le flux d'azote traversant la membrane poreuse augmente avec le taux de porosité.

Le rapport A/B est couramment utilisé pour déterminer le rayon moyen d'interconnexion des pores  $r_p$  ainsi que la tortuosité de la porosité  $\tau$  [17, 18] (équations III-11 et III-12) :

$$r_p = \frac{16A\mu}{3B} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Équation III-11}$$

$$\tau = \frac{256\varepsilon_p A\mu}{9B^2\pi ML} \quad \text{Équation III-12}$$

Les diamètres d'interconnexion des pores, calculés à partir de l'équation III-11, sont respectivement de 2,5 et 6,2  $\mu\text{m}$  pour des membranes dont le taux de porosité est de 35,8 et 42,7%.

Le nombre de Reynolds est inférieur à  $10^2$  permettant de considérer un flux laminaire.

Le nombre de Knudsen a été calculé à partir des résultats et est dans les deux cas largement supérieur à 10, ce qui signifie que l'écoulement gazeux à travers la membrane est majoritairement visqueux.

A la vue des résultats présentés Figure III-14, l'augmentation du diamètre d'interconnexion des pores avec la porosité est bénéfique pour la diffusion du gaz dans le support poreux. Néanmoins, la tortuosité de la porosité est un paramètre important dans le cadre de notre application car une porosité très tortueuse est certainement bénéfique à un plus grand échange de l'oxygène gazeux avec le matériau de cathode conducteur mixte. Ainsi, la tortuosité de la porosité, calculée à partir de l'équation III-12, varie de 18,4 à 30,1 lorsque le taux de porosité de la cathode passe de 35,8% à 42,7%.

### C. Conclusion

Une membrane est d'autant plus perméable aux gaz qu'elle est poreuse. De plus, le diamètre moyen d'interconnexion des pores ainsi que la tortuosité de la porosité augmentent avec le taux de porosité de la membrane dans la gamme de porosité testée. L'influence de l'évolution de ces paramètres sur les performances électriques du matériau de cathode sera évaluée dans le chapitre suivant.

## IV. Propriétés électriques de la cathode

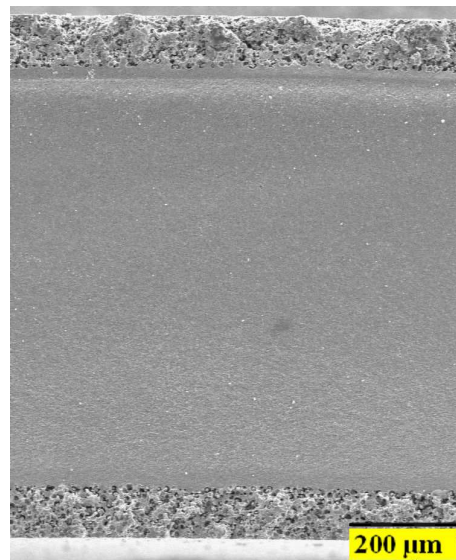
Les performances électrochimiques du matériau de cathode ont été évaluées, par spectroscopie d'impédance, sur des cellules symétriques - cathode,  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  /électrolyte,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ /cathode - réalisées par coulage en bande et co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h.

Nous avons ici évalué l'influence du taux de porosité de la cathode, de son épaisseur ainsi que de sa composition chimique sur la résistance d'électrode.

Les mesures d'impédance ont été réalisées de 300 à 900°C avec une tension alternative de 30 mV, à l'OCV et pour une gamme de fréquence allant de  $10^{-3}$  à  $10^6$  Hz.

### A. Influence du taux de porosité de la cathode

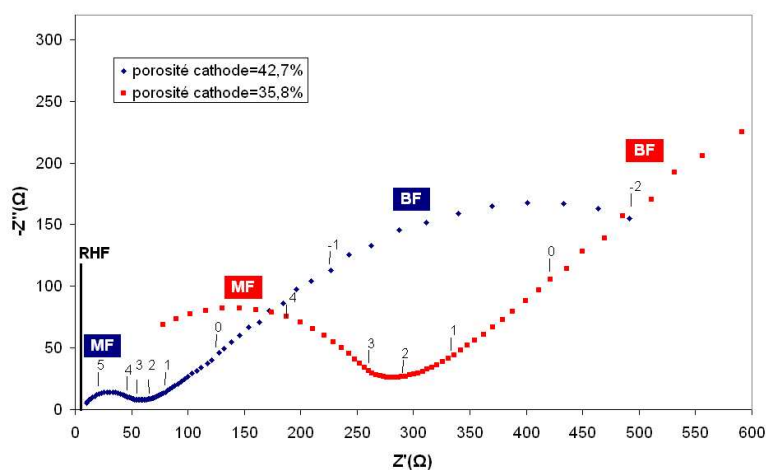
Deux fractions volumiques d'amidon de maïs, respectivement égales à 42,2% et 49,7% ont été introduites dans les suspensions de coulage des cathodes. Les cellules symétriques ont été élaborées en empilant 5 pastilles d'électrolyte (poudre apatite,  $d_{50}=0,75 \mu\text{m}$ ,  $e_{\text{crué}}=250 \mu\text{m}$ ) et deux pastilles poreuses de cathode (poudre pérovskite calcinée à 1150°C,  $e_{\text{crué}}=95 \mu\text{m}$ ) de chaque côté de l'électrolyte. L'empilement a ensuite été thermocompressé à 85°C sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h (Figure III-15).



**Figure III-15 : Micrographie MEB d'une cellule symétrique cathode/électrolyte/cathode frittée sous air à 1400°C pendant 2h ; la porosité de la cathode est ici de 35,8%.**

L'épaisseur est d'environ 790  $\mu\text{m}$  pour l'électrolyte dense et 92  $\mu\text{m}$  pour la cathode poreuse. La diminution significative de l'épaisseur des matériaux frittés est due en partie au retrait pris par ces matériaux lors du frittage mais aussi à un fluage important des matériaux lors de la thermocompression, réduisant l'épaisseur des matériaux crus.

La Figure III-16 présente les diagrammes de Nyquist à 700°C sous air des cellules symétriques dont les cathodes ont respectivement une porosité de 35,8 et 42,7%.

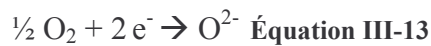


**Figure III-16 : Diagrammes de Nyquist à 700°C sous air des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode frittées à 1400°C pendant 2h. Le logarithme des fréquences de relaxation est indiqué sur les diagrammes.**

L'allure des diagrammes de Nyquist est identique pour les deux échantillons avec une répartition en fréquence similaire. Par contre, la résistance globale du système

(RHF+RMF+RBF) diminue lorsque la porosité de la cathode augmente. Ainsi, la résistance globale la plus faible est obtenue avec la cellule symétrique dont la cathode contient un taux de porosité de 42,7% ( $R_{\text{tot}} = 680 \Omega$ ).

La cinétique de réduction de l'oxygène dans une électrode conductrice mixte peut être explicitée par le modèle ALS (Adler, Lane, Steele)<sup>[19-21]</sup> dans lequel la réaction d'électrode



est assimilée à la conversion d'un courant électronique en un courant ionique à travers l'épaisseur du matériau d'électrode (Figure III-17). Dans le modèle ALS, l'impédance d'une cellule symétrique (cathode/électrolyte/cathode) s'exprime comme étant la somme de plusieurs contributions (équation III-14).

$$Z = R_{\text{électrolyte}} + Z_{\text{interfaces}} + Z_{\text{chem}} \quad \text{Équation III-14}$$

$R_{\text{électrolyte}}$  correspond à la résistance de l'électrolyte,

$Z_{\text{interfaces}}$  correspond à l'impédance du mécanisme de transfert d'électrons se produisant à l'interface entre la cathode et l'interconnecteur, et du mécanisme de transfert des ions  $\text{O}^{2-}$  à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode,

$Z_{\text{chem}}$  regroupe plusieurs mécanismes se produisant au sein du matériau d'électrode : diffusion du gaz  $\text{O}_2$  dans les pores du matériau d'électrode, adsorption de l'oxygène gazeux à la surface de l'électrode, dissociation de l'oxygène gazeux en espèces atomiques, transfert de charge à la surface de l'électrode et formation d'ions oxyde, diffusion des ions oxyde dans le réseau pérovskite par lacunes jusqu'à l'interface.

La résistance d'électrode est ici constituée de deux arcs de cercle, un à moyenne fréquence (MF) et l'autre à basse fréquence (BF) (Figure III-16).

Dans la suite de l'étude, nous allons vérifier si ces arcs de cercle correspondent aux contributions proposées par le modèle ALS ( $Z_{\text{interfaces}}$  et  $Z_{\text{chem}}$ ). Pour cela, nous comparerons les valeurs de capacités de chaque contribution à celles de systèmes connus.

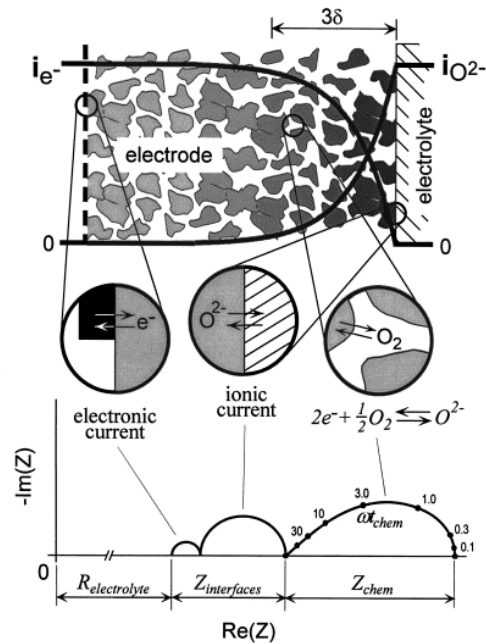


Figure III-17 : Représentation schématique du modèle proposé par Adler-Lane-Steele <sup>[21]</sup>.

D'après le modèle ALS, l'intersection à haute fréquence, notée RHF (Figure III-16), doit théoriquement correspondre à la chute ohmique de l'électrolyte. La Figure III-18 représente l'évolution de la conductivité calculée à partir de RHF (équation III-15) pour les deux cellules symétriques (porosité cathode = 35,8% et 42,7%), comparée à celle de l'électrolyte seul.

$$\sigma = (1/RHF) * (l/S) \quad \text{Équation III-15}$$

$l$  correspond à l'épaisseur de l'électrolyte (cm) et  $S$  est la surface géométrique de la cellule ( $\text{cm}^2$ ).

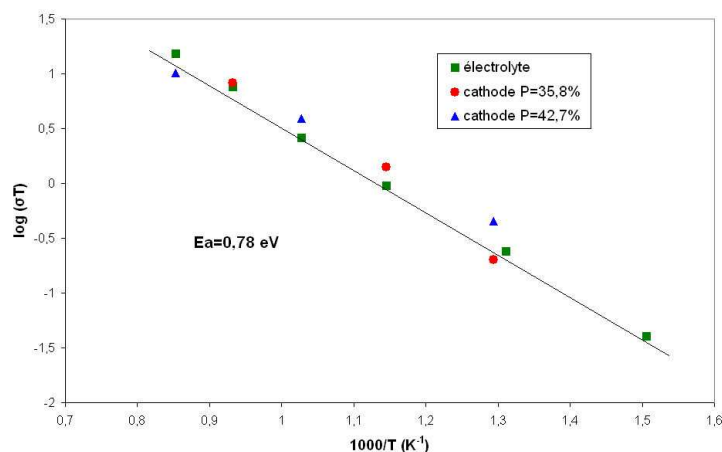
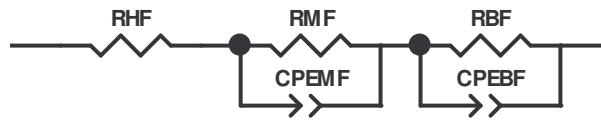


Figure III-18: Variation de la conductivité calculée à partir de RHF pour les cellules symétriques  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  frittées pendant 2 heures sous air à  $1400^\circ\text{C}$ . Les valeurs de conductivité de l'électrolyte apatite en fonction de la température sont également reportées.



Les valeurs de conductivité des cellules calculées à partir de RHF ainsi que les énergies d'activation sont quasiment identiques à celles de l'électrolyte seul. La résistance RHF semble ainsi correspondre à la chute ohmique de l'électrolyte.

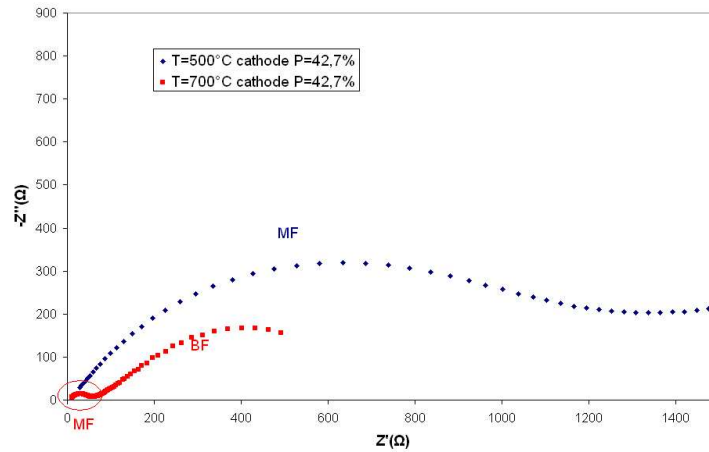
A 700°C, la réponse électrochimique de l'électrode est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^6$  Hz pour les cathodes contenant respectivement 35,8% et 42,7% de porosité (Figure III-16). Elle peut être représentée par deux contributions R//CPE ( $R_{MF}$ // $CPE_{MF}$  et  $R_{BF}$ // $CPE_{BF}$ , Figure III-19). Nous avons vu que RHF correspondait à la chute ohmique de l'électrolyte.



**Figure III-19 : Circuit électrique équivalent représentant la réponse électrochimique des cellules symétriques à 700°C.**

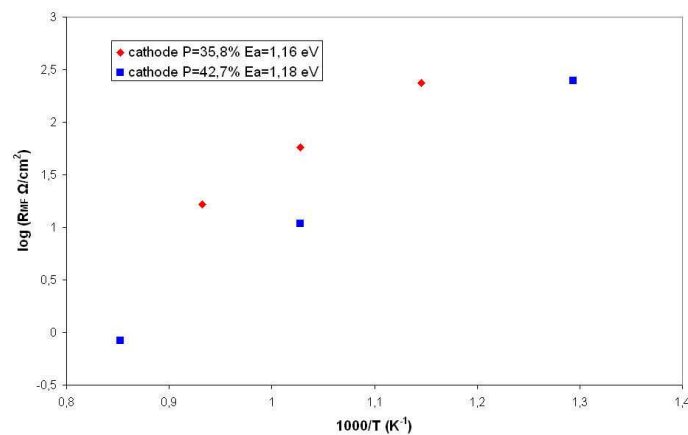
La contribution à moyenne fréquence ( $10^3$  Hz  $<$   $f$   $<$   $10^6$  Hz) a une capacité moyenne de l'ordre de  $10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup> pour les cathodes contenant 35,8% et 42,7% de porosité. Dans le système Nd<sub>1,95</sub>NiO<sub>4</sub>/YSZ/Nd<sub>1,95</sub>NiO<sub>4</sub>, Mauvy et al.<sup>[22]</sup> ont mesuré une capacité de l'ordre de  $10^{-7}$  F/cm<sup>2</sup> pour la contribution à MF et attribuent cette contribution au transfert d'ions oxygènes se produisant à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Nos valeurs de capacité étant proches, la contribution MF pourrait correspondre au transfert de charge à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode.

L'amplitude des arcs de cercle de cette contribution diminue avec la température (Figure III-20). Le transfert ionique est donc un processus thermiquement activé.



**Figure III-20 : Evolution de la contribution MF avec la température pour une cathode contenant 42,7% de porosité.**

La Figure III-21 représente la variation de la résistance de la contribution moyenne fréquence pour les deux cellules.



**Figure III-21 : Evolution de la résistance de la contribution moyenne fréquence en fonction de la température pour les cellules symétriques dont la cathode contient 35,8 et 42,7% de porosité (la résistance a été normalisée par rapport à la surface de l'électrode).**

Les résistances obéissent à une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation est de l'ordre de 1,2 eV. La résistance de la cathode diminue avec l'augmentation du taux de porosité.

La contribution basse fréquence BF de résistance  $R_{BF}$  ( $10^{-1} < f < 10^3$  Hz) avec une capacité de l'ordre de  $10^{-2}$  F/cm<sup>2</sup>, pourrait correspondre au procédé nommé  $Z_{chem}$  dans le modèle ALS <sup>[19]</sup>. Dans ce cas, la capacité n'a pas pu être calculée pour des températures inférieures à 700°C car cette contribution n'a pu être clairement identifiée (Figure III-16). Néanmoins, le diagramme de Nyquist montre que la résistance à basse fréquence diminue lorsque le taux de porosité de la cathode augmente.

La résistance BF est supérieure à la résistance MF. La contribution à basse fréquence semble donc être l'étape limitant la cinétique de réaction d'électrode. Cette contribution semble être attribuée à la diffusion du gaz dans le matériau d'électrode ou l'adsorption d'oxygène sur la surface de l'électrode [21, 23].

Il serait désormais intéressant de corrélérer les valeurs des résistances d'électrode obtenues par spectroscopie d'impédance avec les valeurs de la tortuosité de la porosité calculées dans le paragraphe précédent. Ces valeurs sont rappelées dans le Tableau III-7.

	Taux de porosité (%)	Tortuosité	Diamètre moyen d'interconnexion des pores ( $\mu\text{m}$ )	Résistance d'électrode ( $\Omega$ )
Cathode 1	35,8	18,4	2,5	1700
Cathode 2	42,7	30,1	6,2	680

**Tableau III-7 : Evolution de la tortuosité de la porosité ainsi que du diamètre moyen d'interconnexion des pores en fonction du taux de porosité des électrodes massives.**

L'augmentation de la porosité de l'électrode induit une augmentation de la tortuosité ainsi que du rayon moyen d'interconnexion des pores. D'après les résultats d'impédance, il apparaît qu'une augmentation de la tortuosité dans la cathode poreuse soit bénéfique pour les propriétés électriques de ce matériau ; en effet, plus la porosité d'un matériau sera tortueuse, meilleure sera l'adsorption des molécules de gaz sur sa surface et par conséquent meilleure sera l'activité catalytique de l'électrode pour la réduction de l'oxygène.

### Conclusions

La diminution de la résistance d'électrode, lorsque le taux de porosité de la cathode augmente, implique un meilleur apport du gaz oxygène avec une augmentation de la surface d'échange de l'oxygène avec la cathode. Le matériau de cathode étant un conducteur mixte, le nombre de points triples ( $\text{O}_2$ ,  $e^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) localisés dans l'électrode est accru et la résistance de transfert de charge s'en trouve diminuée.

Des améliorations peuvent être apportées pour diminuer la valeur de la résistance d'électrode qui reste néanmoins assez élevée ( $R_e = 130,5 \Omega/\text{cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{cathode}} = 42,7\%$ ). Plusieurs possibilités sont proposées pour augmenter l'activité catalytique de la cathode pour la réduction de l'oxygène et ainsi améliorer les performances électrochimiques. La première voie est d'augmenter la teneur en Co dans le matériau pérovskite choisi de manière à augmenter la conduction ionique de celui-ci. Néanmoins, cette solution ne sera pas retenue car il a été montré que l'augmentation de la teneur en Co induisait une forte augmentation du

coefficient d'expansion thermique des pérovskites <sup>[24]</sup>. L'écart entre les coefficients d'expansion thermique de l'apatite et de la pérovskite augmenterait, ce qui induirait des problèmes de délaminations entre les composants de la pile lors du co-frittage et lors de son fonctionnement.

Une seconde voie est d'optimiser la microstructure de la cathode de manière à augmenter la surface d'échange de l'oxygène avec le matériau de cathode. Cette voie a été abordée précédemment avec l'augmentation du taux de porosité de la cathode. Elle s'est révélée efficace puisqu'elle a conduit à des résistances de polarisation plus faibles. La diminution de la taille des particules de la cathode pourrait également être une solution pour diminuer la résistance d'électrode. En effet, certains auteurs ont montré que la diminution de la taille des particules du matériau de cathode augmentait la densité de points triples dans le matériau et donc induisait des valeurs de résistance plus faibles <sup>[22]</sup>.

Le matériau pérovskite retenu  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est un conducteur mixte ; cependant, sa conductivité ionique est relativement faible ( $3,1 \cdot 10^{-5}$  S/cm à  $700^\circ\text{C}$  <sup>[24]</sup>). De ce fait, une troisième voie pour améliorer les performances électrochimiques est l'addition d'un conducteur ionique dans la pérovskite, ce qui permet d'accroître la densité de points triples et ainsi d'étendre la réaction de réduction de l'oxygène à tout le matériau de cathode <sup>[25-27]</sup>. Ce type de matériau est appelé composite. Il a été montré, par exemple, que l'addition de 50% vol d'une phase conductrice ionique YSZ dans la cathode de composition LSM permettait de diminuer la résistance de polarisation de 25% par rapport à sa valeur originale <sup>[28]</sup>.

A ce titre, la deuxième partie de ce paragraphe est consacrée à la caractérisation électrochimique d'une cellule symétrique dont la cathode est un matériau composite.

### B. Matériau de cathode composite

Le matériau de cathode composite considéré consiste en un mélange d'une phase apatite conductrice ionique et d'une phase pérovskite conductrice mixte (Figure III-22).

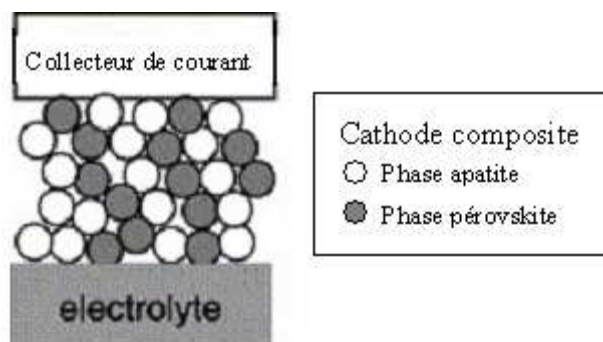


Figure III-22 : Schéma représentant la microstructure d'un matériau de cathode composite.

Le rôle de la phase pérovskite est de fournir des chemins de conduction électronique et de catalyser la formation des ions oxyde. Ces ions circulent alors dans les particules d'apatite qui, dans le cas où celles-ci percolent, transportent le flux ionique jusqu'à l'interface entre l'électrolyte et la cathode <sup>[29]</sup>.

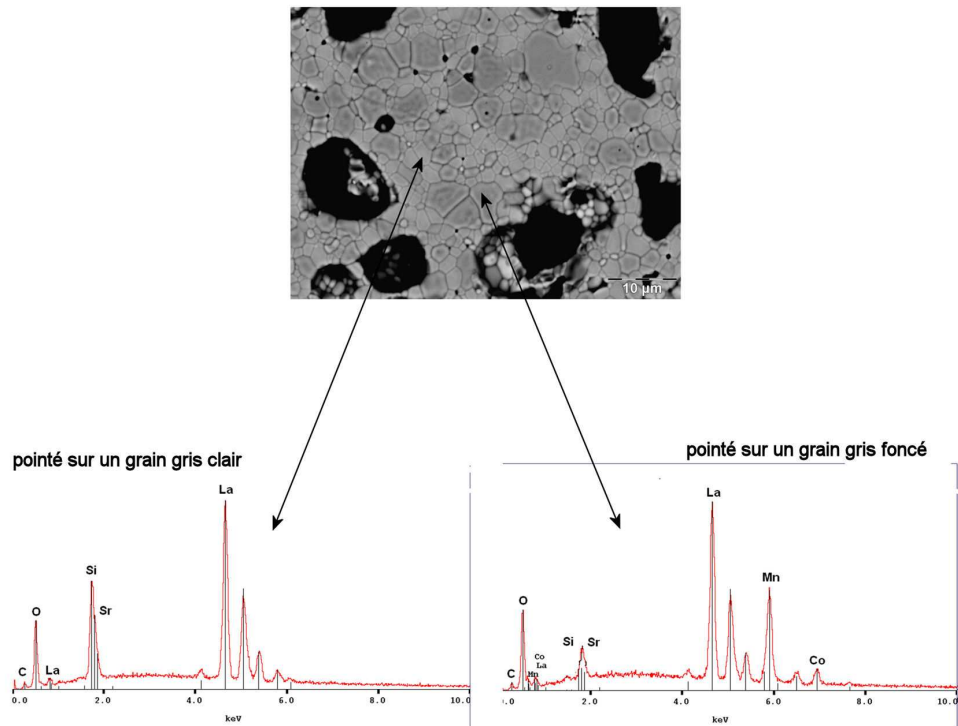
Le rapport phase apatite/phase pérovskite doit être choisi de manière à établir des chemins de conduction parallèles pour les ions et les électrons dans le matériau de cathode. La percolation des particules d'apatite et de pérovskite doit être assurée de manière à ce que les courants de conceptions ioniques et électroniques soient continus dans l'épaisseur du matériau <sup>[30]</sup>.

L'utilisation d'un matériau de cathode composite présente plusieurs avantages : tout d'abord, la compatibilité chimique entre le matériau de cathode et le matériau d'électrolyte sera accrue. Ensuite, la différence entre les coefficients de dilatation de l'électrolyte et de la cathode sera diminuée. Ces deux paramètres vont améliorer la rigidité de l'interface et réduire les risques de délamination entre les deux matériaux pendant le fonctionnement de la pile <sup>[23, 31, 32]</sup>.

Pour réaliser le matériau de cathode composite, les poudres d'apatite et de pérovskite ont été dispersées dans une suspension. Le rapport volumique apatite/pérovskite du matériau de cathode composite a été fixé à 50/50 et la fraction volumique de porogène a été choisie à 49,7%.

La cellule symétrique a été élaborée par coulage en bande et co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h.

La Figure III-23 représente une micrographie MEB du matériau de cathode composite contenant une porosité de 42,7%, corrélée à des analyses EDS effectuées sur deux grains différents.



**Figure III-23 : Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un matériau de cathode composite contenant une porosité de 42,7%, corrélée à des analyses EDS effectuées sur (a) un grain gris clair et (b) un grain gris foncé.**

Des contrastes chimiques différents sont visibles sur cette micrographie MEB. D'après les pointés EDS, les grains en gris clairs sont des grains d'apatite alors que les grains en gris foncés sont des grains de pérovskite. La cartographie effectuée sur le matériau composite (Figure III-24) révèle à la fois la présence de chemins de conduction ionique par les grains d'apatite (Si sur la cartographie) et électroniques par les grains de pérovskite (Mn et Co sur la cartographie).

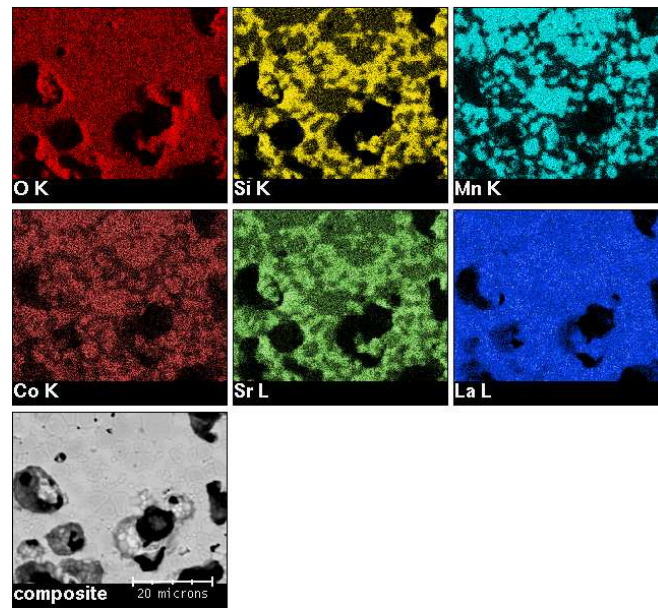


Figure III-24 : Cartographie effectuée sur le matériau de cathode composite contenant une porosité de 42,7%.

L'utilisation d'une cathode composite permet de réduire la résistance globale du système d'un facteur 3. En effet, à 700°C, celle-ci passe de 620  $\Omega$  avec une cathode pérovskite à 200  $\Omega$  pour une cathode composite contenant 42,7% de porosité (Figure III-25). L'objectif initial consistant à diminuer la résistance de l'électrode est donc ici atteint.

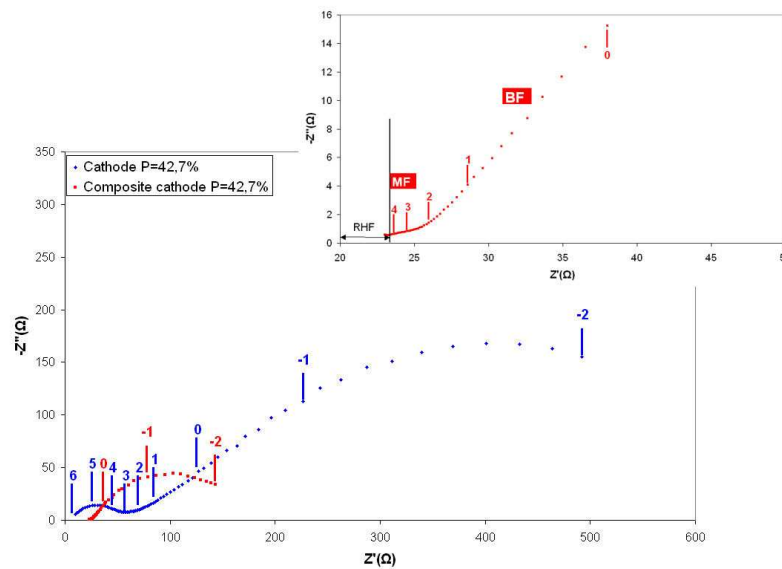
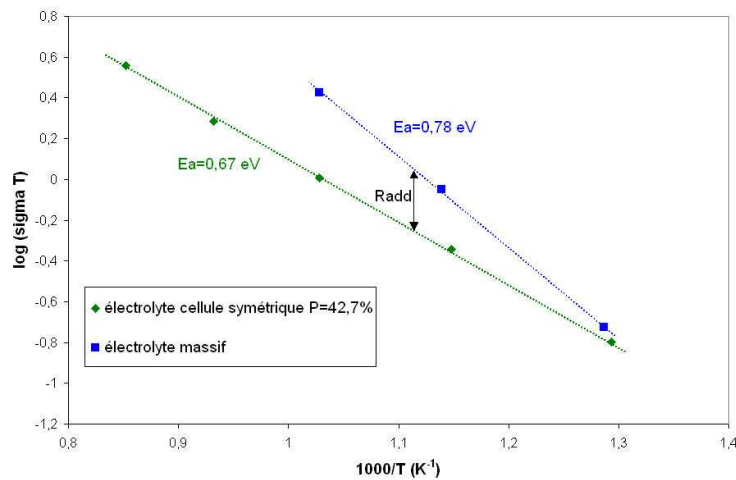


Figure III-25 : Diagrammes de Nyquist à 700°C comparant deux cellules symétriques contenant respectivement une cathode composite et une cathode pérovskite, toutes deux ayant un taux de porosité de 42,7%.

Les valeurs de conductivité des cellules symétriques calculées à partir de RHF, ainsi que les énergies d'activation sont légèrement inférieures à celles de l'électrolyte (Figure III-26). Cela

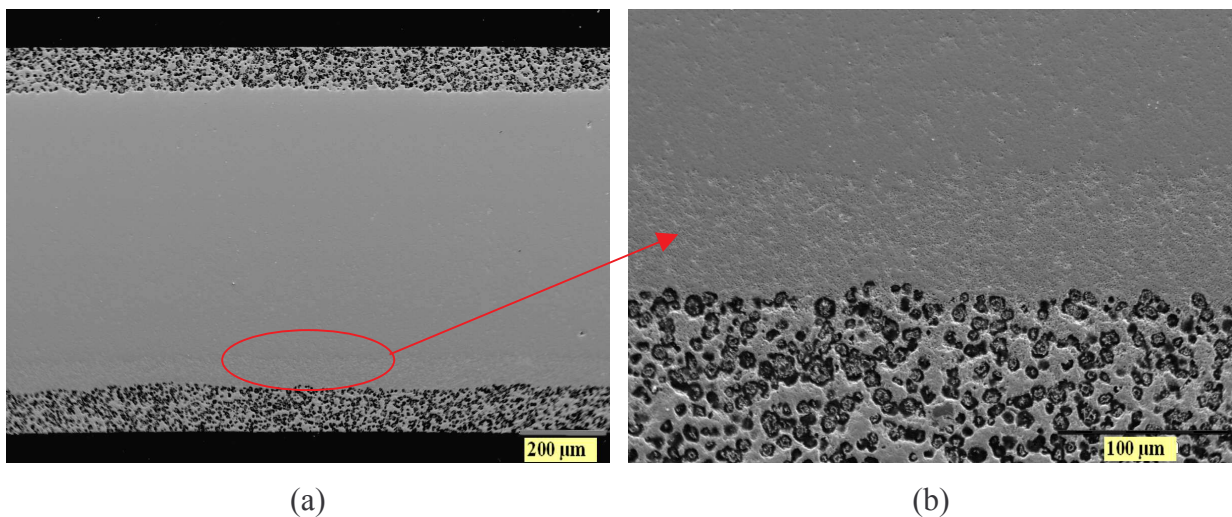


signifie que la résistance RHF n'est plus égale à la chute ohmique de l'électrolyte mais à la somme de la résistance d'électrolyte et d'une résistance additionnelle Radd.



**Figure III-26 :** Variation de la conductivité calculée à partir de RHF pour la cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite frittée pendant 2 heures sous air à 1400°C. Les valeurs de conductivité de l'électrolyte apatite en fonction de la température sont également reportées.

Pour essayer d'identifier l'origine de la résistance additionnelle, des observations MEB ont été effectuées sur la cellule symétrique contenant une cathode composite avec un taux de porosité de 42,7% (Figure III-27).



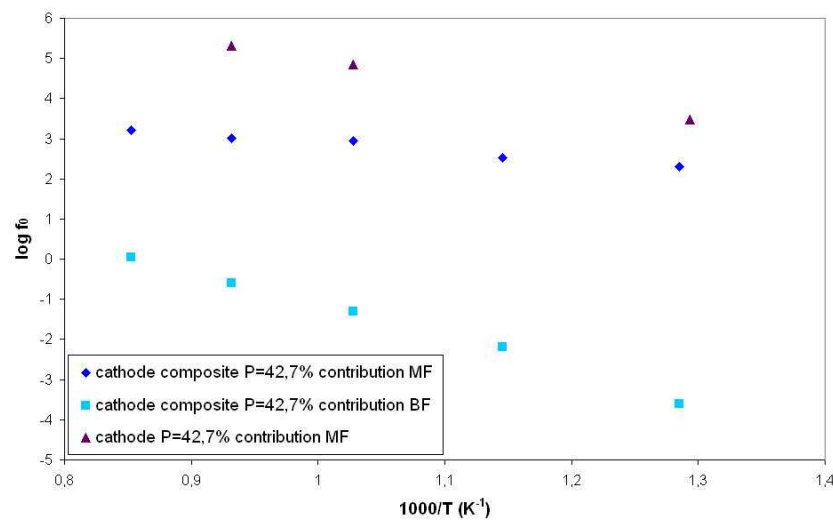
**Figure III-27 :** Micrographies MEB (a) d'une cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite frittée à 1400°C pendant 2h sous air et (b) de l'interface entre l'électrolyte et la cathode.

Aucune délamination n'a été observée à l'interface entre l'électrolyte et la cathode composite (Figure III-27 (b)). De plus, des analyses EDS réalisées dans l'électrolyte à 2 µm de l'interface n'ont révélées aucune diffusion des éléments chimiques de la pérovskite dans l'apatite. En revanche, une bande continue poreuse dans l'électrolyte est observée à proximité de l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Cette bande pourrait être attribuée à un frittage

contraint entre l'électrolyte et la cathode lors du co-frittage de la cellule symétrique à 1400°C pendant 2h, résultant en une mise en tension de l'électrolyte. La présence de cette bande poreuse pourrait expliquer l'origine de la résistance additionnelle et ainsi diminuer la conductivité de l'électrolyte (Figure III-26).

La réponse en impédance de l'électrode composite (P = 42,7%) est comprise entre  $10^{-2}$  et  $2,5 \cdot 10^4$  Hz. A 700°C, le circuit électrique équivalent représentant la réponse électrochimique de la cellule symétrique est identique à celui de la Figure III-19. Il est constitué d'une résistance RHF regroupant la résistance de l'électrolyte et la résistance additionnelle Radd. Les contributions à moyenne fréquence et à basse fréquence sont constituées d'une résistance en parallèle avec un élément à phase constante (CPE).

Schouler <sup>[33]</sup> a montré que le diagramme d'Arrhénius des fréquences de relaxation  $f_0$  constituait une sorte de signature d'identification des phénomènes mesurés car ces fréquences de relaxation ne dépendaient pas des caractéristiques géométriques de l'échantillon. La Figure III-28 présente le diagramme de Schouler des différentes contributions identifiables sur les diagrammes de Nyquist (Figure III-25) pour les cathodes composite et pérovskite contenant un taux de porosité de 42,7%.



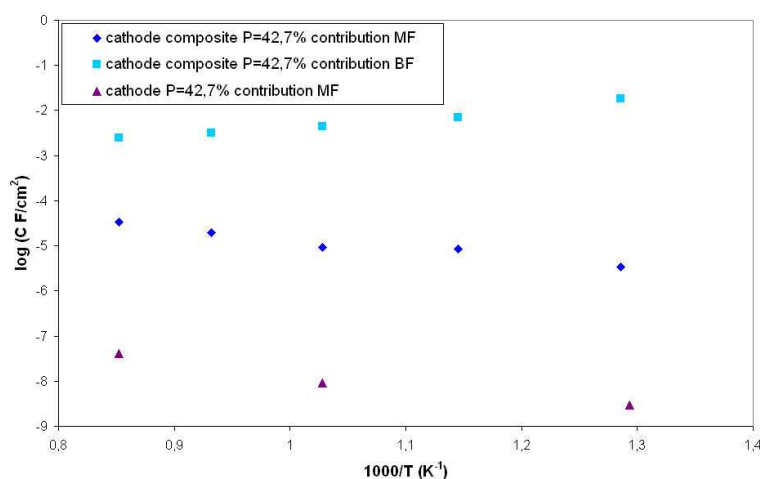
**Figure III-28 : Diagramme de Schouler des contributions MF et BF de l'électrode composite contenant 42,7% de porosité. Le diagramme de Schouler de la contribution MF de l'électrode pérovskite contenant 42,7% de porosité est également reporté pour comparaison.**

Les contributions MF et BF suivent une loi d'Arrhénius. Le domaine de fréquence de la contribution MF de l'électrode composite est moins élevé que celui de l'électrode pérovskite.

Les capacités de la contribution MF de la cathode composite sont de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$  dans une gamme de température variant de 500 à 900°C (Figure III-29). Selon Bebelis et al [34], cette capacité pourrait correspondre à un mécanisme de transfert ionique à l'interface entre l'électrolyte et la cathode.

Les capacités de la contribution MF sont plus élevées lorsque la cathode est un matériau composite.

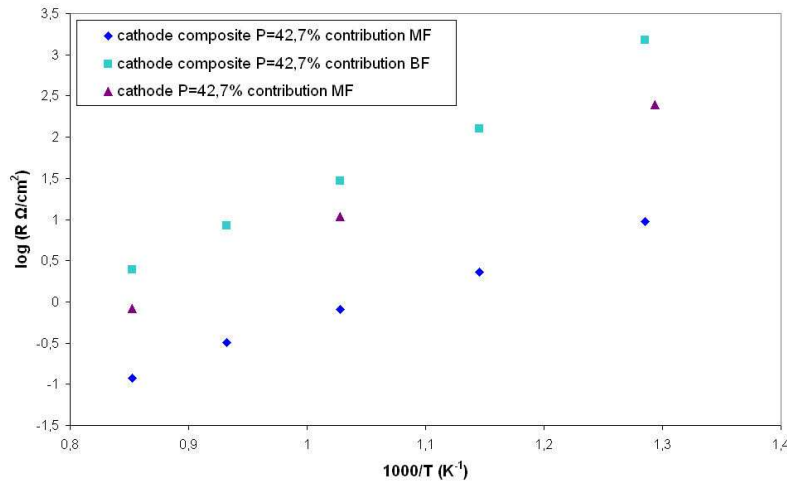
Quant à la contribution BF de la cathode composite, les valeurs de capacité sont de l'ordre de  $10^{-2} \text{ F/cm}^2$  entre 500 et 900°C. D'après Adler [19], les capacités obtenues pour un mécanisme  $Z_{\text{chem}}$  sont comprises entre  $10^{-3}$  et  $10 \text{ F/cm}^2$ . La contribution BF pourrait donc correspondre à ce processus (regroupant la diffusion du gaz, l'adsorption du gaz, sa dissociation, le transfert de charge et la diffusion des ions oxyde).



**Figure III-29 : Evolution des capacités des contributions MF et BF de l'électrode composite contenant 42,7% de porosité et comparaison de la contribution MF de l'électrode composite avec l'électrode pérovskite.**

Les résistances des contributions MF et BF obéissent à une loi d'Arrhénius (Figure III-30). Ces deux contributions sont activées thermiquement avec une énergie d'activation plus faible pour la contribution MF (de l'ordre de 0,95 eV) que pour la contribution BF (de l'ordre de 1,3 eV). Ces énergies d'activation sont caractéristiques d'un mécanisme d'électrode. Des énergies d'activation pour la contribution BF similaires ont été calculées pour une électrode composite LSM-YSZ [35].

La résistance et l'énergie d'activation de la contribution MF sont plus faibles dans le cas de l'utilisation d'une cathode composite, suggérant un transfert ionique à l'interface accru et moins activé par la température, par rapport à une cathode pérovskite.



**Figure III-30 : Evolution de la résistance des contributions MF et BF de l'électrode composite contenant 42,7% de porosité et comparaison de la contribution MF de l'électrode composite avec l'électrode pérovskite.**

Finalement, l'augmentation de la capacité (Figure III-29) ainsi que la diminution de la résistance (Figure III-30) et de la fréquence de relaxation (Figure III-28) à moyenne fréquence dans le cas de l'utilisation d'une cathode composite ( $P = 42,7\%$ ) montre que les phénomènes mis en jeu à l'interface entre un pore et le matériau de cathode sont différents par rapport à une cathode classique. Dans le premier cas, les particules à l'interface entre un pore et le matériau sont à la fois de composition apatite et pérovskite (Figure III-23). Lorsque la molécule de gaz arrive à l'interface, elle se dissocie au contact des électrons provenant de la pérovskite en ions  $\text{O}^{2-}$  qui circuleront à la fois à travers les grains apatite et les grains pérovskite (mais dans une moindre mesure) jusqu'à l'interface électrolyte/cathode. Dans ce cas, l'augmentation de la densité de points triples avec l'utilisation d'une cathode composite permet de diminuer la résistance de transfert de charge à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Par ailleurs, l'augmentation du taux de porosité de la cathode à 42,7% permet un acheminement des molécules de gaz plus aisé, ce qui contribue à la fois à une diminution de la résistance BF mais également de la résistance de transfert de charge. Cependant, il faut veiller à ne pas réduire la densité de points triples en augmentant la porosité d'une manière excessive. Il y a donc certainement un compromis à trouver. Dans notre cas, l'utilisation combinée d'une cathode composite avec une porosité de 42,7% améliore l'activité catalytique de la cathode pour la réduction de l'oxygène.

Il est possible de normaliser la résistance totale de la cathode par rapport à la surface de l'échantillon (ASR pour Area Specific Resistance), selon l'équation III-16 :

$$ASR = \frac{RE \times S}{2} \quad \text{Équation III-16}$$

RE correspond à la résistance d'électrode (en  $\Omega$ ) et S correspond à la surface de l'échantillon (en  $\text{cm}^2$ ). Cette normalisation est réalisée en faisant l'hypothèse que les deux dépôts de cathode dans la cellule symétrique ont une épaisseur identique. Ainsi, à  $700^\circ\text{C}$ , l'ASR de la cellule symétrique contenant une cathode composite avec 42,7% de porosité est de  $379 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (Figure III-31).

Une solution a été envisagée pour réduire cette résistance ; elle consiste à déposer une couche cathodique poreuse conductrice électronique sur le matériau de cathode composite. Cette couche devra contenir une porosité de l'ordre de 50% de manière à ne pas freiner l'acheminement du gaz  $\text{O}_2$  dans la cathode composite. L'intérêt escompté d'un tel dépôt est d'augmenter le collectage du courant.

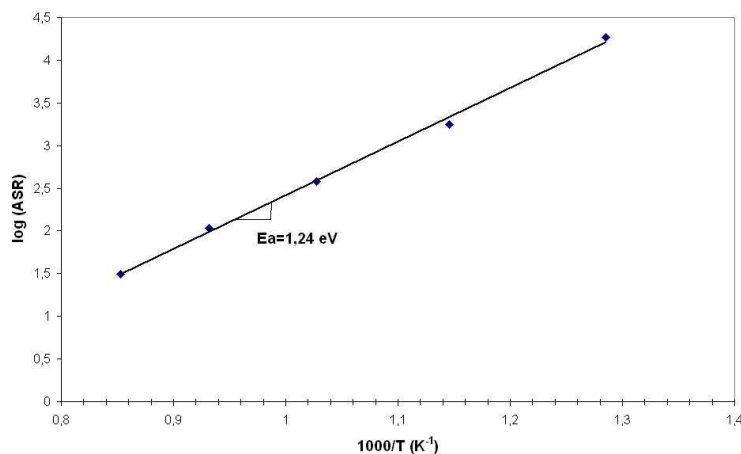
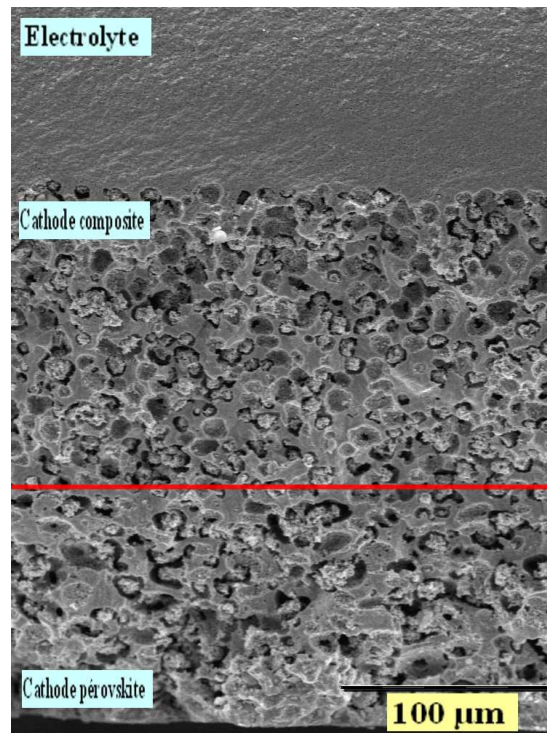


Figure III-31 : Evolution du logarithme de l'ARS en fonction de la température pour une cellule symétrique contenant une cathode composite avec 42,7% de porosité.

### C. Couche cathodique supplémentaire

Une couche cathodique non composite supplémentaire a donc été déposée sur la cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite. Cette couche a été élaborée par coulage en bande d'une suspension pérovskite chargée en amidon de maïs ( $f_v^{\text{AP}} = 58,3\%$ ). La cellule symétrique a été réalisée en empilant 5 pastilles d'électrolyte (poudre apatite,  $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ ), deux pastilles de cathode composite (poudre pérovskite calcinée à  $1150^\circ\text{C}$  + poudre apatite,  $f_v^{\text{AP}} = 49,2\%$ ) et une pastille de cathode (poudre pérovskite calcinée à  $1150^\circ\text{C}$ ,  $f_v^{\text{AP}} = 58,3\%$ ) de chaque côté de l'électrolyte. L'empilement a ensuite été thermocompressé à  $85^\circ\text{C}$  et sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure III-32).

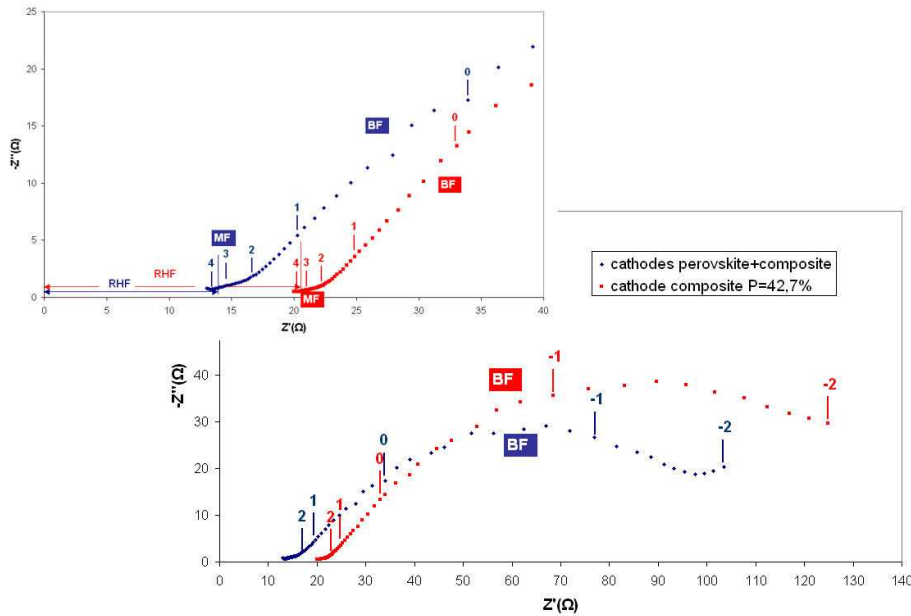


**Figure III-32 :** Micrographie MEB de la cellule symétrique cathode-cathode composite/électrolyte/cathode composite-cathode, frittée sous air à 1400°C pendant 2h. Le trait rouge délimite la cathode composite de la cathode pérovskite contenant un taux de porosité de 47,2%.

La couche cathodique a une épaisseur de 250  $\mu\text{m}$  et est constituée de la cathode composite ( $e=140\mu\text{m}$ ) et de la couche pérovskite ( $e=110\mu\text{m}$ ). Aucune délamination n'a été observée à l'interface entre la cathode et l'électrolyte.

La résistance d'électrode a été mesurée sur cette cellule symétrique par spectroscopie d'impédance (Figure III-33). Le diagramme de Nyquist à 700°C d'une cellule symétrique contenant une cathode composite dont la porosité est de 42,7% est reporté sur cette figure.





**Figure III-33 : Diagramme de Nyquist à 700°C comparant deux cellules symétriques : cathode-cathode composite/électrolyte/cathode composite-cathode et cathode composite/électrolyte/cathode composite (porosité cathode composite = 42,7% et porosité cathode pérovskite = 47,2%).**

L'allure des diagrammes de Nyquist à 700°C est similaire avec une répartition en fréquence proche. La résistance totale diminue lorsque l'on rajoute la couche cathodique collectrice de courant ( $R = 113 \Omega$ , contre  $141 \Omega$  pour la cathode composite seule). Les résultats sont donc légèrement améliorés avec l'addition d'un conducteur électronique supplémentaire. Ces résultats pourraient être encore meilleurs si l'on modifiait la composition de la couche cathodique supplémentaire ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , meilleur conducteur électrique que  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ). Cependant, des problèmes de délaminations liés à la différence de coefficient de dilatation ainsi qu'une réactivité chimique entre la cathode composite et la couche cathodique supplémentaire pourraient apparaître et alors dégrader l'interface.

La résistance haute fréquence (RHF) est la somme de la résistance de l'électrolyte et de la résistance additionnelle  $R_{\text{add}}$ . Le décalage observé à haute fréquence provient de la différence d'épaisseur entre les deux électrolytes des cellules symétriques.

Les capacités des contributions MF et BF sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour une cathode composite : la capacité de la contribution MF évolue avec la température de  $6,4 \cdot 10^{-6}$  à  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$  tandis qu'à basse fréquence, elle passe de  $5,6 \cdot 10^{-3}$  à  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ F/cm}^2$ . Les phénomènes mis en jeu sont donc identiques à ceux exposés dans le paragraphe précédent, à savoir un processus de transfert ionique à l'interface entre



l'électrolyte et la cathode à moyenne fréquence et un mécanisme d'électrode  $Z_{\text{chem}}$  à basse fréquence.

Dans l'étude qui a été menée jusqu'à présent, l'électrode a une épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est importante par rapport à ce qui est rencontré dans la littérature : les électrodes déposées le plus souvent par sérigraphie ou spin coating ont une épaisseur comprise entre 20 et 40  $\mu\text{m}$ . Une cathode d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  pourrait limiter la cinétique de la réaction d'électrode par la diffusion de l'oxygène dans le volume de l'électrode, bien que la porosité soit de 42,7%.

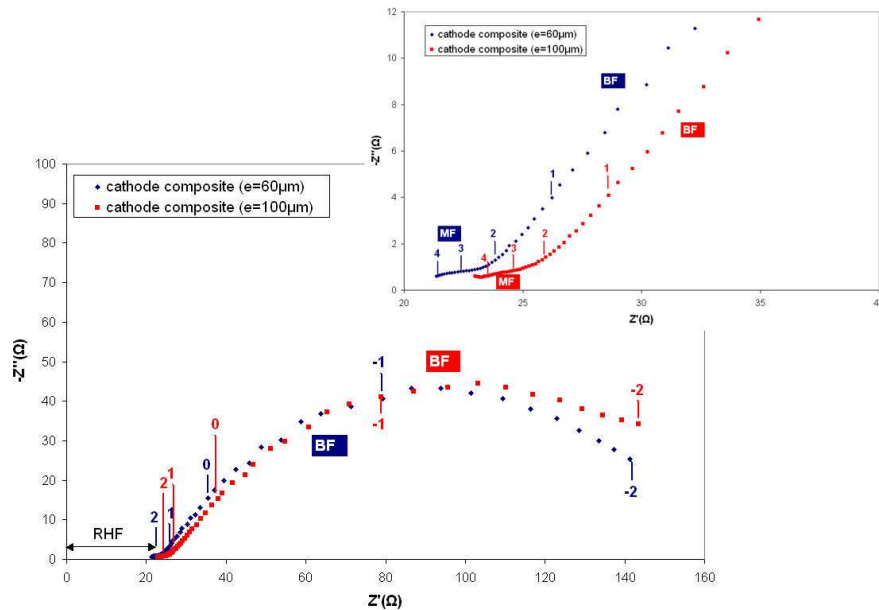
De manière à vérifier l'intérêt d'une cathode de plus faible épaisseur, une cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite, avec une cathode d'épaisseur réduite, a été fabriquée par coulage en bande et co-frittage à 1400°C pendant 2h.

#### **D. Réduction de l'épaisseur de la cathode**

Une cellule symétrique a été réalisée en empilant 5 pastilles d'électrolyte ( $e_{\text{crué}} = 250 \mu\text{m}$ ) et une pastille de cathode composite ( $f_v^{\text{AP}} = 49,7\%$ ,  $e_{\text{crué}} = 80 \mu\text{m}$ ) de chaque côté de l'électrolyte. L'empilement a ensuite été thermocompressé à 85°C et sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h.

La couche cathodique a une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ . Aucune délamination n'a été observée entre l'électrolyte et la cathode.

La réponse en impédance de l'électrode composite d'une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$  est comprise entre  $10^4$  et  $10^{-2}$  Hz (Figure III-34). Le diagramme de Nyquist à 700°C de l'électrode composite d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  est reporté sur la figure pour comparaison.



**Figure III-34 : Diagramme de Nyquist à 700°C comparant deux cellules symétriques contenant une cathode composite d'une épaisseur de 60µm et 100µm.**

Les résistances et les capacités associées aux contributions MF et BF sont similaires quelle que soit l'épaisseur de la cathode composite (60 ou 100 µm).

Finalement, la diminution de l'épaisseur de l'électrode de 100 à 60 µm n'améliore pas les propriétés électriques de la cathode composite.

Une épaisseur d'électrode de 60 µm est peut être encore trop importante et une réduction de celle-ci entre 20 et 40 µm pourrait permettre d'abaisser la résistance d'électrode. Cependant, pour atteindre cette épaisseur, l'électrode devra être déposée par sérigraphie ou spin coating, modifiant alors notre technique de mise en forme de la cellule symétrique.

## V. Conclusion

Ce chapitre a montré la faisabilité de la mise en forme d'une cathode poreuse par coulage en bande et frittage à 1400°C pendant 2h. La porosité de la cathode est créée par l'introduction d'un agent porogène (amidon de maïs ou graphite) dans la suspension de coulage. La pyrolyse de l'amidon de maïs laisse une porosité ouverte et interconnectée dans l'épaisseur du matériau de cathode. Ce dernier est d'autant plus perméable aux gaz qu'il est poreux.

Le comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode a été adapté en calcinant la poudre pérovskite à 1150°C et en ajustant la formulation des suspensions de coulage. Ainsi, une demi cellule électrolyte-cathode co-frittée sous air à 1400°C pendant 2h est plane et aucune délamination n'a été observée entre les deux matériaux. L'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  et la

pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  semblent inertes chimiquement après frittage et vieillissement de la demi-cellule à  $700^\circ\text{C}$  pendant 48h.

Les performances électrochimiques du matériau de cathode ont été évaluées par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. L'utilisation d'un matériau de cathode composite (50%vol apatite/50%vol pérovskite) dont la porosité est de 42,7%, permet de diminuer la résistance d'électrode par rapport à un matériau de cathode classique (100% pérovskite). Cependant, la valeur d'ASR ( $379 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) est encore élevée. Une couche cathodique supplémentaire sur le matériau de cathode composite ou la diminution de l'épaisseur de la couche cathodique (de 100 à 60  $\mu\text{m}$ ) ne permettent pas d'améliorer les résultats.

Afin d'améliorer les performances électrochimique de la cathode, plusieurs solutions sont envisagées :

- ✓ Modification du rapport volumique phase apatite/phase pérovskite. Pour une cathode composite LSCF/CGO ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), Dusastre et al <sup>[32]</sup> ont déterminé une fraction volumique optimale de CGO dans le composite de 38%, favorisant la percolation ionique des particules de CGO. Au delà de cette valeur, la résistance d'électrode augmente du fait d'une discontinuité partielle de la phase conductrice électronique.
- ✓ Meilleur contrôle de la microstructure de la cathode composite de telle sorte que la surface des points triples soit la plus étendue possible dans l'épaisseur du matériau de cathode. Certains auteurs proposent de synthétiser la poudre composite par spray pyrolyse de manière à former des particules submicroniques avec une faible distribution en taille <sup>[36]</sup>.

## VI. Bibliographie

- [1] Guillotin F, Elaboration de membranes conductrices ioniques pour la séparation électrochimique de l'oxygène, Thèse de doctorat, 2001, Université de Limoges.
- [2] Corbin S and Apté P, Engineered Porosity via Tape Casting, Lamination and the Percolation of Pyrolysable Particulates, Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82, 7, p. 1693-1701.
- [3] Corbin S, Lee J and Qiao X, Influence of Green Formulation and Pyrolysable Particulates on the Porous Microstructure and Sintering Characteristics of Tape Cast Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84, 1, p. 41-47.
- [4] Davis J, Kristoffersson A, Carlström E, et al., Fabrication and Crack Deflection in Ceramic Laminates with Porous Interlayers, Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83, 10, p. 2369-2374.

- [5] Gregorova E, Pabst W and Bohacenko I, Characterization of different starch types for their application in ceramic processing, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 8, p. 1301-1309.
- [6] Reynaud C, Thevenot F and Chartier T, Processing and microstructure of SiC laminar composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2001, 19, 4-6, p. 425-435.
- [7] Mattern A, Huchler B, Staudenecker D, et al., Preparation of interpenetrating ceramic-metal composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24, 12, p. 3399-3408.
- [8] Tariolle S, Reynaud C, Thevenot F, et al., Preparation, microstructure and mechanical properties of SiC-SiC and B<sub>4</sub>C-B<sub>4</sub>C laminates, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 2, p. 487-492.
- [9] Reynaud C, Thevenot F, Chartier T, et al., Mechanical properties and mechanical behaviour of SiC dense-porous laminates, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 5, p. 589-597.
- [10] Corbin S and Qiao X, Development of Solid Oxide Fuel Cell Anodes Using Metal-Coated Pore-Forming Agents, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86, 3, p. 401-406.
- [11] Piazza D, Capiani C and Galassi C, Piezoceramic material with anisotropic graded porosity, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 12, p. 3075-3078.
- [12] Carman P, L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux, Saclay, Institut national des Sciences et techniques nucléaires, 1961.
- [13] Yun W and Lombardo S, Permeability of Green Ceramic Tapes as a Function of Binder Loading, *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90, 2, p. 456-461.
- [14] Bouazza A and Vangpaisal T, An apparatus to measure gas permeability of geosynthetic clay liners, *Geotextiles and Geomembranes*, 2003, 21, 2, p. 85-101.
- [15] Picandet V, Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hybride des bétons, Thèse de doctorat, 2001, Université de Nantes.
- [16] Laghcha A, Contribution à l'étude des transferts gazeux et liquide au sein des parois en béton endommagées sous sollicitation thermo-hybride, Thèse de doctorat, 2006, Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [17] Benito J.M, Conesa A, Rubio F, et al., Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 11, p. 1895-1903.
- [18] Etchegoyen G, Chartier T and Del-Gallo P, An architectural approach to the oxygen permeability of a La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite membrane, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 13, p. 2807-2815.
- [19] Adler S.B, Lane J.A and Steele B.C.H, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143, 11, p. 3554-3564.
- [20] Adler S.B, Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> electrodes, *Solid State Ionics*, 1998, 111, 1-2, p. 125-134.
- [21] Adler S.B, Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 603-612.
- [22] Mauvy F, Lalanne C, Bassat J.M, et al., Electrode properties of Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+d</sub> (Ln=La, Nd, Pr) AC impedance and DC Polarization Studies, *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153, 8, p. A1547-A1553.
- [23] Zhu X.D, Sun K.N, Zhang N.Q, et al., Improved electrochemical performance of SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-La<sub>0.45</sub>Ce<sub>0.55</sub>O<sub>2-δ</sub> composite cathodes for IT-SOFC, *Electrochemistry Communications*, 2007, 9, 3, p. 431-435.

- [24] Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, et al., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 1-2, p. 79-90.
- [25] Qiang F, Sun K, Zhang N, et al., Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 2007, 168, 2, p. 338-345.
- [26] Jorgensen M, Primdhal S and Mogensen M, Characterization of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 1999, 44, p. 4195-4201.
- [27] Dyck C.R, Yu Z.B.H and Krstic V.D, Thermal expansion matching of  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  composite cathodes to  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.95}$  IT-SOFC electrolytes, *Solid State Ionics*, 2004, 171, 1-2, p. 17-23.
- [28] Hart N.T, Brandon N.P, Day M.J, et al., Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2002, 106, 1-2, p. 42-50.
- [29] Steele B.C.H, Hori K.M and Uchino S, Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 445-450.
- [30] Hagiwara A, Hobera N, Takizawa K, et al., Preparation and evaluation of mechanochemically fabricated LSM/ScSZ composite materials for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 33-34, p. 2967-2977.
- [31] Fu C, Sun K, Zhang N, et al., Electrochemical characteristics of LSCF-SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 13, p. 4589-4594.
- [32] Dusastre V and Kilner J.A, Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 1-2, p. 163-174.
- [33] Schouler E, Fouletier J, Duclot M, et al., *Rev. int. hautes Températ. Réfract.*, 1979, 16, p. 39.
- [34] Bebelis S, Kotsionopoulos N, Mai A, et al., Electrochemical characterization of mixed conducting and composite SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 19-25, p. 1843-1848.
- [35] Takeda Y, Kanno R, Noda M, et al., Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite oxide electrodes with Stabilized Zirconia, *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, 134, p. 2656-2661.
- [36] Hagiwara A, Hobera N, Takizawa K, et al., Microstructure control of SOFC cathodes using the self-organizing behavior of LSM/ScSZ composite powder material prepared by spray pyrolysis, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 15-18, p. 1123-1134.

# Partie IV

## L'anode de la pile à combustible SOFC

<b>I. Introduction</b>	<b>140</b>
<b>II. Synthèse de la poudre composite apatite+NiO</b>	<b>140</b>
<b>A. Voie 1 : le nitrate de Ni</b>	<b>141</b>
1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre	141
2. Caractérisations de la poudre synthétisée	142
3. Conclusion de la voie nitrate	144
<b>B. Voie 2 : l'acétate de Ni</b>	<b>144</b>
1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre	144
2. Caractérisations de la poudre synthétisée	145
3. Conclusion de la voie acétate	147
<b>C. Amélioration du protocole de synthèse</b>	<b>147</b>
<b>D. Conclusion</b>	<b>149</b>
<b>III. Mise en forme de l'anode par coulage en bande</b>	<b>149</b>
<b>A. Préparation d'une suspension de coulage</b>	<b>149</b>
<b>B. Coulage en bande, découpe et thermocompression</b>	<b>150</b>
<b>C. Traitement thermique</b>	<b>150</b>
1. Déliantage	150
2. Frittage et réduction	150
<b>IV. Caractérisations électrochimiques de l'anode</b>	<b>156</b>
<b>V. Co-frittage de l'électrolyte et de l'anode</b>	<b>158</b>
<b>VI. Conclusion</b>	<b>160</b>
<b>VII. Bibliographie</b>	<b>161</b>

## I. Introduction

Le troisième élément de la pile à combustible SOFC est le matériau d'anode, catalyseur de l'oxydation de l'hydrogène en eau grâce aux ions oxyde provenant de l'électrolyte. Ce matériau doit présenter une conductivité électrique de l'ordre de 100 S/cm et une porosité ouverte d'au moins 30% en volume de manière à faciliter l'acheminement du combustible aux points triples de réaction. Le matériau d'anode est un cermet apatite-Ni. La synthèse de la poudre composite apatite+NiO consiste en un enrobage des particules microniques d'apatite par des particules nanométriques de NiO. Le cermet est ensuite élaboré par coulage en bande de la suspension des particules enrobées, frittage et réduction de l'oxyde de nickel sous atmosphère réductrice.

Ce chapitre présente la technique de synthèse de la poudre composite apatite+NiO ainsi que les caractérisations physico-chimiques associées. Le frittage et la réduction du composite seront également présentés dans ce chapitre. Puis, les résultats des mesures électriques, réalisées sur plusieurs échantillons massifs d'anode contenant différentes teneurs en Ni, seront exposés. Enfin, nous aborderons la mise en forme d'une demi-cellule électrolyte-anode par co-frittage sous air.

## II. Synthèse de la poudre composite apatite+NiO

La poudre apatite a été synthétisée selon le protocole décrit dans le chapitre 1, partie II. Après synthèse, cette poudre a une granulométrie monomodale centrée sur 0,75  $\mu\text{m}$  (Figure IV-15). Sa densité est de 5,44.

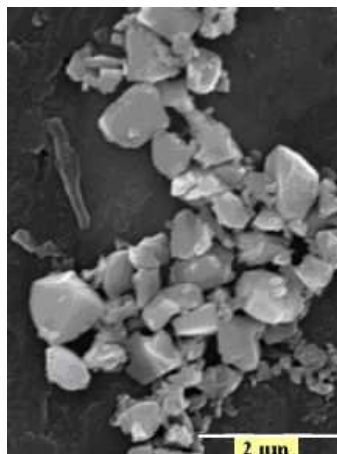


Figure IV-15 : Poudre apatite synthétisée ( $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ ).



Deux précurseurs de Ni ont été envisagés pour la synthèse du composite apatite+NiO. Il s'agit du nitrate de Ni et de l'acétate de Ni.

Sel de Ni	Fournisseur	Formule chimique	Teneur en Ni
Nitrate de Ni	Alfa Aesar	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,9% massique
Acétate de Ni	Alfa Aesar	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24,3% massique

Tableau IV-1 : Caractéristiques des deux précurseurs de Ni utilisés pour la synthèse du composite apatite+NiO.

### A. Voie 1 : le nitrate de Ni

#### 1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre

Le pourcentage volumique de Ni a été fixé à 23% en volume par rapport à la poudre apatite.

Le protocole opératoire est résumé sur la Figure IV-2.

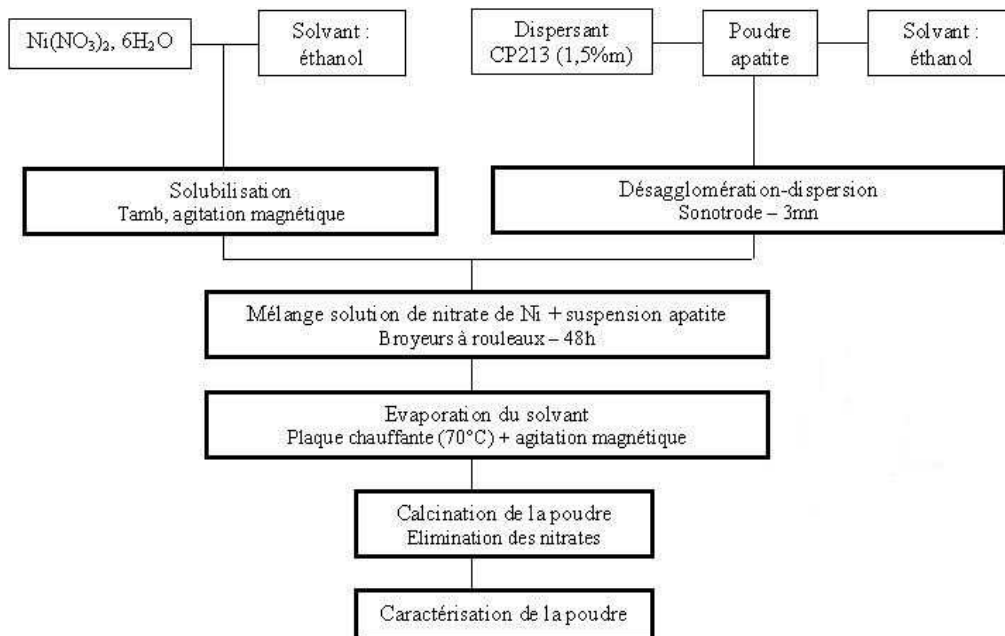
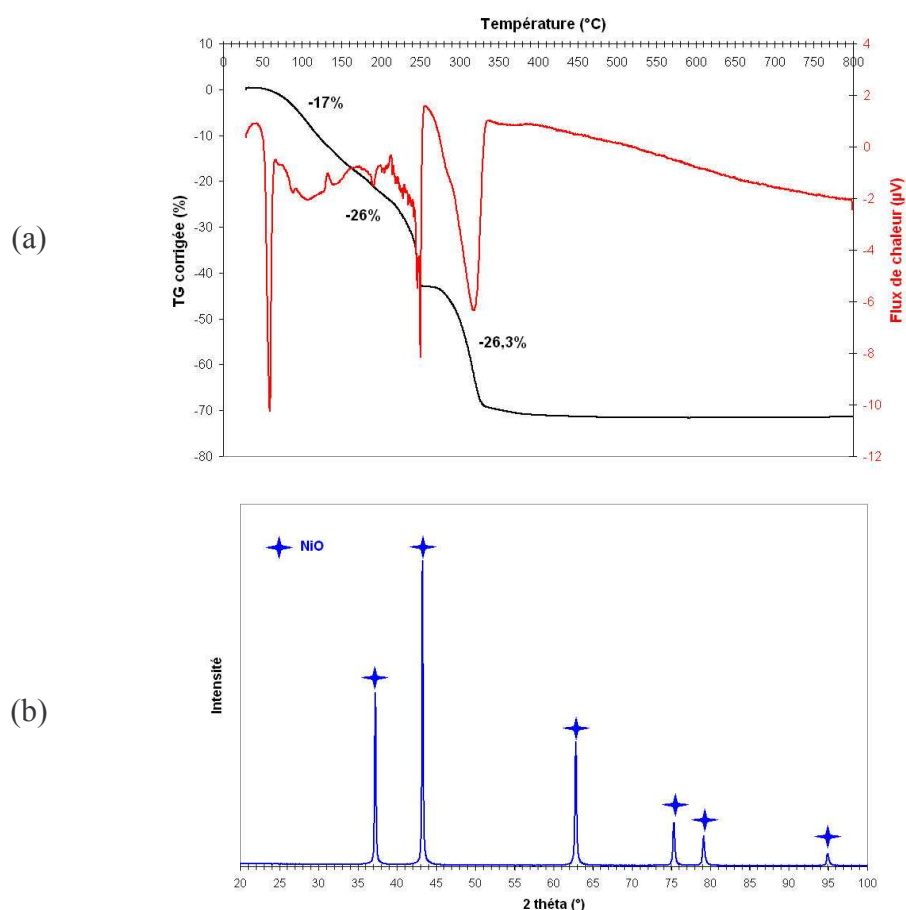


Figure IV-2 : Protocole opératoire de synthèse de la poudre composite apatite+NiO.

Une analyse ATD-TG a été réalisée sous air sur le nitrate de Ni de manière à déterminer sa température de décomposition (Figure IV-3 (a)). Le nitrate de Ni, sous sa forme standard, est hexahydraté. Il commence à se décomposer à partir de 60°C et trois pertes de masses à caractère endothermique successives sont observées. Le nitrate de nickel est totalement décomposé en oxyde de nickel NiO (Figure IV-3 (b)) à partir de 500°C avec une perte de masse finale de l'ordre de 70%.



**Figure IV-3 : (a) Analyse ATD-TG sous air de la poudre de nitrate de nickel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et (b) diffractogramme de la poudre obtenue après calcination du nitrate de Ni sous air à 500°C pendant 2h.**

La poudre apatite+nitrate de Ni issue de la synthèse a donc été calcinée sous air à 500°C pendant 2h de manière à décomposer les nitrates. Il faudra également que le traitement thermique assure l'accroche des particules de NiO à la surface des particules d'apatite.

La vitesse de montée en température du four de 2°C/mn.

## 2. Caractérisations de la poudre synthétisée

### a) Composition chimique élémentaire

La teneur en Ni dans la poudre enrobée et calcinée a été vérifiée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES. La dissolution de la poudre est effectuée par micro-ondes dans un mélange de trois acides (acide fluorhydrique, acide chlorhydrique et acide nitrique). La solution est récupérée puis diluée avant d'être introduite dans le système de mesure. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le Tableau IV-2.

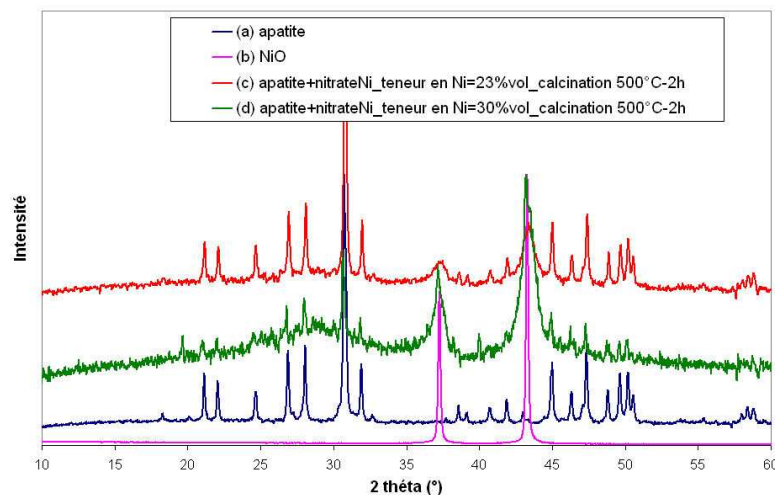
Teneur en Ni introduite	Teneur en Ni mesurée
23%	21,4%

**Tableau IV-2 : Analyse ICP de la poudre calcinée et comparaison avec la valeur théorique.**

La teneur en Ni mesurée par ICP est légèrement inférieure à la teneur introduite, la perte provenant des différentes manipulations effectuées lors de la synthèse de la poudre.

### b) Diffraction des RX

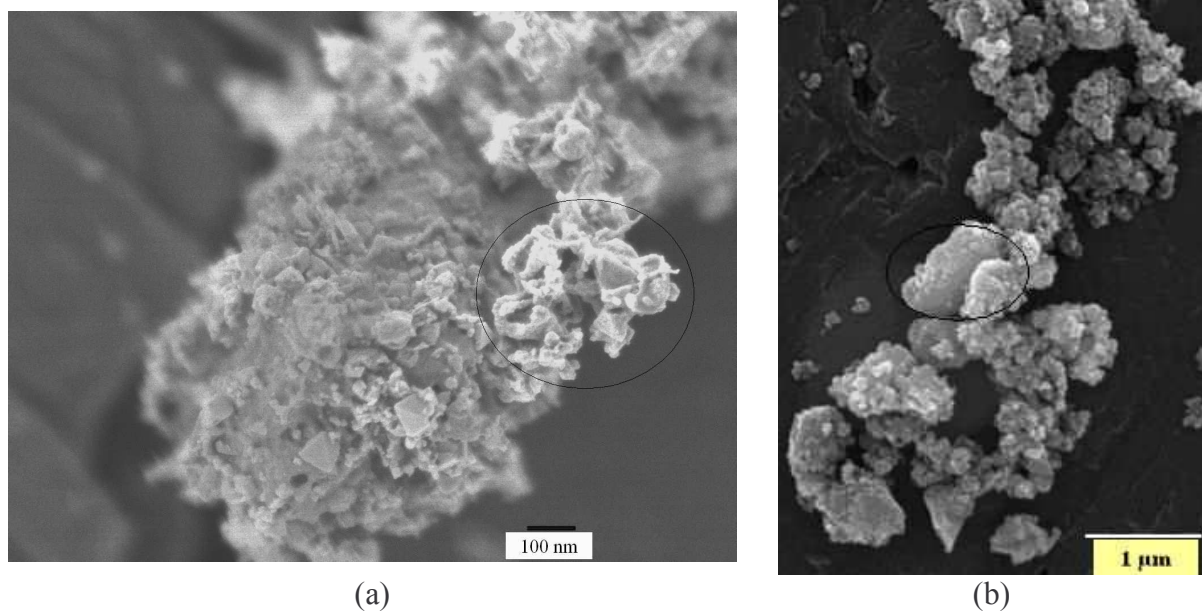
Le diffractogramme effectué sur la poudre calcinée fait apparaître les pics de l'apatite ainsi que les pics de l'oxyde de nickel (Figure IV-4 c)). Ces derniers sont larges, caractéristiques de la formation de particules nanométriques de NiO. En revanche, on peut supposer une décomposition partielle de la poudre apatite dans la solution de nitrate de Ni en raison de la présence d'un dôme amorphe entre 23 et 35° ainsi que de quelques pics supplémentaires ( $2\theta = 19,5^\circ$ ,  $2\theta = 38,5^\circ$  et  $2\theta = 40,2^\circ$ ). Si l'on augmente la teneur en Ni à 30% volumique, les pics principaux de l'apatite disparaissent au profit de larges pics de NiO et le dôme amorphe s'amplifie (Figure IV-4 d)). La poudre apatite ne semblerait donc pas stable dans une solution de nitrate de Ni (pH naturel = 2).



**Figure IV-4 : Diffractogrammes (a) de la poudre apatite, (b) de l'oxyde de Ni, (c) de la poudre apatite+nitrate de Ni avec une teneur en Ni de 23%vol et (d) de la poudre apatite+nitrate de Ni avec une teneur en Ni de 30%vol, calcinées à 500°C pendant 2h.**

### c) Morphologie de la poudre

Après calcination, la poudre a une densité de 5 et une surface spécifique de 17 m<sup>2</sup>/g. La formation de particules nanométriques de NiO à la surface des particules d'apatite est confirmée sur les micrographies MEB-FEG (Figure IV-5). Des agglomérats isolés d'oxyde de nickel sont observés (Figure IV-5 (a)) et certaines particules apatite sont peu recouvertes (Figure IV-5 (b)).



**Figure IV-5 : Micrographies MEB-FEG de la poudre composite synthétisée et calcinée sous air à 500°C pendant 2h.**

### 3. Conclusion de la voie nitrate

Une solution aqueuse de nitrate de nickel a un pH naturel de 2. L'acidité de la solution semble entraîner une décomposition partielle de la poudre apatite, d'autant plus importante que la teneur en Ni est élevée. La synthèse de la poudre composite n'a pas révélé une accroche suffisante et un recouvrement homogène des particules nanométriques de NiO à la surface des particules microniques d'apatite.

A ce stade de l'étude, nous ne savons pas si une teneur en Ni de 23% vol est suffisante pour permettre une percolation des particules de Ni. Des mesures électriques seront nécessaires pour le vérifier. Quoiqu'il en soit, le nitrate de Ni ne permet pas une augmentation de cette teneur et un nouveau précurseur, l'acétate de Ni, va être utilisé pour la synthèse du composite.

## **B. Voie 2 : l'acétate de Ni**

### 1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre

Dans ce cas, la teneur en Ni a été augmentée à 30% volumique de manière à assurer la percolation des particules de Ni après frittage du cermet. L'acétate de Ni étant peu soluble dans l'éthanol, l'eau osmosée a été retenue en tant que solvant. La dispersion des particules d'apatite dans la solution d'acétate de Ni a été effectuée par ultrasons.

Le mélange solution d'acétate de Ni-suspension apatite présente un état de dispersion correct sans ajout de dispersant à la suspension apatite, mais sous agitation continue. L'évaporation directe du solvant sous agitation magnétique permet de limiter l'agglomération des particules d'apatite.

La dispersion de l’apatite dans la solution d’acétate de Ni sera précisée dans le paragraphe suivant.

A 500°C, l’acétate de Ni est totalement décomposé en NiO et la perte finale de masse est de l’ordre de 70% (Figure IV-6).

Nous avons choisi d’augmenter la température de calcination à 600°C de manière à favoriser l’accroche des particules de NiO à la surface des particules d’apatite.

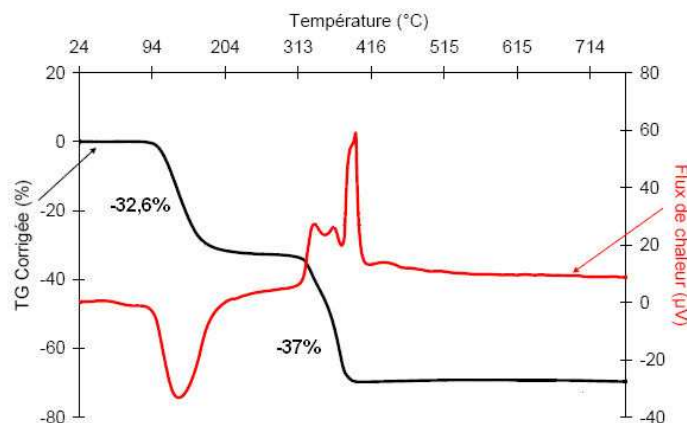


Figure IV-6 : Analyse ATD-TG sous air de la poudre d’acétate de Ni.

Le mélange de poudres apatite+acétate de Ni a été calciné sous air à 600°C pendant 2h avec une vitesse de montée en température du four de 2°C/mn.

## 2. Caractérisations de la poudre synthétisée

### a) Composition chimique élémentaire

Le protocole de dissolution de la poudre enrobée est le même que celui décrit dans le paragraphe II.A.2.a). Les résultats de l’analyse chimique sont donnés dans le Tableau IV-3.

Teneur en Ni introduite	Teneur en Ni mesurée
30%	29,8%

Tableau IV-3 : Analyse ICP de la poudre calcinée et comparaison avec la valeur théorique.

Les deux valeurs sont très proches. Le protocole expérimental de synthèse de la poudre limite ainsi les pertes de Ni.

### b) Diffraction des RX

Le diffractogramme effectué sur la poudre synthétisée montre les pics de l’apatite ainsi que de larges pics d’oxyde de nickel (Figure IV-7). Le dôme amorphe et les phases secondaires ne

sont plus visibles, l'apatite se semble pas s'être décomposée dans la solution aqueuse d'acétate de Ni.

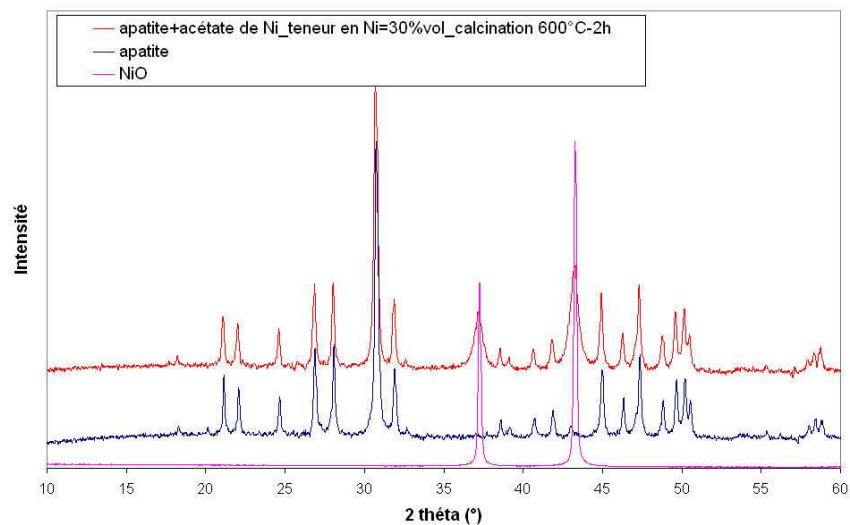
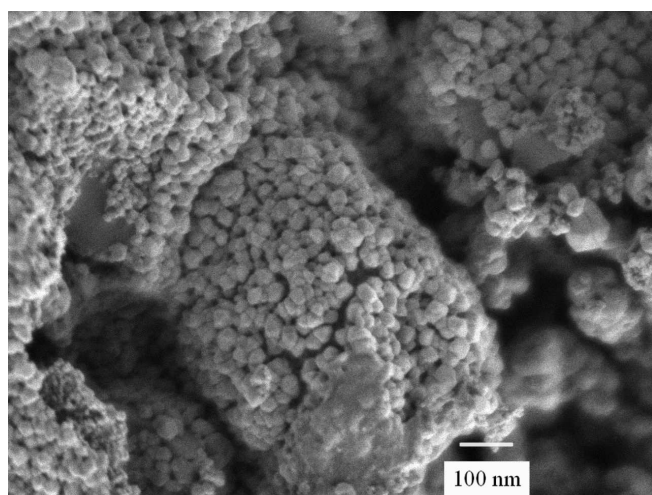


Figure IV-7 : Diffractogramme de la poudre apatite+acétate de Ni calcinée à 600°C pendant 2h, comparé à ceux de l'apatite et de l'oxyde de nickel.

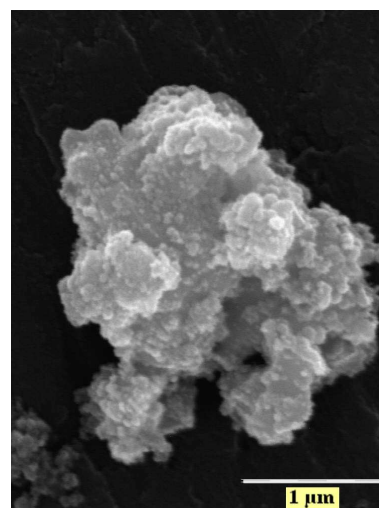
### c) Morphologie de la poudre

La densité de la poudre synthétisée est de 5,87 et sa surface spécifique est de 18,6 m<sup>2</sup>/g.

Les micrographies MEB-FEG révèlent une distribution relativement homogène de particules nanométriques d'oxyde de nickel (taille des cristallites d'une dizaine de nanomètres) à la surface des particules microniques d'apatite (Figure IV-8 a-b-c)). Des agglomérats poreux de NiO sont encore visibles sur ces micrographies (Figure IV-8 d)).



(a)



(b)



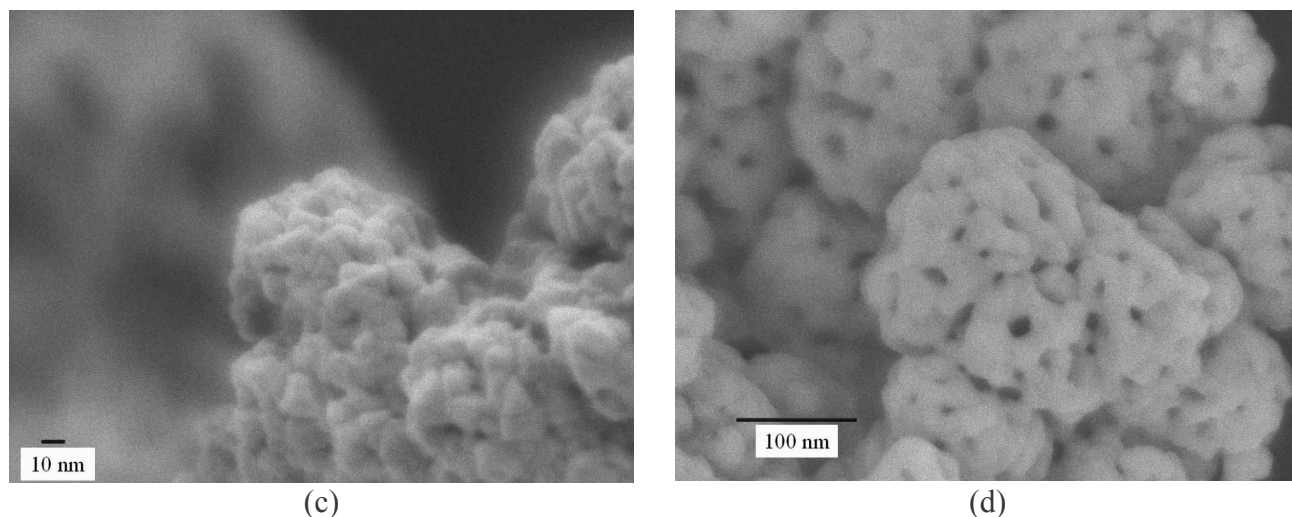


Figure IV-8 : Micrographies MEB-FEG de la poudre composite synthétisée.

### 3. Conclusion de la voie acétate

Une solution aqueuse d'acétate de Ni a un pH naturel de 6, ce qui évite une décomposition de la poudre apatite dans cette solution. Le protocole de synthèse de la poudre composite permet une distribution homogène des particules nanométriques de NiO à la surface des particules apatite. Néanmoins, des agglomérats de NiO subsistent, ce qui nécessite une amélioration du protocole de synthèse. Cette amélioration portera principalement sur la stabilisation de la suspension apatite dans la solution d'acétate de Ni, qui floccule rapidement sans agitation magnétique.

### C. Amélioration du protocole de synthèse

Le point de charge nulle (PCN) des particules d'apatite dans l'eau osmosée sans dispersant est de 8,5 et son pH naturel est de 9,4. L'ajout de la solution aqueuse d'acétate de Ni (35% vol/apatite, pH naturel = 6) à la suspension apatite décale le pH du mélange à 6,3. Le potentiel zéta alors mesuré est de 35 mV (Figure IV-9) et n'est pas suffisant pour éviter l'agglomération et la floculation de l'apatite sans agitation magnétique. Une solution pour éviter une agglomération rapide des particules d'apatite consiste à augmenter le potentiel zéta du mélange suspension apatite+solution d'acétate de Ni en se déplaçant vers les pH basiques avec l'ajout d'une base organique ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,2 mol/L). Lorsque le pH du mélange est de 9, la suspension apatite est totalement stable dans la solution d'acétate de Ni (le potentiel zéta est alors de 52 mV).



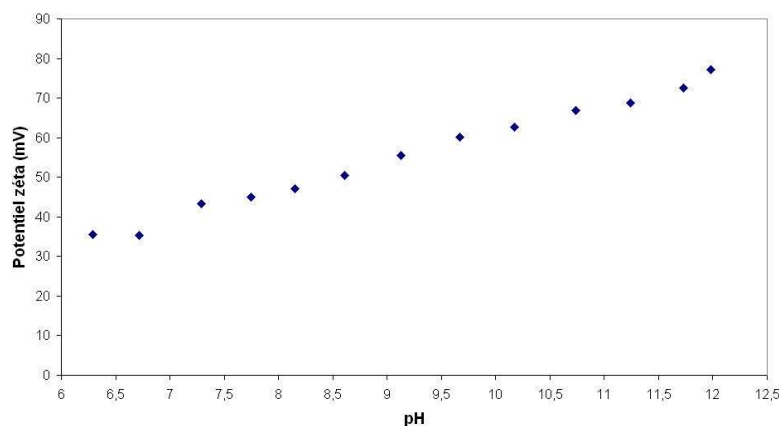


Figure IV-9 : Evolution du potentiel zéta d'un mélange suspension apatite + solution d'acétate de Ni (35% vol/apatite) dans l'eau sans dispersant, en fonction du pH.

Après évaporation du solvant sous agitation magnétique, la poudre est calcinée sous air à 850°C pendant 2h. L'augmentation de la température de calcination de 250°C permet d'abaisser la surface spécifique de la poudre à 12,6 m<sup>2</sup>/g ce qui facilite ensuite la mise en forme du composite par coulage en bande et son co-frittage avec l'électrolyte. L'accroche des particules de NiO sur les grains d'apatite est également favorisée.

La densité de la poudre est de 6.

Le recouvrement des particules d'apatite par NiO semble homogène (Figure IV-10 a)) et la taille des cristallites de NiO augmente avec la température de calcination (Figure IV-10 b)). De ce fait, la largeur des pics d'oxyde de nickel diminue par rapport à la poudre calcinée à 600°C (Figure IV-11).

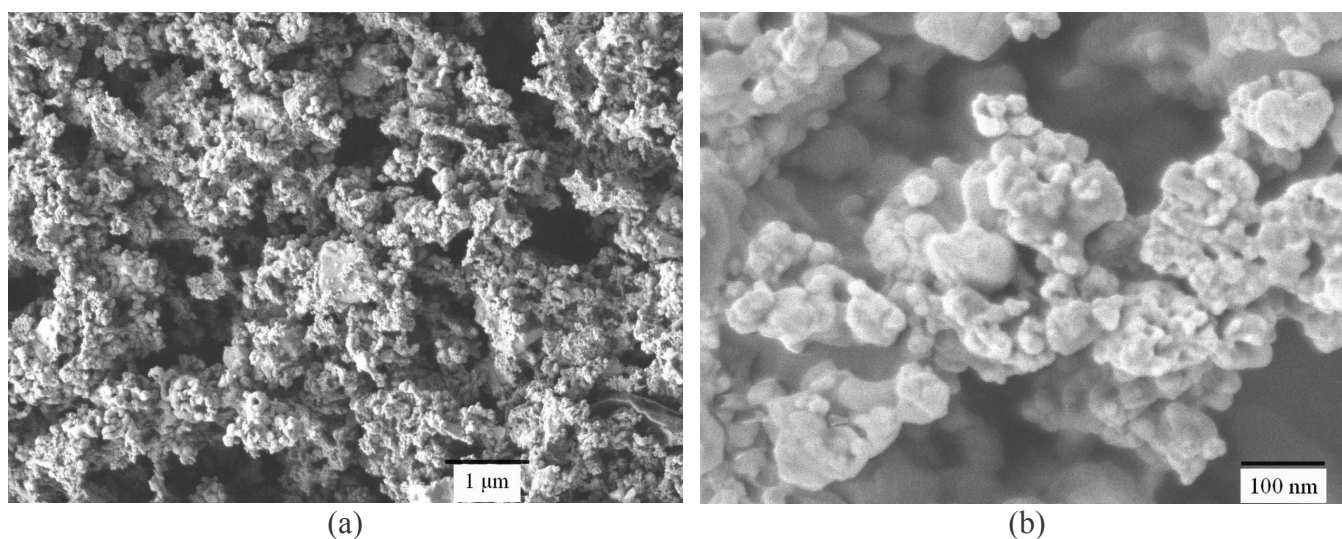


Figure IV-10 : Micrographies MEB-FEG de la poudre apatite+NiO synthétisée.

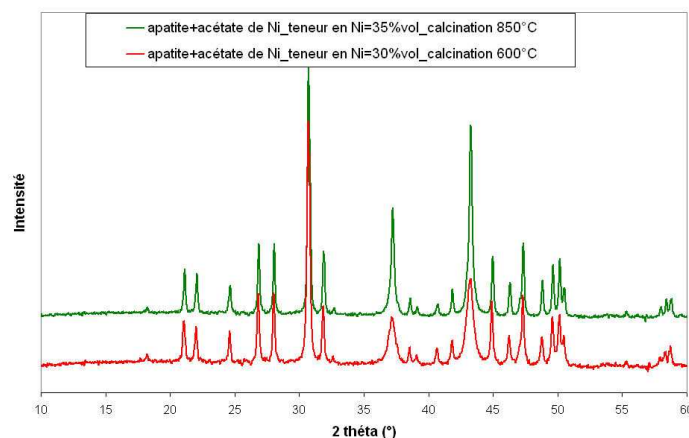


Figure IV-11 : Diffractogramme de la poudre apatite+NiO synthétisée à 850°C, comparé à celui de la poudre synthétisée à 600°C.

## D. Conclusion

La synthèse de la poudre composite (apatite-NiO) consiste en un enrobage de particules d'apatite par des particules nanométriques d'oxyde de nickel. Deux précurseurs de Ni ont été retenus : le nitrate de Ni et l'acétate de Ni.

- La synthèse par voie nitrate entraîne une décomposition partielle de l'apatite dans la solution de nitrate de Ni (pH = 2). La teneur en Ni a été fixée à 23% vol, ce qui ne conduit pas à un recouvrement total des particules d'apatite par l'oxyde de nickel.
- La poudre apatite est chimiquement stable dans une solution d'acétate de Ni (pH = 6). La teneur en Ni a été portée à 35% vol par rapport à la poudre apatite. Le protocole de synthèse par voie acétate permet un recouvrement homogène des particules de NiO sur l'apatite. La taille des particules d'oxyde de nickel varie de 10 à 100 nm selon la température de calcination de la poudre.

La partie suivante traite de la mise en forme de l'anode par coulage en bande de suspensions réalisées à partir des différentes poudres composites synthétisées. L'oxyde de nickel sera réduit en nickel lors du début de fonctionnement de la cellule sous hydrogène.

## III. Mise en forme de l'anode par coulage en bande

### A. Préparation d'une suspension de coulage

A partir des poudres composites synthétisées selon les voies nitrate et acétate, des suspensions de coulage ont été préparées. Aucun agent porogène n'est ajouté à la suspension car la porosité finale du cermet sera créée lors de son frittage et de sa réduction sous H<sub>2</sub> <sup>[1]</sup>. La préparation de la suspension est donc la même que pour l'électrolyte.

La composition des suspensions optimisées est donnée dans le Tableau IV-4.

		Voie nitrate $S_{\text{BET}} \text{ poudre} = 17 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5$	Voie acétate $T_c = 600^\circ\text{C}$ $S_{\text{BET}} \text{ poudre} = 18,6 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5,9$	Voie acétate $T_c = 850^\circ\text{C}$ $S_{\text{BET}} \text{ poudre} = 12,6 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 6$
Type	Nature	% volumique	% volumique	% volumique
Poudre	Composite NiO-apatite	22,5	22,1	21,4
Solvant	MEK/Ethanol absolu	59,2	59,8	61,1
Dispersant	Ester phosphorique	5,2	7,1	3,7
Liant	Résine méthylméthacrylate	7,5	6,3	7,9
Plastifiant	Dibutylphthalate	5,6	4,7	5,9

**Tableau IV-4 : Composition des suspensions de coulage en bande ( $T_c$ =température de calcination,  $d$ =densité et  $S_{\text{BET}}$ =surface spécifique des poudres).**

Le taux de charge des suspensions est réduit par rapport à l'électrolyte en raison de l'augmentation de la viscosité, résultant de la présence des particules nanométriques de NiO à la surface des particules d'apatite (augmentation de la surface spécifique).

### B. Coulage en bande, découpe et thermocompression

Les suspensions sont coulées sur un banc de coulage, selon la méthode du « Doctor Blade ». Après séchage sous atmosphère contrôlée, les bandes sont poinçonnées en pastilles de 30 mm de diamètre. Plusieurs pastilles d'une même bande sont empilées puis thermocompressées à 100°C sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn.

### C. Traitement thermique

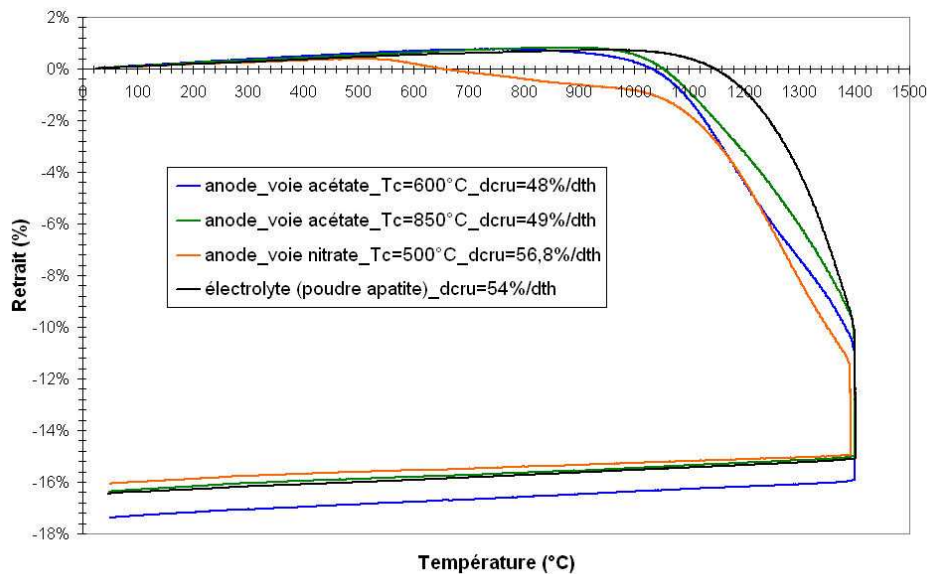
#### 1. Déliantage

Le cycle thermique de déliantage des matériaux d'anode est identique à celui de l'électrolyte : une vitesse de montée en température de 0,2°C/mn jusqu'à 400°C avec un palier de 2 heures à cette température.

#### 2. Frittage et réduction

##### a) Comportement au frittage des matériaux d'anode

Une analyse dilatométrique a été réalisée sous air à 1400°C pendant 2h sur les trois échantillons d'anode déliantés de manière à évaluer leur retrait au cours du frittage (Figure IV-12).



**Figure IV-12 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'électrolyte avec celui des échantillons d'anode élaborés à partir des voies nitrate et acétate ( $T_c$ =température de calcination des composites,  $dcru$ =densité en cru des échantillons massifs déliantés).**

Les retraits finaux obtenus après frittage sont les mêmes pour l'électrolyte, l'anode obtenue par la voie acétate ( $T_c = 850^\circ\text{C}$ ) et l'anode obtenue par la voie nitrate. Le retrait de l'anode obtenue par la voie acétate ( $T_c = 600^\circ\text{C}$ ) est supérieur à ces derniers, certainement en raison d'une plus faible densité en cru.

Par contre, les températures de début de densification des échantillons d'anode sont inférieures à celle de l'électrolyte, en particulier pour l'anode élaborée par la voie nitrate. La densification rapide des nanoparticules de NiO en surface des particules d'apatite est certainement la principale explication de cette différence de température.

L'augmentation de la température de calcination du composite à  $850^\circ\text{C}$  améliore la concordance des cinétiques de densification de l'électrolyte et de l'anode. Leur retrait après frittage sont identiques. Le co-frittage des deux matériaux à  $1400^\circ\text{C}$  peut alors être envisagé pour élaborer une demi-cellule plane. Ceci sera décrit dans la partie V de ce chapitre.

Les échantillons massifs déliantés ainsi que les poudres composites apatite+NiO ont été frittés sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h puis réduits sous argon hydrogéné (5% vol d' $\text{H}_2$ ) à  $700^\circ\text{C}$  pendant 10h.

#### b) Diffraction des RX

Le diffractogramme effectué sur la poudre de cermet Ni-apatite, élaborée par la voie nitrate (Figure IV-13 a)) fait apparaître les pics du Ni ainsi que les pics de l'apatite. Le dôme

amorphe ainsi que les phases secondaires ont disparu, indiquant une recristallisation de l'apatite lors du frittage. Cependant, un zoom entre 25 et 30° montre un décalage des pics vers les angles croissants, signalant une diminution du volume de la maille apatite (Figure IV-14). Le nickel sous sa forme ionique ( $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $r_{\text{Ni}^{2+}}=69\text{pm}$  et  $r_{\text{Ni}^{3+}}=59\text{pm}$ ) pourrait s'insérer dans la maille apatite et substituer les cations  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  plus gros que le nickel ( $r_{\text{La}^{3+}}=106\text{pm}$  et  $r_{\text{Sr}^{2+}}=112\text{pm}$ ). La formation d'une solution solide pourrait expliquer la température de début de densification relativement basse (600°C) observée sur l'analyse dilatométrique (Figure IV-12). Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer ce décalage d'une manière plus précise.

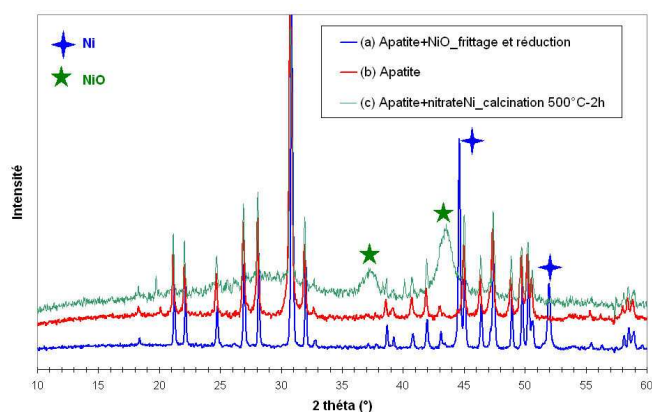


Figure IV-13 : Diffractogrammes (a) de la poudre composite apatite+NiO frittée à 1400°C pendant 2h sous air puis réduite sous Ar-H<sub>2</sub> à 700°C pendant 10h, (b) de la poudre apatite et (c) de la poudre apatite+NiO issue de la synthèse (voie nitrate, 23% vol Ni).

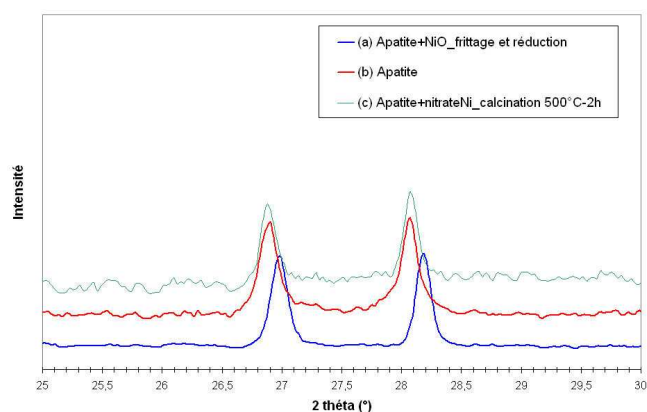


Figure IV-14 : Zoom entre 25 et 30° de la figure IV-13.

Concernant la poudre de cermet élaborée par la voie acétate ( $T_c = 850^\circ\text{C}$ , 35% vol Ni), les pics de Ni sont visibles sur le diffractogramme (Figure IV-15 a)) et aucun décalage des pics n'a été observé (Figure IV-16) ; le nickel semble donc rester en surface des particules d'apatite.

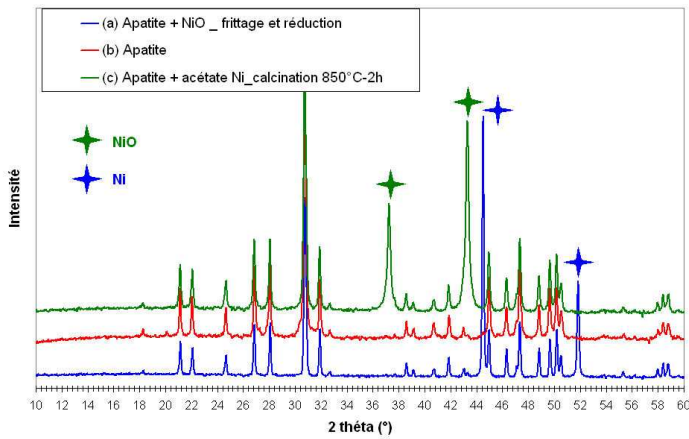


Figure IV-15 : Diffractogrammes (a) de la poudre composite apatite+NiO frittée à 1400°C pendant 2h sous air puis réduite sous Ar-H<sub>2</sub> à 700°C pendant 10h, (b) de la poudre apatite et (c) de la poudre apatite+NiO issue de la synthèse (voie acétate, 35% vol Ni, calcination 850°C).

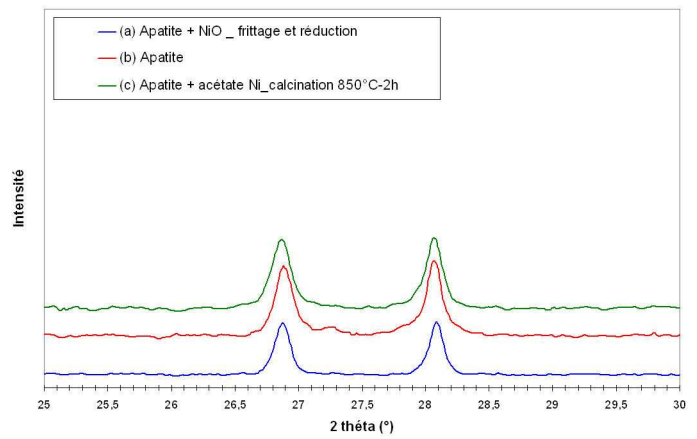


Figure IV-16 : Zoom entre 25 et 30° de la figure IV-15.

c) Morphologie des poudres et des matériaux massifs frittés et réduits

Après frittage et réduction de la poudre élaborée par la voie nitrate, le Ni recouvre partiellement les particules d'apatite (Figure IV-17). Certaines particules d'apatite en sont totalement exemptes (Figure IV-17 b)) alors que d'autres sont recouvertes (Figure IV-17 c)).



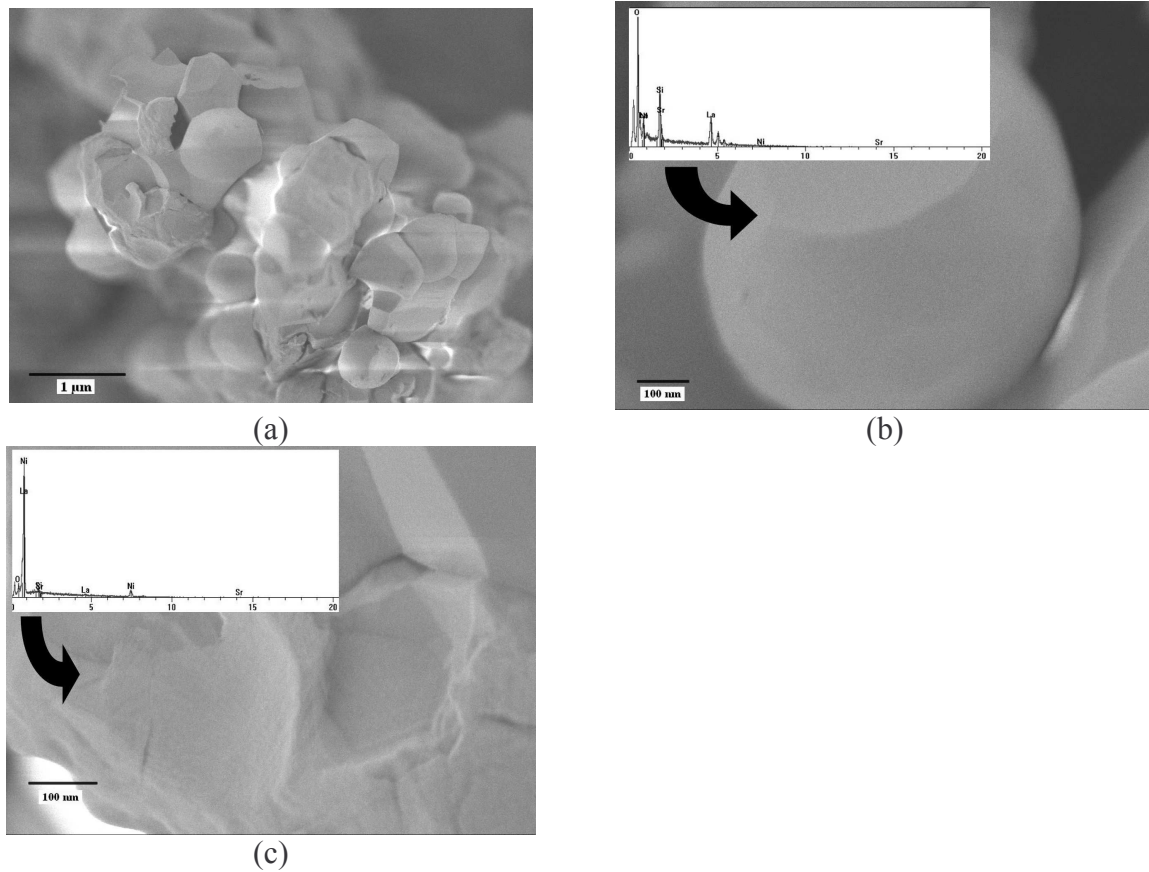


Figure IV-17 : Micrographies MEB-FEG de (a) la poudre apatite+Ni (voie nitrate, 23% vol Ni), (b) d'une particule d'apatite exempte de Ni et (c) d'une particule d'apatite recouverte par du Ni.

Une teneur en Ni de 23% vol ne semble pas suffisante pour permettre une percolation satisfaisante des particules de Ni (Figure IV-18) et donc assurer la conduction électronique recherchée.

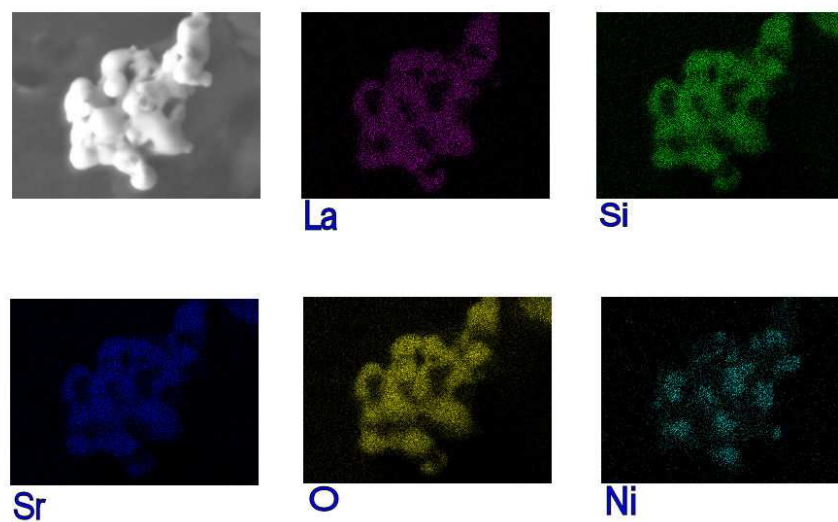


Figure IV-18 : Cartographie effectuée sur la poudre apatite+Ni, élaborée par la voie nitrate.



Lorsque la teneur en Ni est de 30% vol (voie acétate,  $T_c = 600^\circ\text{C}$ ), la percolation des particules de Ni est améliorée mais n'est pas homogène dans tout l'échantillon (Figure IV-19 a)). Certaines particules d'apatite ne sont pas recouvertes par du Ni (Figure IV-19 b)), suggérant une migration du Ni lors du frittage à  $1400^\circ\text{C}$ .

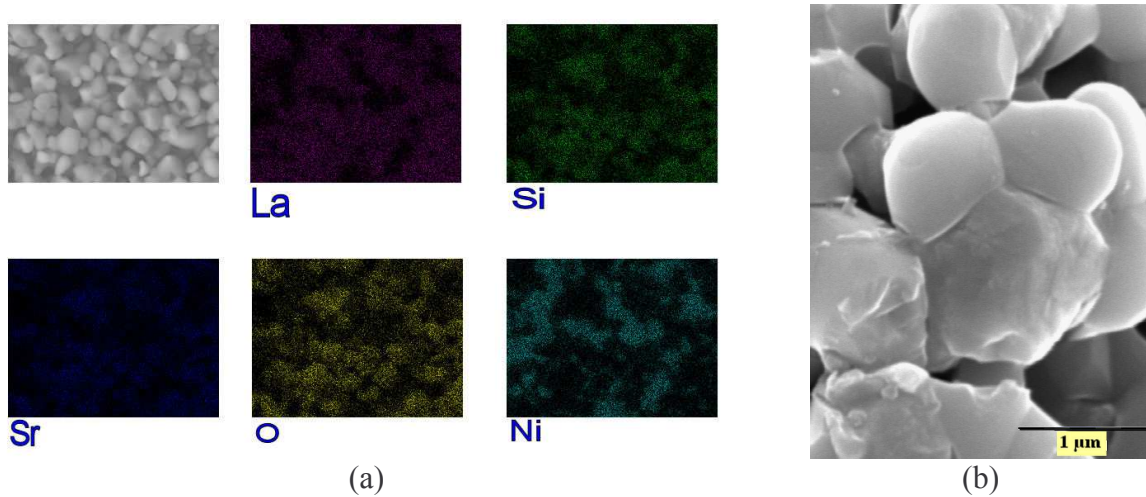
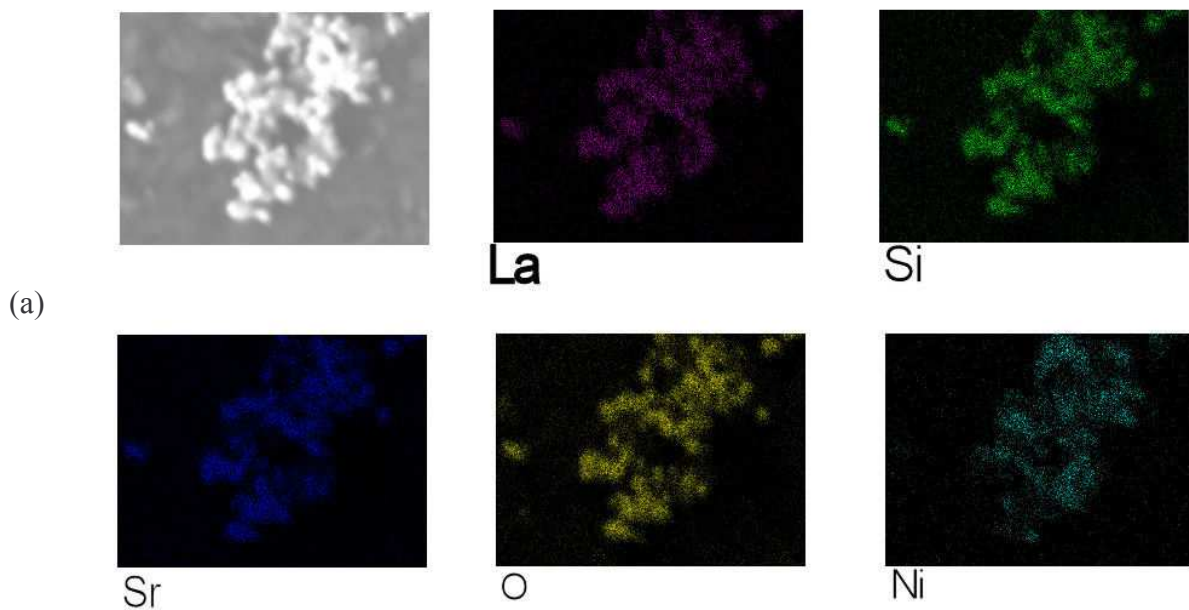


Figure IV-19 : (a) Cartographie effectuée sur la poudre apatite+Ni, élaborée par la voie acétate à  $600^\circ\text{C}$  et (b) micrographie MEB de cette poudre.

L'augmentation de la teneur en Ni à 35% vol améliore la percolation des particules de Ni (Figure IV-20 a)). Le recouvrement des particules apatite par le nickel semble plus homogène par rapport au cas précédent (Figure IV-20 b)). Des chemins de percolation ionique par les particules d'apatite et électronique par les particules de Ni sont visibles sur la micrographie MEB-FEG.



(b)

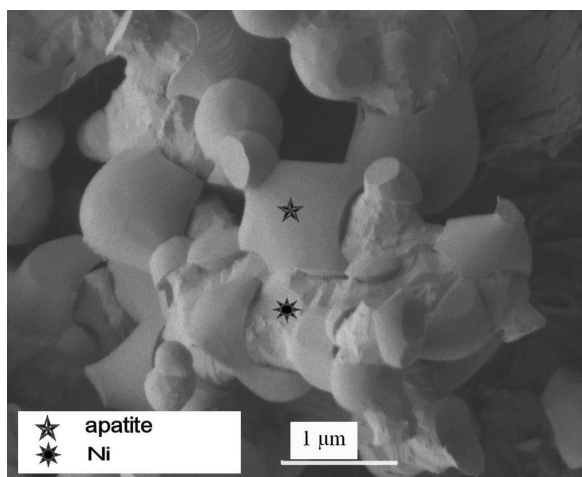


Figure IV-20 : (a) Cartographie effectuée sur la poudre apatite+Ni, élaborée par la voie acétate à 850°C et (b) micrographie MEB-FEG de cette poudre.

L'échantillon massif d'anode, élaboré par la voie acétate ( $T_c = 850^\circ\text{C}$ ), fritté et réduit a un taux de porosité de 40%, essentiellement ouverte et uniformément répartie (Figure IV-21).

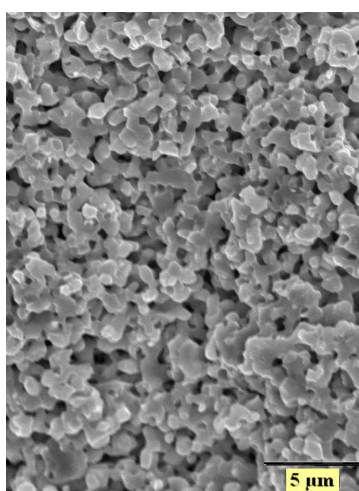


Figure IV-21 : Micrographie MEB d'un échantillon massif d'anode fritté et réduit (voie acétate, 35% vol Ni,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ).

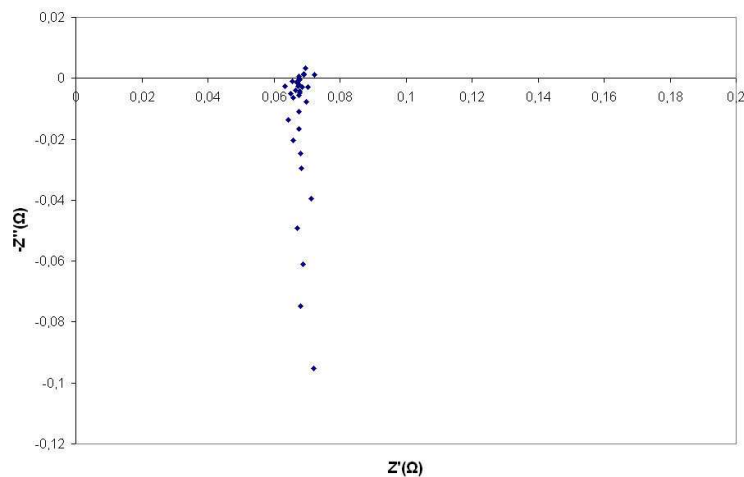
#### IV. Caractérisations électrochimiques de l'anode

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur les échantillons massifs d'anode frittés à 1400°C pendant 2h sous air. La réduction de l'oxyde de nickel est effectuée in situ, par un balayage d'Ar-H<sub>2</sub> (5% vol) dans l'enceinte thermique à 700°C pendant une nuit. Les mesures sont réalisées sous Ar-H<sub>2</sub> entre 700 et 900°C, à l'abandon et avec une tension alternative de 30 mV. La fréquence balayée est comprise entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>6</sup> Hz.

A 700°C, la conductivité électrique de l'échantillon d'anode élaboré par la voie nitrate est de  $3.10^{-7}$  S/cm. La mauvaise conduction du matériau est liée à une teneur en Ni insuffisante (23% vol) ne permettant pas d'assurer la percolation des particules de Ni (Figure IV-18).

La conductivité de l'anode augmente lorsque la teneur en Ni est de 30% (voie acétate,  $T_c = 600^\circ\text{C}$ ). A 700°C, elle est de  $1,1.10^{-2}$  S/cm. Cette valeur reste nettement inférieure à ce qui est préconisé dans le cahier des charges d'un matériau d'anode ( $\sigma=100$  S/cm). Lors de la préparation d'une suspension de coulage, l'action mécanique du broyage planétaire peut décrocher les particules de NiO faiblement fixées à la surface des grains d'apatite. De plus, la migration des particules de NiO pendant le frittage de l'échantillon massif pourrait rendre la distribution de ces particules inhomogène dans le matériau d'anode. Les chemins de percolation électronique après réduction seraient alors peu nombreux au sein de l'échantillon, expliquant ces mauvais résultats.

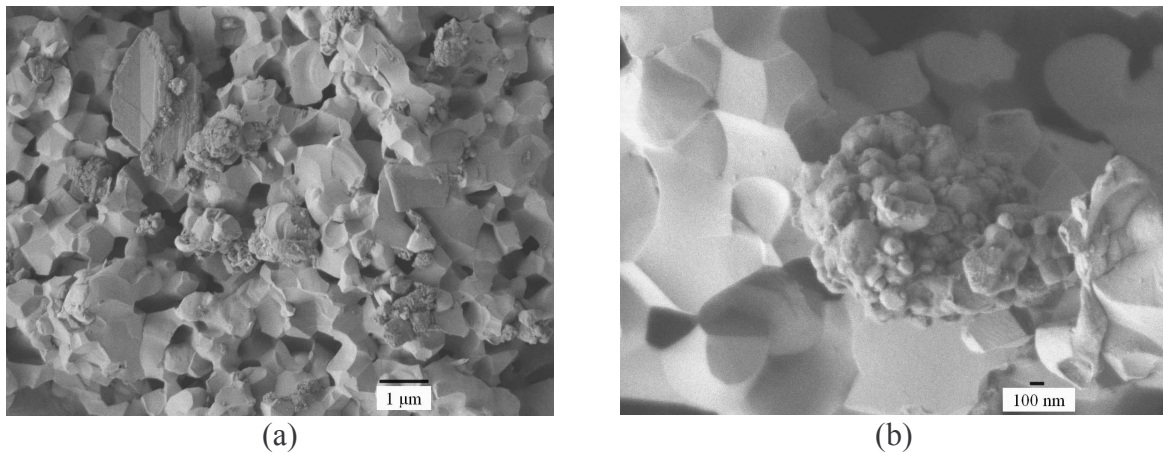
L'augmentation de la teneur en Ni à 35% vol ainsi que l'amélioration du protocole de synthèse du composite apatite+NiO permettent d'augmenter la conductivité du matériau d'anode. A 700°C, elle est de 0,9 S/cm (Figure IV-22). L'augmentation de la conductivité est expliquée par le taux de Ni et par une meilleure conservation des particules de NiO à la surface des grains d'apatite lors de la préparation de la suspension, résultant de l'augmentation de la température de calcination de la poudre apatite+acétate de Ni à 850°C.



**Figure IV-22 : Diagramme de Nyquist à 700°C d'un échantillon massif d'anode ( $e=1,44$  cm,  $\varnothing=1,7$  cm) élaboré par la voie acétate (35% vol Ni,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ).**

Les propriétés électriques de l'anode se dégradent dans le temps puisque la conductivité de ce matériau diminue d'un facteur 6 après une journée à 700°C ( $\sigma=0,15$  S/cm). De manière à

comprendre cette diminution de conductivité, des analyses par microscopie MEB-FEG ont été réalisées sur l'échantillon d'anode (Figure IV-23).



**Figure IV-23 : Fracture d'un échantillon massif d'anode (35%vol de Ni), élaboré par la voie acétate, après le test en impédance.**

Des agglomérats de Ni sont visibles sur ces micrographies. La dégradation des propriétés électrochimiques pourrait être expliquée par l'agglomération du Ni, conduisant à la réduction du nombre de points triples et à la suppression de chemins de percolation électronique dans le matériau.

## V. Co-frittage de l'électrolyte et de l'anode

Une pastille d'électrolyte ( $\varnothing = 30$  mm et  $e = 200$  µm) et une pastille d'anode (composite apatite+NiO élaboré par la voie acétate, 35% vol de Ni,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ,  $\varnothing = 30$  mm et  $e = 100$  µm) ont été empilées puis thermocompressées à  $100^\circ\text{C}$ , sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn. L'empilement a été délianté à  $400^\circ\text{C}$  puis co-fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h sous air (Figure IV-24).



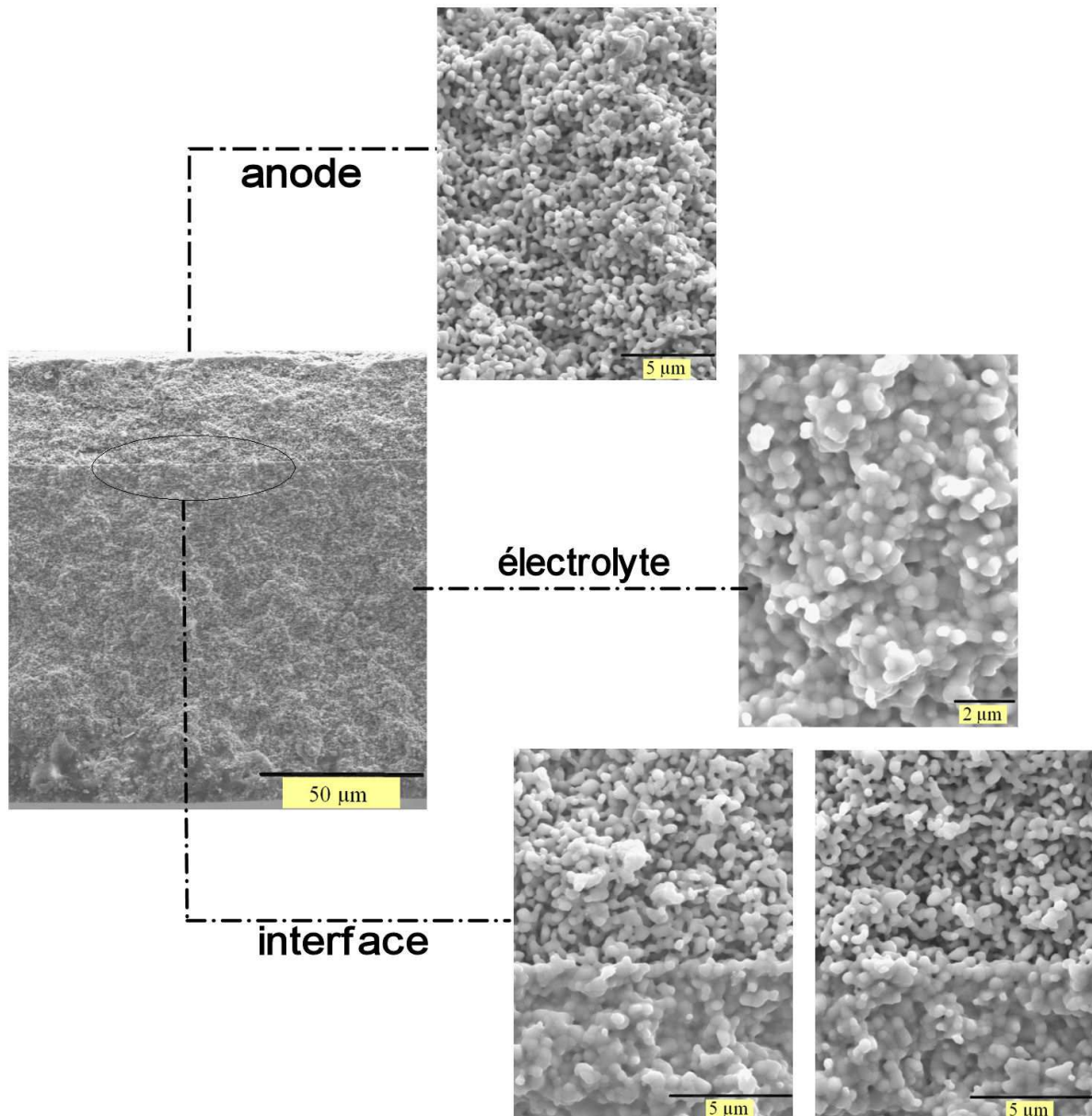


Figure IV-24 : Micrographies MEB d'une demi-cellule électrolyte-anode co-frittée sous air à 1400°C pendant 2h.

Aucune délamination n'est observée à l'interface entre l'électrolyte et l'anode. La porosité de l'anode est uniformément répartie dans le matériau et l'électrolyte est dense.

Des analyses EDS, effectuées dans l'anode et dans l'électrolyte à 2 μm de l'interface entre les deux matériaux, ne révèlent pas de diffusion de l'oxyde de nickel dans le matériau d'électrolyte (Figure IV-25).

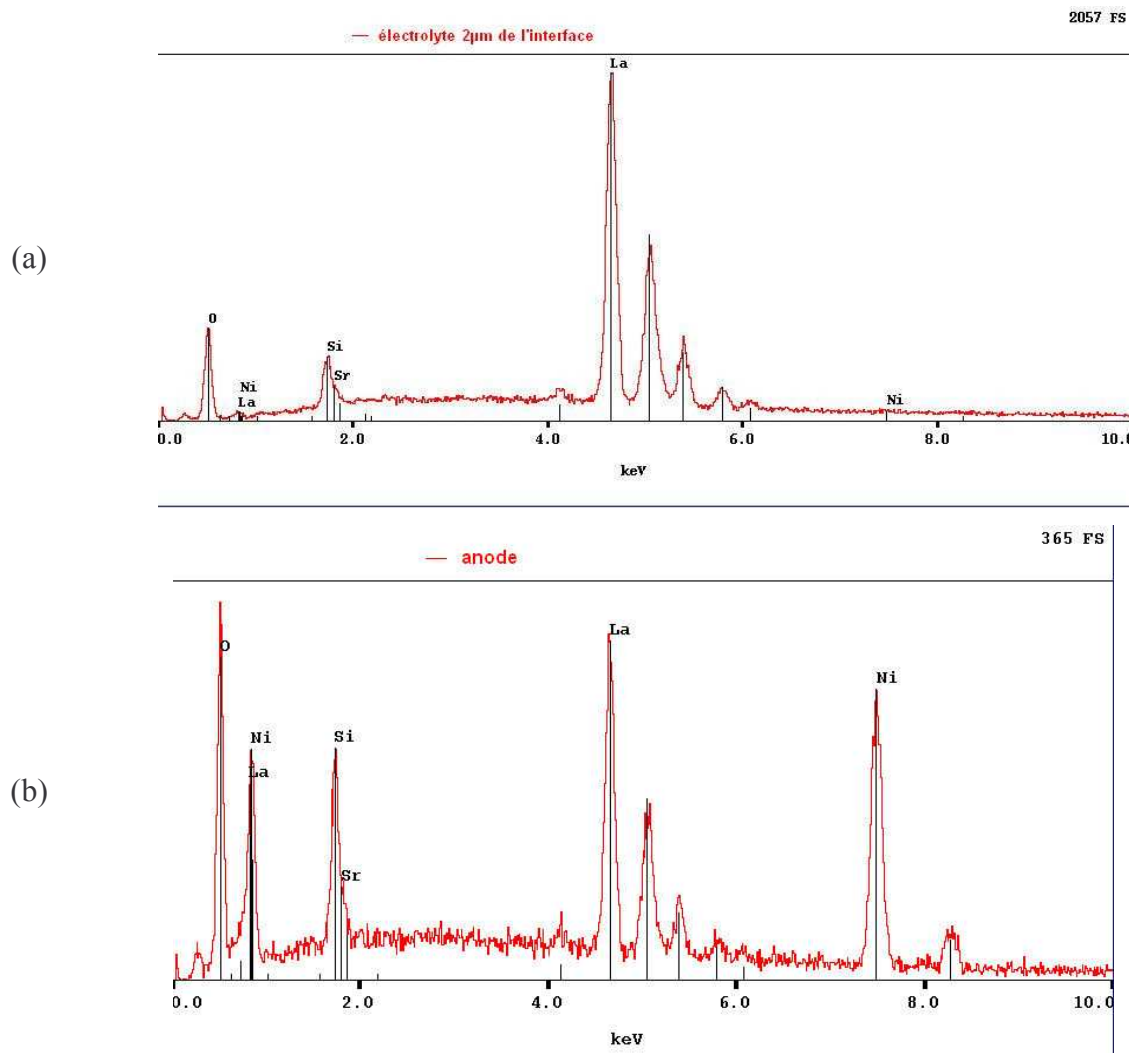


Figure IV-25 : Analyses EDS effectuées (a) dans l'électrolyte à 2µm de l'interface et (b) dans l'anode.

Les matériaux d'électrolyte et d'anode sont donc compatibles chimiquement.

## VI. Conclusion

Ce chapitre a présenté la mise en forme d'un cermet apatite-Ni par coulage en bande d'une suspension composite apatite+NiO, frittage sous air à 1400°C pendant 2h et réduction sous atmosphère réductrice. Plusieurs voies de synthèse de la poudre composite apatite+NiO ont été exposées. Les meilleurs résultats ont été obtenus par voie acétate et pour une teneur en Ni de 35% volumique par rapport à la poudre apatite. La calcination de la poudre à 850°C a favorisé une accroche homogène des particules nanométriques de NiO en surface des grains d'apatite. Le frittage et la réduction de la poudre composite a conduit à la formation de chemins de conduction ionique par les grains d'apatite et électroniques par les grains de Ni. Les mesures électrochimiques sur ce cermet ont permis de calculer une conductivité électrique de l'ordre de 1 S/cm à 700°C, valeur 100 fois inférieure à ce que préconise le cahier

des charges pour une anode. De plus, la conduction de l'anode se dégrade dans le temps, à cause d'une agglomération du Ni provoquant la rupture des chemins de conduction électroniques. Des améliorations devront donc être apportées pour augmenter la conduction de l'anode et éviter l'agglomération du Ni pendant le fonctionnement de la cellule. Elles porteront notamment sur l'accroche des particules de NiO à la surface des grains d'apatite qui devra être renforcée de manière à éviter tout décrochement de ces particules lors de la préparation de la suspension par broyage planétaire.

Le co-frittage d'une demi-cellule anode-électrolyte à 1400°C pendant 2h a conduit à un matériau plan, sans délamination ni réactivité chimique à l'interface entre l'électrolyte et l'anode.

## VII. Bibliographie

[1] Minh N, Ceramic fuel cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76, 3, p. 563-588.



# Partie V

## Mise en forme d’un cœur de pile et comportement en température de l’électrolyte et des électrodes

<b><i>I. Introduction</i></b>	<b>163</b>
<b><i>II. Mise en forme d’un cœur de pile</i></b>	<b>164</b>
<b><i>III. Comportement en température de l’électrolyte et des électrodes</i></b>	<b>167</b>
<b>A. Comportement en température de l’électrolyte sous conditions oxydante et réductrice</b>	<b>167</b>
1. Comportement dilatométrique de l’électrolyte	167
2. Diffraction des RX en température	168
<b>B. Comparaison du comportement en température de l’électrolyte et de la cathode sous conditions oxydante</b>	<b>170</b>
<b>C. Comparaison du comportement en température de l’électrolyte et de l’anode sous condition réductrice</b>	<b>172</b>
<b>D. Discussion</b>	<b>173</b>
<b><i>IV. Conclusion</i></b>	<b>174</b>
<b><i>V. Bibliographie</i></b>	<b>174</b>

## I. Introduction

La mise en forme par co-frittage d'un cœur de pile SOFC, constitué d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode impose le contrôle du comportement au frittage des trois matériaux. En effet, l'objectif est d'éviter l'apparition de fissures, de délaminations ou bien d'une courbure des matériaux pendant le co-frittage. Les comportements dilatométriques des trois matériaux (température de début de densification et retrait final) doivent donc être parfaitement ajustés.

Dans un cœur de pile, l'électrolyte est situé entre l'anode et la cathode. Ce matériau est donc exposé à une atmosphère réductrice ( $p_{O_2} = 10^{-20}$  atm) du côté anodique et à une atmosphère oxydante ( $p_{O_2} = 0,21$  atm) du côté cathodique (Figure V-1).

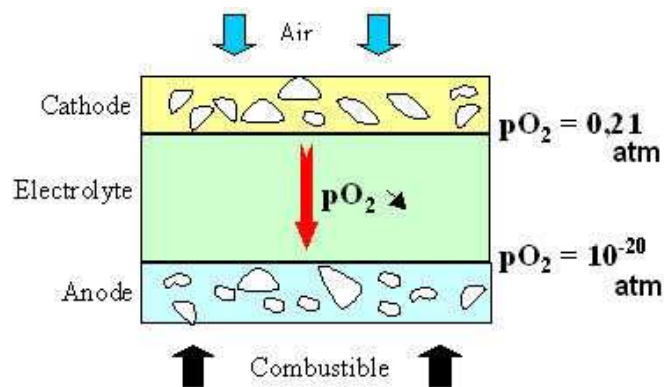


Figure V-1 : Schéma d'une mono cellule SOFC.

Dans cette gamme de pression partielle d'oxygène, le comportement en température de l'électrolyte ne doit pas varier pour limiter l'apparition de contraintes dans le matériau. Dans ce chapitre, nous comparerons le comportement en température de l'apatite  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$  sous conditions oxydante (air,  $p_{O_2} = 0,21$  atm) et réductrice (argon hydrogéné, 3%  $H_2$  ou azote hydrogéné, 5%  $H_2$  ;  $p_{O_2} < 10^{-10}$  atm).

Par ailleurs, les comportements en température des matériaux d'anode (apatite+NiO) et de cathode (composite 50% vol apatite/50% vol pérovskite  $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ ) doivent être proches de celui de l'électrolyte de manière à éviter toute délamination des composants de la cellule pendant le fonctionnement de la pile à 700°C. Ainsi, nous comparerons d'une part le comportement en température de l'électrolyte et de la cathode sous air et, d'autre part, le comportement en température de l'électrolyte et de l'anode sous argon hydrogéné.

## II. Mise en forme d'un cœur de pile

Les retraits finaux des matériaux d'électrolyte (apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ), de cathode (composite 50% vol apatite/50% vol pérovskite) et d'anode (apatite+NiO) sont similaires (différence de 1% entre l'électrolyte et la cathode, pas de différence entre l'électrolyte et l'anode). La température de début de densification de l'anode est inférieure de 100°C à celle de l'électrolyte (Figure V-2).

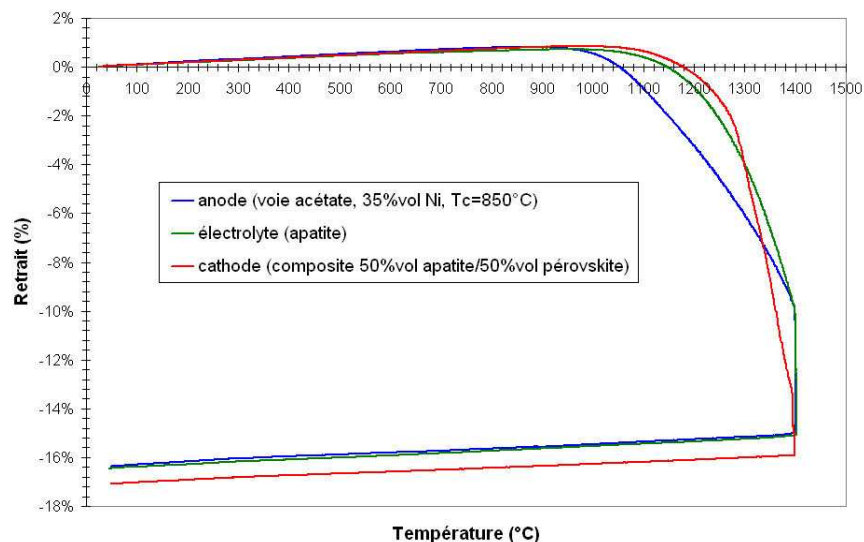


Figure V-2 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'électrolyte et des électrodes (élaborés par coulage en bande et déliantés).

Une pastille d'électrolyte ( $\varnothing = 30 \text{ mm}$ ,  $e = 250 \text{ }\mu\text{m}$ ), une pastille d'anode (35% vol Ni, voie acétate,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ,  $\varnothing = 30 \text{ mm}$ ,  $e = 70 \text{ }\mu\text{m}$ ) et une pastille de cathode ( $\varnothing = 30 \text{ mm}$ ,  $e = 70 \text{ }\mu\text{m}$ ) ont été empilées puis thermocompressées à  $100^\circ\text{C}$ , sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn. L'empilement a été délianté à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2h, avant d'être co-fritté sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h.

Après frittage, le cœur de pile est quasi plan et sans fissures (Figure V-3), résultant d'une adaptation correcte du comportement au frittage des trois matériaux.

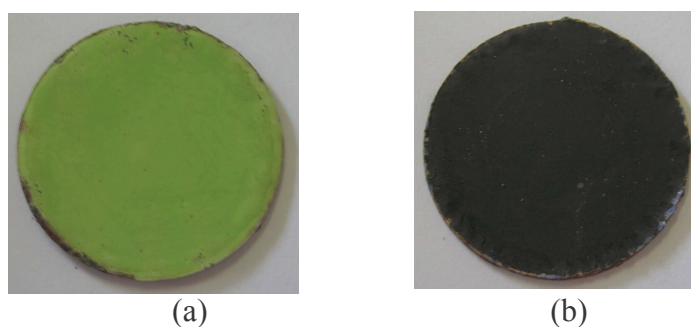
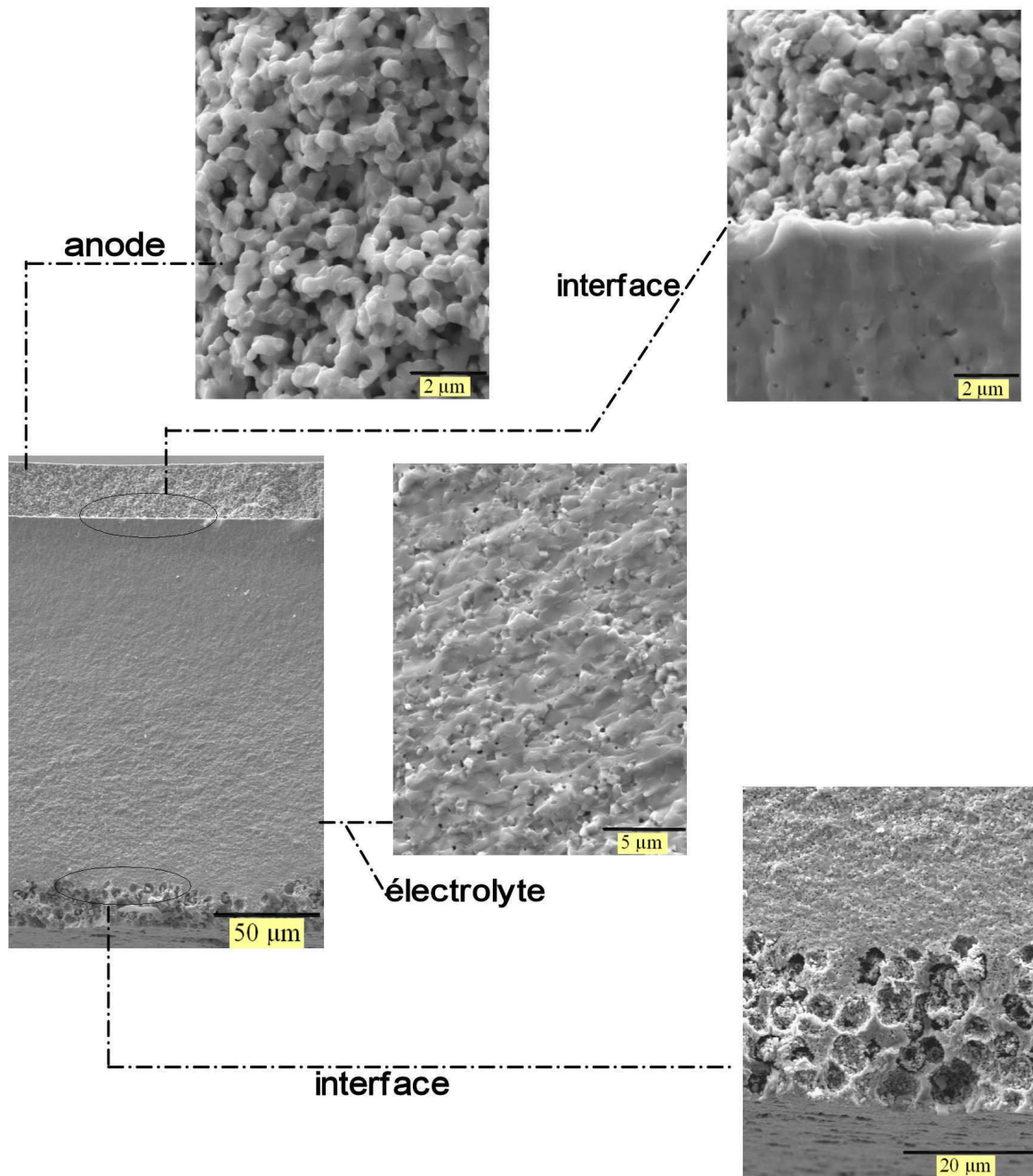


Figure V-3 : Vues (a) de l'anode (composite apatite-NiO) et (b) de la cathode (composite 50% apatite/50% pérovskite) dans un cœur de pile co-fritté.

---

L'épaisseur de l'électrolyte est de 175  $\mu\text{m}$  (Figure V-4). La cathode et l'anode ont une épaisseur respectives de 23 et 24,5  $\mu\text{m}$ . La diminution significative de l'épaisseur des matériaux après frittage est due en partie au retrait pris par ces matériaux lors du frittage (16-17%) mais aussi à un fluage important provoqué par la thermocompression, entraînant une réduction de l'épaisseur des matériaux crus. La porosité de la cathode semble bien interconnectée et ouverte, avec un diamètre des pores d'environ 10  $\mu\text{m}$ . La réduction de l'oxyde de nickel sous hydrogène lors du début de fonctionnement de la pile, conduira à une anode dont la porosité devrait être de l'ordre de 40%. L'électrolyte est dense. Les quelques pores observés sur la micrographie MEB correspondent en réalité à de l'arrachement de grains résultant de la fracture de l'échantillon.

Aucune délamination aux interfaces électrolyte-anode et électrolyte-cathode n'a été observée. De plus, des analyses EDS réalisées aux interfaces ont montré l'absence de réactivité chimique entre les différents éléments constitutifs de l'électrolyte et des électrodes (parties III et IV).



**Figure V-4 : Micrographies MEB d'un cœur de pile anode-électrolyte-cathode co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h.**

Outre sa planéité après frittage autorisant l'assemblage de plusieurs cellules élémentaires, l'absence de délaminations et de réactivité chimique entre les différents composants, un cœur de pile doit pouvoir résister aux contraintes thermomécaniques générées par le fonctionnement de la pile à 700°C. A ce titre, le comportement en température de l'électrolyte et des électrodes doit être comparable.

### III. Comportement en température de l’électrolyte et des électrodes

Les matériaux d’électrolyte (apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ), de cathode (composite 50% vol apatite-50% vol pérovskite) et d’anode (NiO-apatite, 35% vol Ni, élaboré par voie acétate,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ) ont été élaborés par coulage en bande et frittés sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h.

#### A. Comportement en température de l’électrolyte sous conditions oxydante et réductrice

##### 1. Comportement dilatométrique de l’électrolyte

La dilatation du matériau d’électrolyte a été mesurée de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ , sous balayages d’air et d’argon hydrogéné (3%  $\text{H}_2$ ,  $p_{\text{O}_2} < 10^{-10}$  atm) (Figure V-5). Elle peut être dissociée en deux domaines linéaires.

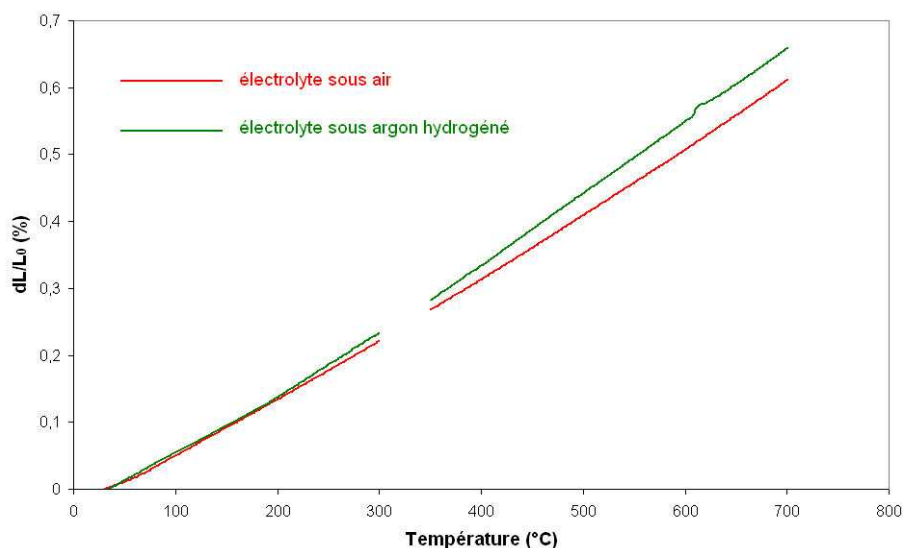


Figure V-5 : Comportement dilatométrique de l’électrolyte, sous air et sous argon hydrogéné de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ .

Les coefficients de dilatation ( $\alpha$ ) de l’électrolyte, calculés à partir des données dilatométriques de la température ambiante jusqu’à  $700^\circ\text{C}$ , sont regroupés dans le Tableau V-1.

Atmosphère	T ( $^\circ\text{C}$ )	$\alpha \times 10^6$ ( $\text{K}^{-1}$ )
Air	Tamb-300	8,3
Air	350-700	9,8
Argon hydrogéné	Tamb-300	8,7
Argon hydrogéné	350-700	10,8

Tableau V-1 : Coefficients de dilatation du matériau d’électrolyte, sous air et sous argon hydrogéné, calculés à partir des données dilatométriques, de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ .

En dessous de  $300^\circ\text{C}$ , la dilatation de l’électrolyte est purement thermique et est liée aux vibrations du réseau. Au delà de  $350^\circ\text{C}$ , la dilatation du matériau résulte d’un effet combiné



entre la dilatation thermique et une dilatation chimique induite par la mise en équilibre du matériau avec la  $pO_2$  [1].

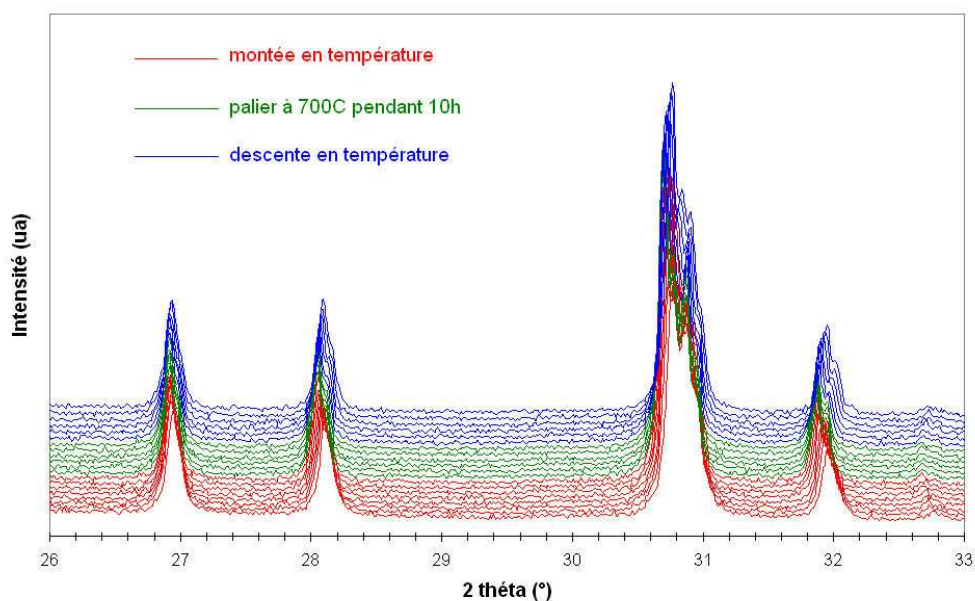
Dans le but de vérifier la stabilité dimensionnelle du matériau d'électrolyte sous conditions oxydante et réductrice, l'évolution des paramètres de maille de l'apatite  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$  pendant un cycle thermique à  $700^\circ C$  (montée à  $700^\circ C$ , palier de 10h à  $700^\circ C$ , descente à l'ambiante) a été suivie par diffraction des RX en température.

## 2. Diffraction des RX en température

Ces mesures ont été réalisées dans le laboratoire Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à Lille.

Elles ont été effectuées sous condition oxydante (air,  $pO_2 = 0,21$  atm) et sous condition réductrice (azote hydrogéné, 5%  $H_2$ ,  $pO_2 < 10^{-10}$  atm).

La Figure V-6 présente un diffractogramme en température de l'électrolyte sous air. L'allure du diffractogramme sous azote hydrogéné est identique à celui sous air.



**Figure V-6 : Diffractogrammes du matériau apatite sous air pendant le traitement thermique à  $700^\circ C$  pendant 10h.**

Lors de la montée en température, les diffractogrammes sont déplacés vers les faibles angles, indiquant une augmentation du volume de la maille apatite avec la température.

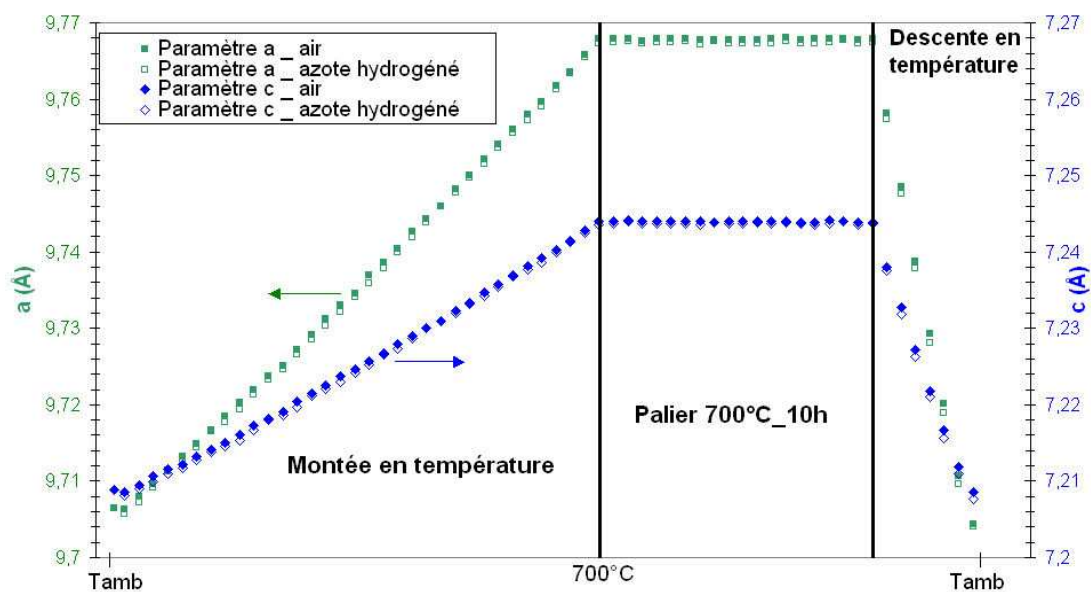
Le volume de la maille n'évolue pas pendant le palier à  $700^\circ C$  car les diffractogrammes sont parfaitement superposables.



Enfin, pendant le retour à la température ambiante, l'évolution des diffractogrammes est inverse à la montée, montrant un comportement tout à fait réversible.

Aucune phase secondaire n'apparaît pendant le traitement thermique, indiquant une stabilité chimique de l'apatite.

L'affinement des diffractogrammes à l'aide du programme FullProf permet de calculer les paramètres de maille de l'apatite et de tracer leur évolution avec la durée du traitement thermique (Figure V-7). L'incertitude absolue sur les paramètres de maille affinés est égale à  $3,06 \cdot 10^{-4}$  Å pour le paramètre a et  $3,3 \cdot 10^{-4}$  Å pour le paramètre c [2].



**Figure V-7 : Evolution des paramètres de maille a et c de l'apatite, sous air et sous azote hydrogéné, pendant le cycle thermique à 700°C (montée à 700°C, palier de 10h à 700°C et descente à l'ambiante).**

Les paramètres de maille a et c de l'apatite sont identiques quelle que soit la pression partielle d'oxygène et ce, pendant toute la durée du traitement thermique. Cela signifie que le matériau apatite présente la même stœchiométrie sous ces deux atmosphères.

Comme pour la dilatation du matériau apatite de la température ambiante à 700°C (Figure V-5), il est possible de dissocier l'évolution des paramètres de maille en deux domaines de température (Figure V-8). La pente de la droite est plus importante de 350 à 700°C, indiquant une dilatation de l'apatite plus élevée dans ce domaine de température. Ces résultats corroborent bien ceux obtenus par dilatométrie.

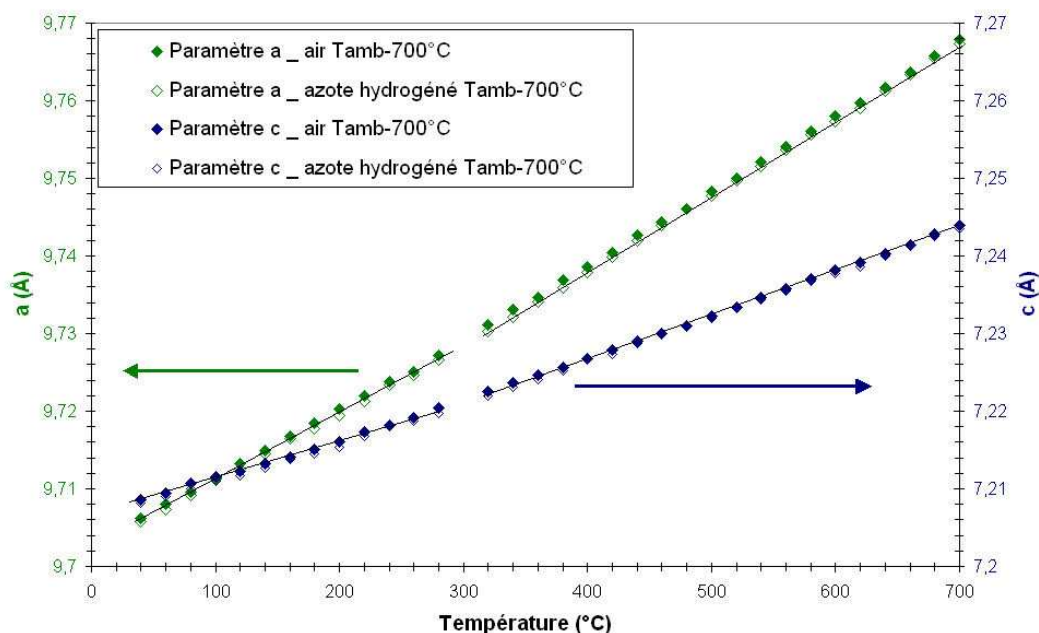


Figure V-8 : Evolution des paramètres de maille de l’apatite sous air et sous azote hydrogéné, de la température ambiante à 700°C.

Le Tableau V-2 compare les paramètres de maille du matériau à température ambiante au début et à la fin du cycle thermique.

		a (Å)	c (Å)
Air	Tamb début de l’expérience	9,7064(3)	7,2089(3)
	Tamb fin de l’expérience	9,7044(3)	7,2085(3)
Azote hydrogéné	Tamb début de l’expérience	9,7057(3)	7,2081(3)
	Tamb fin de l’expérience	9,7040(3)	7,2077(3)

Tableau V-2 : Paramètres de maille de l’apatite au début et à la fin du traitement thermique, sous air et sous azote hydrogéné.

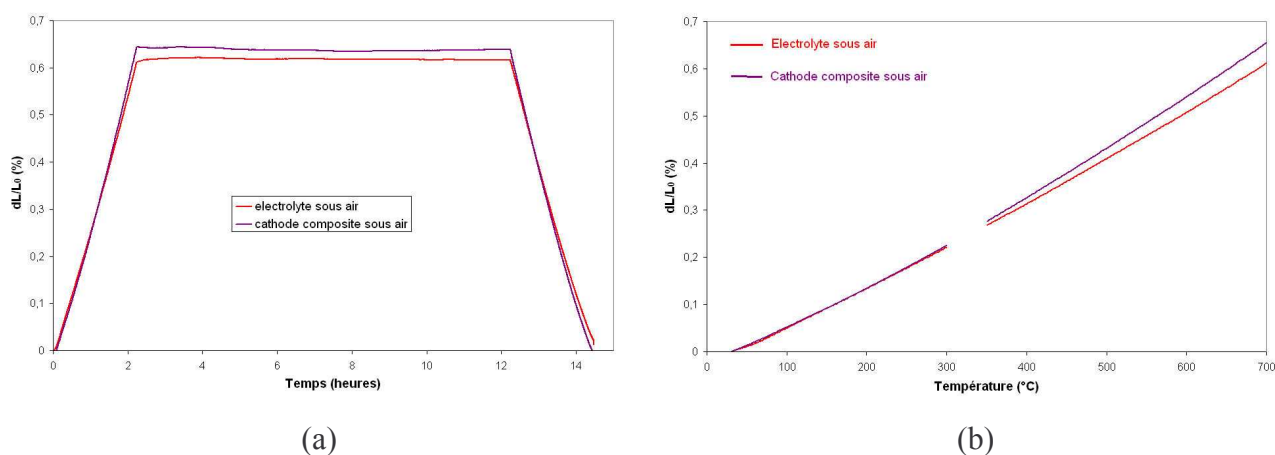
Les paramètres de maille a et c sont peu différents au début et à la fin du traitement thermique, après retour à l’ambiante. La dilatation du matériau d’électrolyte est donc réversible sous balayages d’air et d’azote hydrogéné.

Finalement, ces données montrent que le matériau apatite est stable d’un point de vue dimensionnel, pour une pression partielle d’oxygène variant de  $10^{-10}$  à 0,21 atm.

### B. Comparaison du comportement en température de l’électrolyte et de la cathode sous conditions oxydante

La dilatation du matériau de cathode composite (50% vol apatite/50% vol pérovskite) est proche de celle de l’électrolyte sous air et reste stable pendant le palier à 700°C (Figure V-9

a)). De la température ambiante à 700°C, la dilatation des deux matériaux peut être dissociée en deux domaines linéaires (Figure V-9 b)).



**Figure V-9 : Comportement dilatométrique sous air de l'électrolyte, comparé à celui de la cathode composite (a) pendant le cycle thermique complet (montée à 700°C, palier de 10h et descente à l'ambiante) et (b) de la température ambiante à 700°C.**

Les coefficients de dilatation des deux matériaux ont été calculés à partir des données dilatométriques, de la température ambiante à 700°C (Tableau V-3).

$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Electrolyte sous air	Cathode composite sous air
Tamb-300°C	8,3	8,3
350-700°C	9,8	10,8

**Tableau V-3 : Coefficients de dilatation mesurés sous air de l'électrolyte et de la cathode composite.**

Pour une température inférieure à 300°C, la dilatation du matériau de cathode est purement thermique (vibrations du réseau). Par contre, lorsque la température devient supérieure à 350°C, la dilatation totale du matériau est la somme de la dilatation thermique et de la dilatation chimique induite. Dans ce domaine de température, la réduction du matériau pérovskite conduit à la formation de lacunes d'oxygène. L'électroneutralité est conservée par la réduction des éléments de transition du site B ( $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Co}^{4+}$ ) à un état de valence inférieur ( $3+$ ). Ce changement de valence est associé à une augmentation du rayon ionique du manganèse et du cobalt (Tableau V-), résultant en une augmentation du volume de la maille pérovskite <sup>[3]</sup>.

Cation	Rayon ionique (Å)
$\text{Mn}^{4+}$	0,53
$\text{Mn}^{3+}$	0,645
$\text{Co}^{4+}$	0,67
$\text{Co}^{3+}$	0,75

**Tableau V-4 : Rayon ionique des cations manganèse et cobalt dans la structure pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .**

Par ailleurs, la présence de lacunes d'oxygène dans la maille pérovskite crée des répulsions coulombiennes entre deux cations voisins en site B, induisant également une augmentation du volume de la maille [4].

Le comportement dilatométrique de la cathode est parfaitement réversible sous balayage d'air (Figure V-10), ce qui signifie que l'oxygène gazeux évacué lors de la montée en température est repris lors de la descente en température.

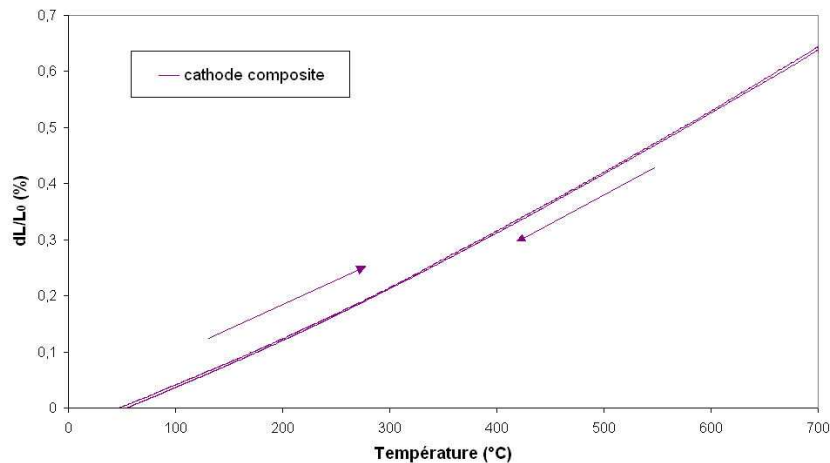


Figure V-10 : Dilatation linéaire sous air du matériau de cathode en fonction de la température.

### C. Comparaison du comportement en température de l'électrolyte et de l'anode sous condition réductrice

Sous conditions réductrice ( $pO_2 < 10^{-10}$  atm), la dilatation du matériau d'anode (NiO/apatite élaboré par voie acétate, 35% vol de Ni,  $T_c = 850^\circ C$ ) est plus importante que celle de l'électrolyte (Figure V-11). Les coefficients de dilatation de l'anode ont été calculés lors de la descente en température, après que l'oxyde de nickel ait été réduit (Tableau V-).

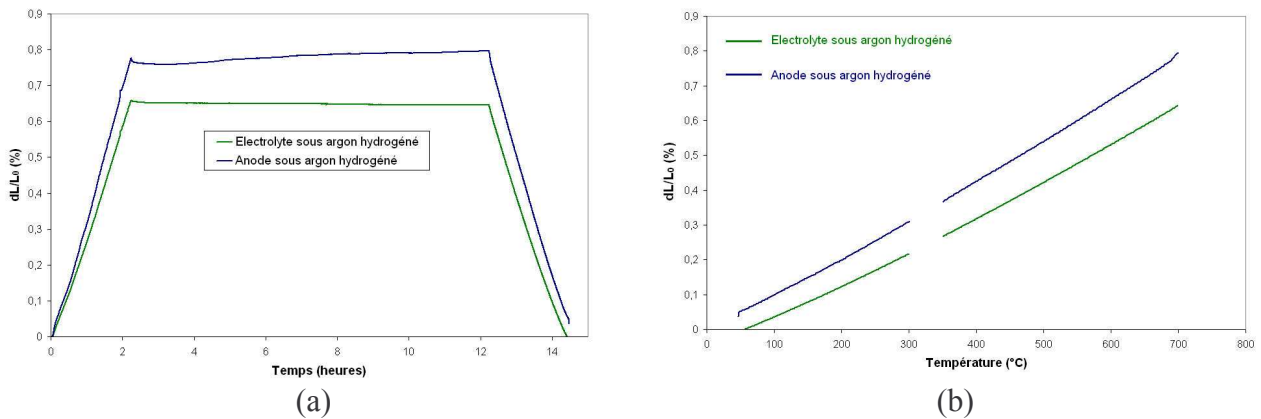


Figure V-11 : Comportement dilatométrique sous argon hydrogéné (5% H<sub>2</sub>, pO<sub>2</sub> < 10<sup>-10</sup> atm) de l'électrolyte comparé à celui de l'anode.

$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Electrolyte sous argon hydrogéné	Anode sous argon hydrogéné
Tamb-300°C	8,9	10,3
350-700°C	10,8	11,9

**Tableau V-5 : Coefficients de dilatation de l'électrolyte et de l'anode mesurés sous argon hydrogéné pendant la descente en température.**

La dilatation du matériau d'anode évolue pendant le palier à 700°C, en raison de la réduction in situ de l'oxyde de nickel en nickel métallique. Cependant, l'augmentation de la dilatation de l'anode reste faible (0,03%) après un palier de 10h à 700°C.

En revanche, l'écart de dilatation entre l'électrolyte et l'anode réduite devient significatif (0,16%) et la différence entre les coefficients de dilatation est de  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  au delà de 350°C. Une évaluation des contraintes, notamment de tension dans l'anode, serait ici intéressante pour la comparer aux propriétés mécaniques intrinsèques du matériau d'anode et ainsi conclure sur les risques de fissuration de ce matériau pendant le fonctionnement de la pile.

#### **D. Discussion**

Pendant le fonctionnement de la pile à 700°C, l'électrolyte est soumis à un gradient de pression partielle d'oxygène. La stabilité dimensionnelle de ce matériau sous conditions oxydante et réductrice a été vérifiée par diffraction des RX en température : les paramètres de maille a et c de l'apatite sont identiques quelle que soit la pression partielle d'oxygène. La stabilité dimensionnelle de l'électrolyte limitera l'apparition de contraintes thermomécaniques au sein même du matériau.

Les matériaux de cathode et d'anode présentent un comportement en température assez proche de celui de l'électrolyte. L'utilisation d'un matériau de cathode composite permet de diminuer l'écart des coefficients de dilatation entre l'électrolyte et de la cathode à  $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Entre l'électrolyte et l'anode, cet écart est de  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ces écarts entre les trois matériaux sont relativement peu élevés et devraient permettre de limiter les contraintes thermomécaniques dans le cœur de pile pendant le fonctionnement de la cellule SOFC. Néanmoins, il sera nécessaire d'effectuer les calculs de contraintes dans les matériaux pour conclure sur leur risque de fissuration en fonctionnement, notamment lors des transitoires.

---

## IV. Conclusion

La mise en forme d'un cœur de pile par coulage en bande et co-frittage requiert un comportement au frittage de l'électrolyte et des électrodes similaire. Dans cet objectif, les cinétiques de densification et les retraits finaux des trois matériaux ont été adaptés en ajustant les granulométries des poudres et les taux de compaction des matériaux crus élaborés par coulage en bande. Ainsi, le co-frittage à 1400°C pendant 2h d'un empilement anode/électrolyte/cathode conduit à un cœur de pile plan, sans délamination. De plus, aucune réactivité chimique entre les matériaux n'a été observée après frittage. Ceci devra être vérifié après un temps élevé de fonctionnement du cœur de pile.

Une fois frittés, les composants de la pile ont un comportement en température similaire, ce qui limitera les risques de fissuration ou délamination pendant le fonctionnement de la pile à 700°C.

## V. Bibliographie

- [1] Kharton V.V, Yaremchenko A.A, Patrakeev M.V, et al., Thermal and chemical induced expansion of  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$  ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, 9, p. 1417-1426.
- [2] Berar J.F and Lelann P, E.s.d.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations, *Journal of Applied Crystallography*, 1991, 24, p. 1-5.
- [3] Miyoshi S, Hong J-O, Yashiro K, et al., Lattice expansion upon reduction of perovskite-type  $\text{LaMnO}_3$  with oxygen-deficit nonstoichiometry, *Solid State Ionics*, 2003, 161, 3-4, p. 209-217.
- [4] Armstrong T.R, Stevenson J.W and Pederson L.R, Dimensional instability of doped lanthanum chromite, *Journal of the electrochemical society*, 1996, 143, 9, p. 2919-2925.

# **Conclusions et perspectives**



Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'élaborer, par coulage en bande et co-frittage, une cellule SOFC fonctionnant à température intermédiaire. Cette cellule est composée des matériaux suivants :

- l'électrolyte est un oxyde de structure apatitique, de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ,
- la cathode est un matériau composite apatite/pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,
- l'anode est un cermet apatite-Ni.

L'électrolyte  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été synthétisé par réaction à l'état solide. A l'issue de la synthèse, l'apatite, de granulométrie monomodale centrée sur  $0,75\mu\text{m}$ , n'est pas pure avec deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  présentes en faible quantité. L'électrolyte a été mis en forme par coulage en bande et fritté. A l'issue du frittage sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h, l'électrolyte est dense et la taille moyenne de ses grains est centrée sur  $0,7\mu\text{m}$ . Aucun grossissement des grains ne s'est alors produit pendant le frittage. La microstructure du matériau apatite peut être facilement contrôlée en établissant sa carte de frittage (taille des grains du matériau en fonction de la densité). Ainsi, nous avons montré que le grossissement granulaire était faible tant que la densité relative du matériau était inférieure à 96%. A partir de cette valeur, les grains commencent à grossir mais de façon différente en raison de la présence de phases secondaires. Celles-ci, présentes dans la matrice apatite pour une température inférieure à  $1450^\circ\text{C}$ , freinent la croissance des grains. C'est à partir de  $1500^\circ\text{C}$  que les grains grossissent car les phases secondaires ont disparu.

Lorsque le matériau est fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h, sa conductivité est de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  à  $700^\circ\text{C}$ , valeur conforme à ce qui est requis pour un matériau d'électrolyte. La conductivité n'évolue pas avec l'augmentation de la durée du palier à  $1400^\circ\text{C}$ . Les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , en plus de limiter la croissance des grains, constituent un frein pour la conduction de l'apatite. En revanche, à  $1500^\circ\text{C}$ , la conductivité de l'apatite est multipliée par 7, en raison de la disparition des phases secondaires. Afin d'optimiser la conductivité du matériau apatite à  $1400^\circ\text{C}$ , température requise pour le co-frittage de l'électrolyte avec l'anode et la cathode, il faut éviter la formation des phases secondaires en modifiant le mode de synthèse de la poudre : la synthèse de l'apatite par voie sol gel ou par lyophilisation permet d'obtenir des poudres pures.

La cathode, de composition pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , fournie par Praxair, a été calcinée à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 2h de manière à adapter sa réactivité à celle de l'apatite. Le matériau a ensuite été mis en forme par coulage en bande d'une suspension contenant un agent porogène, l'amidon de maïs, et frittage sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h. Des mesures de perméabilité gazeuse ont confirmé l'ouverture de la porosité et son interconnexion dans

l'épaisseur du matériau. Après co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h de l'électrolyte et de la cathode, une demi cellule plane est obtenue, sans délamination ni réactivité chimique à l'interface entre les deux matériaux. La résistance de la cathode a été mesurée par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. Bien que la résistance diminue avec l'augmentation du taux de porosité de la cathode, sa valeur relativement élevée nous a conduit à envisager l'élaboration d'un matériau de cathode composite, consistant en un mélange de 50% vol de phase apatite et 50% vol de phase pérovskite. La résistance d'électrode a ainsi diminué d'un tiers mais reste encore supérieure à ce que préconise le cahier des charges d'une cathode. L'ajout d'une couche cathodique sur le matériau composite ou la diminution de l'épaisseur du matériau améliorent faiblement les résultats. Les expériences ont été réalisées sous air mais sans balayage au sein du montage. L'ajout d'un débit d'air permettrait de diminuer la résistance d'électrode.

L'anode est un cermet apatite-Ni. La synthèse du composite apatite+NiO a été réalisée par enrobage de particules nanométriques de Ni sur des grains micrométriques d'apatite. Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées et les meilleurs résultats ont été obtenus pour une fraction volumique de Ni de 35% par rapport à l'apatite, en utilisant le précurseur acétate de Ni et en calcinant la poudre apatite+acétate de Ni à 850°C. Le frittage à 1400°C-2h et la réduction sous Ar-H<sub>2</sub> (5%vol) de la poudre composite ont conduit à la formation de chemins de conduction électroniques par les particules de Ni et ioniques par les grains d'apatite. Une conductivité électrique de 1 S/cm a été obtenue sur des matériaux mis en forme par coulage en bande, frittés et réduits. Mais, celle-ci diminue avec le temps à 700°C, à cause de l'agglomération du Ni. Des améliorations sur le protocole de synthèse de la poudre devront être apportées : la température de calcination de la poudre apatite+acétate de Ni pourrait être augmentée pour fixer davantage les particules de NiO à la surface des grains d'apatite et éviter leur séparation pendant la préparation de la suspension et leur mobilité pendant le frittage. Le co-frittage de l'anode et de l'électrolyte à 1400°C conduit à une demi-cellule plane sans délamination ni réactivité chimique à l'interface.

La mise en forme d'un cœur de pile quasi plan et sans fissures, constitué de l'électrolyte, de l'anode et de la cathode composite, a été réalisée par coulage en bande et co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h. Après frittage, le comportement en température de l'électrolyte ne varie pas dans une gamme de pression partielle d'oxygène variant de 10<sup>-10</sup> à 0,21 atm. De même, le comportement en température du matériau de cathode composite est proche de celui de l'électrolyte, limitant ainsi la délamination des composants pendant le fonctionnement de la pile. En revanche, sous atmosphère réductrice, la dilatation de l'anode

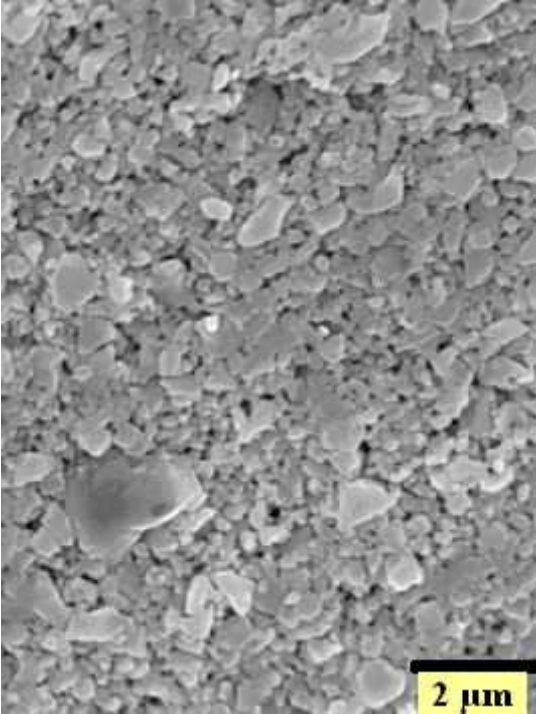
est légèrement plus élevée que celle de l'électrolyte. Il serait intéressant d'évaluer les contraintes de tension générées dans l'anode pendant le fonctionnement de la pile à 700°C. Ainsi, nous pourrions conclure sur le risque de fissuration de ce matériau à long terme.

Ces trois années de recherche ont montré la faisabilité de la réalisation d'un cœur de pile SOFC. Un test de la cellule en fonctionnement devrait permettre de conclure sur le choix et l'élaboration des matériaux retenus.

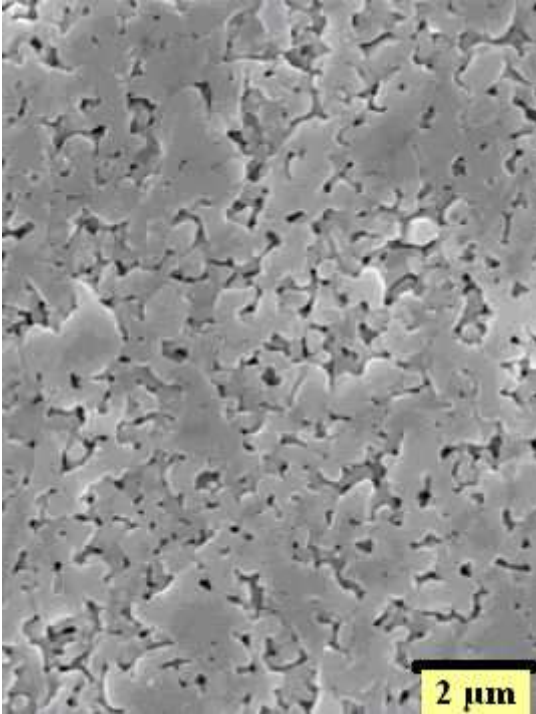
# Annexes

ANNEXE 1  
Micrographies MEB des échantillons apatite frittés

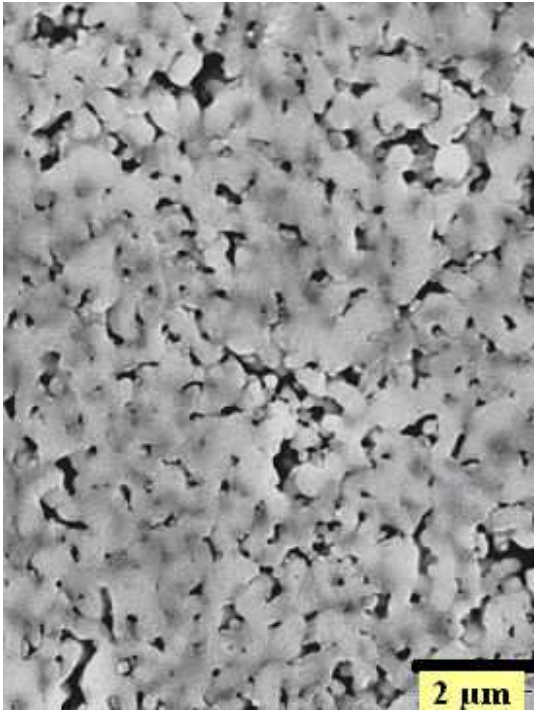
1250°C



20 mn – x10000

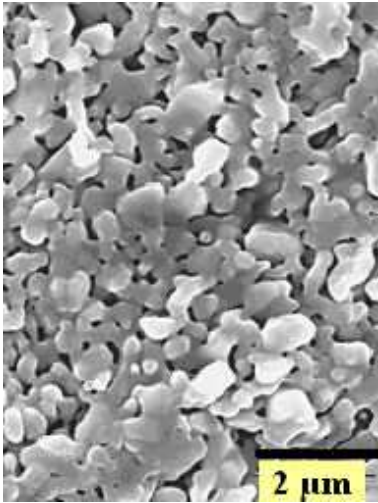


2h – x10000

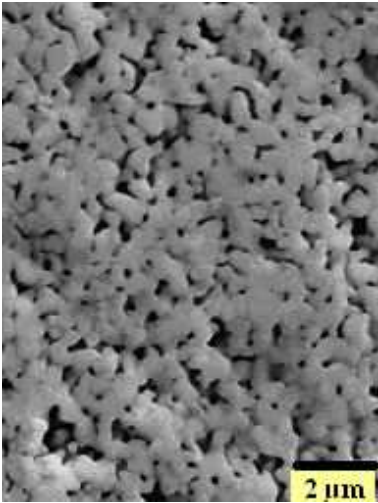


4h – x10000

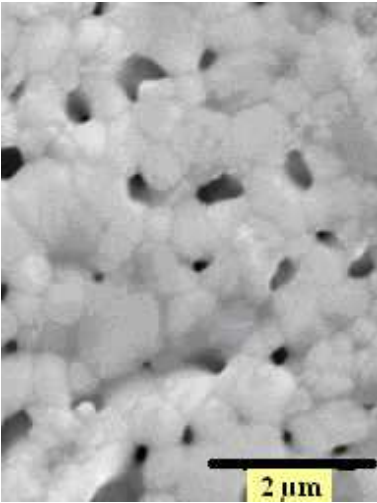
1350°C



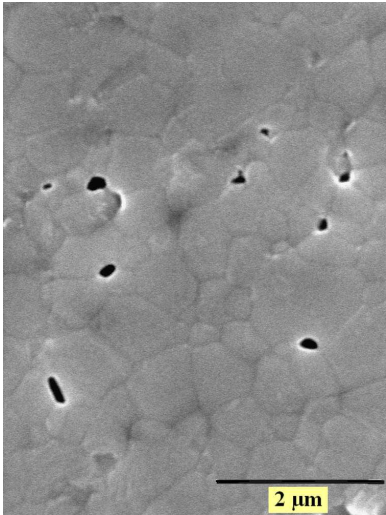
5 mn – x15000



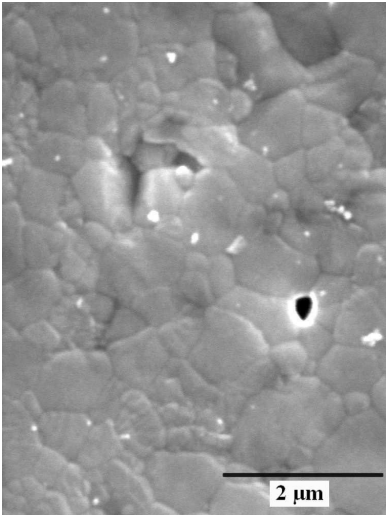
20 mn – x10000



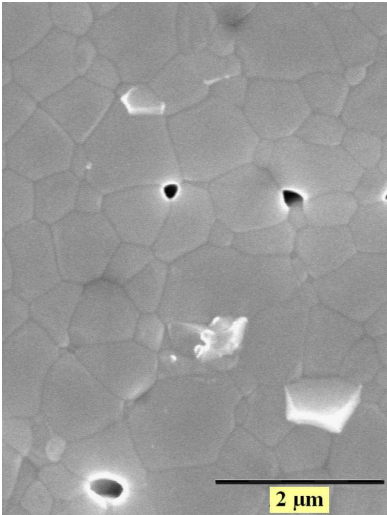
70 mn – x20000



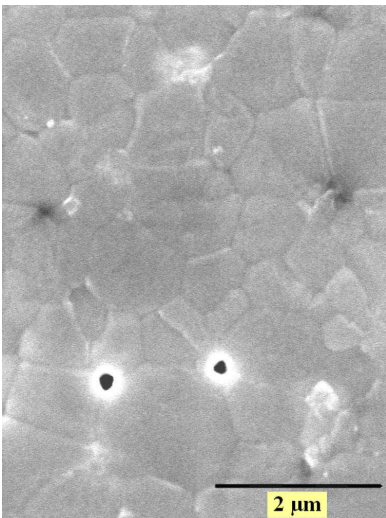
2h – x20000



4h – x20000



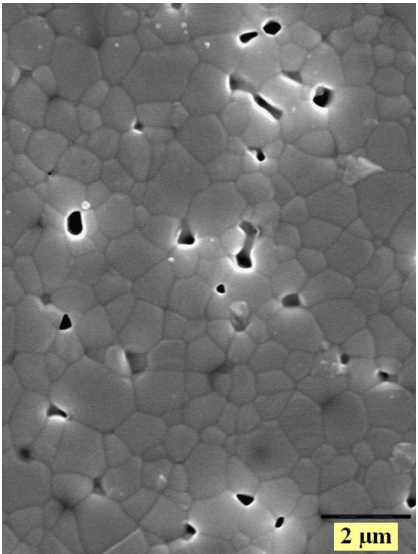
6h – x20000



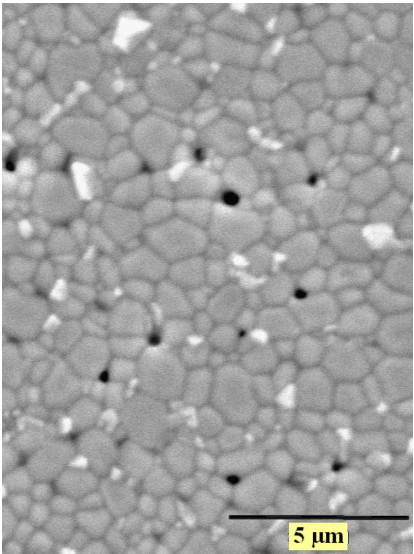
8h – x20000



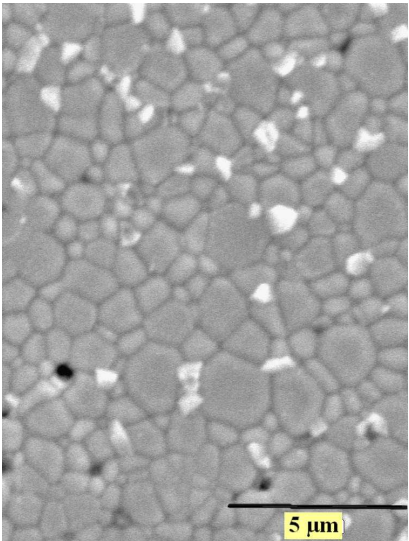
1400°C



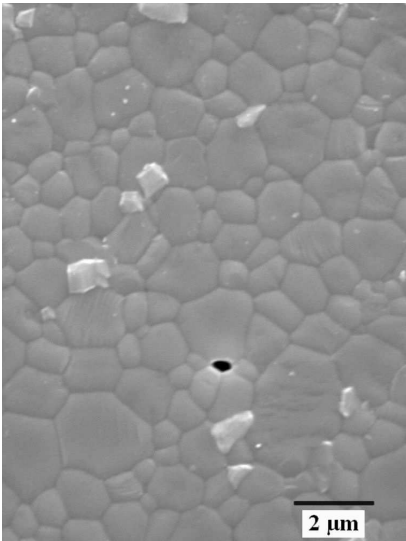
70 mn - x10000



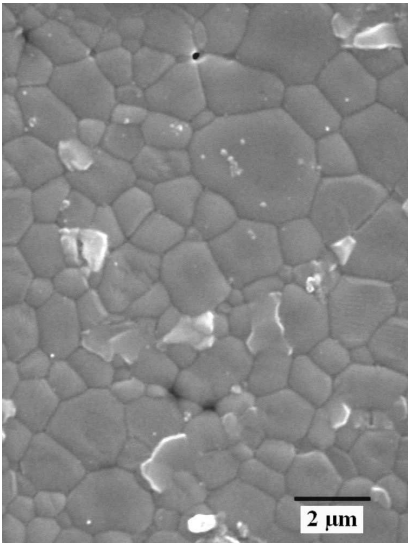
2h - x8000



4h - x8000



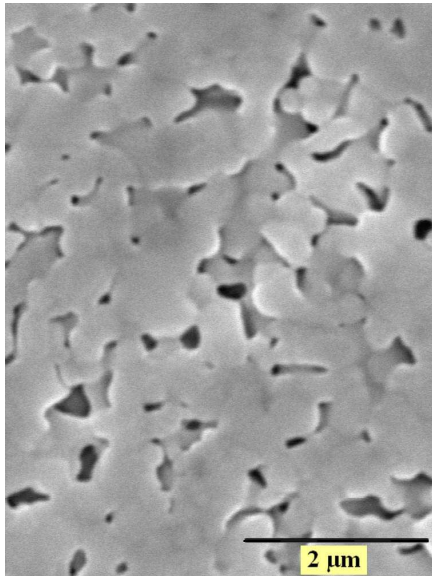
6h - x10000



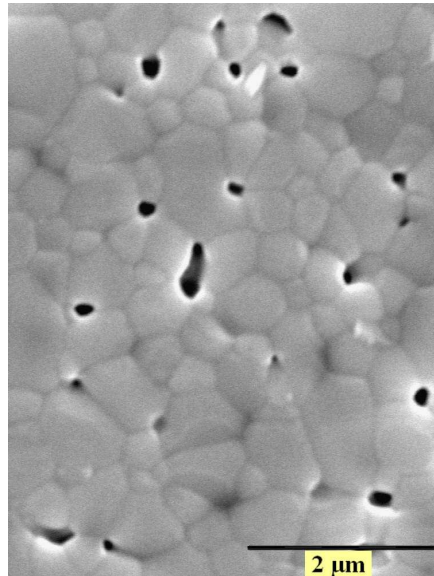
8h - x10000



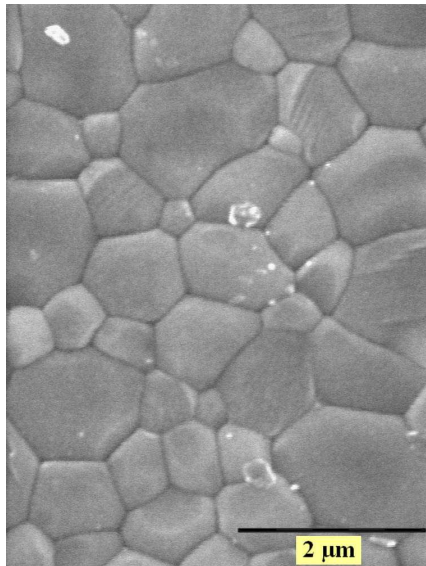
1450°C



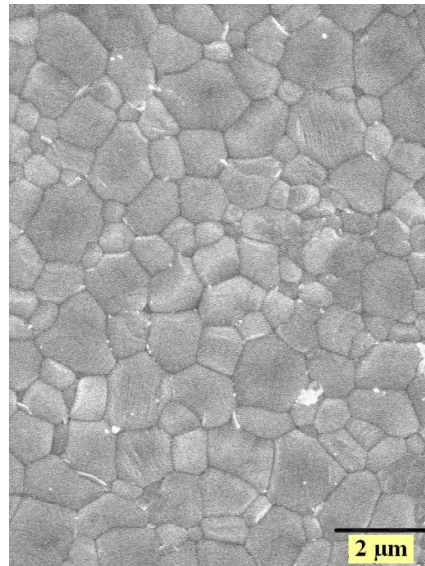
5 mn – x20000



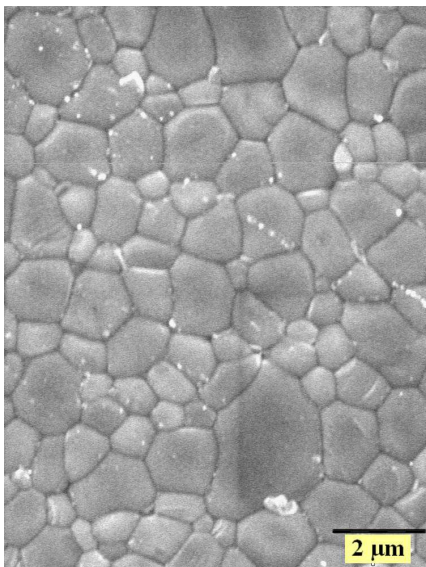
20 mn – x20000



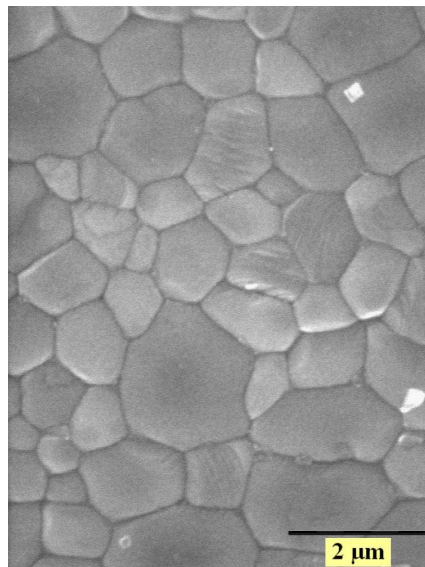
70 mn – x20000



2h – x10000

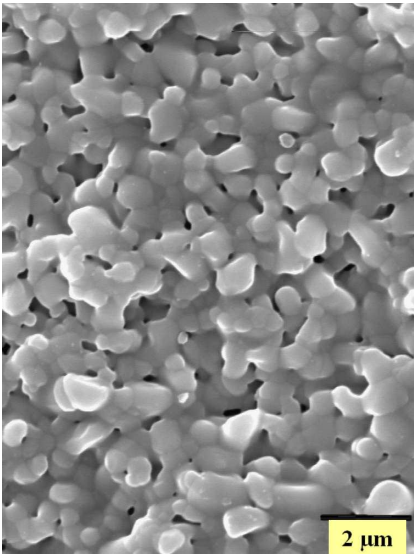


4h – x10000

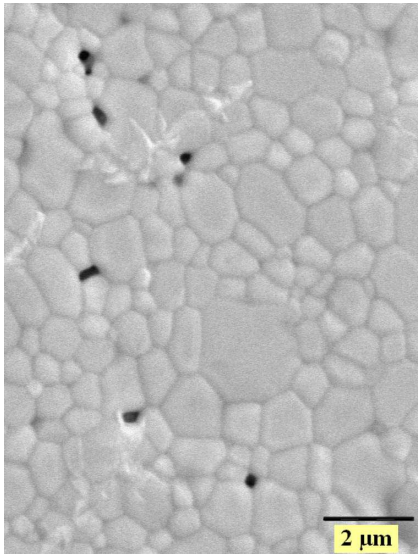


10h – x15000

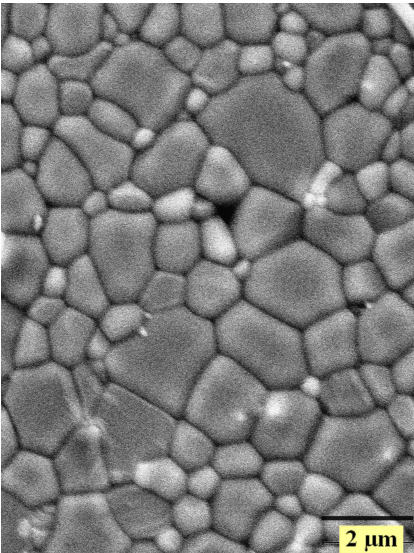
1550°C



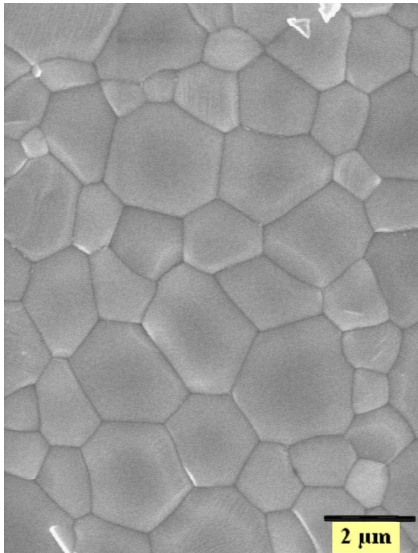
5 mn - x10000



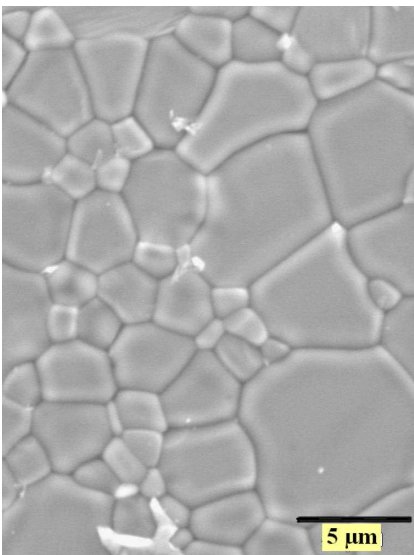
20 mn - x10000



2h - x10000



4h - x10000



10h - x5000

Annexe 2  
Méthodes d'analyse morphologique

L'analyse morphologique effectuée sur les différentes microstructures permet de déterminer la fraction volumique de la phase solide et la taille des grains.

### I. Paramètres stéréologiques

Les résultats de l'analyse morphologique effectuée sur un échantillon fritté sont toujours obtenus dans un espace  $R^2$ . La stéréologie représente l'ensemble des méthodes permettant l'exploration d'un espace à trois dimensions à partir de mesures réalisées dans un espace à deux dimensions. Les relations stéréologiques permettront d'obtenir des grandeurs dans l'espace  $R^3$  à partir des mesures expérimentales obtenues dans l'espace  $R^2$  (Tableau A-2-1). Les paramètres stéréologiques vérifient quatre propriétés mathématiques qui sont l'invariance par translation ou rotation, l'homogénéité des résultats, l'additivité et la continuité <sup>[1]</sup>.

Espace	Paramètres stéréologiques			
$R^3$	$V_V(X)=N_P(X)$	$S_V(X)=4N_L(X)$	$M_V(X)=2\pi N_A(X)$	$N_V(X)$
$R^2$	$A_A(X)=N_P(X)$	$L_A(X)=\pi N_L(X)$	$N_A(X)$	
$R^1$	$L_L(X)=N_P(X)$	$N_L(X)$		
$R^0$	$N_P(X)$			

**Tableau A-2-1 : Relations stéréologiques permettant le passage dans un espace à trois dimensions à partir de mesures effectuées dans un espace à deux dimensions.**

La première colonne caractérise la proportion de la phase en présence : fraction volumique  $V_V(X)$ , fraction surfacique  $A_A(X)$ , fraction linéique (longueur d'un ensemble X)  $L_L(X)$  et fraction de points (nombre de points formant l'ensemble X)  $N_P(X)$ .

La seconde colonne correspond à une mesure relative aux frontières de la phase : surface spécifique par unité de volume  $S_V(X)$ , périmètre spécifique surfacique  $L_A(X)$  et nombre de connexité par unité de longueur  $N_L(X)$ . Le nombre de connexité par unité de longueur, ou nombre d'intercepts, est le nombre de segments découpés dans l'ensemble X par son intersection avec une droite orientée suivant un angle  $\alpha$ .

La troisième colonne caractérise la courbure des frontières : ce sont l'intégrale de courbure moyenne de l'ensemble X par unité de volume  $M_V(X)$  et le nombre de connexité par unité de surface  $N_A(X)$ .

Enfin, la dernière colonne ne comporte qu'un seul paramètre, le nombre de connexité par unité de volume  $N_V(X)$  qui est directement relié à la topologie de la phase dans l'espace  $R^3$ .



## II. Résultats liés à la taille

Lorsque l'image est constituée d'objets individuels (joints de grains segmentés), une analyse individuelle des grains permet de déterminer la répartition granulométrique des échantillons frittés. De plus, les granulométries linéaires permettent d'avoir accès à certains paramètres stéréologiques comme la fraction volumique de la phase solide ( $V_V(S)$ ) mais également à des courbes de distribution granulométrique pour des ensembles interconnectés.

### A. Granulométries linéaires

Ces distributions sont obtenues directement à partir de la fonction  $P(l, \alpha)$  qui représente, par définition, l'évolution de la teneur de l'érodé de l'ensemble  $X$  par un segment de longueur  $l$  et de direction  $\alpha$  :

$$P(l, \alpha) = \frac{A[E^l(X) \cap E^l(Z)]}{A[E^l(Z)]} \quad \text{Équation A-2-1}$$

avec  $A[E^l(X) \cap E^l(Z)]$ , l'aire de l'érodé de  $X$  par le segment  $l$  dans le masque de mesure  $Z$  érodé par  $l$  et  $A[E^l(Z)]$ , l'aire de l'érodé du masque de mesure par  $l$ .

De façon simple, la fonction  $P(l, \alpha)$  représente la probabilité d'implanter un segment de longueur  $l$  de direction  $\alpha$  dans l'ensemble  $X$ . En faisant l'hypothèse que les microstructures de l'apatite sont isotropes, la fonction  $P(l)$  a été déterminée pour une seule direction, c'est à dire un segment  $l$  horizontal.

La fonction  $P(l)$  possède un certain nombre de propriétés remarquables <sup>[2]</sup> :

- La valeur à l'origine de  $P(l, \alpha)$  représente la teneur de l'élément  $X$ . Dans  $R^2$ , on a  $P(0, \alpha) = A_A(X)$ .
- La fonction  $P(l, \alpha)$  décroît de manière monotone (Figure A-2-1). Cela s'explique par le fait que l'on a d'autant moins de chance d'implanter  $l$  dans  $X$  que  $l$  est grand.
- La dérivée à l'origine  $P'(0, \alpha)$  est égale au signe près au nombre de connexité par unité de longueur dans l'espace  $R^1$  ( $N_L(X)$ ) :  $P'(0, \alpha) = -N_L(X)$
- Enfin, il existe des relations entre la fonction  $P(l, \alpha)$  et les fonctions granulométriques (équations A-2-2 et A-2-3).

Pour les granulométries en nombre, on peut définir une fonction de distribution granulométrique en nombre,  $F(l)$  qui s'écrit :

$$F(l) = \frac{P'(0, \alpha) - P'(l)}{P'(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-2}$$

Dans le cas de granulométries en mesure, on définit une fonction de distribution granulométrique en mesure :

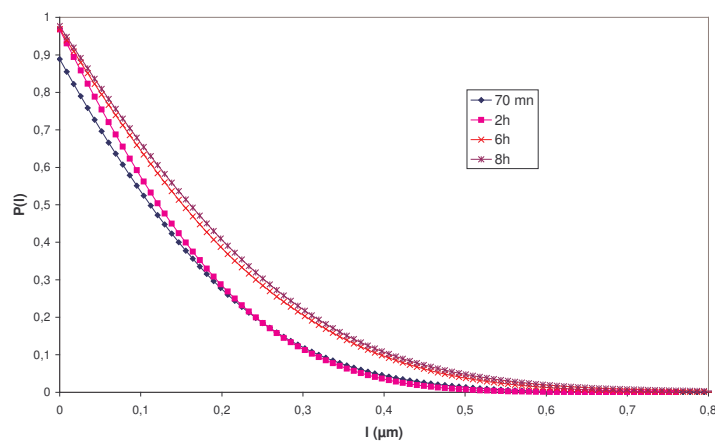
$$G(l) = \frac{P(0, \alpha) - P(l) + lP'(l)}{P(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-3}$$

En dérivant ces fonctions de distributions granulométriques en nombre et en mesure, on obtient des fonctions de densités granulométriques en nombre et en mesure  $f(l)$  et  $g(l)$  respectivement (équations A-2-4 et A-2-5) :

$$f(l) = F'(l) = -\frac{P''(l)}{P'(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-4}$$

$$g(l) = G'(l) = \frac{lP''(l)}{P(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-5}$$

La fonction  $P(l)$  a été mesurée pour l'ensemble des microstructures élaborées. La Figure A-2-2 présente les résultats concernant les échantillons apatite frittés à 1350°C pendant des temps variables. Les distributions et densités granulométriques en nombre et en mesure ont été calculées à partir de la fonction  $P(l)$  pour un échantillon fritté à 1350°C pendant 6h (Figure A-2-2).



**Figure A-2-1 : Fonctions  $P(l)$  des microstructures apatite frittées à 1350°C pendant un temps variant de 70mn à 8h.**

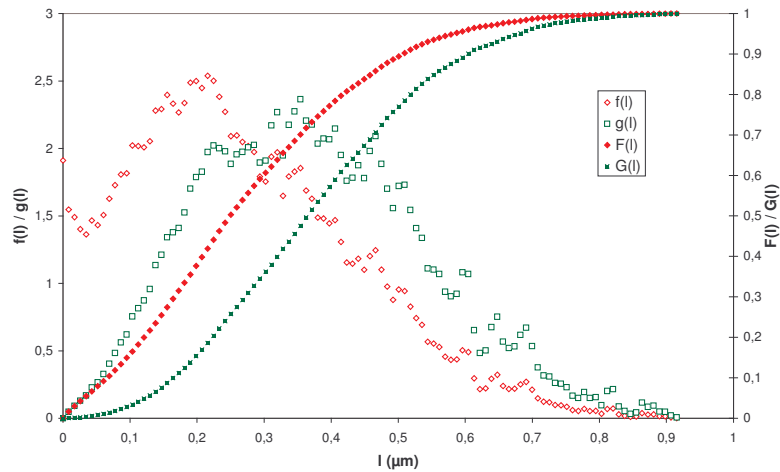


Figure A-2-2 : Distributions et densités granulométriques en nombre et en mesure relatives à la microstructure de l'échantillon apatite fritté à 1350°C pendant 6h.

### B. Granulométries par analyse individuelle

L'analyse individuelle permet d'obtenir des granulométries sur des ensembles individualisables, tels que les grains. Ces ensembles ont été analysés suivant un critère de taille qui est dans notre cas le diamètre du disque équivalent. Il correspond au diamètre du disque de même surface que le grain analysé, suivant la relation suivante :

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad \text{Équation A-2-6}$$

S est ici la surface des grains.

Les grains qui se trouvent à l'intersection avec le masque de mesure sont systématiquement coupés et leur diamètre ne peut pas être mesuré. Or en général, ce sont les grains les plus gros qui ont le plus de chance d'être coupés par le masque de mesure. Le résultat final peut alors présenter une erreur importante. C'est pourquoi, pour diminuer cette erreur, Miles et Lantuejoul ont proposé une méthode corrective <sup>[3]</sup>.

Cette méthode, appliquée à un champ de mesure Z rectangulaire, a permis de déterminer un facteur correctif  $f_c$ .

Ce facteur tient compte de la dimension du masque de mesure, de côtés  $n_r$  et  $n_l$ , mais également de la dimension du plus petit rectangle circonscrit à la particule et de côtés parallèles au masque de mesure (équation A-2-7).

$$f_c = \frac{n_r \cdot n_l}{(n_r - f_x)(n_l - f_y)} \quad \text{Équation A-2-7}$$

$f_x$  et  $f_y$  sont les dimensions du plus petit rectangle dans lequel peut être inclus le grain. Elles correspondent en fait aux diamètres de Féret vertical et horizontal (Figure A-2-3).

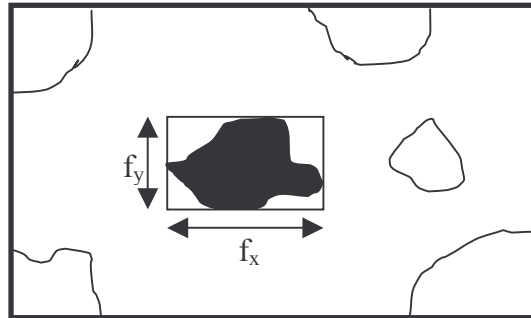


Figure A-2-3 : Application de la méthode corrective de Miles-Lantuéjoul.

Ainsi, les paramètres mesurés sur un échantillon fritté sont d'une part la surface de chaque grain afin de déterminer le diamètre équivalent et, d'autre part, les diamètres de Féret verticaux et horizontaux pour effectuer la correction de Miles et Lantuéjoul.

Les résultats obtenus à l'issue de l'analyse individuelle sont le diamètre moyen  $D_{moy}$  des grains (Figure A-2-4).

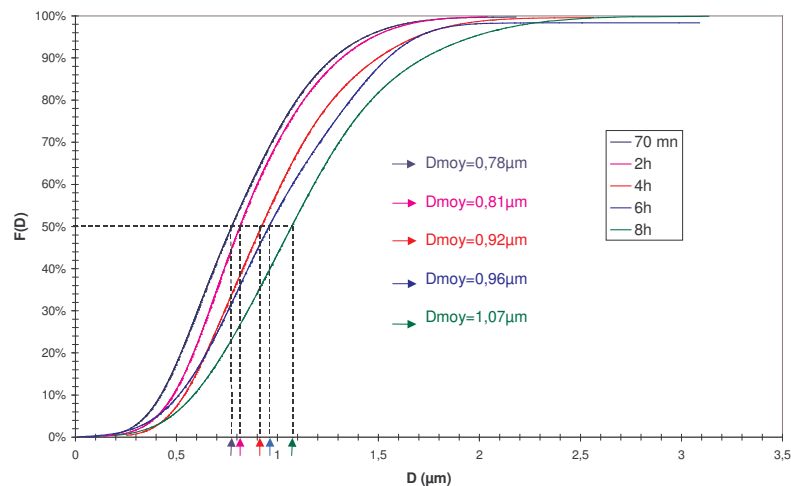


Figure A-2-4 : Distribution granulométrique du matériau apatite fritté à 1400°C pendant des temps de palier variant de 70mn à 8h.

En dérivant la fonction de distribution granulométrique pour une condition de frittage, nous avons accès à la fonction de densité granulométrique  $f(D)$  (Figure A-2-5).



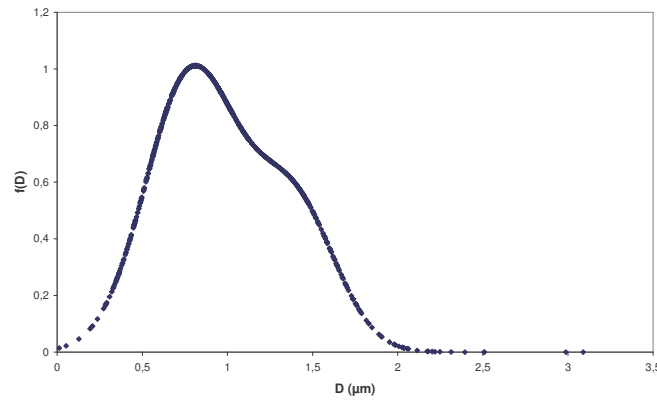


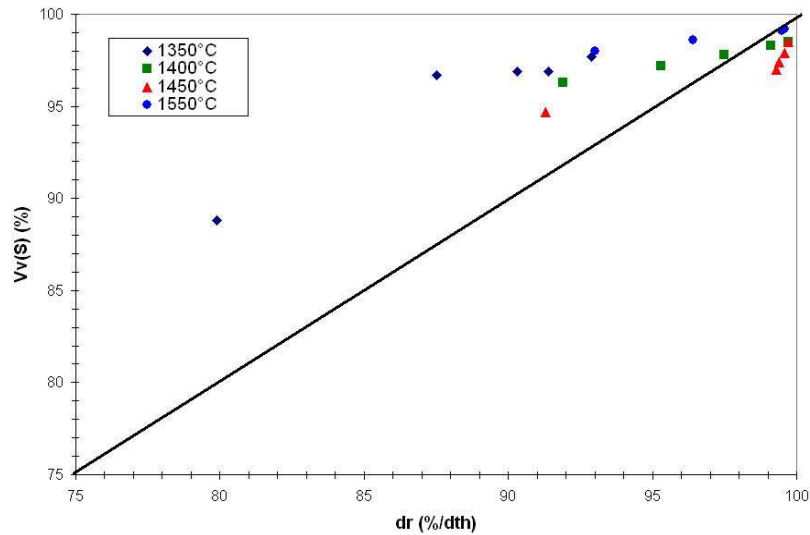
Figure A-2-5 : Densité granulométrique du matériau apatite fritté à 1400°C pendant 6h.

### III. Evolution de la fraction volumique

La fraction volumique  $V_V(X)$  est relative à la teneur de la phase X et permet donc de suivre la formation ou la disparition d'une phase au cours d'un traitement thermique. Ainsi, à partir de ce paramètre stéréologique défini dans  $R^3$ , il est possible d'obtenir les valeurs des taux de densification de l'apatite en fonction des paramètres de traitement thermique. La fraction volumique sera déterminée à partir de la fonction  $P(l)$ , tel que  $P(l=0, \alpha) = A_A(X) = V_V(X)$ .

Lorsque le matériau est très poreux (figure II-2-11 a) par exemple), les niveaux de gris caractéristiques de la porosité sont très étalés et le domaine de porosité n'est pas bien défini. Le seuillage de la phase solide est alors délicat et l'erreur sur le résultat de la fraction volumique peut être importante. C'est pourquoi, dans le cas d'échantillons très poreux (>25%) pour lesquels la segmentation des joints de grains n'a pas pu être effectuée, la fraction volumique de la phase solide a été déterminée par poussée d'Archimède.

A partir du moment où les joints de grains ont été segmentés, la fraction volumique de la phase solide a été déterminée à la fois par analyse d'image (fonction  $P(l)$ ) et par poussée d'Archimède. La Figure A-2-6 permet de comparer les deux méthodes.



**Figure A-2-6 : Comparaison entre les fractions volumiques ( $V_V(S)$ ) des échantillons frittés mesurées par analyse d'image et les densités relatives (%/dth) mesurées par poussée d'Archimède.**

Les valeurs de fraction volumique mesurées par analyse d'image et les valeurs de densités mesurées par poussée d'Archimède sont relativement éloignées et ce d'autant plus que l'échantillon est poreux. On observe par exemple un écart de 9% entre les deux mesures lorsque l'échantillon est fritté à 1350°C pendant 70 mn ( $d_r = 80\%/d_{th}$  et  $V_V(S) = 89\%$ ). D'une manière générale, les mesures de fraction volumique par analyse d'image sont surestimées. En fait, ces mesures sont effectuées sur une dizaine d'images, intégrant environ 1000 grains. Elles ne sont donc pas pleinement représentatives du volume de l'échantillon. Les mesures de densité relative par poussée d'Archimède semblent plus fiables et les résultats obtenus par cette méthode seront exploités dans la suite de l'étude.

#### IV. Bibliographie

- [1] Coster M and Chermant J L, Précis d'analyse d'images, Paris, 1989.
- [2] Haas A, Matheron G and Serra J, Morphologie mathématique et granulométries en place, Ann.Mines, 1967, 11, p. 736-753.
- [3] Lantuejoul C, On the estimation of mean values in individual analysis of particles, Microscopica Acta, 1980, 5, p. 266-273.

---

Annexe 3  
Techniques instrumentales

## I. Caractérisations morphologiques des poudres et des suspensions

- Granulométrie laser :

Le granulomètre laser permet la mesure de la taille des particules entre 0,05 et 900  $\mu\text{m}$  ainsi que la détermination de leur fréquence statistique en fonction de leur taille. Cette technique utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Les particules éclairées par le laser dévient la lumière de son axe principal. La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de calculer la taille des particules. Le granulomètre laser utilisé (Malvern Instruments, Mastersizer 2000) permet l'analyse de poudres en suspensions dans un liquide aqueux ou organique.

- Surface spécifique des poudres :

La surface spécifique d'une poudre est la surface développée par l'ensemble des grains. Elle rend compte de la réactivité au frittage de la poudre et, couplée avec la granulométrie, permet d'évaluer l'état d'agglomération. La mesure de cette surface est basée sur la fixation d'un gaz (azote) à basse température en monocouche sur la surface de chaque grain. C'est la méthode d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T). La mesure est réalisée sur un appareil Micrometrics, ASAP-2010 qui permet d'effectuer un dégazage des espèces volatiles adsorbées en surface.

- Pycnométrie à hélium (Micromeritics AccuPyc 1330) :

La pycnométrie à hélium permet, par l'intrusion d'hélium dans la porosité ouverte, de mesurer le volume réel d'un échantillon pulvérulent, de masse connue et d'en déduire ainsi sa masse volumique.

- Diffraction des RX :

La diffraction des RX permet d'identifier la nature et la structure de produits cristallisés. Les diffractogrammes ont été réalisés à partir d'échantillons pulvérulents sur un montage de configuration Debye-Scherrer ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ), équipé d'un détecteur courbe à localisation INEL CPS 120. Les diagrammes obtenus sont traités informatiquement pour calculer les intensités et positions des raies de diffraction représentatives de la structure de la (ou des) phase(s) cristallines contenues dans l'échantillon.

- Spectrométrie d'émission atomique plasma à couplage inductif (ICP AES) :

Le spectromètre d'émission atomique permet l'analyse en solution de près de 70 éléments du tableau périodique, à des concentrations allant de quelques ppm au pourcentage. La source d'excitation de l'appareil (Iris, Thermo Jarrel Ash) est un plasma d'argon généré par couplage inductif. Les échantillons placés dans le dispositif de mesure sous forme liquide, sont nébulisés puis désolvatés. Le gaz produit est transmis vers le plasma d'argon où il est atomisé ou ionisé à des températures de l'ordre de 9000K. Dans ce plasma, les atomes sont excités et produisent un rayonnement lumineux capté par un système optique et traité informatiquement. Le spectre des longueurs d'ondes des rayonnements émis est spécifique à un élément atomique et les intensités sont proportionnelles à la concentration de l'élément dans le gaz.

- Microscopie électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (Hitachi, S-2500) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec le volume microscopique de l'échantillon étudié.

Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire dans laquelle un faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 15 à 30 kV entre le filament de tungstène et l'anode. Le faisceau d'électrons est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. L'échantillon émet à son tour des électrons secondaires, rétrodiffusés et des photons X. L'utilisation d'un détecteur adapté permet de reconstituer une image de surface. Les électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et sont très sensibles à la topographie de l'échantillon dans une large gamme de grossissements (x200 à x50000). Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste de phase important.

La préparation des échantillons est effectuée par une mise en solution de la poudre dans l'acétone, dispersion à la sonotrode et dépôt de quelques gouttes de la suspension sur un porte-échantillon métallique. Celui-ci est recouvert d'une fine couche de platine déposée par pulvérisation cathodique.

Un microscope électronique à balayage avec un canon à émission de champ (FEG) permet d'améliorer la résolution des images en étendant la gamme de grossissement jusqu'à x500000. Le canon à émission de champ consiste en une pointe de tungstène cristallin

extrêmement acérée qui n'est pas chauffée mais qui, soumise à un champ électrique important, permet d'émettre un faisceau d'électrons très cohérent. Le MEB-FEG (JEOL 7400) est équipé d'une microanalyse EDS, nous renseignant sur la composition chimique de l'échantillon.

- Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-TG Setsys 24) :

L'analyse thermogravimétrie permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son traitement thermique. En complément, l'analyse thermique différentielle d'un échantillon consiste à caractériser la thermicité des transformations et réactions qu'il subit au cours d'un traitement thermique, en mesurant la différence de température entre celui-ci et une substance thermiquement inerte.

- Rhéométrie :

Le comportement rhéologique des suspensions de coulage a été étudié à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Carrimed, CSL 100). Les suspensions ont été caractérisées en mode écoulement avec une configuration cône/plan. Les rhéogrammes obtenus sont de type contrainte/gradient de vitesse.

- Mesure du potentiel électrocinétique zéta :

La technique de l'électrophorèse est largement utilisée pour caractériser la stabilité des suspensions céramiques. Le principe de l'électrophorèse repose sur la migration de particules chargées sous l'influence d'un champ électrique continu, E. La vitesse de la particule (v) est appelé vitesse électrophorétique. La mobilité électrophorétique  $\mu$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ) peut être définie pour des particules sphériques par  $\mu = v/E$ .

Le potentiel zéta peut être obtenu à partir de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski, pour laquelle le produit  $ka$  (épaisseur de la couche diffuse) est largement supérieur à 1 :

$$\zeta = \frac{\eta \mu}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

$\eta$  est la viscosité de la suspension (Pa.s),  $\epsilon_r$  est la permittivité du milieu ( $\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Une stabilisation électrostatique de la suspension sera assurée si le potentiel zéta est supérieur à 50 mV.

## II. Caractérisations d'échantillons massifs

- Dilatométrie :

Le dilatomètre (DI24, ADAMEL, LHOMARGY) mesure la variation linéaire de la dimension d'un échantillon jusqu'à une température de 1400°C et sous atmosphère contrôlée. Cette mesure permet de suivre les retraits au frittage des matériaux crus en fonction de la température.

Le dilatomètre vertical SETARAM Setsys Evolution effectue des mesures jusqu'à 1600°C sous atmosphère contrôlée et permet d'accéder aux coefficients de dilatation des matériaux frittés.

- MEB/EDS :

La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie par dispersion d'énergie, permet de réaliser une analyse qualitative et quantitative des éléments atomiques présents sur un volume de l'échantillon de  $1 \mu\text{m}^3$ .

L'acquisition point par point des spectres sur une surface donnée peut être reportée sur une cartographie représentant la variation de l'intensité de chaque élément sur la surface analysée.

- Microscopie électronique en transmission :

La microscopie électronique en transmission (MET, JEOL 2010) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de  $\times 5\,000\,000$ .

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince (de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$ ) sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent.

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est effectuée par un découpage minutieux de l'échantillon (par exemple avec une scie à fil diamanté), puis un amincissement. La technique d'amincissement la plus courante consiste en phase finale à faire un cratère avec un faisceau d'ions (amincisseur ionique), un trou traverse la lame de part en part, et l'on regarde les bords minces du trou.

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

## FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Claire BONHOMME

le 22 mai 2008

*Elaboration par coulage en bande et étude  
d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C*

Thèse dirigée par Thierry CHARTIER

### JURY :

#### Rapporteurs

Prof. J. Fouletier

Professeur, ENSEEG/LEPMI, Grenoble

Prof. R.N. Vannier

Professeur, ENSCL/UCCS, Lille

#### Examineurs

Mr. P. Thomas

Directeur de Recherche, SPCTS, Limoges

Mr. F. Valdivieso

Maître assistant, ENS Mines Saint Etienne

Mr. F. Blein

Ingénieur, CEA Le Ripault

Mr. T. Chartier

Directeur de Recherche, SPCTS, Limoges

#### Invités

Mr. L. Antoine

Ingénieur, ADEME, Angers

Mr. D. Mingot

Ingénieur, CEA Le Ripault





*A mes parents,  
à Fred  
et à notre fils Thibaut*

## Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface de Limoges (SPCTS, UMR n°6638), dirigé les deux premières années de ma thèse par Monsieur Jean François Baumard puis par Monsieur Thierry Chartier. Je les remercie pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire. Cette thèse a également été effectuée au sein du laboratoire Céramiques et Composants Avancés (LCCA) du CEA Le Ripault, dirigé par Monsieur Franck Blein. Je le remercie pour son accueil. Je remercie le CEA pour son support financier.*

*Mes premiers remerciements vont bien entendu à Monsieur Thierry Chartier, Directeur de Recherche, pour m'avoir confié ce sujet. J'ai pu bénéficier de son expérience, de sa compétence et de son soutien dans les moments difficiles et j'ai particulièrement apprécié les nombreux et précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de la thèse.*

*Je remercie également Madame Sophie Beaudet-Savignat, Ingénieur au CEA, d'avoir encadré ce travail. Je la remercie pour ses conseils et son soutien au cours de cette thèse, malgré les kilomètres qui nous séparaient.*

*Je remercie l'ensemble des membres du jury et spécialement Monsieur Jacques Fouletier, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble (ENSEEG) et Madame Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), pour l'intérêt qu'ils ont témoigné pour mes recherches en me faisant l'honneur de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur Philippe Thomas, Directeur de Recherche au laboratoire SPCTS, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie l'ensemble des personnes du laboratoire Céramiques et Composants Avancés du CEA Le Ripault qui m'ont accueilli à plusieurs reprises, et tout particulièrement Madame Anne- Laure Sauvet. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour ce qu'elle m'a appris sur la spectroscopie d'impédance.*

*Je tiens à remercier Madame Rose-Noëlle Vannier ainsi que Madame Caroline Pirovano, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour les mesures de*

*diffraction des RX en température sur l'apatite. Un grand merci pour leur grande disponibilité.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du SPCTS (notamment Monsieur Pierre Marie Geffroy pour les mesures de conductivité, Monsieur Alexandre Maître pour les corrections apportées sur un chapitre de ma thèse, Monsieur Bernard Soulestin pour le temps passé à préparer et observer mes échantillons MET et Monsieur Arnaud Videcoq pour ses connaissances sur Scilab) et du GEMH (je pense à Monsieur Marc Huger pour ses nombreux conseils prodigués sur le logiciel d'analyse d'image Aphélon et sa disponibilité et à Monsieur Philippe Blanchart pour m'avoir permis d'utiliser le dilatomètre optique).*

*J'adresse encore mes plus sincères remerciements au personnel de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle et de la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, plus particulièrement aux personnes que j'ai fréquemment sollicitées au cours de ma thèse, Mademoiselle Sandra Blanchet, Monsieur Pierre Carles, Madame Solange Degot, Monsieur Etienne Laborde, Monsieur Gérard Laborderie, Monsieur Jean-Paul Laval et Monsieur Miguel Viana.*

*Enfin, je salue ici tous les doctorants qui ont contribué par leur sympathie et leur bonne humeur à la réalisation de ce travail, avec une pensée toute particulière aux personnes du bureau (Aurélies, Enrique, Béné, Camille, Pierrete, Raphaël, Lise, Younes, Magali), du bureau d'à côté (notamment Marion) et des autres bureaux, plus loin eux (Manuella, Antoine, Wen, Bruno...). Je n'oublierai jamais les joyeux mais aussi studieux moments que nous avons passés ensemble au bureau (ou ailleurs) mais également autour de la traditionnelle bière du jeudi soir au Saint Martial, qui s'est transformée en fin de thèse en jus d'orange pour moi ! Je remercie Anne Cécile pour m'avoir si chaleureusement accueillie sur Tours lors de mes venues au CEA.*

*Dans ces dernières lignes, je tiens à remercier mes parents pour leur soutien sans faille tout au long de ses années d'études. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir encouragé dans les moments un peu difficiles.*

*Bien évidemment, je ne pourrai conclure cette page sans penser à mon amour Fred qui a su m'encourager, me féliciter, pour sa patience (et il lui en a fallu !). Cela a sans nul doute contribué à la réalisation de ce travail.*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	1
<b>PARTIE I : Bibliographie sur les piles à combustibles SOFC</b>	
I. Introduction	5
II. La pile à combustible SOFC	5
<i>A. Principe de fonctionnement de la pile SOFC</i>	5
<i>B. Les composants de la pile SOFC</i>	6
1. L'électrolyte	6
2. La cathode	7
3. L'anode	8
III. Diminution de la température de fonctionnement de la pile SOFC	9
<i>A. L'électrolyte</i>	9
1. Les composés de structure apatite	11
<i>B. La cathode</i>	18
1. Bibliographie sur les pérovskites utilisées pour la cathode d'une pile SOFC fonctionnant à 700°C	19
2. Conclusion	23
<i>C. L'anode</i>	24
1. Composites métal/matériau d'électrolyte	24
2. Oxydes conducteurs mixtes	26
3. Conclusion	27
IV. Conclusion	27
V. Bibliographie	27

## **PARTIE II : L'électrolyte de la pile à combustible SOFC**

### **Chapitre 1 : Mise en forme de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$**

I. Introduction	37
II. Synthèse de la poudre	37
<i>A. Les précurseurs</i>	37
<i>B. Réaction à l'état solide</i>	38
<i>C. Les différentes étapes de la synthèse</i>	39
<i>D. Caractérisation de la poudre d'apatite synthétisée</i>	42
1. Composition chimique élémentaire	42

2. Morphologie de la poudre	42
III. Mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande	43
A. Suspension de coulage	43
B. Procédé de coulage en bande	46
C. Découpe et thermocompression	47
D. Déliantage	48
E. Frittage	48
IV. Conclusion	50
V. Bibliographie	51

## Chapitre 2 : Etude du comportement au frittage de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

I. Aspects théoriques relatifs au frittage	53
A. Stade initial du frittage <sup>[1]</sup>	54
1. Construction des ponts	54
2. Grossissement des grains	57
B. Stade intermédiaire et dernier stade du frittage	58
1. Densification	58
2. Grossissement des grains	60
C. Conclusion	64
II. Etude isotherme du frittage de l'apatite	64
A. Protocole opératoire	64
1. Mise en forme des échantillons	64
2. Dispositif de frittage	65
3. Révélation des microstructures	65
B. Traitement des images	66
C. Résultats de l'étude de frittage sur le matériau apatite	70
1. Carte de frittage du matériau apatite	70
2. Etude cinétique de la densification du matériau apatite	73
3. La croissance granulaire	75
III. Conclusion	75
IV. Bibliographie	76
V. Glossaire des paramètres entrant dans les lois de densification et de grossissement granulaire	76
A. Stade initial du frittage	76
B. Stade intermédiaire du frittage	76

## Chapitre 3 : Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

I. Introduction	79
II. La spectroscopie d'impédance	79
A. Principe	79
B. Appareil de mesure et dispositif expérimental	80
C. Interprétation des diagrammes d'impédance	81
III. Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance	83
A. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	83
B. Influence de la microstructure de l'apatite sur les propriétés de conduction	88
C. Influence de l'atmosphère de frittage sur la conductivité ionique de l'apatite	93
D. Vieillissement du matériau apatite sous air à 700°C	96
IV. Conclusion	96
V. Bibliographie	97

## PARTIE III : La cathode de la pile à combustible SOFC

I. Introduction	99
II. Mise en forme de la cathode	99
A. La poudre pérovskite	99
B. Mise en forme de la cathode par coulage en bande	101
1. Caractérisation d'agents porogènes adaptés à la réalisation de matériaux poreux	101
2. Suspensions de coulage	102
3. Coulage en bande, découpe et thermocompression	103
4. Déliantage	103
5. Frittage	104
6. Conclusion	105
C. Adaptation du comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode	106
D. Elaboration de matériaux poreux à porosité contrôlée par coulage en bande de suspensions pérovskite chargées en amidon de maïs	108
E. Co-frittage de l'électrolyte et de la cathode	109
F. Conclusion	111
III. Perméabilité gazeuse d'un support poreux	112
A. Introduction	112
B. Diffusion du gaz à travers un support poreux, loi de Darcy	112



<b>C. Conclusion</b>	116
IV. Propriétés électriques de la cathode	116
<b>A. Influence du taux de porosité de la cathode</b>	116
<b>Conclusions</b>	122
<b>B. Matériau de cathode composite</b>	123
<b>C. Couche cathodique supplémentaire</b>	131
<b>D. Réduction de l'épaisseur de la cathode</b>	134
V. Conclusion	135
VI. Bibliographie	136

## **PARTIE IV : L'anode de la pile à combustible SOFC**

I. Introduction	140
II. Synthèse de la poudre composite apatite+NiO	140
<b>A. Voie 1 : le nitrate de Ni</b>	141
<b>1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre</b>	141
<b>2. Caractérisations de la poudre synthétisée</b>	142
<b>3. Conclusion de la voie nitrate</b>	144
<b>B. Voie 2 : l'acétate de Ni</b>	144
<b>1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre</b>	144
<b>2. Caractérisations de la poudre synthétisée</b>	145
<b>3. Conclusion de la voie acétate</b>	147
<b>C. Amélioration du protocole de synthèse</b>	147
<b>D. Conclusion</b>	149
III. Mise en forme de l'anode par coulage en bande	149
<b>A. Préparation d'une suspension de coulage</b>	149
<b>B. Coulage en bande, découpe et thermocompression</b>	150
<b>C. Traitement thermique</b>	150
<b>1. Déliantage</b>	150
<b>2. Frittage et réduction</b>	150
IV. Caractérisations électrochimiques de l'anode	156
V. Co-frittage de l'électrolyte et de l'anode	158
VI. Conclusion	160
VII. Bibliographie	161

## **PARTIE V : Mise en forme d'un cœur de pile et comportement en température de l'électrolyte et des électrodes**

I. Introduction	163
II. Mise en forme d'un cœur de pile	164
III. Comportement en température de l'électrolyte et des électrodes	167
<i>A. Comportement en température de l'électrolyte sous conditions oxydante et réductrice</i>	<i>167</i>
1. Comportement dilatométrique de l'électrolyte	167
2. Diffraction des RX en température	168
<i>B. Comparaison du comportement en température de l'électrolyte et de la cathode sous conditions oxydante</i>	<i>170</i>
<i>C. Comparaison du comportement en température de l'électrolyte et de l'anode sous condition réductrice</i>	<i>172</i>
<i>D. Discussion</i>	<i>173</i>
IV. Conclusion	174
V. Bibliographie	174

**Conclusions et perspectives** 175

**Annexes** 179



## Introduction générale

Le principe des piles à combustible n'est pas nouveau, sa démonstration, par Sir William Grove, date de 1839. Il consiste en la production d'électricité par réaction électrochimique entre un comburant et un combustible. Les premiers développements des piles à combustible n'ont débuté qu'à partir des années 1960 pour des programmes spatiaux. Ce n'est que depuis le début des années 1980 que des applications civiles terrestres sont envisagées. Un facteur déterminant de cette évolution est la prise de conscience des problèmes climatiques et la nécessité de réduire les émissions de gaz carbonique. D'autres facteurs clés tels que la diminution des réserves en énergie fossiles, la croissance de la consommation électrique par personne favorisent la recherche dans ces domaines d'énergie que sont les piles à combustible.

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont jugées prometteuses de part leur rendement global élevé, de l'ordre de 70%, et leur aptitude à fonctionner avec divers combustibles. Une pile à combustible SOFC est constituée d'un électrolyte solide séparant deux électrodes, l'anode et la cathode. Leur principe de fonctionnement est le suivant : l'air est acheminé à la cathode où l'oxygène est dissocié pour donner des anions  $O^{2-}$ . Ceux-ci migrent à travers la structure cristalline de l'électrolyte pour venir oxyder les atomes d'hydrogène qui sont amenés à l'anode par le combustible. Cette réaction libère des électrons et de l'eau. La gamme de puissance accessible aux SOFC s'étend du kW à plusieurs centaines de kW. Une particularité de cette pile réside dans sa température de fonctionnement élevée, de l'ordre de 1000°C, nécessaire à l'établissement d'une conductivité ionique suffisante pour l'électrolyte (ex. zircone stabilisée à 8% molaire d'yttrium, 8YSZ), la cathode (ex. pérovskite  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ ) et l'anode (ex. cermet Ni-8YSZ). Cependant, le fonctionnement de la pile à haute température pénalise son développement en raison de l'utilisation de matériaux d'interconnexion onéreux et de la réactivité entre les oxydes entraînant une dégradation et un vieillissement rapide des composants de la pile. C'est pourquoi, les recherches menées depuis quelques années visent à réduire la température de fonctionnement des piles à combustible SOFC autour de 700°C.

Diminuer la température de fonctionnement de la pile affecte les propriétés électrochimiques des matériaux classiquement utilisés à haute température : réduction de la conduction ionique de l'électrolyte et diminution des cinétiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène aux électrodes. Plusieurs solutions sont alors envisagées :

- diminution de l'épaisseur de l'électrolyte autour de 15  $\mu\text{m}$  et/ou changement de composition,
- modification de la composition des électrodes, plus particulièrement celle de la cathode, de manière à obtenir un matériau conducteur mixte, électronique et ionique.

Les projets de recherche menés au CEA se sont tournés vers le développement de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'électrodes. Un oxyde de structure apatitique,  $\text{A}_{10-x}\text{□}_x(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  a été choisi comme matériau d'électrolyte. Un composé pérovskite conducteur mixte a été étudié comme matériau de cathode. Enfin, le cermet apatite-Ni a été retenu en tant que matériau d'anode.

L'objectif de la thèse est de mettre en forme un cœur de pile SOFC, comprenant l'électrolyte et les deux électrodes, par coulage en bande et co-frittage. Atteindre cet objectif nécessite de respecter un cahier des charges précis :

- L'électrolyte dense ( $d_r > 95\%$ ) et les électrodes poreuses (30% vol minimum de porosité) doivent être mis en forme séparément par coulage en bande et frittage sous air à une température identique pour les trois matériaux,
- Dans l'objectif du co-frittage, le comportement au frittage des trois matériaux (cinétiques de densification et retraits finaux) doit être proche,
- La réactivité chimique entre l'électrolyte et les électrodes doit être limitée pendant le frittage et le fonctionnement de la pile,
- Les différences de coefficients de dilatation entre les trois matériaux doivent être faibles de manière à minimiser l'apparition de contraintes thermomécaniques pendant le fonctionnement de la pile.
- Enfin, les matériaux doivent avoir un comportement électrochimique satisfaisant, à savoir une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm pour l'électrolyte et une conductivité mixte (électronique et ionique) pour les électrodes.

Ce manuscrit s'attache à présenter et à développer chacun de ces points.

Le premier chapitre, bibliographique, permet de poser la problématique et de justifier le choix des matériaux.

Les travaux de recherche déjà entamés au CEA sur l'électrolyte apatite ont été poursuivis dans cette étude. Ils font l'objet du deuxième chapitre. Dans un premier temps, la synthèse de l'apatite et la mise en forme d'un matériau dense ont été étudiées. Puis, les conditions optimales de frittage nécessaires à l'obtention d'une conductivité ionique maximale ont été déterminées sur la base de la connaissance des cinétiques de densification et de grossissement des grains du matériau apatite par une étude de frittage.

---

Le troisième chapitre est dédié à la mise en forme de la cathode poreuse. Le comportement au frittage de la cathode doit être adapté à celui de l'électrolyte en vue du co-frittage. Puis, l'influence de la microstructure du matériau poreux de cathode sur ses propriétés électriques a été évaluée à l'aide de la spectroscopie d'impédance, effectuée sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode.

Le quatrième chapitre est consacré à l'anode. Une méthode d'enrobage des grains micrométriques d'apatite par des particules nanométriques de nickel a été développée pour synthétiser la poudre de cermet apatite-Ni. La mise en forme de ce cermet par coulage en bande ainsi que son co-frittage avec l'électrolyte ont été étudiés.

Enfin, le dernier chapitre permet de rassembler les trois matériaux et traite de la mise en forme du cœur de pile par co-frittage. Les comportements en température (stabilité dimensionnelle et réactivité chimique) des trois matériaux ont ensuite été étudiés. Ces comportements doivent être similaires de manière à éviter la génération de contraintes et de délaminations pendant le fonctionnement de la pile.

# Partie I – Bibliographie sur les piles à combustibles SOFC

<b>I. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>II. La pile à combustible SOFC</b>	<b>5</b>
<b>A. Principe de fonctionnement de la pile SOFC</b>	<b>5</b>
<b>B. Les composants de la pile SOFC</b>	<b>6</b>
1. L'électrolyte	6
2. La cathode	7
3. L'anode	8
<b>III. Diminution de la température de fonctionnement de la pile SOFC</b>	<b>9</b>
<b>A. L'électrolyte</b>	<b>9</b>
1. Les composés de structure apatite	11
<b>B. La cathode</b>	<b>18</b>
1. Bibliographie sur les pérovskites utilisées pour la cathode d'une pile SOFC fonctionnant à 700°C	19
2. Conclusion	23
<b>C. L'anode</b>	<b>24</b>
1. Composites métal/matériau d'électrolyte	24
2. Oxydes conducteurs mixtes	26
3. Conclusion	27
<b>IV. Conclusion</b>	<b>27</b>
<b>V. Bibliographie</b>	<b>27</b>



## I. Introduction

Ce chapitre bibliographique présente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC ainsi que les différents matériaux qui la constituent. La diminution de la température de fonctionnement de la pile à 700°C requiert une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ou bien l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrolytes et d'électrodes présentant une conductivité suffisante à 700°C. Nous allons faire, dans un premier temps, un état de l'art des différents matériaux utilisés pour un fonctionnement de la pile à 700°C, sans toutefois présenter une liste exhaustive de ces matériaux et nous présenterons le matériau d'électrolyte utilisé dans cette étude. Dans un second temps, nous présenterons les différents matériaux de cathode et d'anode utilisés dans les SOFC pour nous permettre de retenir les matériaux compatibles avec notre électrolyte, notamment en terme de comportement thermique, sans perdre de vue les propriétés de conduction.

## II. La pile à combustible SOFC

La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est jugée prometteuse en raison de sa température de fonctionnement élevée (700-1000°C) qui permet de l'utiliser en cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur). Les rendements globaux alors obtenus sont proches de 70%. En outre, la pile à combustible SOFC permet l'utilisation directe d'hydrocarbures, comme le gaz naturel qui, par une réaction de reformage interne produit in-situ l'hydrogène. La gamme de puissance électrique des SOFC s'étend du kW à quelques MW [1].

### A. Principe de fonctionnement de la pile SOFC

Le principe de fonctionnement repose sur une réaction d'oxydo-réduction électrochimique d'un comburant et d'un combustible avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur (Figure I-1).

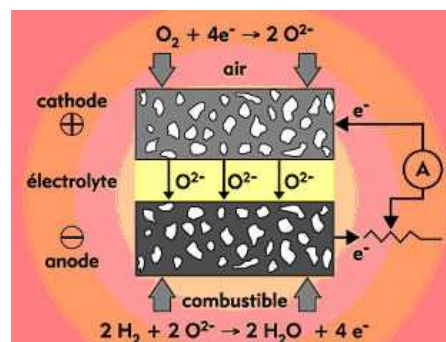
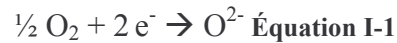


Figure I-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.

L'oxygène gazeux est réduit en ions  $O^{2-}$  à la cathode grâce aux électrons provenant de l'anode via le circuit extérieur selon la réaction :



Ces ions  $O^{2-}$  migrent à travers l'électrolyte, conducteur purement ionique, afin de réagir avec l'hydrogène gazeux à l'anode pour former de l'eau et libérer des électrons, selon la réaction :



La réaction globale est donc la suivante :



Chaque empilement cathode-électrolyte-anode constitue une cellule élémentaire et est appelé cœur de pile. Les caractéristiques de ces trois matériaux sont décrits dans le paragraphe suivant.

## B. Les composants de la pile SOFC

Une pile à combustible SOFC est constituée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte solide.

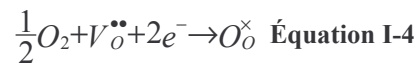
### 1. L'électrolyte

Le matériau d'électrolyte d'une pile à combustible SOFC doit être un bon isolant électronique afin d'éviter tout court-circuit entre les électrodes mais également un bon conducteur des ions oxyde : la conductivité recherchée est de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 700°C. La densité relative de ce matériau doit être élevée de manière à ce qu'il soit étanche aux gaz et sa stabilité sous atmosphères oxydante et réductrice ( $p_{O_2}$  variant de  $10^{-20}$  à 0,2 atm) doit être assurée. Il doit être également compatible chimiquement avec les matériaux des électrodes et posséder des propriétés thermomécaniques suffisantes. Enfin, il devra présenter un coefficient de dilatation en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile, de la température ambiante à la température de fonctionnement.

Le matériau d'électrolyte le plus couramment utilisé est la zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ [2-4]. Ce matériau possède une bonne conductivité des ions oxyde (de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-2}$  S/cm à 850°C, pour une quantité d' $Y_2O_3$  de 8% mol [3]) et est stable pour une pression partielle d'oxygène variant de 1 à  $10^{-20}$  atm [5, 6]. Enfin, son coefficient d'expansion thermique est de  $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  ( $T_{amb}$ -1000°C) [4].

## 2. La cathode

La cathode est simultanément un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène :



Ce matériau doit présenter une porosité ouverte d'au moins 30% en volume, de manière à acheminer l'oxygène gazeux jusqu'au point triple de réaction de réduction de l'oxygène qui se produit dans la zone de contact entre la phase gazeuse, le conducteur électronique et le conducteur ionique (Figure I-2).

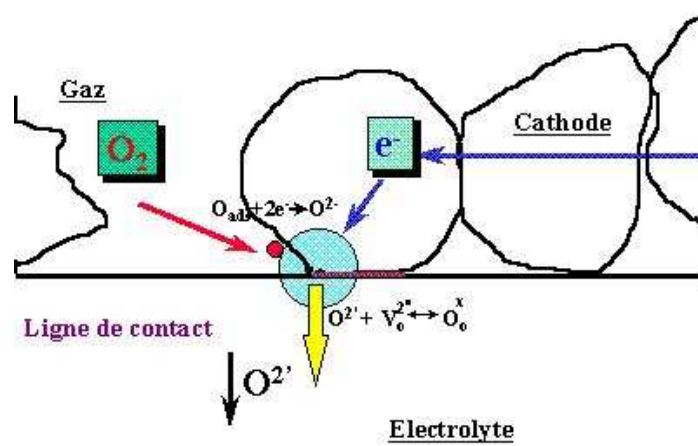


Figure I-2 : Réduction de l'oxygène au point triple gaz-conducteur électronique-conducteur ionique.

Le matériau de cathode doit présenter une conductivité électrique élevée, supérieure à 10 S/cm mais également de bonnes propriétés électrochimiques pour la réduction de l'oxygène. Ce matériau doit être stable chimiquement sous air et être compatible avec les matériaux d'électrolyte et d'interconnecteur : les différences de coefficient de dilatation entre les matériaux doivent être minimales de manière à éviter toute génération de contraintes pendant le fonctionnement de la pile. Enfin, son coût doit être faible.

Le matériau de cathode classiquement rencontré pour le fonctionnement de la pile à 1000°C est un manganite de lanthane dopé strontium  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$  ou LSM, oxyde conducteur électronique de type p de structure pérovskite.

A 1000°C, la conductivité électrique de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  est égale à 200 S/cm [7, 8]. En revanche, la conductivité ionique de ce matériau est faible, de l'ordre de  $10^{-6}$  S/cm à 1000°C [9]. La réaction de transfert ionique se produira donc uniquement aux points triples situés à l'interface entre l'électrolyte et la cathode (Figure I-2) [10, 11].

Le coefficient d'expansion thermique de la composition  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  est égal à  $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $T_{\text{amb}} - 1000^\circ\text{C}$ ) [12] et est donc légèrement supérieur à celui de l'électrolyte classique 8YSZ. De manière à abaisser l'écart entre les coefficients de dilatation, certains auteurs ont proposé d'ajouter un conducteur ionique de type YSZ dans le matériau de cathode, formant ainsi un matériau composite [13, 14]. Ce matériau présente aussi l'avantage d'étendre la réaction de réduction de l'oxygène dans le volume de la cathode.

Des problèmes de réactivité chimique entre LSM et YSZ ont été observés, entraînant la formation, à partir de  $1100^\circ\text{C}$ , de phases isolantes de type  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrZrO}_3$  à l'interface entre les deux matériaux [15]. La réactivité chimique entre LSM et YSZ peut être néanmoins abaissée en remplaçant le lanthane par des ions lanthanides de rayons plus faibles ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ ) [7, 16].

### 3. L'anode

L'anode est le siège de l'oxydation du combustible ( $\text{H}_2$ ) par les ions  $\text{O}^{2-}$  provenant de l'électrolyte. Les produits de la réaction sont de l'eau et des électrons qui circuleront via le circuit extérieur jusqu'à la cathode. L'hydrogène est généralement produit par une étape de reformage interne du méthane.

L'anode doit présenter une bonne activité catalytique pour l'oxydation du combustible. La conductivité électrique du matériau doit être comprise entre 10 et 100 S/cm et son coefficient d'expansion thermique doit être proche du matériau d'électrolyte et du matériau d'interconnecteur. De plus, le matériau d'anode doit être stable jusqu'à des pressions partielles en oxygène de l'ordre de  $10^{-20}$  atm et compatible chimiquement avec l'électrolyte à la température de fonctionnement de la pile. Enfin, elle doit être poreuse (au moins 30% en volume) pour acheminer l'hydrogène au cœur du matériau et pour évacuer l'eau formée au cours de la réaction d'oxydation.

Le métal Ni présente l'activité catalytique pour l'oxydation de l'hydrogène la plus élevée parmi l'ensemble des catalyseurs métalliques testés (Mn, Fe, Co, Ru, Pt) [17]. Il est, de plus, un excellent catalyseur pour le reformage du méthane. Le cermet Ni/YSZ [18] est couramment utilisé car il permet non seulement d'ajuster le coefficient de dilatation de l'anode avec celui de l'électrolyte (YSZ) mais également de délocaliser la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène dans l'épaisseur du matériau d'anode, aux points triples gaz- $\text{O}^{2-}$ - $\text{e}^-$ .

Une pile à combustible classique (électrolyte : YSZ, cathode : LSM et anode : cermet Ni-YSZ) fonctionne à  $1000^\circ\text{C}$  de manière à ce qu'une conductivité électrique satisfaisante soit

atteinte pour l'électrolyte et les électrodes. Néanmoins, à cette température, de nombreux problèmes apparaissent, notamment le coût des matériaux d'interconnecteurs, les tenues chimique et mécanique des matériaux ainsi que le vieillissement prématuré des matériaux céramiques.

C'est pourquoi, de nombreuses recherches ont pour objectif de diminuer la température de fonctionnement de la pile aux alentours de 700°C. La diminution de la température permet l'intégration de plaques bipolaires métalliques en remplacement des céramiques (diminution du coût de la pile) et présente aussi l'avantage de réduire les contraintes thermomécaniques et de ralentir le vieillissement des matériaux.

### III. Diminution de la température de fonctionnement de la pile SOFC

Deux solutions sont possibles pour réduire la température de fonctionnement d'une SOFC vers 700°C : i) modification de l'épaisseur de l'électrolyte ou de sa composition et, ii) modification de la composition des électrodes de façon à passer d'un conducteur électronique à un conducteur mixte électronique et ionique, afin de délocaliser les réactions dans le volume des matériaux.

#### A. L'électrolyte

La diminution de la température de fonctionnement d'une SOFC engendre une augmentation de la résistance de l'électrolyte. Par conséquent, pour éviter de dégrader ses performances électrochimiques à une température réduite et conserver une résistance équivalente, deux possibilités existent :

- la première voie est la réduction de son épaisseur à quelques dizaines de microns contre 100 à 200  $\mu\text{m}$  dans les systèmes classiques. Cette épaisseur est obtenue par différentes techniques comme la PVD, la CVD ou la projection plasma. Dans ce cas, l'utilisation de matériaux à base de zircone reste envisageable à 700°C, bien que la conductivité soit modeste : la conductivité du matériau 8YSZ à 700°C est de  $2.10^{-2}$  S/cm <sup>[2]</sup>. En revanche, l'énergie d'activation de la conduction ionique, relativement élevée, est de 0,94 eV <sup>[19]</sup>.
- la seconde voie est l'utilisation d'un nouveau matériau d'électrolyte, présentant une conduction ionique suffisante à basse température.

De nombreux matériaux d'électrolyte fonctionnant à température réduite existent à ce jour, parmi lesquels nous retrouvons la cérine dopée, les phases à base d'oxyde de bismuth comme  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , les LAMOX  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , les gallates de lanthane  $\text{LaGaO}_3$ , les phases

pérovskite et brownmillérite dérivées de  $Ba_2In_2O_5$  ou les composés pyrochlores  $A_2B_2O_7$ . Les principaux avantages et inconvénients de ces matériaux sont présentés dans le Tableau I-1.

	Cérine dopée [4, 20-27]	Oxyde de bismuth [3, 28, 29]	LAMOX [4, 30-32]
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma_{Ce(Ln)O_{2-\delta}} &gt; \sigma_{8YSZ}</math> (Ln=Sm, Gd, Y) → <math>\sigma_{Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}} = 6.10^{-2}</math> S/cm à 700°C</li> <li>• <math>E_a_{Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}} = 0,64eV &lt; E_a_{8YSZ}</math></li> <li>• <math>\alpha = 12.10^{-6} K^{-1}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma</math> élevée → <math>\sigma_{Bi_2O_3} = 2,3</math> S/cm à 800°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma_{La_2Mo_2O_9} = 6,3.10^{-2}</math> S/cm &gt; <math>\sigma_{8YSZ}</math> à 700°C</li> <li>• <math>t_e &lt; 0,01</math> à 700°C sous conditions oxydantes</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction de l'ion <math>Ce^{4+}</math> en <math>Ce^{3+}</math> sous conditions réductrices pour <math>T &gt; 600^\circ C</math> → apparition d'une conductivité électronique de type n</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Instabilité sous atmosphère réductrice</li> <li>• Volatilisation de <math>Bi_2O_3</math></li> <li>• Propriétés mécaniques insuffisantes</li> <li>• Réactivité chimique importante avec les matériaux de cathode</li> <li>• <math>\alpha</math> élevé <math>\approx 20.10^{-6} K^{-1}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apparition d'une conductivité électronique sous conditions réductrices</li> <li>• <math>\alpha</math> élevé <math>\approx 20.10^{-6} K^{-1}</math></li> <li>• Réactivité chimique importante avec les matériaux de cathode</li> </ul>

	Gallates de lanthane [3, 33-36]	Oxydes $Ba_2In_2O_5$ [37-43]	Composés pyrochlore [44-50]
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma</math> <math>La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{2,815}</math> <math>= 8.10^{-2}</math> S/cm <math>&gt;</math> <math>\sigma_{8YSZ}</math> à 700°C</li> <li>• <math>\alpha</math> compris entre 10 et <math>11.10^{-6}</math> K<sup>-1</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma</math> élevée (<math>10^{-1}</math> S/cm) à 1000°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma_{Gd_{1,9}Ca_{0,1}Ti_2O_7}</math> <math>\delta = 5.10^{-2}</math> S/cm à 1000°C et <math>E_a = 0,63</math> eV</li> <li>• <math>t_e \approx 0</math> sous conditions oxydantes</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volatilisation du gallium sous conditions réductrices</li> <li>• Formation de phases secondaires lors de la synthèse</li> <li>• Réactivité chimique avec le cermet Ni-CeO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma = 5.10^{-4}</math> S/cm <math>&lt;</math> <math>\sigma_{8YSZ}</math> à 700°C</li> <li>• Instabilité sous atmosphère humide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apparition d'une conductivité électronique sous conditions réductrices</li> </ul>

**Tableau I-1 : Principaux avantages et inconvénients des matériaux d'électrolyte fonctionnant à 700°C ( $\sigma$ =conductivité ionique en S/cm,  $E_a$ =énergie d'activation en eV,  $\alpha$ =coefficient de dilatation en K<sup>-1</sup>,  $t_e$ =nombre de transport électronique).**

Finalement, bien que possédant des valeurs de conductivité satisfaisantes à 700°C, la majorité des composés potentiels et étudiés à ce jour ne satisfait pas l'ensemble du cahier des charges imposé par l'électrolyte. En effet, soit la réactivité avec les électrodes est trop importante, créant une phase isolante à l'interface (LAMOX, gallates de lanthane ou composés à base d'oxyde de bismuth), soit la conductivité devient électronique lorsque la pression partielle d'oxygène diminue (cérine dopée, LAMOX).

Récemment, les recherches sur de nouveaux matériaux conducteurs ioniques se sont focalisées sur un oxyde de structure apatitique de formule générale  $A_{10-x} \square_x (MO_4)_6 O_{2+\delta}$  où A est un cation terre rare, alcalin, alcalino-terreux ou un métal de transition et M correspond à du silicium ou du germanium. Ce matériau est présenté comme électrolyte conducteur des ions oxyde [51].

## 1. Les composés de structure apatite

### a) Choix des apatites silicatées

Les apatites au germanium sont peu utilisées pour l'électrolyte de pile à combustible SOFC compte tenu du coût élevé du germanium et de sa volatilisation à haute température, favorisant ainsi l'apparition d'une phase secondaire  $La_2GeO_5$  [52, 53].



C'est pourquoi, les apatites silicatées  $A_{10-x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$  seront retenues dans le cadre de cette étude.

#### b) Différentes voies de synthèse des apatites silicatées

Plusieurs modes de synthèse des apatites silicatées existent à ce jour :

##### (1) la synthèse par voie solide

C'est la méthode la plus couramment utilisée. Les précurseurs de départ sont des oxydes, des hydroxydes ou des carbonates et les températures de synthèse sont comprises entre 900 et 1500°C [51, 54, 55]. Plusieurs étapes de broyage-calcination sont souvent nécessaires pour former la phase apatite [56-58].

La synthèse en voie solide des apatites ne permet généralement pas d'obtenir des phases pures et des phases secondaires de type  $\text{Ln}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  apparaissent après la synthèse, notamment pour la composition  $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) [54].

##### (2) la synthèse sol-gel

La méthode sol-gel permet de diminuer la température de synthèse des apatites de composition  $\text{Ln}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  et  $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  entre 800 et 1000°C [56, 59] sans formation de phases secondaires, et améliore l'homogénéité des poudres. La taille des particules obtenues après synthèse est de l'ordre de 100 nm [59].

Néanmoins, la mise en forme de ces poudres fines est délicate et la densité des échantillons ne dépasse pas 92% après un frittage à 1400°C pendant 20h [59, 60].

##### (3) la synthèse par fusion de zone

Ce mode de synthèse permet d'obtenir des petits monocristaux d'apatite silicatées et ainsi d'étudier l'influence de l'orientation cristallographique du monocristal sur la conductivité [54, 61-64].

##### (4) la synthèse par lyophilisation

Des apatites de composition  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ont été synthétisées par lyophilisation [65]. Cette méthode permet d'obtenir des poudres bien cristallisées sans phases secondaires à des températures de 900°C. La taille moyenne des particules ainsi synthétisées est de 100 nm. L'avantage de cette méthode est de fabriquer des poudres faiblement agglomérées permettant d'obtenir des matériaux purs dont la densité avoisine 100% avec le recours au frittage par Spark Plasma Sintering à 1200°C.

## c) Les apatites silicatées de terre rare : choix du lanthane

La conductivité et les paramètres de maille des apatites de composition  $A_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$  ( $A = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er et Yb}$ ) augmentent et l'énergie d'activation diminue avec la taille de la terre rare  $A$  [51, 54, 61, 66]. Le choix de la terre rare influence également la structure dans laquelle cristallise l'apatite : hexagonale pour  $A=\text{La, Nd, Sm et Gd}$  et monoclinique pour  $\text{Ln}=\text{Y, Ho, Er et Yb}$ .

C'est avec le lanthane que la conductivité des apatites est la plus élevée parmi l'ensemble des terres rares. Son choix dans la composition de l'apatite silicatée sera donc retenu pour la suite de l'étude.

## d) Influence de la stœchiométrie des apatites silicatées au lanthane sur leur conductivité

## (1) Apatite silicatée sous stœchiométrique en cations

La composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  contient 6,7% de lacunes cationiques dans sa structure [61, 67]. Il a été montré que la présence de ces lacunes était favorable à la conduction ionique des apatites [61, 66, 68-70].

## (2) Apatite silicatée sous stœchiométrique en oxygène

Des apatites de composition  $\text{La}_{9,33-x}\text{Ca}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}$  présentent une sous stœchiométrie en oxygène pour  $0 < x \leq 1$ . Des mesures de spectroscopie d'impédance effectuées sur ces apatites [71] ont montré que pour des faibles taux de substitution du calcium sur le site du lanthane ( $x \leq 0,25$ ), la conductivité pouvait être améliorée par rapport aux apatites non substituées stœchiométriques. Par exemple, à 800°C, la conductivité de l'apatite  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  est de  $6,3 \cdot 10^{-4}$  S/cm alors que celle de la composition  $\text{La}_{9,08}\text{Ca}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{1,875}$  est de  $1,6 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Cette sous stœchiométrie anionique entraîne également une diminution de l'énergie d'activation.

## (3) Apatite silicatée sur stœchiométrique en oxygène

La substitution du lanthane par du calcium, baryum ou strontium ( $\text{La}_{10-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-x/2}$  avec  $\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba}$  et  $0 < x < 2$ ) permet d'obtenir des apatites sur stœchiométriques en oxygène et stœchiométriques en cations [57, 58]. La conductivité des apatites est améliorée par l'existence de cette sur stœchiométrie en oxygène [54, 56, 60, 66, 68, 72, 73] (Figure I-3 et Tableau I-2).

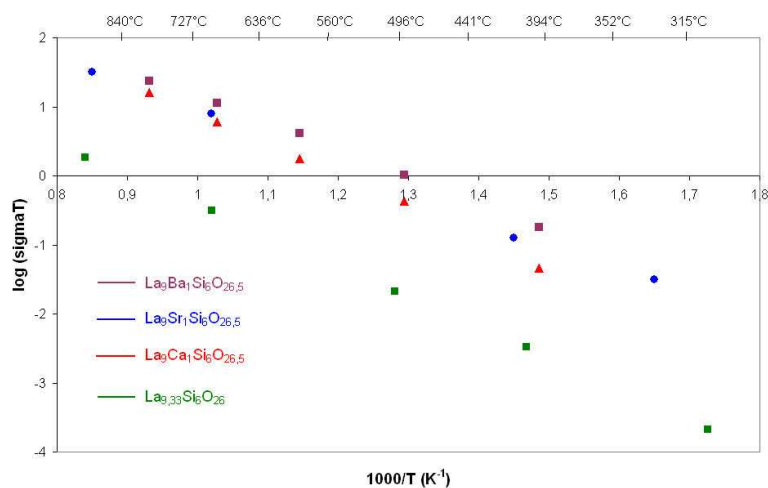


Figure I-3 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhénius de l'apatite sur stœchiométrique  $\text{La}_9\text{M}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ), comparée à celle de l'apatite stœchiométrique  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [57].

Composition	$\sigma$ (800°C) S/cm	Ecart à la stœchiométrie
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$2.10^{-3}$	Lacunes cationiques
$\text{La}_{8,67}\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$1,5.10^{-3}$	Lacunes cationiques
$\text{La}_{9,08}\text{Ca}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{1,875}$	$1,6.10^{-3}$	Lacunes anioniques
$\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$	0,01	Excès d'oxygène
$\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$5,6.10^{-7}$	Stœchiométrique

Tableau I-2 : Conductivités à 800°C d'apatites de compositions stœchiométriques, sous stœchiométriques en cations ou anions et sur stœchiométriques en oxygène [68].

La composition apatite silicatée dopée au strontium,  $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ , a été retenue dans le cadre de notre étude en raison de sa conductivité élevée par rapport aux compositions stœchiométriques et sous stœchiométriques en cations et anions.

e) La structure apatite silicatée au lanthane sur stœchiométrique en oxygène

Cette structure cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace  $\text{P}_{63}$  [72].

Le squelette de la structure est composé de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  isolés (Figure I-4). Les liaisons Si-O de ces tétraèdres sont très covalentes et confèrent à la structure apatite une grande stabilité chimique.

Le premier site cationique  $\text{La}^{3+}$ , nommé 4f, est situé le long de l'axe c et possède un nombre de coordination de 9. Il représente le plus grand site de la structure. Son environnement est exclusivement constitué d'oxygènes appartenant aux tétraèdres. Le site 4f comprend deux

sites pour le lanthane, nommés respectivement La(1) et La(2) <sup>[57, 74]</sup>. Le site La(1) est occupé aléatoirement par les ions  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et par des lacunes. Enfin, le site La(2) est totalement occupé par des ions lanthane.

Le deuxième site cationique  $\text{La}^{3+}$ , de type 6h (ou La(3)) et de coordination 7, est plus petit que le site 4f. Ce site est entièrement occupé par des ions  $\text{La}^{3+}$ . Son environnement est composé de six ions oxyde ligands des tétraèdres et d'un ion oxyde en site 2a n'appartenant pas aux tétraèdres. L'ensemble des cations du site 6h forme un tunnel le long de l'axe c contenant les ions oxyde (2a).

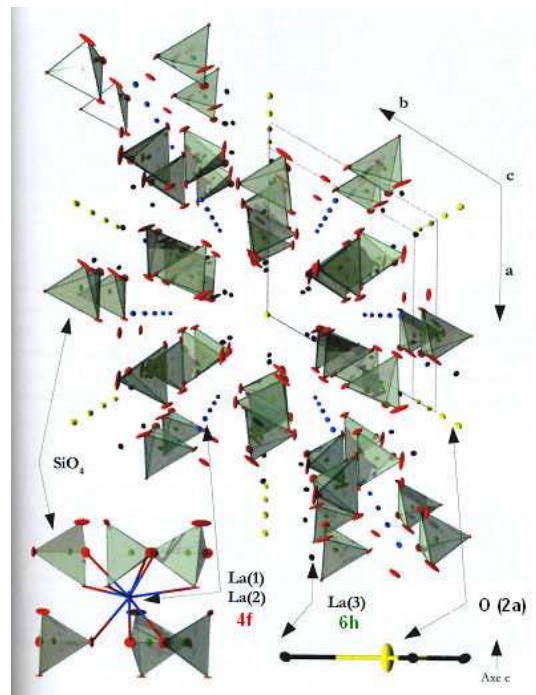
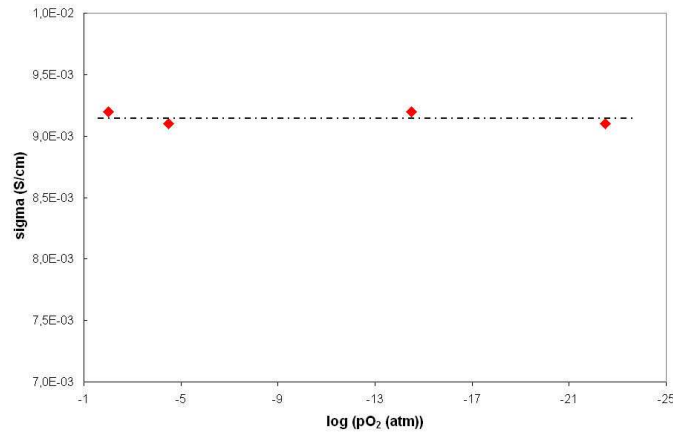


Figure I-4 : Structure apatite silicatée au lanthane  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  <sup>[57]</sup>

f) Mécanisme de conduction des apatites silicatées au lanthane sur stœchiométrie en oxygène

Le nombre de transport électronique de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , mesuré par les méthodes de Patterson et de semi-perméabilité électrochimique <sup>[58, 75]</sup>, est égal à  $5 \cdot 10^{-5}$ . Ce nombre de transport très faible, montre que l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  peut être considérée comme un conducteur purement ionique. La conductivité de ce matériau est stable pour une pression partielle d'oxygène variant de  $10^{-25}$  à  $10^{-1}$  atm (Figure I-5).



**Figure I-5 : Variation de la conductivité totale de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène à 700°C [58].**

De nombreuses recherches ont été effectuées pour comprendre le mécanisme de conduction ionique des apatites. Dans le cas d'une apatite sur stœchiométrique en oxygène, les ions oxyde supplémentaires seraient délocalisés sur des sites interstitiels distribués à travers toute la maille apatite à la périphérie des tunnels et à proximité des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  [72, 73, 76] ; le déplacement coopératif des tétraèdres permettrait d'accommoder la présence de ces ions. Comme dans le cas d'une sous stœchiométrie cationique, la diffusion des ions oxyde se ferait selon un chemin sinusoïdal via ces sites interstitiels [67, 72, 76-78]. La conductivité des apatites serait donc anisotrope.

#### g) Influence de la pureté et de la microstructure des apatites silicatées sur la conductivité ionique

Les apatites sur stœchiométriques en oxygène contiennent généralement des phases secondaires isolantes de type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [57, 58, 73], formées à cause de l'instabilité thermodynamique de l'apatite en dessous de 1600°C [79]. Ces phases, dont la quantité varie selon le mode de synthèse de l'apatite [56], sont en grande partie à l'origine des valeurs de conductivité hétérogènes observées dans la littérature pour une même composition.

Le taux de densification des échantillons est également un facteur important pour la conduction des apatites : celle ci sera d'autant plus faible que le taux de porosité des échantillons sera important [60] (Figure I-6).

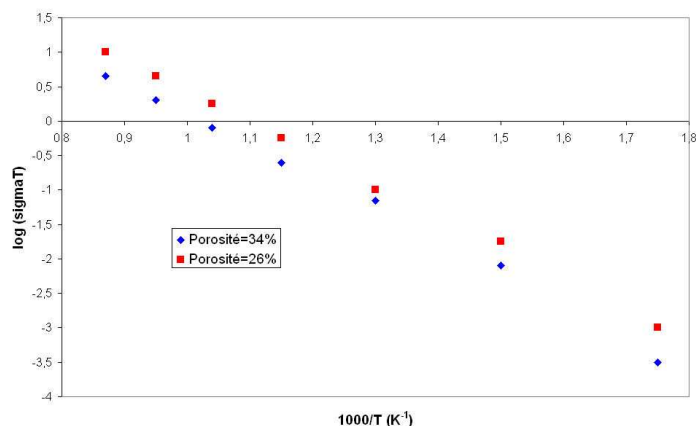


Figure I-6 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhénius de l'apatite  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  pour deux taux de porosité <sup>[60]</sup>.

Par ailleurs, la taille des grains de l'apatite influence les propriétés de conduction de ce matériau (Tableau I-3). On constate une augmentation de la conductivité de l'apatite avec la taille des grains. Les énergies d'activation sont similaires, ce qui montre que le mécanisme de conduction est identique quelle que soit la taille des grains.

Température de frittage (°C)	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )	Conductivité à 700°C (S/cm)	Energie d'activation (eV)
1575	2,5	$2,53 \cdot 10^{-3}$	0,78
1600	3,5	$2,52 \cdot 10^{-3}$	0,76
1625	4,5	$2,68 \cdot 10^{-3}$	0,76
1650	5,0	$3,35 \cdot 10^{-3}$	0,78
1675	5,5	$7,05 \cdot 10^{-3}$	0,74

Tableau I-3 : Evolution de conductivité à 700°C et de l'énergie d'activation avec la taille moyenne des grains de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  <sup>[57]</sup>.

#### h) Conclusion

La conductivité des apatites de type silicates de lanthane atteint des valeurs de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 700°C, valeurs qui sont du même ordre de grandeur que celles de la zircone yttrée (8YSZ) à 700°C. La conductivité de ces apatites est favorisée par leur structure cristalline anisotrope comportant des canaux de conduction orientés selon l'axe c de la structure et par l'existence, soit d'une sous stœchiométrie en cations, soit d'une sur stœchiométrie en anions. Ainsi, le dopage des apatites sur le site du lanthane par des cations  $\text{Sr}^{2+}$  augmente leur conduction ionique grâce à une augmentation de la concentration en porteurs de charges. Le principal avantage de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est sa stabilité sous atmosphère réductrice et son nombre de transport électronique particulièrement

faible ( $10^{-5}$ ), en comparaison de matériaux tels que la cérine dopée, les LAMOX ou les composés pyrochlores.

L'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  constitue donc un choix intéressant pour l'électrolyte de la pile à combustible SOFC et sera retenue dans la suite de notre étude.

La mise en forme d'une cellule SOFC fonctionnant à  $700^\circ\text{C}$  requiert le développement de matériaux d'électrodes possédant des propriétés électrochimiques satisfaisantes à  $700^\circ\text{C}$  mais également une entière compatibilité avec l'électrolyte apatite.

## B. La cathode

La diminution de la température de fonctionnement de la pile autour de  $700^\circ\text{C}$  limite l'utilisation de la cathode pérovskite LSM car, à cette température, sa conductivité ionique est fortement abaissée ( $\sigma=10^{-7}$  S/cm [80]) et la réaction de réduction de l'oxygène se produit uniquement aux seuls points triples localisés à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Ce faible nombre de points triples est pénalisant pour obtenir des rendements significatifs à  $700^\circ\text{C}$ . Une solution pour augmenter l'activité catalytique d'un matériau de cathode pour la réduction de l'oxygène est alors l'accroissement de la zone de réaction à l'ensemble du volume de la cathode. Certains matériaux de cathode à la fois conducteurs ioniques et électroniques (appelés MIEC) remplissent ces conditions (Figure I-7).

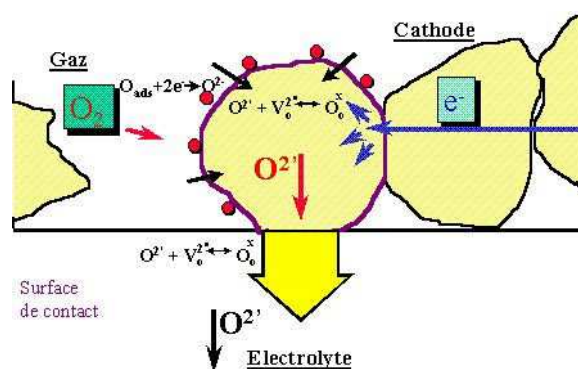
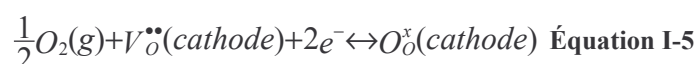


Figure I-7 : Représentation schématique de la réduction de l'oxygène via un conducteur mixte. Les points rouges représentent les points triples de réaction.

Les réactions mises en jeu à la cathode MIEC sont les suivantes [11] :



Il existe dans la littérature de nombreux matériaux de cathode conducteurs mixtes. La plupart des études concernant ces matériaux portent sur les oxydes de structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Les



cations en site A appartiennent à la famille des terres rares : lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme, .... Les cations en site B sont des métaux de transition : manganèse ou cobalt.

Cette étude bibliographique a été focalisée sur la recherche d'un matériau pérovskite MIEC compatible avec l'électrolyte apatite d'un point de vue chimique et thermique (adéquation des coefficients de dilatation entre les deux matériaux).

### 1. Bibliographie sur les pérovskites utilisées pour la cathode d'une pile SOFC fonctionnant à 700°C

La première partie de cette étude bibliographique concerne l'étude des matériaux pérovskites contenant le cobalt en site B.

#### a) Matériaux pérovskites $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln=La, Ba, Gd, Sm, Pr)

Le cobalt en site B permet d'augmenter l'activité catalytique pour la réduction de l'oxygène et conduit à un oxyde conducteur mixte.

Les oxydes de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  présentent des valeurs de conductivités électriques élevées, de l'ordre de 1500 S/cm à 700°C (composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  [81]). La conductivité ionique de ces oxydes est la plus élevée parmi l'ensemble des pérovskites :  $\sigma_i = 0,22$  S/cm à 800°C pour la même composition [82].

En revanche, la présence de cobalt dans les composés pérovskites engendre des valeurs élevées de coefficient de dilatation (Tableau I-4).

	$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$
Coefficient de dilatation ( $\text{K}^{-1}$ )	$25,0 \cdot 10^{-6}$	$22,3 \cdot 10^{-6}$	$20,5 \cdot 10^{-6}$

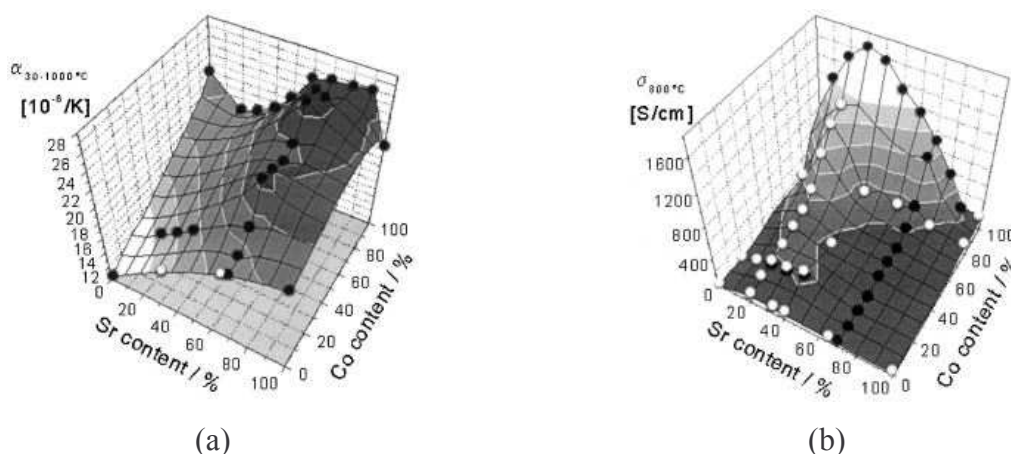
**Tableau I-4 : Coefficient de dilatation de différentes compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .**

L'écart des coefficients de dilatation entre ces compositions et les oxydes de structure apatite ( $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est trop important. D'autre part, la réactivité chimique de ces composés avec les matériaux d'électrolyte est élevée [83]. L'utilisation de ces composés n'est donc pas envisageable dans le cadre de notre étude.

La substitution du cobalt par du gallium permet de réduire de façon notable le coefficient de dilatation par rapport aux pérovskites LSC. En effet, celui-ci est égal à  $12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  [84]. Par contre, la conductivité électrique de ces

composés diminue avec l'augmentation de la quantité de gallium. Elle reste néanmoins acceptable avec des valeurs de l'ordre de 180 S/cm à 700°C pour la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ .

Les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) ont une forte conductivité électrique ainsi qu'une importante activité catalytique pour la réduction de l'oxygène <sup>[85]</sup>. L'augmentation de la quantité de cobalt dans le matériau conduit à une augmentation de la conductivité, mais couplée à une augmentation du coefficient de dilatation <sup>[86, 87]</sup> (Figure I-8).



**Figure I-8 : Coefficient de dilatation ( $\alpha$ ) (a) et conductivité électrique ( $\sigma$ ) mesurée à 800°C (b) de pérovskites de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) <sup>[85]</sup>.**

La conductivité électrique des composés LSCF atteint un maximum pour une quantité de strontium de 0,3 puis diminue ensuite. D'une manière générale, cette conductivité diminue avec l'augmentation de la quantité de fer.

A cause de leurs valeurs élevées de coefficients de dilatation, les cathodes LSCF sont incompatibles avec un électrolyte tel que l'apatite.

Certains auteurs remplacent le lanthane par du baryum, du gadolinium, du praséodyme ou du samarium <sup>[88-92]</sup>. Ces pérovskites présentent des conductivités électriques élevées avec les meilleurs résultats obtenus avec le lanthane (Figure I-9).

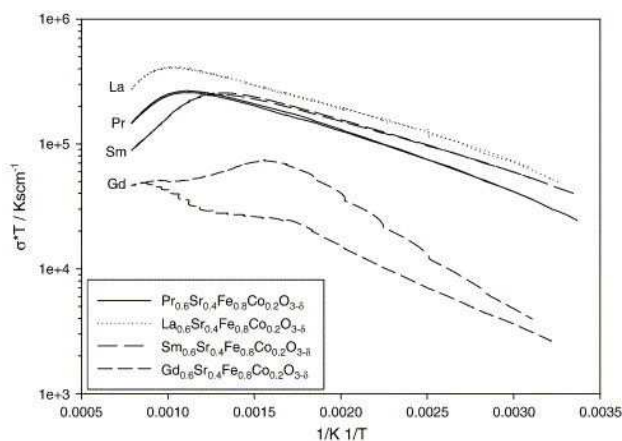


Figure I-9 : Evolution de la conductivité des pérovskites de composition  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) en fonction de la température <sup>[90]</sup>.

Ces composés ont des coefficients de dilatation élevés, variant de  $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour Gd à  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour Sm <sup>[90]</sup>.

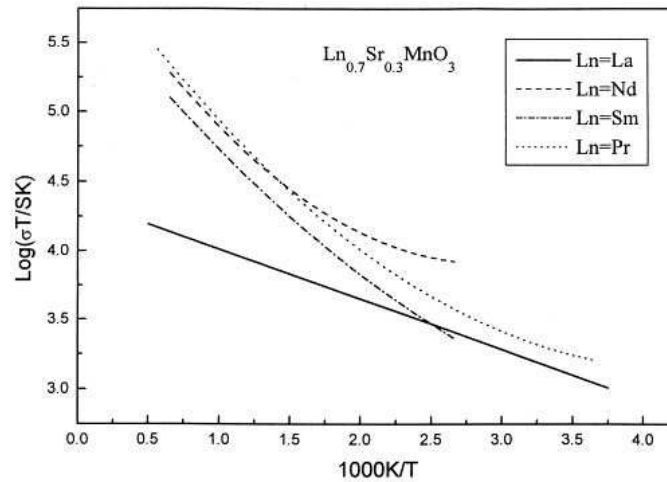
Les pérovskites de composition  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,7$ ) présentent une conductivité électrique de l'ordre de 30 S/cm à 700°C, valeur inférieure à celle des matériaux présentés précédemment mais qui reste néanmoins acceptable pour un matériau de cathode. En revanche, ces matériaux ont également des coefficients de dilatation élevés de l'ordre de  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Finalement, les compositions  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ba}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Pr}$ ) présentent des conductivités électriques satisfaisantes, mais les coefficients de dilatation de ces composés relativement élevés rendent ces matériaux incompatibles avec l'électrolyte apatite. C'est pourquoi, la recherche bibliographique s'est poursuivie sur des matériaux pérovskites avec le manganèse en site B.

b) Matériaux pérovskites  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Gd}$ )

La composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  est fréquemment rencontrée comme matériau de cathode pour une pile SOFC fonctionnant à haute température. Malgré une conductivité électronique satisfaisante (200 à 300 S/cm à 900°C), sa conductivité ionique reste très faible (de l'ordre de  $10^{-7} \text{ S/cm}$  à 900°C pour la composition  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3-\delta}$  <sup>[93]</sup>) et limite ainsi l'activité catalytique de la cathode pour la réduction de l'oxygène. Ce matériau ne sera donc pas adapté au fonctionnement de la pile à 700°C.

Le remplacement du lanthane par du praséodyme, du samarium ou du néodyme améliore les propriétés de conduction électronique et ionique de la cathode <sup>[16, 80]</sup> (Figure I-10 et Figure I-11).



**Figure I-10 : Evolution de la conductivité électrique des compositions  $\text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (Ln=La, Nd, Sm, Pr) avec la température <sup>[80]</sup>.**

Les coefficients de dilatation des compositions  $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Nd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ , respectivement égaux à  $10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , sont proches de celui de YSZ ou de l'apatite <sup>[94]</sup>.

Des substitutions sur le site du manganèse devraient permettre d'améliorer les performances de la cathode.

Les pérovskites de composition  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=La, Gd, Nd, Sm) sont connues pour leur capacité élevée de réduction de l'oxygène et sont des matériaux de cathode performants. Les meilleures conductivités sont obtenues avec le lanthane : selon la composition ( $y \geq 0,6$ ), la conductivité électrique des compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  peut être supérieure à  $1000 \text{ S/cm}$  <sup>[95]</sup>. Cependant, lorsque la quantité de cobalt est importante ( $y \geq 0,6$ ), le coefficient de dilatation devient supérieur à celui des principaux électrolytes (apatite, YSZ). Par exemple, il est égal à  $18,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ . L'adéquation du coefficient de dilatation de la pérovskite à celui de l'apatite impose donc une faible quantité de cobalt <sup>[82, 96, 97]</sup>. Ainsi, le coefficient de dilatation de la composition  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est de  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , valeur proche de celle de l'apatite ( $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Les conductivités électronique et ionique de la composition  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sont respectivement égales à  $80$  et  $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$  à  $800^\circ\text{C}$  <sup>[82]</sup>. Ces valeurs de conductivité sont



$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) conduit à un oxyde conducteur mixte avec un coefficient de dilatation de  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [82], parfaitement ajusté à celui de l'électrolyte apatite ( $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Par contre, la conductivité électrique de ce matériau (80 S/cm), ainsi que les coefficients de diffusion volumique et d'échange de surface de l'oxygène sont plus faibles que ceux des pérovskites LSC ou LSCF. Nous avons néanmoins retenu ce matériau en tant que cathode car il présente le meilleur compromis entre propriétés électriques et dilatation thermique.

### C. L'anode

Les matériaux d'anode envisagés pour le fonctionnement de la pile à  $700^\circ\text{C}$  sont des cermets métal/matériau d'électrolyte ou des oxydes conducteurs mixtes.

#### 1. Composites métal/matériau d'électrolyte

Le matériau le plus couramment rencontré est le cermet Ni-YSZ. Son mode d'élaboration consiste classiquement en un mélange de poudres YSZ et NiO, mise en forme et frittage sous air puis réduction de NiO en Ni sous atmosphère réductrice qui peut s'effectuer au démarrage de la pile. La percolation des particules de Ni, d'une part et des particules de YSZ, d'autre part, assure la formation de chemins de conduction électronique et ionique dans l'épaisseur du matériau. Des voies de synthèse alternatives (co-précipitation, combustion, enrobage) permettent d'obtenir des poudres de cermet fines et homogènes [101-105].

La conductivité électronique du cermet évolue avec la teneur en Ni, suivant une courbe en S [106, 107] (Figure I-12). Le seuil de percolation des particules de Ni se situe autour d'une teneur en Ni de 30%vol.

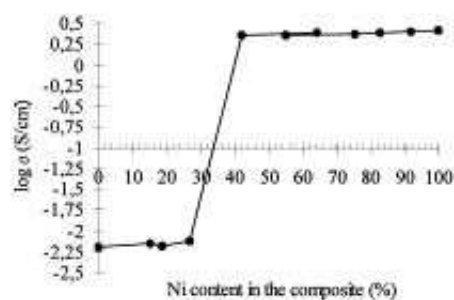


Figure I-12 : Evolution de la conductivité électrique à  $1000^\circ\text{C}$  du cermet Ni-YSZ en fonction de la quantité de Ni [108].

Les performances du cermet Ni-YSZ pendant le fonctionnement de la pile sous  $\text{H}_2$  se dégradent dans le temps, principalement à cause du grossissement et de l'agglomération des particules de Ni, conduisant à la réduction du nombre de points triples dans le matériau et à la suppression des chemins de percolation électronique [109-111] (Figure I-13).

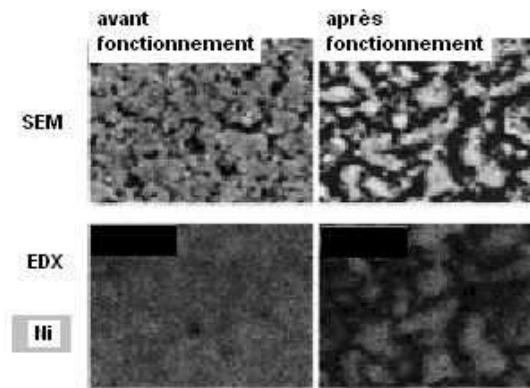


Figure I-13 : Changements microstructuraux de l'anode Ni/YSZ pendant le fonctionnement de la pile <sup>[96]</sup>.

Des solutions existent pour éviter l'agglomération des particules de Ni : Petrovsky <sup>[112]</sup> et Brisse <sup>[58]</sup> ont réalisé des cermets Ni-YSZ et Ni-apatite par imprégnation de matrices poreuses de YSZ et d'apatite par une solution de précurseur de Ni (nitrate ou acétate de Ni). Dans ce cas, les performances électriques du cermet Ni-YSZ sont peu détériorées après fonctionnement de la pile sous hydrogène pendant au moins 100h (Figure I-14).

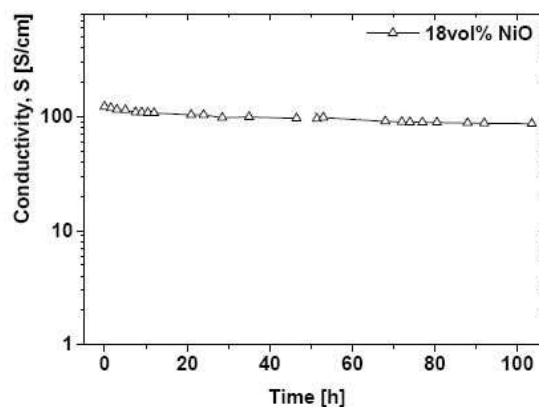


Figure I-14 : Evolution de la conductivité électrique d'un cermet Ni-YSZ en fonction de la durée de fonctionnement de la pile sous atmosphère réductrice <sup>[112]</sup>.

Une autre solution pour éviter l'agglomération du Ni consiste à enrober soit des particules de NiO par des particules nanométriques de YSZ <sup>[113]</sup>, soit des particules de YSZ par des particules nanométriques de NiO <sup>[105]</sup>.

Le cermet Ni-YSZ est instable lors du fonctionnement de la pile sous méthane (reformage interne) car celui-ci a tendance à catalyser la formation de carbone <sup>[114]</sup>. De plus, le soufre contenu dans le méthane s'adsorbe sur les sites actifs du nickel <sup>[115]</sup> et réduit considérablement les performances de la pile. Une solution pour palier à ce problème consiste à utiliser soit des matériaux céramiques (cérine dopée au samarium, SDC), soit des métaux précieux (Ru, Rh,



Pd=MP) qui ne catalysent pas la formation de carbone et sont inertes au soufre <sup>[116-118]</sup>, comme les cermets Ni-CeO<sub>2</sub>-YSZ, Ni-SDC ou Ni-YSZ-MP qui peuvent être directement utilisés sous méthane sans formation de carbone ni de soufre.

## 2. Oxydes conducteurs mixtes

Les oxydes conducteurs mixtes sont des alternatives à l'utilisation de composites céramique/métal en tant que matériaux d'anode.

Les chromites de lanthane, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub> sont connus pour être mécaniquement et chimiquement stables sous conditions réductrices pendant une période de 1000h <sup>[119]</sup>. Ces matériaux présentent d'intéressantes activités catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène mais ne sont pas performants pour catalyser le reformage du méthane. C'est pourquoi, des métaux tels que Pt, Rh, Ru, Mn ou Ni sont insérés dans la structure La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub>. En plus de leurs propriétés catalytiques, les compositions La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (M= Pt, Rh, Ru, Mn, Ni) ne catalysent pas la formation de carbone <sup>[120, 121]</sup>.

La meilleure activité catalytique pour le reformage du méthane a été obtenue pour les compositions contenant 30% mol de Sr et 5% mol de Ni ou de Ru. A 850°C, la conductivité électrique de la composition La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O<sub>3-δ</sub> est stable jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de 10<sup>-7</sup> atm ( $\sigma = 3,2$  S/cm) puis diminue pour des pressions plus faibles (à pO<sub>2</sub>=10<sup>-20</sup> atm,  $\sigma = 0,2$  S/cm).

Les oxydes à base de titane, La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> sont des matériaux d'anode performants. Leur conductivité électrique augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. A 1000°C et pour pO<sub>2</sub>=10<sup>-20</sup> atm, la conductivité électrique de la composition La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> frittée sous air à 1000°C est de 25 S/cm <sup>[122]</sup>. Le coefficient d'expansion thermique des oxydes à base de titane, compris entre 11 et 12.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, est proche de celui de l'apatite ou YSZ et n'évolue pas avec la pression partielle d'oxygène.

Les oxydes à base de niobium, de composition Sr<sub>0,6-x</sub>Ba<sub>x</sub>Ti<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>, sont stables chimiquement sous conditions réductrices (Ar-5%H<sub>2</sub>) à 1000°C. La composition Sr<sub>0,2</sub>Ba<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> est la plus intéressante et présente une conductivité électrique de 3,2 S/cm à 930°C sous une pression partielle d'oxygène de 10<sup>-20</sup> bar <sup>[123]</sup>. La conductivité électrique diminue lorsque pO<sub>2</sub> augmente. Aucune réactivité chimique n'a été observée avec l'électrolyte en zirconite yttrée après calcination d'un mélange de poudre Sr<sub>0,2</sub>Ba<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> et YSZ à 1000°C pendant 72h. Le remplacement du titane par de l'indium ou du magnésium ne permet pas d'améliorer la conductivité de ces matériaux <sup>[124]</sup>.

### 3. Conclusion

Les oxydes conducteurs mixtes semblent prometteurs en tant que matériau d'anode pour pile SOFC, tant pour leur activité catalytique élevée pour le reformage du méthane, sans dépôt de carbone, que pour leur stabilité chimique sous conditions réductrices. La conductivité électrique de ces composés reste cependant inférieure à ce qui est prévu dans le cahier des charges d'une anode ( $\sigma$  compris entre 10 et 100 S/cm).

Les cermets céramique/métal présentent quant à eux l'avantage d'accommoder directement les coefficients de dilatation thermique et la compatibilité chimique entre l'électrolyte et l'anode. Leurs microstructures doivent être soigneusement contrôlées de manière à ce que leurs performances électrochimiques ne se dégradent pas pendant le fonctionnement de la pile sous atmosphère réductrice.

Dans le cadre de notre étude, le cermet Ni/La<sub>9</sub>Sr<sub>1</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,5</sub> sera élaboré à partir d'une poudre composite préparée par mélange d'une suspension apatite et d'une solution de précurseur de Ni. Cette technique présente l'avantage d'enrober finement les particules d'apatite par des particules nanométriques de Ni, produisant un mélange homogène des deux phases en présence dans le matériau d'anode [105, 113, 125].

## IV. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un état de l'art sur les différents matériaux d'électrolyte et d'électrodes utilisés dans le cadre d'un fonctionnement de la pile à 700°C.

Notre électrolyte est un oxyde de structure apatite, de composition La<sub>9</sub>Sr<sub>1</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,5</sub>. Ce matériau présente une conductivité purement ionique du même ordre de grandeur que la zircone yttrée (à 700°C) et son coefficient de dilatation est de  $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Le matériau de cathode retenu est une pérovskite de composition La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> . Malgré une conductivité ionique relativement faible, de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S/cm}$  à 800°C, le coefficient de dilatation de ce matériau est proche de celui de l'apatite. Enfin, le matériau d'anode est un cermet Ni-apatite. La poudre synthétisée consistera en un enrobage non étanche de particules nanométriques de nickel sur des particules micrométriques d'apatite.

## V. Bibliographie

- [1] Minh N.Q, Solid oxide fuel cell technology--features and applications, Solid State Ionics, 2004, 174, 1-4, p. 271-277.
- [2] Arachi Y, Sakai H, Yamamoto O, et al., Electrical conductivity of the ZrO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=lanthanides) system, Solid State Ionics, 1999, 121, 1-4, p. 133-139.

- [3] Badwal S and Ciacchi F, Oxygen ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Ionics*, 2000, 6, p. 1-21.
- [4] Kharton V.V, Marques F.M.B and Atkinson A, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 2004, 174, 1-4, p. 135-149.
- [5] Mori T, Drennan J, Lee J-H, et al., Improving the ionic conductivity of yttria-stabilised zirconia electrolyte materials, *Solid State Ionics*, 2002, 154-155, p. 529-533.
- [6] Lee J and Yoshimura M, Phase stability and electrical conductivity of the  $Zr_{0.5}Y_{0.5}O_{1.75}-Y_{0.75}Nb_{0.25}O_{1.75}$  system, *Solid State Ionics*, 1999, 124, 1-2, p. 185-191.
- [7] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, et al.,  $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Sm$  and  $Gd$ ) as the cathode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, 118, 3-4, p. 187-194.
- [8] Mizusaki J, Yonemura Y, Kamata H, et al., Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 167-180.
- [9] Jiang S.P, A comparison of  $O_2$  reduction reactions on porous  $(La,Sr)MnO_3$  and  $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$  electrodes, *Solid State Ionics*, 2002, 146, 1-2, p. 1-22.
- [10] Godickemeier M, Sasaki K, Gauckler L.J, et al., Perovskite cathodes for solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 691-701.
- [11] Siebert E, Hammouche A and Kleitz M, Impedance spectroscopy analysis of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics, *Electrochimica Acta*, 1995, 40, 11, p. 1741-1753.
- [12] Hammouche A, Siebert E and Hammou A, Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  for high temperature solid electrolyte fuel cells, *Materials Research Bulletin*, 1989, 24, 3, p. 367-380.
- [13] Kim J-D, Kim G-D, Moon J-W, et al., Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*, 2001, 143, 3-4, p. 379-389.
- [14] Tsai T and Barnett S.A, Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance, *Solid State Ionics*, 1997, 93, 3-4, p. 207-217.
- [15] Mitterdorfer A and Gauckler L.J,  $La_2Zr_2O_7$  formation and oxygen reduction kinetics of the  $La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO_3, O_2(g)YSZ$  system, *Solid State Ionics*, 1998, 111, 3-4, p. 185-218.
- [16] Liu M, Dong D, Chen L, et al., Synthesis and electrochemical properties of  $(Pr-Nd)_{1-y}Sr_yMnO_{3-\delta}$  and  $(Pr_{1-x}Nd_x)_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$  as cathode materials for IT-SOFC, *Journal of Power Sources*, 2008, 176, 1, p. 107-111.
- [17] Goodenough J.B and Huang Y-H, Alternative anode materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 173, 1, p. 1-10.
- [18] Mogensen M and Skaarup S, Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 1151-1160.
- [19] Yamamoto O, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, p. 2423.
- [20] Inaba H and Tagawa H, Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 1996, 83, 1-2, p. 1-16.
- [21] Mori T, Drennan J, Lee J-H, et al., Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped  $CeO_2$ -based systems, *Solid State Ionics*, 2002, 154-155, p. 461-466.
- [22] Hatchwell C, Sammes N.M and Brown I.W.M, Fabrication and properties of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  electrolyte-based tubular solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 3-4, p. 201-208.
- [23] Steele B.C.H, Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at  $500^\circ C$ , *Solid State Ionics*, 2000, 129, 1-4, p. 95-110.
- [24] Steele B.C.H, Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?, *Solid State Ionics*, 2000, 134, 1-2, p. 3-20.
- [25] Matsui T, Inaba M, Mineshige A, et al., Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 2005, 176, 7-8, p. 647-654.

- [26] Badwal S.P.S, Ciacchi F.T and Drennan J, Investigation of the stability of ceria-gadolinia electrolytes in solid oxide fuel cell environments, *Solid State Ionics*, 1999, 121, 1-4, p. 253-262.
- [27] Hayashi H, Kanoh M, Quan C.J, et al., Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria, *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 227-233.
- [28] Sammes N.M, Tompsett G.A, Nafe H, et al., Bismuth based oxide electrolytes- structure and ionic conductivity, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19, 10, p. 1801-1826.
- [29] Shuk P, Wiemhofer H.D, Guth U, et al., Oxide ion conducting solid electrolytes based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1996, 89, 3-4, p. 179-196.
- [30] Marrero-Lopez D, Pena-Martinez J, Ruiz-Morales J.C, et al., Applicability of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y\text{W}_y\text{O}_9$  materials as solid electrolyte for SOFCs, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 23-24, p. 1366-1378.
- [31] Pinet P, Fouletier J and Georges S, Conductivity of reduced  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  based oxides: The effect of tungsten substitution, *Materials Research Bulletin*, 2007, 42, 5, p. 935-942.
- [32] Corbel G and Lacorre P, Compatibility evaluation between  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor and Ni-based materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179, 5, p. 1339-1344.
- [33] Huang K and Goodenough J.B, A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer, *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303-304, p. 454-464.
- [34] Kim J-H and Yoo H-I, Partial electronic conductivity and electrolytic domain of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 2001, 140, 1-2, p. 105-113.
- [35] Ahmad-Khanlou A, Tietz F and Stover D, Material properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9+x}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as a function of Ga content, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 543-547.
- [36] Kurumada M, Hara H, Munakata F, et al., Electric conduction in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 2005, 176, 3-4, p. 245-251.
- [37] Yao T, Uchimoto Y, Kinuhata M, et al., Crystal structure of Ga-doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and its oxide ion conductivity, *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 189-198.
- [38] Yoshinaga M, Yamaguchi M, Furuya T, et al., The electrical conductivity and structural phase transitions of cation-substituted  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 2004, 169, 1-4, p. 9-13.
- [39] Goodenough J.B, Ceramic solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 1997, 94, 1-4, p. 17-25.
- [40] Zhang G.B and Smyth D.M, Protonic conduction in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1995, 82, 3-4, p. 153-160.
- [41] Fischer W, Reck G and Schober T, Structural transformation of the oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study, *Solid State Ionics*, 1999, 116, 3-4, p. 211-215.
- [42] Fisher C.A.J and Islam M.S, Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1999, 118, 3-4, p. 355-363.
- [43] Schober T and Friedrich J, The oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ : Thermogravimetry of proton uptake, *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, p. 369-375.
- [44] Wuensch B.J, Eberman K.W, Heremans C, et al., Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature, *Solid State Ionics*, 2000, 129, 1-4, p. 111-133.
- [45] Pirzada M, Grimes R W and Maguire J F, Incorporation of divalent ions in  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlores, *Solid State Ionics*, 2003, 161, 1-2, p. 81-91.
- [46] Pirzada M, Grimes R.W, Minervini L, et al., Oxygen migration in  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlores, *Solid State Ionics*, 2001, 140, 3-4, p. 201-208.

- [47] Kumar M, Kulandainathan M.A, Raj I.A, et al., Electrical and sintering behaviour of  $Y_2Zr_2O_7$  (YZ) pyrochlore-based materials--the influence of bismuth, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92, 2-3, p. 295-302.
- [48] Kumar M, Kulandainathan M.A, Raj I.A, et al., Electrical and sintering behaviour of  $Y_2Zr_2O_7$  (YZ) pyrochlore based materials: the influence of bismuth, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92, 2-3, p. 303-309.
- [49] Kramer S.A and Tuller H.L, A novel titanate-based oxygen ion conductor:  $Gd_2Ti_2O_7$ , *Solid State Ionics*, 1995, 82, 1-2, p. 15-23.
- [50] Yamaguchi S, Kobayashi K, Abe K, et al., Electrical conductivity and thermoelectric power measurements of  $Y_2Ti_2O_7$ , *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, p. 393-402.
- [51] Nakayama S, Kageyama T, Aono H, et al., Ionic conductivity of lanthanoid silicates,  $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$  (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb), *Journal of Materials Chemistry*, 1995, 5, 11, p. 1801-1805.
- [52] Sansom J.E.H, Hildebrandt L and Slater P R, An investigation of the synthesis and conductivities of La-Ge-O based systems, *Ionics*, 2002, 8, p. 155-160.
- [53] Abram E.J, Kirk C.A, Sinclair D.C, et al., Synthesis and characterisation of lanthanum germanate-based apatite phases, *Solid State Ionics*, 2005, 176, 23-24, p. 1941-1947.
- [54] Nakayama S and Sakamoto M, Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $RE_{10}Si_6O_{27}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18, 10, p. 1413-1418.
- [55] Panteix P.J, Julien I, Bernache-Assollant D, et al., Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC, *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 95, 2-3, p. 313-320.
- [56] Tao S.W and Irvine J.T.S, Synthesis and ionic conduction of apatite-type materials, *Ionics*, 2000, 6, p. 389-396.
- [57] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.
- [58] Brisse A, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour pile à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse de doctorat, 2006, Université Joseph Fourier de Grenoble.
- [59] Celerier S, Laberty C, Ansart F, et al., New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite  $La_{9.33}Si_6O_{26}$ , *Ceramics International*, 2006, 32, 3, p. 271-276.
- [60] Tao S and Irvine J.T.S, Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process, *Materials Research Bulletin*, 2001, 36, 7-8, p. 1245-1258.
- [61] Masubuchi Y, Higuchi M, Takeda T, et al., Oxide ion conduction mechanism in  $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  and  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  (RE = La, Nd) from neutron powder diffraction, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 3-4, p. 263-268.
- [62] Nakayama S, Sakamoto M, Higuchi M, et al., Ionic conductivities of apatite type  $Nd_x(SiO_4)_6O_{1.5x-12}$  (x=9.20 and 9.33) single crystals, *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19, p. 91-93.
- [63] Masubuchi Y, Higuchi M, Katase H, et al., Oxide ion conduction in  $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  and  $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  single crystals grown by floating zone method, *Solid State Ionics*, 2004, 166, 1-2, p. 213--217.
- [64] Masubuchi Y, Higuchi M, Kikkawa S, et al., Single crystal growth and oxide ion conductivity of oxyapatite type Sr-bearing neodymium silicate, *Solid State Ionics*, 2004, 175, 1-4, p. 357--360.
- [65] Chesnaud A, Bogicevic C, Karolak F, et al., Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering, *Chem.Communication*, 2007, p. 1550-1552.



- [66] Slater P.R and Sansom J.E.H, The synthesis and characterisation of new apatite-type oxide ion conductors, *Solid State Phenomena*, 2003, 90-91, p. 195-200.
- [67] Islam M.S, Tolchard J.R and Slater P.R, An apatite for fast oxide ion conduction, *ChemComm*, 2003, p. 1486-1487.
- [68] Sansom J.E.H, Tolchart J.R, Islam M.S, et al., Solid state  $^{29}\text{Si}$  NMR studies of apatite-type oxide ion conductors, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16, p. 1410-1413.
- [69] Sansom J.E.H, Richings D and Slater P.R, A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , *Solid State Ionics*, 2001, 139, 3-4, p. 205-210.
- [70] Panteix P.J, Julien I, Abelard P, et al., Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, 4, p. 821-828.
- [71] Panteix P.J, Bechade E, Julien I, et al., Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites, *Materials Research Bulletin*, In Press, Corrected Proof, p.
- [72] Beaudet-Savignat S, Vincent A, Lambert S, et al., Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, p. 2078-2087.
- [73] Yoshioka H, Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408-412, p. 649-652.
- [74] Lambert S, Vincent A, Bruneton E, et al., Structural investigation of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ - and  $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$ -doped apatites-type lanthanum silicate (AE=Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179, 8, p. 2602-2608.
- [75] Brisse A, Sauvet A.L, Barthet C, et al., Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ , *Solid State Ionics*, 2007, 178, 23-24, p. 1337-1343.
- [76] Leon-Reina L, Losilla E.R, Martinez-Lara M, et al., Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 14, p. 1142-1149.
- [77] Tolchard J.R, Islam M.S and Slater P.R, Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13, p. 1956-1961.
- [78] Kendrick E, Islam M S and Slater P R, Developing apatites for solid oxides fuel cells: insight into structural, transport and doping properties, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, p. 3104-3111.
- [79] Toporov N A and Bondar I A, *Uch.Zap.Kazan.Gos.Univ.*, 1961, 5, p. 739-744.
- [80] Wen T-L, Tu H, Xu Z, et al., A study of  $(\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm})_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cathode materials for solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics*, 1999, 121, 1-4, p. 25-30.
- [81] Petrov A.N, Kononchuk O.F, Andreev A.V, et al., Crystal structure, electrical and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ , *Solid State Ionics*, 1995, 80, 3-4, p. 189-199.
- [82] Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, et al., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 1-2, p. 79-90.
- [83] Takeda Y, Ueno H, Imanishi N, et al.,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  for the electrode of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 1187-1190.
- [84] Wang S, Zheng R, Suzuki A, et al., Preparation, thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.0-0.4$ ) as a new cathode material of SOFC, *Solid State Ionics*, 2004, 174, 1-4, p. 157-162.
- [85] Petric A, Huang P and Tietz F, Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 719-725.

- [86] Tai L.W, Nasrallah M.M, Anderson H.U, et al., Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 1. The system  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1995, 76, 3-4, p. 259-271.
- [87] Tai L.W, Nasrallah M.M, Anderson H.U, et al., Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 2. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1995, 76, 3-4, p. 273-283.
- [88] Wei B, Lu Z, Huang X, et al., Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.7$ ), *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 13, p. 2827-2832.
- [89] Lim Y.H, Lee J, Yoon J.S, et al., Electrochemical performance of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2-0.8$ ) cathode on a ScSZ electrolyte for intermediate temperature SOFCs, *Journal of Power Sources*, 2007, 171, 1, p. 79-85.
- [90] Kammer K, Studies of Fe-Co based perovskite cathodes with different A-site cations, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 11-12, p. 1047-1051.
- [91] Dyck C.R, Yu Z.B.H and Krstic V.D, Thermal expansion matching of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  composite cathodes to  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  IT-SOFC electrolytes, *Solid State Ionics*, 2004, 171, 1-2, p. 17-23.
- [92] Qiu L, Ichikawa T, Hirano A, et al.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Gd}$ ;  $x=0.2, 0.3$ ) for the electrodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2003, 158, 1-2, p. 55-65.
- [93] Yasuda I, Ogasawara K, Hishinuma M, et al., Oxygen tracer diffusion coefficient of  $(\text{La, Sr})\text{MnO}_{3\pm\delta}$ , *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 1197-1201.
- [94] Aruna S.T, Muthuraman M and Patil K.C, Studies on strontium substituted rare earth manganites, *Solid State Ionics*, 1999, 120, 1-4, p. 275-280.
- [95] Chen W, Wen T, Nie H, et al., Study of  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Gd, Sm or Nd}$ ) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC, *Materials Research Bulletin*, 2003, 38, 8, p. 1319-1328.
- [96] Ivers-Tiffée E, Weber A and Herbstritt D, Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21, 10-11, p. 1805-1811.
- [97] Weber A and Ivers-Tiffée E, Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications, *Journal of Power Sources*, 2004, 127, 1-2, p. 273-283.
- [98] Petrov A.N, Voronin V.I, Norby T, et al., Crystal Structure of the Mixed Oxides  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_{3+/-y}$  ( $0 \leq z \leq 1$ ), *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 143, 1, p. 52-57.
- [99] De Souza R.A and Kilner J.A, Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+/-\delta}$  perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion, *Solid State Ionics*, 1998, 106, 3-4, p. 175-187.
- [100] De Souza R.A and Kilner J.A, Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+/-\delta}$  perovskites: Part II. Oxygen surface exchange, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 1-2, p. 153-161.
- [101] Aruna S.T, Muthuraman M and Patil K.C, Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1998, 111, 1-2, p. 45-51.
- [102] Ringuede A, Labrincha J A and Frade J R, A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, 2001, 141-142, p. 549-557.
- [103] Li Y, Xie Y, Gong J, et al., Preparation of Ni/YSZ materials for SOFC anodes by buffer-solution method, *Materials Science and Engineering B*, 2001, 86, 2, p. 119-122.
- [104] Marinsek M, Zupan K and Maek J, Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis, *Journal of Power Sources*, 2002, 106, 1-2, p. 178-188.
- [105] Esposito V, de Florio D Z, Fonseca F C, et al., Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 12, p. 2637-2641.
- [106] Vielstich W, Lamm A and Gasteiger H, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications, Volume 4, Fuel Cell Technology and Applications, Part 2, p.



- [107] Corbin S.F and Qiao X, Development of solid oxide fuel cell anodes using metal-coated pore-forming agents, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86, 3, p. 401-406.
- [108] Marinsek M, Zupan K and Macek J, Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method, *Journal of Power Sources*, 2000, 86, 1-2, p. 383-389.
- [109] Simwonis D, Tietz F and Stover D, Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 241-251.
- [110] Badwal S.P.S, Stability of solid oxide fuel cell components, *Solid State Ionics*, 2001, 143, 1, p. 39-46.
- [111] Iwata T, Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the electrochemical society*, 1996, 143, 5, p. 1521-1525.
- [112] Petrovsky V, Anderson H and Varvak P, Net-shape processed cermet electrodes for SOFCs, *Proceeding 7th European SOFC forum*, 2006, p.
- [113] Moon J.W, Lee H.L, Kim J.D, et al., Preparation of ZrO<sub>2</sub>-coated NiO powder using surface-induced coating, *Materials Letters*, 1999, 38, 3, p. 214-220.
- [114] Toebes M.L, Bitter J.H, van Dillen A.J, et al., Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers, *Catalysis Today*, 2002, 76, 1, p. 33-42.
- [115] He H.P, Wood A, Steedman D, et al., Sulphur tolerant shift reaction catalysts for nickel-based SOFC anode, *Solid State Ionics*, In Press, Corrected Proof, p.
- [116] Zhu W, Xia C, Fan J, et al., Ceria coated Ni as anodes for direct utilization of methane in low-temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2006, 160, 2, p. 897-902.
- [117] Qiao J, Sun K, Zhang N, et al., Ni/YSZ and Ni-CeO<sub>2</sub>/YSZ anodes prepared by impregnation for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 169, 2, p. 253-258.
- [118] Takeguchi T, Kikuchi R, Yano T, et al., Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH<sub>4</sub> and electrochemical activity as SOFC anode, *Catalysis Today*, 2003, 84, 3-4, p. 217-222.
- [119] Sauvet A.L, Fouletier J, Gaillard F, et al., Surface Properties and Physicochemical Characterizations of a New Type of Anode Material, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>, for a Solid Oxide Fuel Cell under Methane at Intermediate Temperature, *Journal of Catalysis*, 2002, 209, 1, p. 25-34.
- [120] Sauvet A.L and Irvine J.T.S, Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>, *Solid State Ionics*, 2004, 167, 1-2, p. 1-8.
- [121] Sauvet A L and Fouletier J, Electrochemical properties of a new type of anode material La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> for SOFC under hydrogen and methane at intermediate temperatures, *Electrochimica Acta*, 2001, 47, 6, p. 987-995.
- [122] Marina O.A, Canfield N.L and Stevenson J.W, Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate, *Solid State Ionics*, 2002, 149, 1-2, p. 21-28.
- [123] Slater P.R and Irvine J.T.S, Niobium based tetragonal tungsten bronzes as potential anodes for solid oxide fuel cells: synthesis and electrical characterisation, *Solid State Ionics*, 1999, 120, 1-4, p. 125-134.
- [124] Slater P.R and Irvine J.T.S, Synthesis and electrical characterisation of the tetragonal tungsten bronze type phases, (Ba/Sr/Ca/La)<sub>0.6</sub>M<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn): evaluation as potential anode materials for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, 124, 1-2, p. 61-72.
- [125] Esfakur Rahman A.H.M, Kim J-H, Lee K-H, et al., Microstructure characterization and electrical conductivity of electroless nano Ni coated 8YSZ cermets, *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202, 10, p. 2182-2188.

# Partie II – L'électrolyte de la pile à combustible SOFC

L'électrolyte, situé entre les deux électrodes, permet d'acheminer les ions oxyde de la cathode vers l'anode. Ce matériau doit être dense de manière à éviter tout court circuit dans la cellule. Le matériau d'électrolyte retenu dans le cadre de cette étude est un oxyde de structure apatitique, de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ . Différentes études effectuées sur ce matériau (thèse d'Adrien Vincent <sup>[1]</sup> et d'Annabelle Brisse <sup>[2]</sup>) ont montré que l'apatite était un conducteur purement ionique dans un domaine de pression partielle variant de  $10^{-25}$  à 0,21 atm. Sa conductivité ionique, de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 700°C est favorisée par sa structure cristalline anisotrope et est complètement stable dans le temps.

Ce chapitre présente les résultats des études complémentaires réalisées sur l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ . La première partie traite de la synthèse de la poudre apatite par réaction à l'état solide et de la mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande et frittage sous air. Etant intéressant de contrôler la microstructure du matériau d'électrolyte en adaptant les conditions de frittage, la deuxième partie s'appuie sur une étude de frittage du matériau apatite. Cette étude nous permettra non seulement de déterminer les mécanismes de frittage (densification et grossissement granulaire) de l'apatite mais également de tracer sa carte de frittage.

Enfin, les propriétés électriques du matériau d'électrolyte sont déterminées par spectroscopie d'impédance dans la dernière partie de ce chapitre.

[1] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.

[2] Brisse A, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour pile à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse de doctorat, 2006, Université Joseph Fourier de Grenoble.

# Chapitre 1

## Mise en forme de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

<b>I. Introduction</b>	<b>37</b>
<b>II. Synthèse de la poudre</b>	<b>37</b>
<b>A. Les précurseurs</b>	<b>37</b>
<b>B. Réaction à l'état solide</b>	<b>38</b>
<b>C. Les différentes étapes de la synthèse</b>	<b>39</b>
<b>D. Caractérisation de la poudre d'apatite synthétisée</b>	<b>42</b>
1. Composition chimique élémentaire	42
2. Morphologie de la poudre	42
<b>III. Mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande</b>	<b>43</b>
<b>A. Suspension de coulage</b>	<b>43</b>
<b>B. Procédé de coulage en bande</b>	<b>46</b>
<b>C. Découpe et thermocompression</b>	<b>47</b>
<b>D. Déliantage</b>	<b>48</b>
<b>E. Frittage</b>	<b>48</b>
<b>IV. Conclusion</b>	<b>50</b>
<b>V. Bibliographie</b>	<b>51</b>

## I. Introduction

Cette partie du manuscrit a pour objectif de présenter les différentes étapes nécessaires à la mise en forme de l'électrolyte. Dans un premier temps, la poudre apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été synthétisée par réaction à l'état solide. A partir de cette poudre, le procédé de fabrication de l'électrolyte retenu est le coulage en bande d'une suspension céramique, déliantage et frittage.

## II. Synthèse de la poudre

### A. Les précurseurs

La poudre apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été synthétisée par réaction à l'état solide de précurseurs pulvérulents. Cette voie de synthèse permet de fabriquer de grandes quantités de poudre (100 à 200g).

Les précurseurs retenus pour la synthèse sont l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , la silice  $\text{SiO}_2$  et le carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$ . Ce dernier a été préféré à l'oxyde de strontium car il est instable en présence d'eau. Le Tableau II-1-1 regroupe les principales caractéristiques des trois précurseurs.

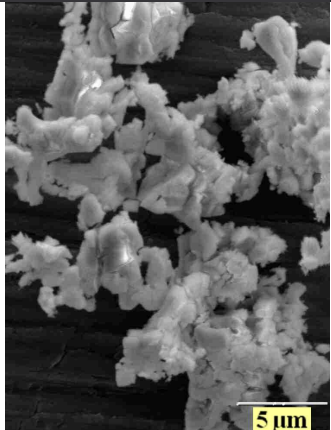
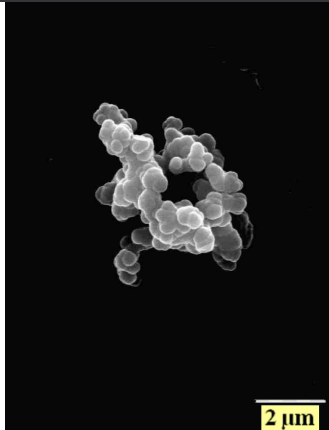
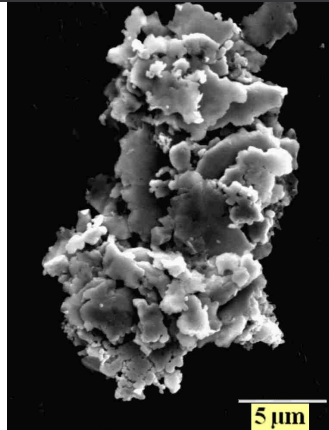
	Oxyde de lanthane $\text{La}_2\text{O}_3$	Silice $\text{SiO}_2$	Carbonate de Strontium $\text{SrCO}_3$
<b>Fabricant</b>	Ampère Industrie	Cerac	Alfa Aesar
<b>Pureté</b>	99,99%	99,99%	99,99 %
<b>Densité pycnométrique</b>	6,48	2,12	3,85
<b>Granulométrie d50 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,5	16,8	4,3
<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	4,55	4,00	1,65
<b>Micrographie MEB</b>			

Tableau II-1-1 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ .

Les micrographies MEB mettent en évidence un état fortement aggloméré des trois poudres.

### B. Réaction à l'état solide

Le diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Figure II-1-1) montre que les apatites ne sont pas les phases les plus stables thermodynamiquement en dessous de  $1600^\circ\text{C}$ . Les auteurs proposent un domaine d'existence de l'apatite de composition  $\text{La}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$  ( $2 \text{La}_2\text{O}_3 + 3 \text{SiO}_2$ ). Cette composition est présente au dessus de  $1600^\circ\text{C}$  mais toujours avec une phase secondaire :  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  dans le domaine situé entre 1 : 1 et 2 : 3 et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dans le domaine situé entre 2 : 3 et 1 : 2. En dessous de  $1600^\circ\text{C}$ , l'apatite se décompose en ces deux phases secondaires.

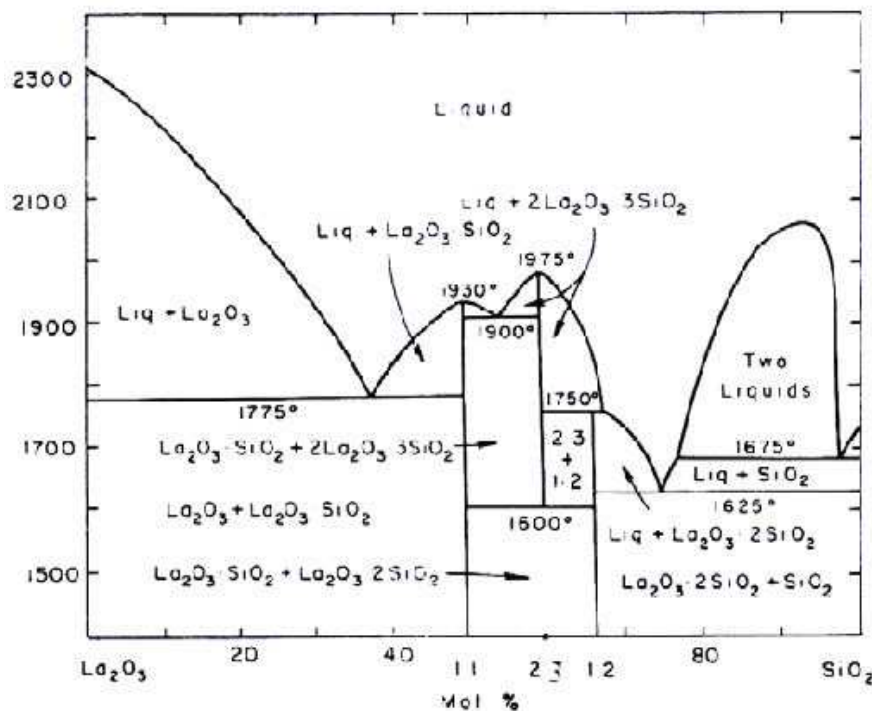


Figure II-1-1: Diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  <sup>[1]</sup>

Dans le cadre de notre étude, le lanthane a été dopé avec 10% mol de strontium et la réaction globale de synthèse s'écrit :



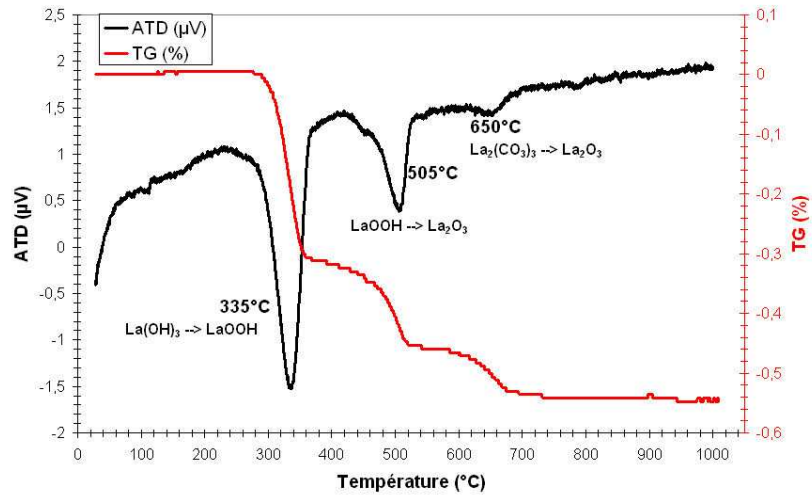
La formation de la phase apatite sera donc le résultat d'un échange d'espèces entre les grains voisins des composés précurseurs.

La réaction de formation de l'apatite s'accompagne d'une perte de masse causée par la décomposition du carbonate survenant à partir de  $850^\circ\text{C}$  (Figure II-1-2c)).

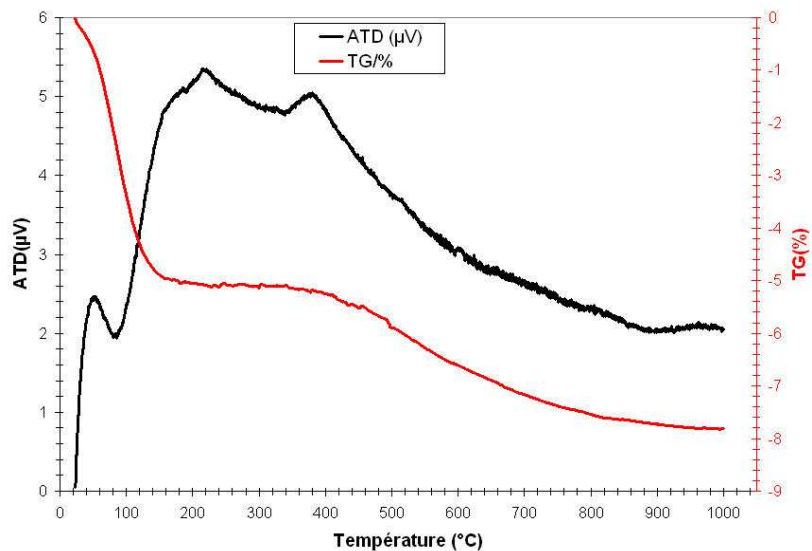
### C. Les différentes étapes de la synthèse

Les deux précurseurs  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  sont fortement hygroscopiques. Une analyse thermogravimétrique de ces deux précurseurs permet de déterminer la température optimale de traitement thermique de perte au feu (Figure II-1-2).

(a)  
Oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$



(b)  
Silice  $\text{SiO}_2$





(c)  
Carbonate de  
strontium  $\text{SrCO}_3$

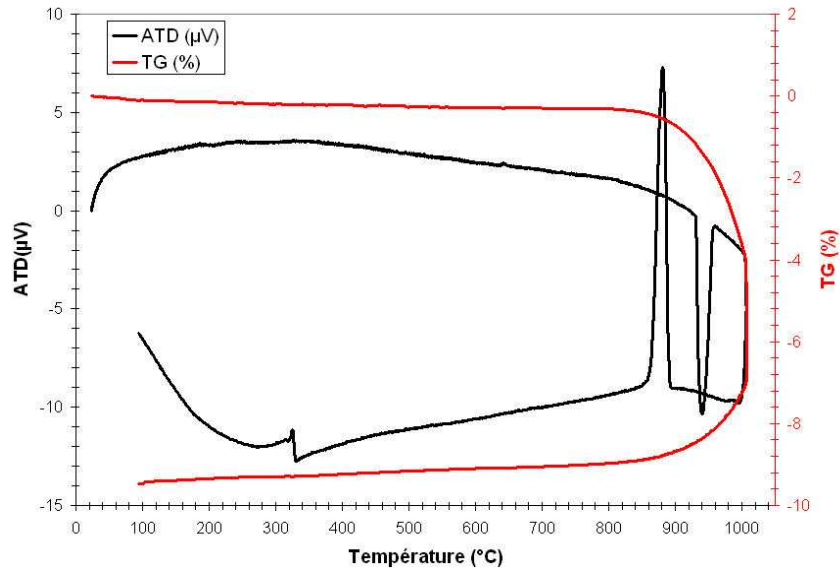


Figure II-1-2 : Analyses ATD/TG sous air des poudres (a) d'oxyde de lanthane, (b) de silice et (c) de carbonate de strontium.

L'analyse thermogravimétrique de l'oxyde de lanthane montre trois pertes successives à 335°C, 505°C et 650°C. Les deux premières pertes de masse correspondent à des pertes d'eau. La troisième perte de masse, quant à elle, correspond à un départ d'espèces carbonées adsorbées par la poudre.

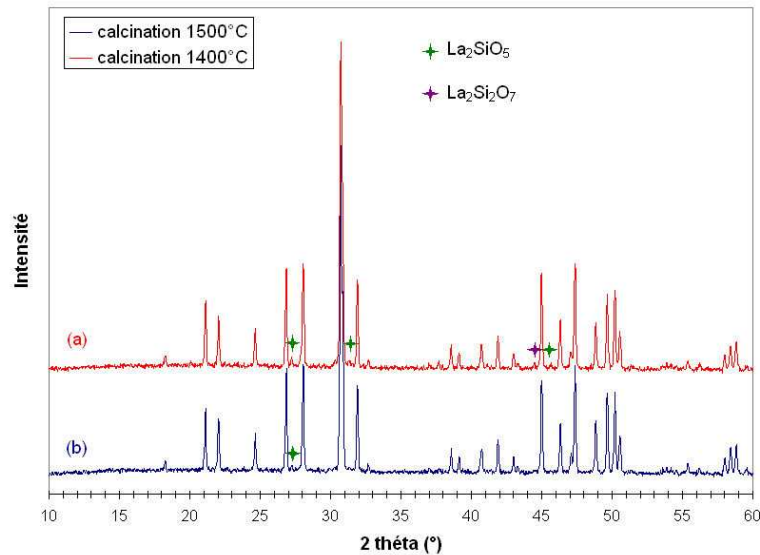
Concernant la silice, la perte de masse est immédiate lors de la montée en température. Deux pertes de masse successives ont été enregistrées.

Finalement, un traitement thermique à 800°C pendant 2h permet de déshydrater correctement  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ .

La pesée des trois précurseurs dans des proportions stœchiométriques est réalisée immédiatement après le traitement thermique de perte au feu de manière à garantir le respect de formulation de l'apatite.

Le mélange des précurseurs est ensuite homogénéisé mécaniquement dans une jarre d'attrition en présence de billes sphériques de zircone et d'eau osmosée. L'attrition est menée jusqu'à atteindre un diamètre moyen de grains centré sur 1  $\mu\text{m}$ , de manière à assurer une réactivité suffisante des précurseurs lors de la calcination. La suspension est ensuite séparée des billes d'attrition par tamisage et le solvant est évaporé rapidement dans une étuve ventilée pour conserver l'homogénéité du mélange.

Le mélange de précurseurs attrité est ensuite calciné dans le but de former la phase apatite. L'influence de la température de calcination sur la formation de cette phase a été vérifiée par diffraction des RX (Figure II-1-3).



**Figure II-1-3 : Diffractogramme de la poudre apatite calcinée à 1400°C pendant 4h (a) et 1500°C pendant 2h (b).**

Après calcination à 1400°C pendant 4h, la phase apatite est formée (les intensités et les positions des pics du diffractogramme ont été comparées à celles de la fiche JCPDS n° 49-0443 correspondant au composé La<sub>9,33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>). Aucune phase secondaire contenant l'élément strontium n'a été détectée par diffraction des RX, confirmant l'incorporation de Sr<sup>2+</sup> dans la maille apatite. En revanche, il subsiste deux phases secondaires La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> et La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en faible quantité. La présence de ces phases implique une modification de la stœchiométrie du matériau par rapport à ce qui était attendu. L'intensité de ces phases secondaires diminue lorsque la poudre est calcinée à 1500°C. Cependant, cette température de calcination entraîne un début de frittage des grains d'apatite, rendant difficile l'utilisation ultérieure de la poudre. Le compromis retenu entre formation de la phase apatite et frittage des grains est une calcination à 1400°C pendant 4h.

Après calcination, la poudre est agglomérée. Sa densité, mesurée par pycnométrie à hélium est égale à 5,44.

Un broyage par attrition de la poudre calcinée permet d'adapter ses caractéristiques physiques au procédé de coulage en bande. Une attrition de 2h30 dans un solvant organique (éthanol) en présence de dispersant (ester phosphorique CP213) a été ainsi effectuée pour obtenir une poudre d'apatite avec une granulométrie monomodale centrée sur 0,75 μm et avec une surface spécifique voisine de 5 m<sup>2</sup>/g.

## D. Caractérisation de la poudre d'apatite synthétisée

### 1. Composition chimique élémentaire

La stœchiométrie de la poudre apatite synthétisée a été vérifiée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES. La dissolution de la poudre par micro-onde dans des acides tels que l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique est incomplète. La poudre apatite a alors été mélangée avec un fondant, le tétraborate de lithum  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (dans un rapport massique  $\frac{1}{4}$ ) puis calcinée à  $1100^\circ\text{C}$  dans un creuset en platine. Le verre formé est dissous à  $150^\circ\text{C}$  dans l'acide chlorhydrique. Puis la solution est récupérée intégralement et diluée avant d'être introduite dans le système de mesure. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le Tableau II-1-2.

Elément	% massique dans $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	% massique mesuré
La	83,00	84,57
Sr	5,82	5,48
Si	11,19	9,94

Tableau II-1-2 : Analyses ICP de la poudre apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  synthétisée et comparaison avec les valeurs attendues.

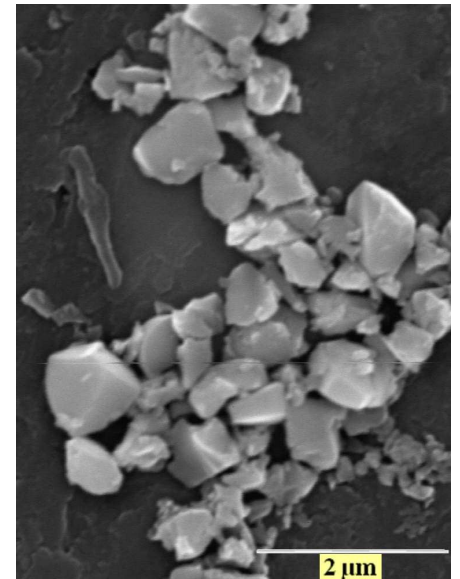
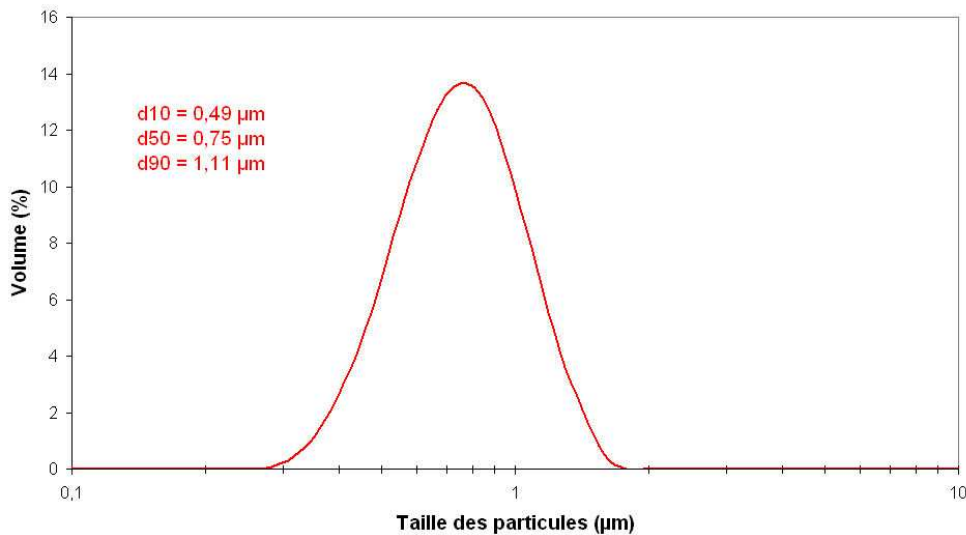
L'écart entre les pourcentages massiques mesurés et théoriques est relativement important, notamment pour le lanthane et le silicium. Le rapport expérimental du nombre de moles de strontium sur celui du silicium est égal à 5,66 contre une valeur de 6 théoriquement.

Cette différence peut être attribuée à l'imprécision des mesures ou bien à une dissolution incomplète de l'apatite.

L'ICP nous a également permis de déterminer de manière quantitative la pollution de la poudre apatite par les billes de zircone au cours des deux attritions. La quantité de  $\text{ZrO}_2$  présente dans la poudre a été mesurée à 1200 ppm.

### 2. Morphologie de la poudre

A l'issue de la synthèse et après broyage, la poudre apatite présente une répartition monomodale centrée sur  $0,75 \mu\text{m}$  et des grains équiaxes (Figure II-1-4).



(a)

(b)

Figure II-1-4 : Caractéristiques morphologiques de la poudre apatite attritée 2h30 : (a) distribution granulométrique et (b) micrographie par Microscopie Electronique à Balayage.

### III. Mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande

Le coulage en bande permet d'obtenir des bandes céramiques manipulables de faible épaisseur (de 25  $\mu\text{m}$  à 2 mm) et de grande surface. Il consiste en la préparation d'une suspension stable composée de la poudre céramique, d'un solvant (aqueux ou organique), d'un dispersant, d'un liant et d'un plastifiant. Cette suspension est ensuite étalée sur un support à l'aide d'un couteau (méthode du « Doctor Blade »). L'évaporation du solvant conduit à une bande crue avec une cohésion mécanique et une flexibilité permettant sa manipulation. Une fois les composés organiques éliminés, les échantillons crus sont frittés.

Ce procédé trouve son origine dans la fabrication de substrats pour la technologie hybride ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ ) et de condensateurs multicouches (à base de  $\text{BaTiO}_3$ ). Il permet aussi de fabriquer des structures multicouches composées d'un empilement de feuillets céramiques de différentes natures (cœurs de piles à combustibles SOFC, réacteurs membranaires pour la production de gaz de synthèse, composites lamellaires) [2].

#### A. Suspension de coulage

La mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande implique une étape de préparation d'une suspension. Le contrôle et l'optimisation d'une suspension de coulage nécessitent la compréhension de la fonction de chaque composant, leurs interactions respectives et l'influence de ces interactions sur le procédé [3-5].

La première étape dans la réalisation d'une suspension de coulage est la désagglomération et la dispersion de la poudre apatite dans le solvant avec l'aide du dispersant.

**Le solvant** permet de dissoudre tous les composants organiques (dispersant, liant, plastifiant) pour conduire à une suspension homogène. Deux types de solvants sont utilisés : aqueux et organique. Ce sont les solvants organiques qui sont le plus souvent employés du fait de leur faible viscosité, de leur faible température d'ébullition et de leur pression de vapeur élevée. La cinétique d'évaporation est plus rapide que celle de l'eau. Des solvants volatils tels que la méthyle éthyle cétone (MEK) sont utilisés généralement pour l'élaboration de bandes de faible épaisseur. Les faibles tensions de surface des solvants organiques permettent un meilleur mouillage des particules céramiques que l'eau. Un mélange de solvants organiques, particulièrement un mélange binaire, est généralement utilisé pour des raisons de solubilité. Le mélange binaire azéotrope (évaporation à composition constante) MEK/EtOH (60%/40%) est le plus courant.

**Le dispersant** est nécessaire pour obtenir une désagglomération correcte et un bon état de dispersion des particules céramiques dans le solvant. Une dispersion stable de particules désagglomérées est nécessaire à l'obtention d'une microstructure homogène de la bande. La nature et la quantité optimale de dispersant peuvent être déterminées par des mesures de viscosité (l'état de dispersion optimum correspond à la viscosité de la suspension minimale) et/ou de sédimentation. Deux mécanismes peuvent agir pour favoriser la répulsion entre deux particules : stabilisations électrostatique et stérique. La répulsion électrostatique est due à la formation, dans un solvant polaire, d'une double couche électrique autour de chaque particule. La stabilisation stérique, quant à elle, est assurée par l'adsorption de chaînes polymériques sur la surface des particules. Une combinaison des répulsions électrostatique et stérique (électrostérique) conduit à une bonne stabilisation du système.

La seconde étape de préparation de la suspension est l'introduction du liant et du plastifiant.

**Le liant** confère la cohésion à la bande crue après l'évaporation du solvant et permet une manipulation facile de celle-ci. Des liants organiques sont généralement employés. Les molécules polymériques s'adsorbent sur la surface des particules et forment des ponts organiques entre elles. La plupart des liants nécessite l'addition de **plastifiants** pour améliorer la flexibilité et la manipulation de la bande crue. Les plastifiants sont des espèces de faible poids moléculaire qui réduisent la température de transition vitreuse du liant, entraînant une meilleure flexibilité de la bande. L'addition du plastifiant modifie néanmoins les propriétés

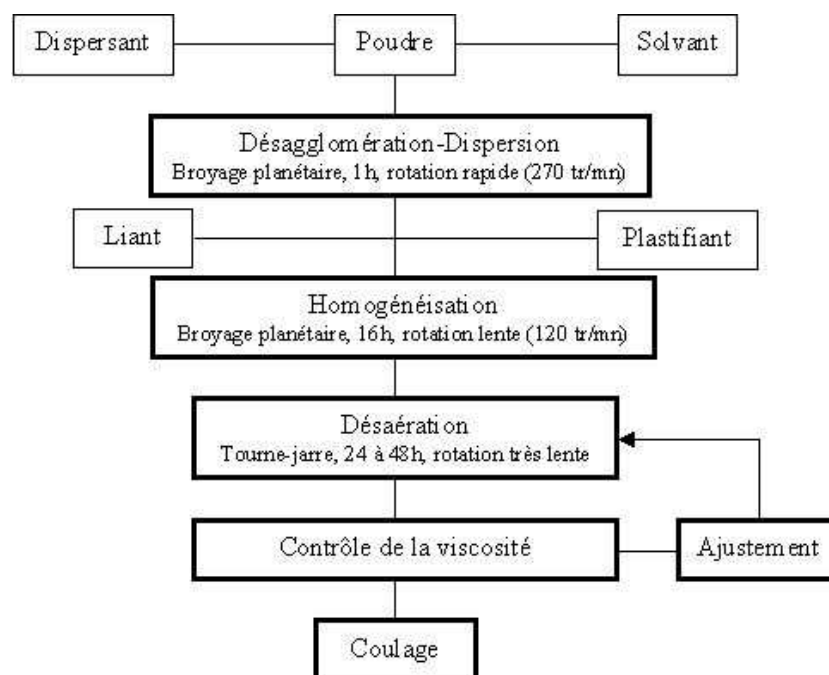
mécaniques de la bande crue (augmentation de la déformation à la rupture mais diminution de la contrainte à la rupture).

La composition de la suspension optimisée est présentée dans le Tableau II-1-3.

Type	référence	Nature	Caractéristiques	% volumique
Poudre		Apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	$d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ $S_{\text{BET}} = 5 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5,44$	30,5
Solvant		MEK/Ethanol absolu	$d = 0,8$	43,7
Dispersant	CP213	Ester phosphorique	$d = 1,05$	2,2
Liant	Degalan® LP51/03	Résine méthylméthacrylate	$T_g = 121^\circ\text{C}$ $M_w = 200000 \text{ g/mol}$ $d = 1,15$	10,1
Plastifiant		Dibutylphthalate	$T_f = -35^\circ\text{C}$ $d = 1,04$	13,5

**Tableau II-1-3 : Composition de la suspension de coulage en bande ( $d$ =densité ;  $d_{50}$ =taille moyenne des grains ;  $S_{\text{BET}}$ =surface spécifique ;  $T_g$ =température de transition vitreuse ;  $M_w$ =masse moléculaire ;  $T_f$ =température de fusion).**

Le protocole de préparation de la suspension est présenté Figure II-1-5.



**Figure II-1-5 : Protocole d'élaboration des suspensions de coulage en bande.**

Le rapport inorganique/organique (liant, plastifiant, dispersant) ainsi que le rapport liant/plastifiant constituent des paramètres clés de l'évolution de la microstructure de la bande pendant le séchage mais également des propriétés de la bande crue (distribution de la phase

organique, densité et sensibilité à la fissuration pendant le séchage). Par exemple, une quantité excessive de matière organique procure une résistance à la fissuration plus élevée mais diminue la densité en cru de la bande. Ou encore, une densité apparente élevée nécessite un faible rapport liant/plastifiant.

### B. Procédé de coulage en bande

La méthode de coulage utilisée est du type « Doctor Blade » (Figure II-1-6). Elle utilise un sabot de coulage mobile constitué d'un réservoir dans lequel on introduit la suspension et de deux couteaux dont les hauteurs sont réglables. La suspension est cisailée entre les couteaux mobiles et le support fixe. Le support fixe est constitué d'une plaque de verre revêtue d'un film mylar® siliconé afin de faciliter le décollement de la bande.

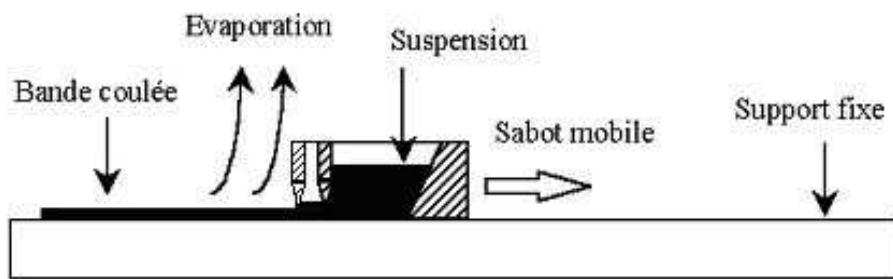


Figure II-1-6 : Dispositif de coulage en bande non continu <sup>[6]</sup>.

La caractéristique la plus importante d'une suspension est son comportement rhéologique. Un comportement rhéofluidifiant est recherché. Ce comportement est caractérisé par une diminution de la viscosité sous l'effet d'un gradient de cisaillement. C'est principalement le liant qui confère ce comportement à la suspension. Lors du cisaillement de la suspension, les chaînes de polymère de liant s'orientent et la viscosité apparente diminue. Immédiatement après le coulage, la viscosité de la suspension s'élève à nouveau, permettant de réduire la mobilité des différents constituants et d'éviter la sédimentation des particules dans l'épaisseur de la bande, donc d'obtenir une bande crue homogène.

La viscosité de la suspension est ajustée autour de 1 Pa.s au gradient de vitesse imposé lors du coulage, à l'aide de la quantité de solvant (Figure II-1-7).



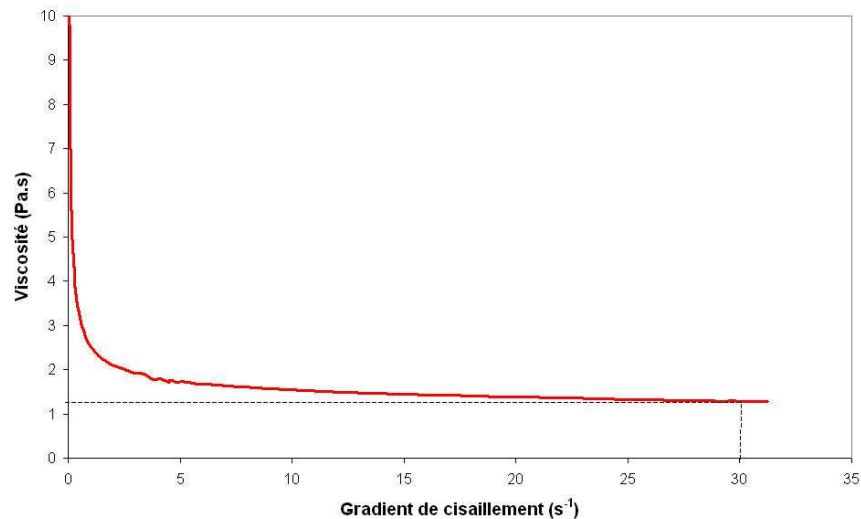


Figure II-1-7 : Rhéogramme de la suspension de coulage.

Pour une suspension donnée, la vitesse du sabot ( $v$  en  $\text{m.mn}^{-1}$ ) et la hauteur des couteaux ( $e$  en  $\text{m}$ ) vont déterminer l'épaisseur de la bande en cru. Dans le cas de l'électrolyte, les bandes crues ont une épaisseur d'environ  $250 \mu\text{m}$ . La vitesse de déplacement du sabot est réglée afin de soumettre la suspension à un gradient de cisaillement  $\gamma$  ( $\text{s}^{-1}$ ) équivalent à une viscosité de l'ordre de  $1 \text{ Pa.s}$ , telle que :

$$\gamma = \frac{v}{e}$$

soit une vitesse de  $1,1 \text{ m.mn}^{-1}$  pour une hauteur des couteaux de  $0,6 \text{ mm}$  et un gradient de cisaillement de  $30 \text{ s}^{-1}$ .

Le séchage de la bande est réalisé en conditions isothermes et en atmosphère confinée et saturée en solvant, de manière à contrôler l'évaporation du solvant <sup>[5]</sup>.

Le retrait du matériau pendant le séchage s'effectue principalement perpendiculairement à la surface. Après séchage, la valeur de densité en cru de la bande d'électrolyte est en moyenne de 52% de la densité théorique.

### C. Découpe et thermocompression

Les bandes séchées sont poinçonnées en pastilles à l'aide d'un emporte-pièce d'un diamètre de  $30 \text{ mm}$ . Plusieurs pastilles, provenant soit de la même bande soit d'une bande différente, sont ensuite empilées en fonction de l'architecture finale désirée. L'empilement de pastilles est placé dans une matrice de pressage puis est thermocompressé. La température de thermocompression doit être légèrement supérieure à la température de transition vitreuse de

la phase organique pour faciliter la mobilité des particules et relaxer les contraintes apparues lors du séchage de la bande. La thermocompression conduit à un empilement cohésif des feuillets. Une température de 75°C et une pression de 40 MPa appliquée pendant 5 mn sur l'empilement des pastilles d'électrolyte permet d'augmenter le taux de compaction de l'échantillon cru à 54%.

#### D. Déliantage

L'étape de déliantage est nécessaire avant la densification du matériau. C'est cette étape qui permet d'éliminer tous les composés organiques nécessaires à l'élaboration des bandes. Elle doit être parfaitement contrôlée de manière à conserver l'intégrité de la pièce et à ce qu'aucun résidu carboné ne subsiste, ce qui pourrait nuire aux propriétés finales du matériau. La vitesse de montée en température jusqu'à 400°C (température à laquelle le liant et le plastifiant sont entièrement dégradés) est très lente (0,2°C/mn) de façon à réduire les gradients thermiques au sein de la pièce et à équilibrer les cinétiques de dégradation des organiques et de diffusion des espèces volatiles vers la surface.

#### E. Frittage

Le frittage est un traitement thermique permettant de densifier un compact granulaire sans atteindre son point de fusion.

Au cours du frittage, il y a évolution des interfaces solide/gaz vers des interfaces solide/solide qui constituent un état thermodynamiquement plus stable. La température permet d'activer le ou les mécanismes permettant les transferts de matière. Dans notre cas, seul le frittage par voie solide est utilisé.

Une étude préliminaire par dilatométrie a été menée sur le matériau d'électrolyte de manière à évaluer son retrait au cours du frittage (Figure II-1-8).

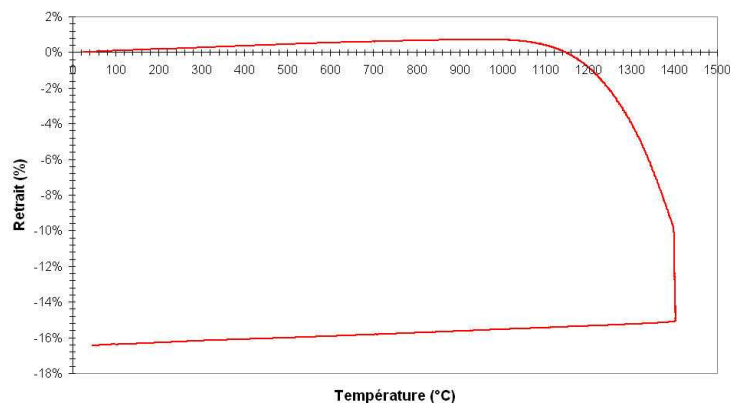
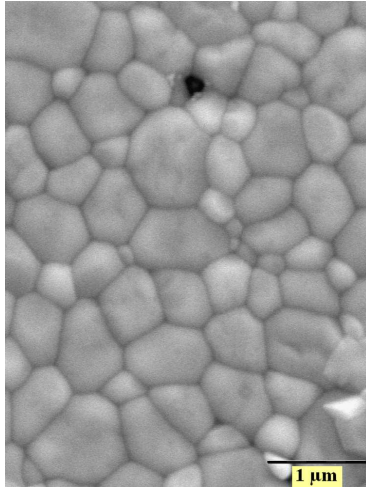
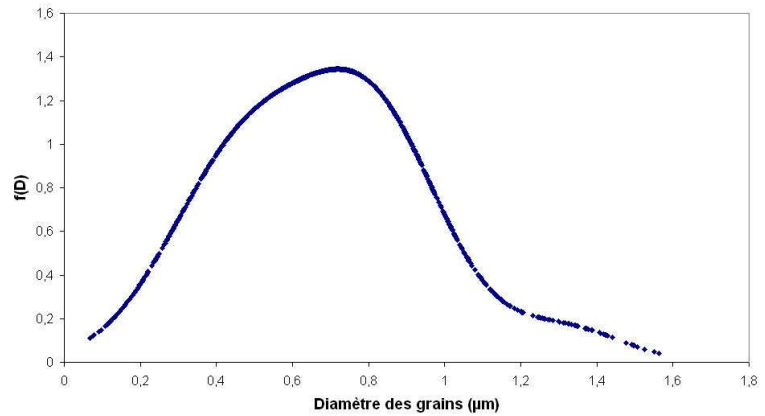


Figure II-1-8 : Analyse dilatométrique effectuée à 1400°C pendant 2h sur un échantillon apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ ) thermocompressé et délianté.

Le frittage de l'électrolyte à 1400°C pendant 2h conduit à un retrait linéaire d'environ 16% et à une densité relative du matériau de 98,2% (Figure II-1-9 (a)). La répartition granulométrique du matériau fritté, déterminée par analyse d'images (logiciel Aphelion) sur environ 1000 grains (Figure II-1-9(b)), est centrée sur 0,7  $\mu\text{m}$ . Il n'y a donc pas de grossissement de grains dans ces conditions de frittage.



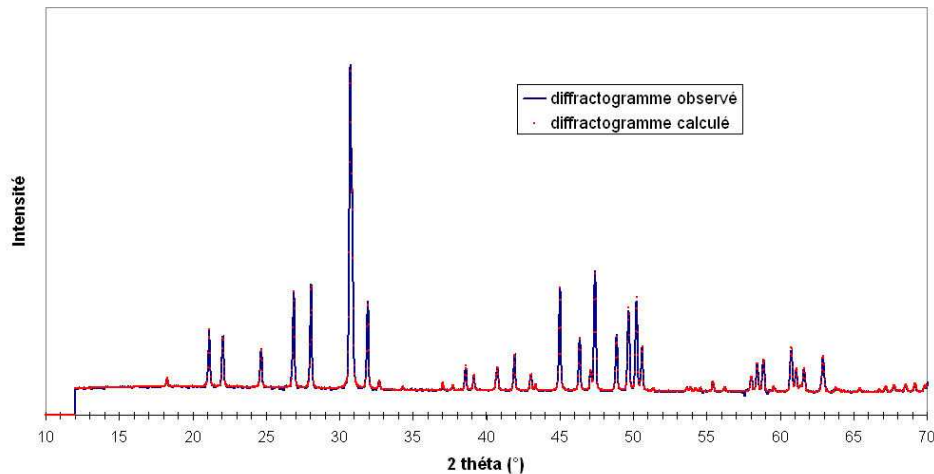
(a)



(b)

**Figure II-1-9 : Echantillon apatite fritté à 1400°C pendant 2h (a) Micrographie MEB et (b) distribution granulométrique.**

Les paramètres de maille de l'apatite ont été calculés à partir du diagramme de diffraction de la poudre frittée à 1400°C pendant 2h sous air (Figure II-1-10 et Tableau II-1-4). La substitution du lanthane par du strontium entraîne une augmentation du paramètre de maille  $c$  et une diminution des paramètres  $a$  et  $b$  par rapport au composé non substitué  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ( $a=b=9,7282 \text{ \AA}$ ,  $c=7,1867 \text{ \AA}$ )<sup>[7]</sup>. Le volume de la maille, quant à lui, est très peu affecté par la substitution ( $V_{\text{La}_{9,33}} = 587 \text{ \AA}^3$ ). L'augmentation du paramètre  $c$  peut être expliquée par la taille plus élevée du rayon ionique de  $\text{Sr}^{2+}$  par rapport à celui de  $\text{La}^{3+}$  (1,28  $\text{ \AA}$  pour  $\text{Sr}^{2+}$  et 1,20  $\text{ \AA}$  pour  $\text{La}^{3+}$ ). Etant donné que le volume de la maille n'est pas modifié par la substitution, un phénomène de compensation se produit expliquant la diminution des paramètres  $a$  et  $b$ .



**Figure II-1-10 :**  
**Diffractogramme**  
**de la poudre apatite**  
 $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$   
 frittée à 1400°C  
 pendant 2h

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille				
		a = b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	P6 <sub>3</sub>	9,7004	7,2076	90	120	587,35

**Tableau II-1-4 :**  
**Paramètres de**  
**maille mesurés sur**  
**la poudre apatite**  
 $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$   
 frittée à 1400°C  
 pendant 2h.

Après un frittage de la poudre apatite à 1400°C pendant 2h sous air, les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ne sont plus visibles dans la limite de détection de la diffraction des RX. En réalité, une étude par microscopie électronique en transmission sur le matériau fritté a montré qu'elles étaient toujours présentes sous forme de cristaux dispersés dans le volume de l'échantillon (cf chapitre 3, partie II).

#### IV. Conclusion

La poudre apatite a été synthétisée par voie solide. Le protocole de synthèse optimisé ne permet pas d'obtenir une phase pure après calcination à 1400°C pendant 4h avec la subsistance de deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La présence de ces phases secondaires est inhérente au protocole de synthèse par réaction à l'état solide, qui ne permet pas une parfaite homogénéisation des précurseurs. Néanmoins, un frittage de la poudre à 1400°C pendant 2h permet une dissolution partielle de ces phases dans la matrice apatite.

A partir de la poudre apatite synthétisée, la formulation de la suspension de coulage en bande a été ajustée de sorte que la bande d'électrolyte présente une cohésion, une plasticité et une aptitude à la thermocompression satisfaisantes.

L'utilisation de l'apatite en tant qu'électrolyte de pile à combustible SOFC requiert de remplir différentes conditions notamment une densité élevée du matériau et une microstructure adaptée pour conférer une tenue mécanique suffisante et un flux d'oxygène satisfaisant lors du fonctionnement de la pile. Une étude préliminaire a montré qu'un électrolyte dense, avec des

grains de taille centrée sur 0,7  $\mu\text{m}$ , pouvait être réalisé par coulage en bande d'une suspension de poudre apatite et frittage sous air à 1400°C pendant 2h.

Il est intéressant de pouvoir maîtriser la densification et le grossissement des grains du matériau apatite de manière à choisir la microstructure finale que l'on veut conférer au matériau, pour atteindre les performances optimales, notamment de conductivité. Une étude de frittage a donc été menée sur le matériau apatite dans le but, d'une part de tracer sa carte de frittage et, d'autre part de déterminer les mécanismes de densification et de grossissement des grains de ce matériau. C'est à partir de celle-ci que l'on pourra définir les conditions de traitement thermique conduisant à la microstructure désirée. Cette étude fait l'objet du chapitre 2.

## V. Bibliographie

- [1] Toporov N.A and Bondar I.A, Uch.Zap.Kazan.Gos.Univ., 1961, 5, p. 739-744.
- [2] Chartier T, The Encyclopedia of Advanced Materials, Tape Casting, 1994,
- [3] Moreno R, The role of slip additives in tape casting technology, Part I, American Ceramic Society Bulletin, 1992, 71, 10, p. 1521-1531.
- [4] Moreno R, The role of slip additives in tape casting technology, Part II, American Ceramic Society Bulletin, 1992, 71, 11, p. 1647-1657.
- [5] Descamps M, Le coulage en bande et ses applications-influence des caractéristiques granulaires des poudres céramiques sur les propriétés des bandes, Thèse de doctorat, 1996, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis.
- [6] Chartier T, Procédés de mise en forme des céramiques, Matériaux et processus céramiques, 2001.
- [7] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.

## Chapitre 2

# Etude du comportement au frittage de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

<b>I. Aspects théoriques relatifs au frittage</b>	<b>53</b>
<b>A. Stade initial du frittage</b> <sup>[1]</sup>	<b>54</b>
1. Construction des ponts	54
2. Grossissement des grains	57
<b>B. Stade intermédiaire et dernier stade du frittage</b>	<b>58</b>
1. Densification	58
2. Grossissement des grains	60
<b>C. Conclusion</b>	<b>64</b>
<b>II. Etude isotherme du frittage de l'apatite</b>	<b>64</b>
<b>A. Protocole opératoire</b>	<b>64</b>
1. Mise en forme des échantillons	64
2. Dispositif de frittage	65
3. Révélation des microstructures	65
<b>B. Traitement des images</b>	<b>66</b>
<b>C. Résultats de l'étude de frittage sur le matériau apatite</b>	<b>70</b>
1. Carte de frittage du matériau apatite	70
2. Etude cinétique de la densification du matériau apatite	73
3. La croissance granulaire	75
<b>III. Conclusion</b>	<b>75</b>
<b>IV. Bibliographie</b>	<b>76</b>
<b>V. Glossaire des paramètres entrant dans les lois de densification et de grossissement granulaire</b>	<b>76</b>
<b>A. Stade initial du frittage</b>	<b>76</b>
<b>B. Stade intermédiaire du frittage</b>	<b>76</b>

## I. Aspects théoriques relatifs au frittage

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent, sous l'action de la chaleur. Le traitement thermique permet de développer des liaisons solides entre les grains du matériau pulvérulent par des mécanismes mettant en œuvre le transport d'espèces (atomes ou ions). Lors du traitement thermique, il n'y a jamais fusion totale de l'échantillon. Selon le mécanisme de croissance des liaisons, le frittage conduira à une simple consolidation granulaire (avec diminution de la surface spécifique) ou à une consolidation accompagnée d'une densification mise en évidence par un retrait volumique du matériau.

Le moteur du frittage réside dans la tendance d'un système dispersé à diminuer son énergie superficielle. Pour y parvenir, le système peut évoluer dans deux directions (Figure II-2-1) :

- diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz par la diminution du nombre de grains, ce qui correspond à un mûrissement d'Ostwald (chemin 1),

- diminution de l'aire des interfaces solide-gaz au profit d'interfaces solide-solide moins énergétiques par le pontage de deux grains (chemin 2). La cohésion du matériau augmente lors de ce pontage ; c'est le frittage. Les joints de grain formés représentent encore un excès d'énergie que le système peut éliminer en faisant grossir ses grains par le déplacement des joints de grains.

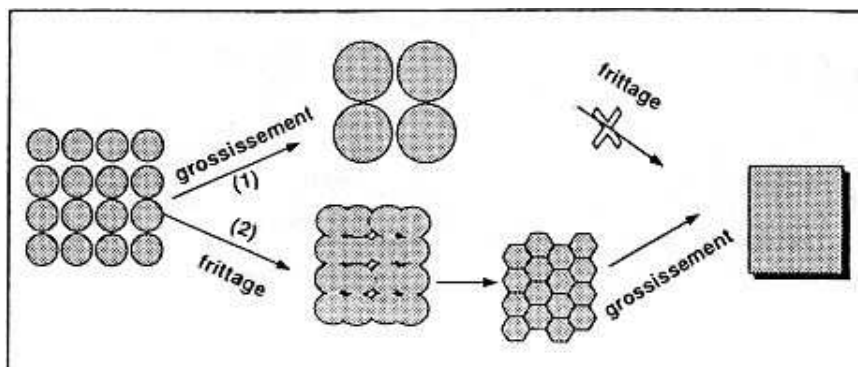


Figure II-2-1 : Les différentes évolutions morphologiques correspondant à une réduction de l'énergie superficielle <sup>[1]</sup>.

Le frittage en phase solide peut être décomposé en trois stades (Figure II-2-2).



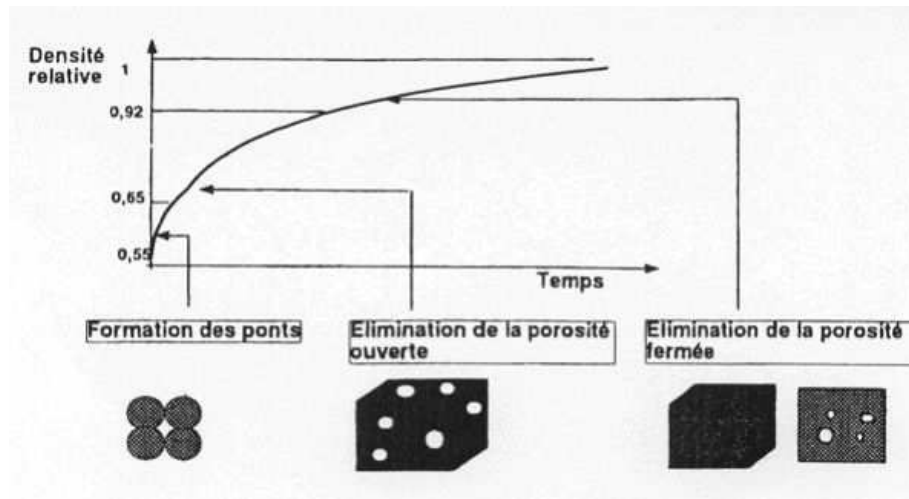


Figure II-2-2 : Les différents stades du frittage en phase solide.

Après mise en forme du matériau céramique et élimination des composés organiques, l'échantillon cru contient typiquement entre 45 et 50% de porosité. L'opération de frittage a pour but de faire évoluer la densité relative du matériau vers la densité théorique.

Le premier stade du frittage correspond à la formation de liaisons (joints de grains) entre les grains. On estime que cette étape se poursuit jusqu'à une densité relative du matériau de 65%. Celui-ci présente alors une certaine tenue mécanique.

Le second stade du frittage correspond à l'élimination de la porosité ouverte. La porosité interconnectée et ouverte sur l'extérieur diminue peu à peu ; cette étape se termine pour une densité relative voisine de 92%.

Enfin, le dernier stade correspond à l'élimination de la porosité fermée avec des pores isolés dans la matrice devenue très cohésive.

Les trois étapes peuvent être recouvrantes et au cours de celles-ci, un grossissement des grains est généralement observé ; celui-ci est activé par la courbure des joints de grains provoquée par une hétérogénéité dans la taille des grains.

## A. Stade initial du frittage <sup>[1]</sup>

### 1. Construction des ponts

On peut représenter deux grains en contact par des sphères identiques de rayon  $r$ , liées entre elles par un tore cylindrique comportant deux rayons de courbure : le premier  $x$  est positif et le second  $\alpha$  est négatif (Figure II-2-3).

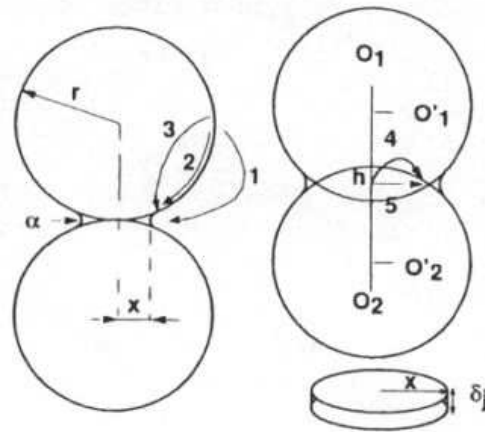


Figure II-2-3 : Représentation schématique de deux grains soudés ( $h$  correspond à la distance de rapprochement du centre des grains et  $\delta_j$  est l'épaisseur d'un joint de grain).

La présence de différents rayons de courbure sur les grains et au niveau des ponts formés induit des gradients de contrainte dans le solide et des gradients de pression dans la phase gazeuse environnante. Ces gradients conduisent à la diffusion de la matière vers la surface concave extérieure du pont (zone de contact entre deux grains). La matière peut provenir de deux sources : la surface des grains ou le centre du joint de grain. Pour chacune de ces sources, différents chemins de diffusion sont envisageables :

- à partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse selon un processus d'évaporation-diffusion-condensation (chemin 1). Lorsque la matière diffuse le long de la surface du matériau, on parle de diffusion superficielle (chemin 2) et lorsqu'elle diffuse dans le volume du grain, on parle de diffusion volumique (chemin 3).
- A partir du centre du joint de grain, la matière peut diffuser le long du joint de grain (chemin 5) ou dans le volume du grain (chemin 4).

Ces processus de diffusion de la matière n'auront pas les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure du matériau. En effet, la diffusion de la matière par les chemins 1, 2 ou 3 conduit à une simple consolidation du matériau (formation des joints de grains), sans que celui-ci ne change de dimension. On parle de coalescence à densité constante. En revanche, si la matière diffuse par les chemins 4 et 5, le matériau se consolide et se densifie avec un rapprochement des centres des grains.

La cinétique de croissance des joints de grains peut être déterminée en émettant l'hypothèse que les grains sont sphériques, de même taille, seulement en contact dans le cas de mécanismes non densifiants ou interpénétrants dans le cas de mécanismes densifiants.

La vitesse d'élaboration d'un joint de grain (mécanismes 1, 2 ou 3 non densifiants) peut être calculée en suivant l'évolution d'une grandeur sans dimension  $\lambda=x/r$ . En supposant que c'est la diffusion de matière qui contrôle la cinétique de croissance du pont, la loi de vitesse pour la construction du joint de grain peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i t}{r^m} \quad \text{Équation II-2-1}$$

$x$  est le rayon de courbure du tore cylindrique ou le rayon du joint de grains et  $r$  est le rayon du grain.

La constante  $k_i$  prend en compte le volume molaire du solide  $\Omega$  et la tension superficielle  $\gamma_{sg}$ .  $D_i$  correspond au coefficient de diffusion de l'espèce qui contrôle le mécanisme de formation des ponts,  $D_i = D_{0i} e^{-E_i/RT}$ . Le coefficient préexponentiel  $D_{0i}$  et l'énergie d'activation  $E_i$  sont définis par rapport à un chemin de diffusion  $i$ . Les valeurs de  $m$  et de  $n$  dépendent du mécanisme de construction des ponts.

En ce qui concerne les mécanismes 4 et 5 (diffusion volumique et diffusion aux joints de grains), la construction du pont s'accompagne d'un rapprochement du centre des grains d'une valeur de  $2h$  (Figure II-2-3). Le retrait linéaire relatif  $\Delta L/L_0$  est donné par le rapport  $h/r$ ,  $h$  étant relié à  $x$  par la relation  $h=x^2/4r$  :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n = k_i \frac{D_i t}{r^m} \quad \text{Équation II-2-2}$$

Cette loi n'est applicable qu'au début du frittage, pour un retrait volumique inférieur à 10%.

Le Tableau II-2-1 regroupe les valeurs des exposants  $m$  et  $n$  pour les lois de croissance des ponts sans retrait (C) et avec retrait (R).

Mécanisme	Source de matière	n		m	
		C	R	C	R
Transport gazeux (1) Diffusion gazeuse Evaporation-Condensation	Surface des grains				
		5		3	
		3		2	
Diffusion superficielle (2)	Surface des grains	7		4	
Diffusion en volume (3)	Surface des grains	5		3	
Diffusion en volume (4)	Joint de grain	4	2	3	3
Diffusion aux joints de grains (5)	Joint de grain	6	3	4	4

**Tableau II-2-1 : Lois de croissance des ponts sans retrait (C) et avec retrait (R),  $\lambda^n = k t r^{-m}$ . L'avancement relatif  $\lambda$  est égal à  $x/r$  pour la croissance des ponts et à  $\Delta L/L_0$  pour le retrait.**

D'un point de vue cinétique, tous ces mécanismes peuvent intervenir simultanément et donc être responsables de la consolidation et/ou de la densification d'un matériau. La vitesse globale d'élaboration d'un pont sera limitée par la cinétique la plus rapide. Chaque vitesse dépendant de la dimension des grains et de la température, dans certaines conditions de température et de granulométrie, un mécanisme pourra devenir prédominant : en général, la diffusion superficielle (chemin 2) sera favorisée aux faibles granulométries (surfaces spécifiques élevées) et aux faibles températures. Ce résultat impose, pour une microstructure donnée, le choix du cycle de température en fonction de la microstructure que l'on veut obtenir.

Les lois citées précédemment (équations II-2-1 et II-2-2) sont soumises à de nombreuses hypothèses faites, en particuliers sur la forme des grains, la forme des ponts et la nature des chemins de diffusion. Les coefficients obtenus sont donc dépendants de ces hypothèses et n'ont que des valeurs indicatives.

Par ailleurs, l'exploitation de ces lois est délicate car des erreurs expérimentales sur l'instant  $t=0$  peuvent traduire d'importantes variations sur la valeur des coefficients  $n$  et  $m$ . Enfin, ces lois de retrait supposent que les grains ne grossissent pas, ce qui est rarement le cas, même lors du premier stade du frittage.

Les mécanismes de frittage seront donc déterminés en utilisant des lois de vitesse fonctions de la température et du rayon des grains (partie I-B-1).

## 2. Grossissement des grains

Lorsque la poudre de départ est composée de grains de taille variable, les joints de grains présentent une certaine courbure, qui implique une mise en compression de la matière du côté du petit grain et une mise en tension du côté du gros grain. Ce gradient de contrainte provoque une diffusion de matière depuis les parties en compression vers les parties en tension, c'est-à-dire un déplacement du joint de grain vers son centre de courbure. La microstructure est alors composée d'un réseau en chaîne très poreux (Figure II-2-4). A ce niveau, la coalescence de petits grains peut diminuer l'aptitude au frittage du matériau ; en effet, la vitesse de croissance des ponts est inversement proportionnelle à la taille des particules (équation II-2-1).

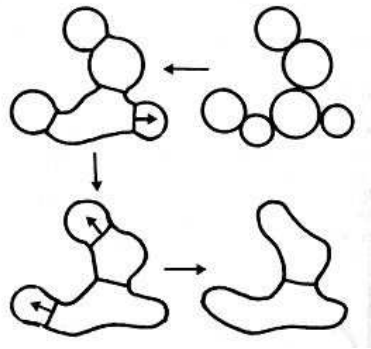


Figure II-2-4 : Structure en chaîne résultant du grossissement des grains en début de frittage.

### B. Stade intermédiaire et dernier stade du frittage

On considère que le stade intermédiaire est associé à une diminution significative de la porosité totale. La porosité est ouverte et interconnectée. Lorsque la teneur en porosité atteint une valeur inférieure à 8%, celle-ci est fermée et le dernier stade du frittage est atteint. Le grossissement granulaire devient alors prépondérant en terme de cinétique par rapport à la densification.

#### 1. Densification

Lorsque les ponts sont édifiés, le squelette constitué par les grains soudés contient environ 30% de porosité. Une grande partie de la densification a lieu au cours du stade intermédiaire de frittage.

Pour modéliser l'empilement de grains lors de l'élimination de la porosité, Coble a utilisé un empilement de polyèdres à 14 faces, appelés aussi cuboctaèdres <sup>[2]</sup> (Figure II-2-5).

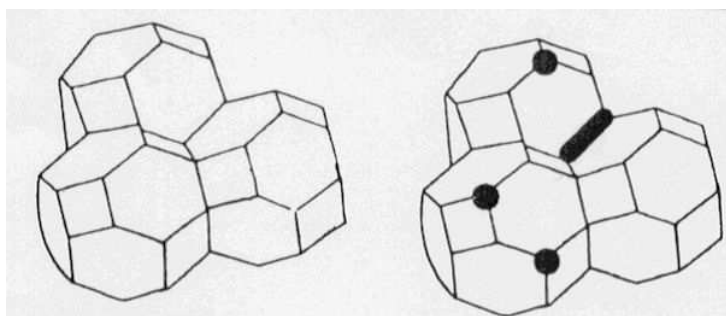


Figure II-2-5 : Modélisation de Coble montrant un empilement compact de cuboctaèdres tronqués.

Les pores sont ici modélisés par des cylindres centrés sur les arêtes de l'octaèdre (pores communs à trois grains) tant que la porosité est ouverte. Peu à peu, ces pores vont diminuer de volume et resteront concentrés au niveau des points triples. Les pores isolés sont ainsi représentés par des sphères centrées sur les sommets des octaèdres (pores communs à quatre grains) lorsque la porosité est fermée.

Lors de l'élimination de la porosité ouverte, la matière qui provient du centre des faces aboutit aux pores centrés sur les arêtes ; le chemin de diffusion est alors le joint de grain (diffusion aux joints de grains) ou le volume de l'un des deux grains (diffusion en volume).

Pour l'élimination de la porosité fermée, seule la densification par diffusion en volume a été modélisé par Coble [2].

La cinétique de densification dans le cas de l'élimination de la porosité ouverte a été modélisée par Coble et Gupta [2, 3] (équation II-2-3).

$$\frac{d\rho}{dt} = C \frac{D\gamma\Omega}{k_B T G^n} \quad \text{Équation II-2-3}$$

En intégrant cette expression, on obtient une forme intégrée du type :

$$f(p) = C' \frac{D\gamma\Omega}{k_B T G^n} (t_f - t) \quad \text{Équation II-2-4}$$

Cette équation est valable dans l'hypothèse d'un régime isotherme où le grossissement des grains n'intervient pas.

$f(p)$  est une fonction de la porosité (Tableau II-2-2)

$t_f$  et  $t$  sont les valeurs de temps entre lesquelles on intègre  $f(p)$

$D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce limitante :  $D_v$  pour la diffusion en volume et  $D_{jg}$  pour la diffusion aux joints de grains.

$\gamma$  est l'énergie libre de surface

$\Omega$  est le volume molaire associé au transfert d'un atome de l'espèce limitante

$k_B$  est la constante de Boltzmann

$T$  est la température absolue

$G$  correspond au rayon moyen des grains

$n$  est une caractéristique du mécanisme de diffusion contrôlant le frittage (Tableau II-2-2)

$C$  et  $C'$  sont des constantes.

Chemin de diffusion de la matière	$f(p)$	$n$
Joints de grains	$p^{3/2} - p_0^{3/2}$	4
Volume	$p - p_0$	3

**Tableau II-2-2 : Modélisation de la cinétique de densification au cours de l'élimination de la porosité ouverte : expressions de  $f(p)$  et valeurs de  $n$  dans l'équation II-2-4.  $p_0$  représente la valeur de la porosité lorsque les pores deviennent isolés.**

Coble a ensuite établi la loi d'élimination de la porosité fermée par un mécanisme de diffusion en volume. Dans ce cas, la fonction  $f(p)$  et la valeur du coefficient  $n$  sont identiques à ce qui avait été établi lors de l'élimination de la porosité ouverte par une diffusion de la matière en volume (Tableau II-2-2). Cependant, cette loi a été établie en supposant que la porosité est inférieure à 5% et qu'il n'y a pas de grossissement de grains simultané. Le dernier postulat est souvent faux car un grossissement important des grains se produit généralement durant le dernier stade du frittage.

En tenant compte du grossissement des grains lors de l'élimination de la porosité fermée, Coble a corrigé la loi cinétique de densification au cours du dernier stade du frittage (équation II-2-5). Pour cela, il a adopté une loi de croissance normale,  $G^3 = kt$  (dans le cas où  $G_0 \ll G$ , avec  $G_0$  la taille des grains à l'instant  $t=0$  et  $G$  la taille des grains à l'instant  $t$ ).

$$p - p_0 = C'' \frac{D\gamma\Omega}{k_B T G^3} \ln \frac{t}{t_0} \quad \text{Équation II-2-5}$$

$C''$  est une constante.  $t_0$  est l'instant pour lequel tous les pores deviennent sphériques.

## 2. Grossissement des grains

Bien que le grossissement des grains intervienne dès le premier stade du frittage, c'est au cours du dernier stade qu'il est le plus important.

La microstructure est alors formée par des grains reliés par des joints de grains à l'intérieur desquels subsistent des pores de petites dimensions par rapport à celles des grains.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le grossissement des grains était induit par une hétérogénéité dans la taille des grains, ce qui impliquait une certaine courbure des joints de grains et une mise en compression de la matière du côté des petits grains accompagnée par une mise en tension du côté des gros grains. Ce gradient de contraintes induit un flux de matière des grains les plus petits vers les grains les plus gros et donc un déplacement des joints de grains vers leur centre de courbure.

Le grossissement des grains sera fortement dépendant de la mobilité relative des pores et des joints de grains. En effet, dans le cas où les pores et les joints de grains se déplacent à la même vitesse, leur mouvement est coopératif et on parle de grossissement normal des grains. Dans le cas où les joints de grains se déplacent plus vite que les pores, il y a séparation et on parle de grossissement anormal des grains.



## a) Grossissement normal des grains

Un pore, lorsqu'il est localisé dans un joint de grain, exerce sur celui-ci une force de freinage  $F_p$ . Par ailleurs, la mobilité d'un pore dépend de sa dimension ; elle sera d'autant plus grande que le pore sera de petite taille.

Lorsque les pores sont peu mobiles, soit donc de taille élevée, leur force de freinage est importante et ce sont eux qui imposent la loi de croissance au couple pore - joint de grain ; on parle alors de croissance contrôlée par les pores. Le déplacement des pores résulte d'un transport de matière par diffusion à la surface des pores (2), en volume (3) ou bien par diffusion dans la phase gazeuse (1) (Figure II-2-6).

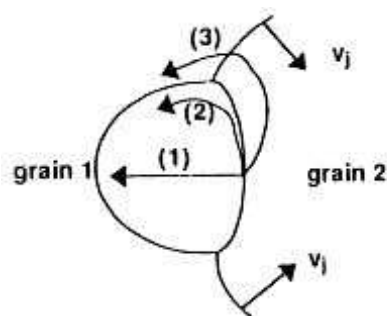


Figure II-2-6 : Déplacement d'un pore en fin de frittage.

Par contre, si la mobilité des pores est grande, la force de freinage correspondante peut être négligée, ils se déplacent à la même vitesse que les joints de grains. On parle de croissance contrôlée par les joints de grains. Dans ce cas, les pores peuvent fusionner les uns avec les autres lors du déplacement des joints de grains (Figure II-2-7). A un grossissement des grains correspond donc un grossissement des pores et on assiste simplement à un changement d'échelle de la microstructure.

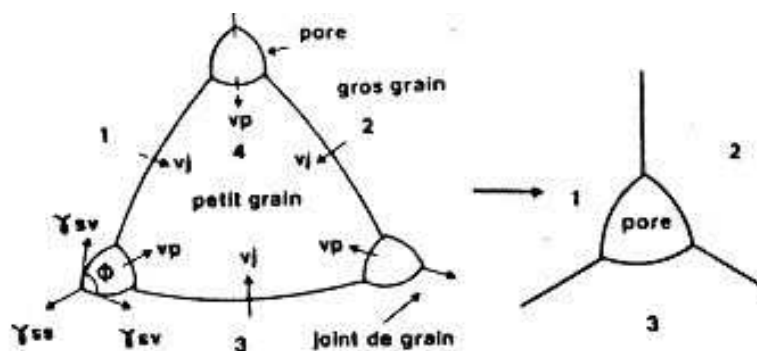


Figure II-2-7 : Grossissement normal des grains dans une céramique poreuse.

La loi cinétique de croissance des grains prend la forme suivante <sup>[4]</sup> :

$$G^n - G_0^n = Kt \quad \text{Équation II-2-6}$$

où K est une constante.

Les valeurs de n dépendent du mécanisme qui contrôle la croissance des grains : déplacement des joints de grains ou déplacement des pores (et dans ce cas, la nature de la diffusion qui provoque le déplacement du pore). Le Tableau II-2-3 regroupe les différentes lois de croissance des grains dans une céramique poreuse.

Croissance contrôlée par les pores	<b>n</b>
Diffusion superficielle	4
Diffusion volumique	3
Diffusion gazeuse (vapeur saturante ; gaz inerte)	3 ; 2
Evaporation-condensation dans le pore	2
Croissance contrôlée par les joints de grains	
Matériau sans phase secondaire, diffusion à travers le joint de grain	2
Matériau contenant des phases secondaires	
- diffusion à travers cette seconde phase	3
- coalescence de cette phase par diffusion en volume	3
- coalescence de cette phase par diffusion aux joints de grains	4
- freinage par dissolution préférentielle :	
- solubilité forte	3
- solubilité faible	2

**Tableau II-2-3 : Lois de croissance des grains lors de l'élimination de la porosité.**

#### b) Grossissement anormal des grains

Dans le cas d'un grossissement anormal des grains, les joints de grains se déplacent plus vite que les pores, il y a alors séparation. Celle-ci sera néfaste au frittage car la porosité passe en position intragranulaire (Figure II-2-8-b) et il est alors plus difficile, voire impossible, de la résorber par diffusion de la matière en volume. Par ailleurs, cette séparation augmente la vitesse de croissance des grains puisque aucune force de freinage n'est désormais exercée sur les joints de grains. Si la distribution granulométrique est très dissymétrique, on pourra assister à une croissance exagérée de certains gros grains au détriment des plus petits. La densification sera alors quasiment stoppée.

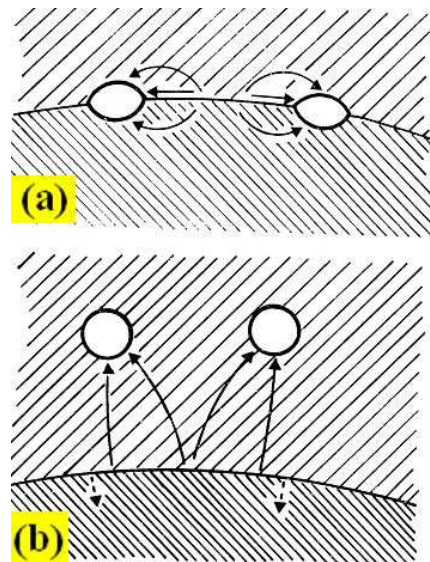


Figure II-2-8 : (a) Elimination de pores liés aux joints de grains dans le cas d'un grossissement normal des grains et (b) élimination des pores séparés des joints de grains dans le cas d'un grossissement anormal des grains.

### c) Carte de frittage d'une céramique

Dans une représentation taille des grains en fonction de la densité relative, on peut tracer différentes trajectoires de frittage (Figure II-2-9).

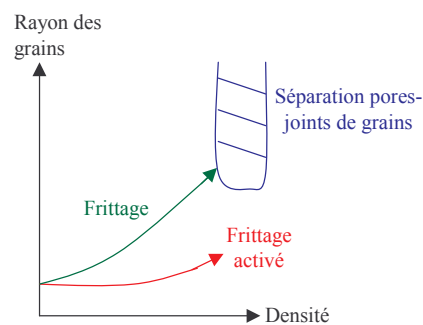


Figure II-2-9 : Carte de frittage d'une céramique.

Le maintien d'une frittabilité élevée consiste à augmenter la vitesse de densification, mais également à minimiser la vitesse de croissance des grains. Il faut donc maîtriser le rapport  $\tau$  entre ces deux vitesses.

$$\tau = \text{vitesse de densification} / \text{vitesse de grossissement des grains} \quad \text{Équation II-2-7}$$

L'augmentation du rapport  $\tau$  permet de maintenir une trajectoire horizontale (courbe rouge). Si un grossissement des grains se produit, la trajectoire est incurvée vers le haut (courbe verte).

Sur ce graphe, apparaît un domaine dans lequel il peut y avoir séparation des pores et des joints de grains (courbe bleue). Ce domaine correspond donc à un processus de croissance granulaire anormale ou exagérée. Il peut avoir une forme et une étendue différentes suivant le mécanisme qui contrôle le grossissement des grains. Dans tous les cas, cette zone est à éviter.

### **C. Conclusion**

Le frittage est un processus complexe qui peut se décomposer en trois étapes. Dans la première étape, la pièce se consolide sous l'effet de la formation des joints de grains ; une légère densification peut se produire selon le mode de diffusion de la matière. Les lois cinétiques correspondants à cette étape sont soumises à de nombreuses hypothèses, leur interprétation est donc délicate.

Les deuxième et dernière étapes du frittage correspondent à l'élimination de la porosité. La diminution du volume poreux du matériau est souvent couplée à une croissance granulaire, en particulier lors du dernier stade du frittage. Les cinétiques de densification et de grossissement granulaire ont été respectivement étudiées et modélisées par Coble et Brook <sup>[3, 4]</sup>. L'interprétation de ces lois permet d'identifier les mécanismes qui régissent le frittage d'un matériau céramique dans les conditions isothermes.

L'étude du frittage d'un matériau de type apatite est nécessaire car elle doit permettre de déterminer les conditions de traitement thermique adaptées à l'obtention de pièces de densité et de microstructure contrôlées.

## **II. Etude isotherme du frittage de l'apatite**

### **A. Protocole opératoire**

#### **1. Mise en forme des échantillons**

Le comportement au frittage d'un matériau est sensible aux caractéristiques morphologiques de la poudre (granulométrie, forme des particules, surface spécifique). La poudre apatite synthétisée par voie solide présente les caractéristiques décrites dans le chapitre précédent (une répartition monomodale des particules centrée sur 0,75  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique de 5  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Le comportement au frittage est également fortement dépendant des caractéristiques de l'empilement granulaire (coordinence des particules, compacité, ...) qui est fixé par le procédé de mise en forme. Le matériau apatite a donc été mis en forme par coulage en bande, procédé utilisé pour la réalisation du cœur de pile. Plusieurs pastilles provenant de la même

bande ont été empilées et thermocompressées, puis déliantées. Les compacts finaux de poudre présentent une densité en cru de 54% par rapport à la densité théorique.

## 2. Dispositif de frittage

Pour cette étude, le dispositif de frittage comprend un four électrique composé d'éléments chauffants en « Super Kanthal » (disiliciure de molybdène). Le thermocouple (de type S) utilisé pour la lecture de la température réelle de l'échantillon est protégé par une gaine en alumine. Il est placé juste au dessus des échantillons. Le support réfractaire sur lequel est posé l'échantillon est mobile et toujours placé au centre du four lors des paliers isothermes.

Pour chaque palier isotherme, le four est préchauffé à la température désirée. Puis l'échantillon est introduit au centre du four pendant la durée du palier isotherme. En fin de palier, on effectue une trempe à l'air de l'échantillon en le sortant rapidement du four.

Ce système de trempe présente l'avantage de ne pas modifier la microstructure des échantillons lors de la montée et de la descente en température et ainsi de ne prendre en compte que le palier isotherme lors de l'établissement des cinétiques de densification et grossissement granulaire.

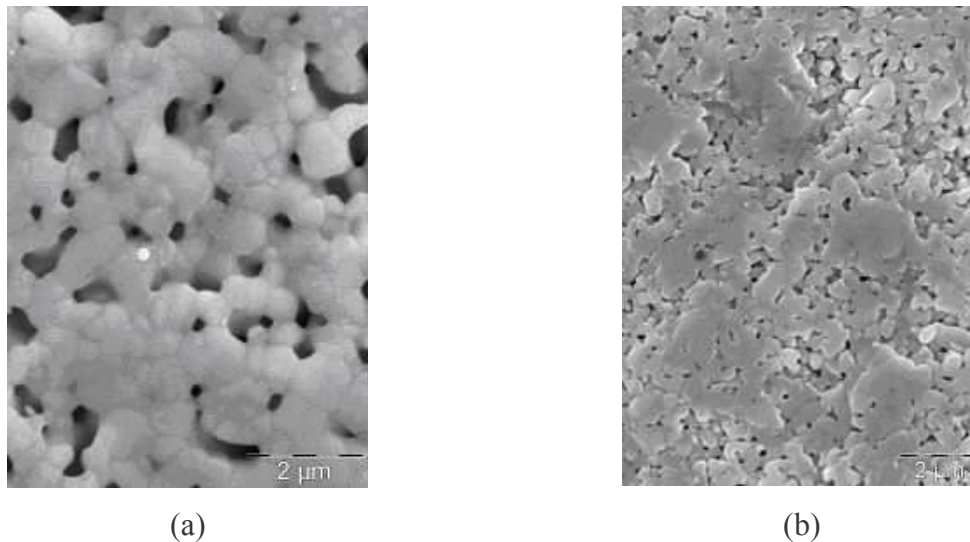
Le traitement thermique des matériaux crus a été effectué à 1250, 1350, 1400, 1450 et 1550°C pour des temps de palier variant de 5 mn à 10h (Annexe 1).

## 3. Révélation des microstructures

Dans un premier temps, la densité des échantillons frittés est mesurée par poussée d'Archimède. Le taux de densification pour chaque condition de frittage est alors déterminé, connaissant la densité théorique du matériau. Ces résultats permettent de suivre l'évolution du taux de densification de l'apatite en fonction du temps de palier pour différentes températures. Dans un second temps, les échantillons frittés sont découpés avec une scie diamantée puis enrobés dans de la résine pour être polis. Deux types de disques abrasifs ont été utilisés : des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) dont le grade varie de 120 à 1200 (Reflex concept, Presi, France) et des feutres imprégnés d'une suspension d'alumine de granulométrie décroissante de 12 à 1µm (Buehler, USA).

A ce stade, l'observation métallographique ne révèle qu'une surface réfléchissante.

Le gravage thermique<sup>[5, 6]</sup>, étape préliminaire à toute analyse de la taille des grains, permet de révéler correctement les joints de grains du matériau apatite à partir du moment où le taux de densification de l'échantillon est supérieur à 75% (Figure II-2-10).



**Figure II-2-10 : Micrographies MEB d'un échantillon apatite contenant (a) un taux de porosité de 21% et (b) un taux de porosité de 31%. Dans les deux cas, les joints de grains ont été révélés par gravage thermique.**

Pour les échantillons frittés pendant des temps de traitement supérieurs ou égaux à 2h, l'attaque thermique a été réalisée dans un four Super Kanthal à une température inférieure de 50°C à la température de frittage, pendant 12 mn. Cette durée courte par rapport au palier de frittage et les rampes de montée et de descente en température suffisamment rapides (40°C/mn) évitent une modification de la microstructure de l'échantillon durant le gravage.

Lorsque les échantillons sont frittés pendant des temps inférieurs à 2h, la durée de l'attaque thermique est réduite à 1 mn.

Les observations microstructurales ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires à 20 kV. Les micrographies des matériaux que nous avons élaborés sont regroupées dans l'annexe 1.

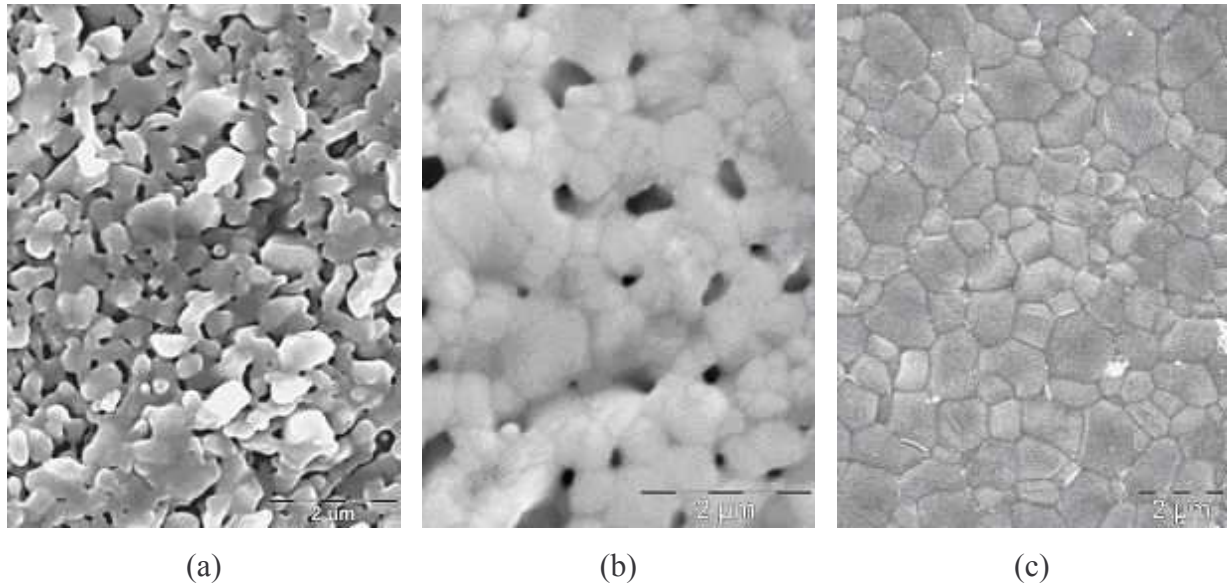
### **B. Traitement des images**

La première étape dans le traitement des images consiste à segmenter l'image de manière à en extraire les différents objets (grains, joints de grains, porosité). Ceci permettra de réaliser les mesures granulométriques sur les différentes microstructures.

Lorsque les échantillons sont très poreux (Figure II-2-11 (a)), l'image est de mauvaise qualité et présente une grande variété de niveaux de gris à cause de la profondeur de champ importante. Compte tenu de la porosité, toutes les surfaces solides visibles ne sont pas dans le même plan focal et celles qui se trouvent en dehors apparaissent plus sombres. Ce type d'image peut être binarisée en utilisant des filtres <sup>[5]</sup>.

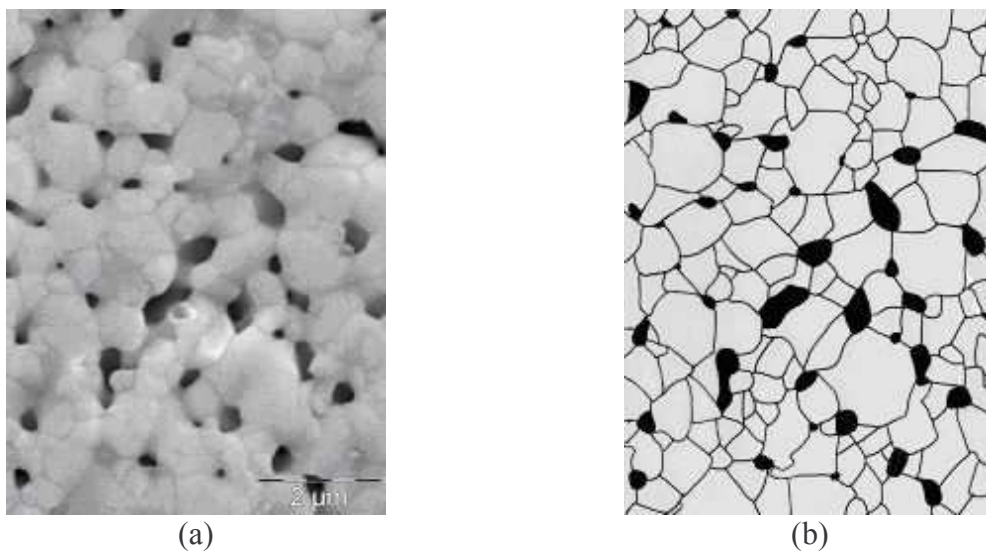


La qualité de l'image s'améliore lorsque le taux de densification augmente. Néanmoins, il reste difficile de séparer correctement les joints de grains (Figure II-2-11 (b)).



**Figure II-2-11 : Exemple de microstructures pour des échantillons d'apatite frittés à (a) 1350°C pendant 5mn, (b) 1350°C pendant 70mn et (c) 1450°C pendant 2h.**

Pour remédier à ces problèmes, les joints de grains et les pores ont été reproduits manuellement sur un calque. Le calque est ensuite numérisé permettant d'obtenir une image en niveaux de gris (Figure II-2-12).





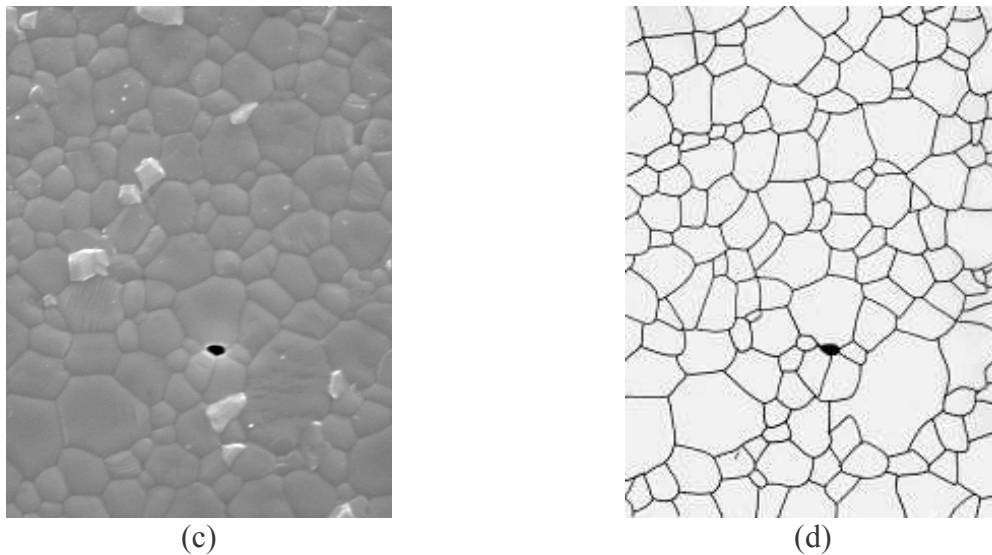


Figure II-2-12 : Microstructures d'échantillons apatite frittés (a) et (c) et leurs images numérisées correspondantes (b) et (d).

Une fois que les images sont numérisées, un pré-traitement permet d'améliorer leur qualité, en diminuant notamment le bruit de l'image. Le pré-traitement est effectué par un filtre linéaire passe-bas 7x7 (Figure II-2-13 (c)).

L'image est ensuite seuillée de manière à obtenir une image binaire (Figure II-2-13 (d)).

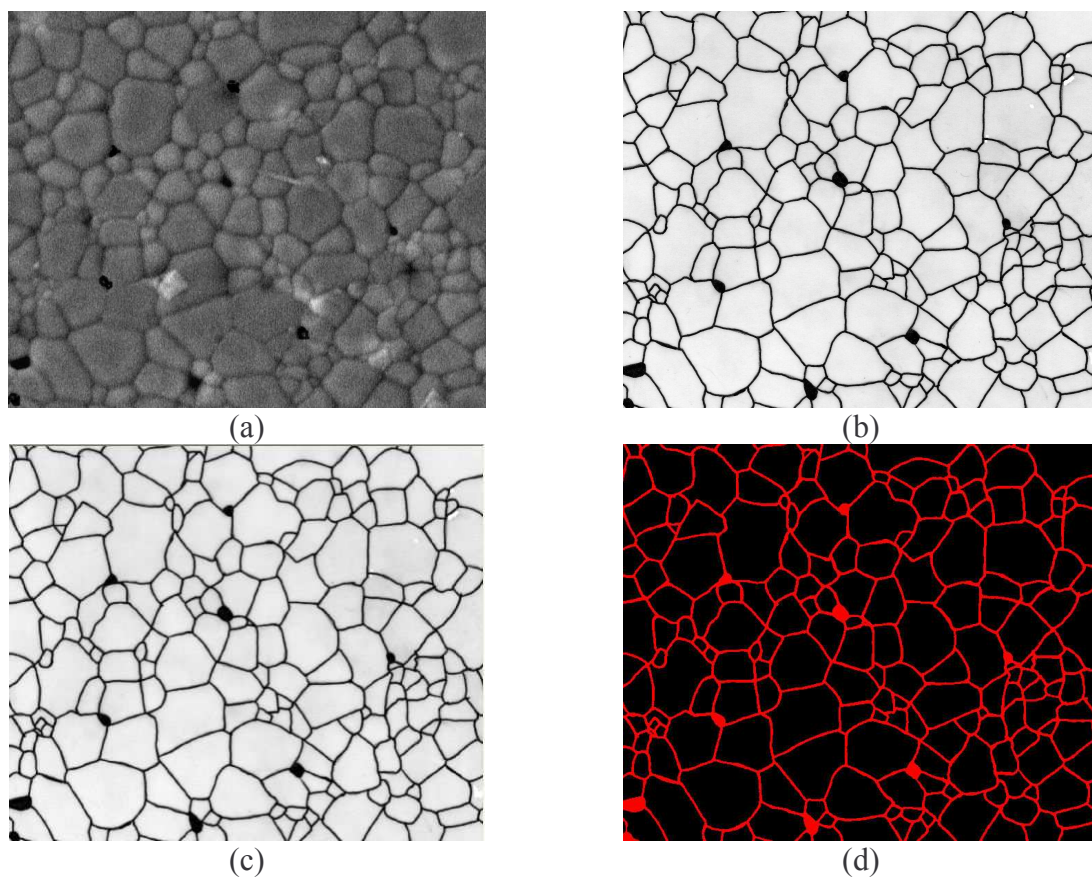
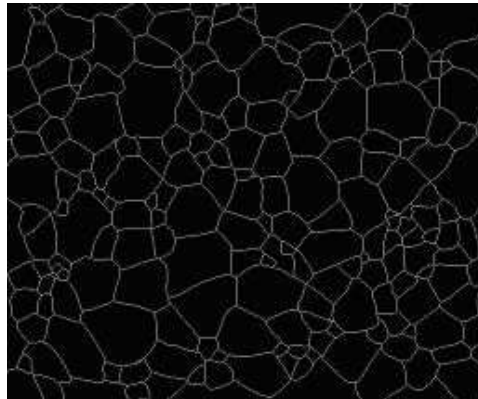


Figure II-2-13 : (a) Image initiale, (b) image initiale numérisée en niveaux de gris, (c) image numérisée filtrée par un filtre passe-bas et (d) seuillage de l'image filtrée.

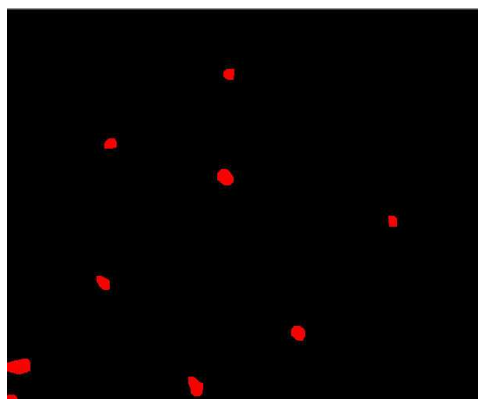
L'image binaire obtenue n'est pas encore adaptée à l'analyse automatique. L'épaisseur des joints de grains est ensuite réduite à 1 pixel (Figure II-2-14). L'algorithme utilisé est un squelette par zones d'influence (SKIZ).



**Figure II-2-14 : Image obtenue après réduction de l'épaisseur des joints de grains à 1 pixel. L'image a ici été inversée.**

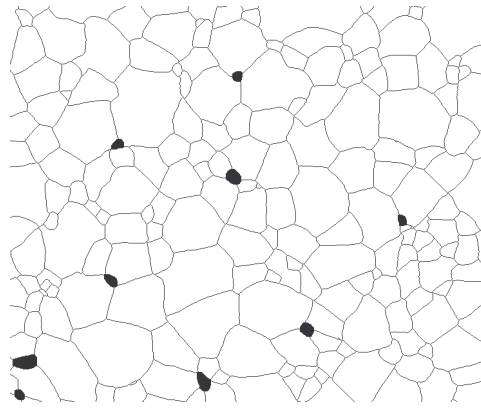
Nous obtenons à ce stade l'image des joints de grains.

L'étape suivante consiste à extraire la porosité de l'image seuillée (Figure II-2-15). Pour cela, on réalise une ouverture de l'image seuillée par un élément structurant de forme carrée. L'ouverture consiste à appliquer à l'image binaire une érosion d'une profondeur donnée suivie d'une dilatation de profondeur identique. L'érosion va permettre d'éliminer les structures isolées (dans notre cas ce sera les joints de grains) et ne laisser subsister que la porosité. L'érosion a cependant réduit le volume de la porosité. La dilatation permet donc de retrouver les dimensions initiales des pores<sup>[7]</sup>.



**Figure II-2-15 : Image de la porosité obtenue par ouverture de l'image seuillée.**

La superposition de l'image des joints de grains et de l'image de la porosité permet alors d'obtenir l'image finale sur laquelle sera effectuée l'analyse (Figure II-2-16).



**Figure II-2-16 : Image finale obtenue par la superposition de l'image de la porosité et de l'image des joints de grains.**

Les différentes microstructures obtenues à l'issue du traitement des images ont été traitées par des méthodes d'analyse morphologique, présentées en annexe 2.

### **C. Résultats de l'étude de frittage sur le matériau apatite**

Le frittage en phase solide d'un compact céramique repose sur deux processus : la densification et le grossissement granulaire. Ces deux phénomènes se produisent généralement en même temps, mais la connaissance des mécanismes de densification et de croissance granulaire nécessite un traitement analytique séparé.

Les méthodes d'analyse morphologique décrites en annexe 2 ainsi que la poussée d'Archimède permettent d'avoir accès à la taille des grains et à la densité relative des matériaux frittés. L'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température de frittage et du temps de palier nous servira à tracer la carte de frittage du matériau apatite ainsi qu'à déterminer les mécanismes (densification et croissance granulaire) régissant le frittage de ce matériau.

#### **1. Carte de frittage du matériau apatite**

Les cartes de frittage permettent de suivre l'évolution de la taille des grains en fonction du taux de densification des échantillons (Figure II-2-17).

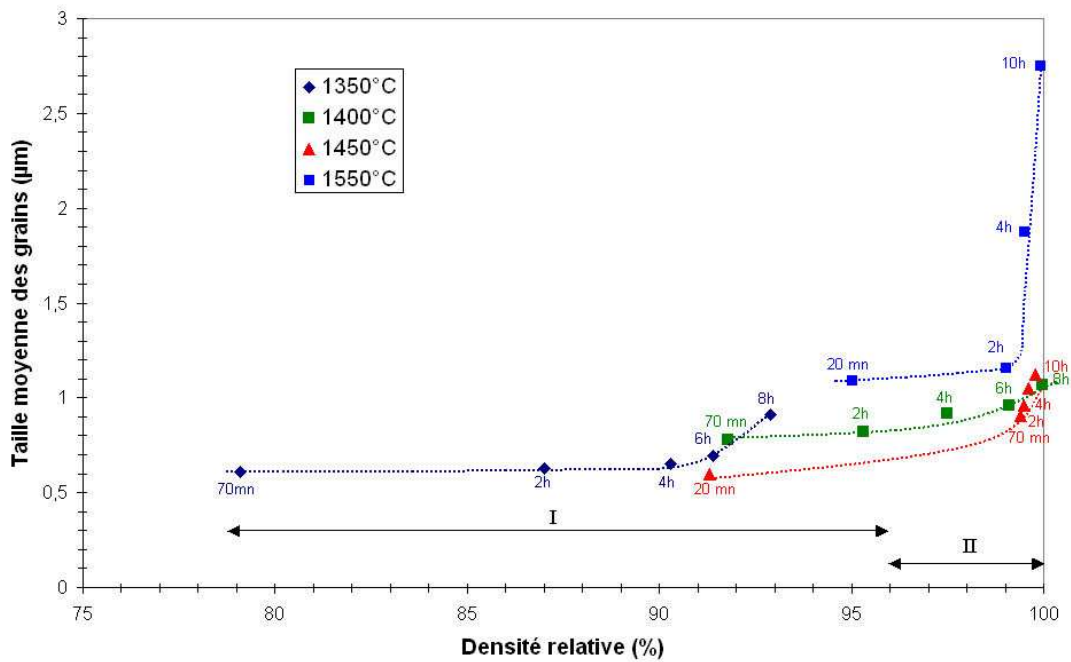


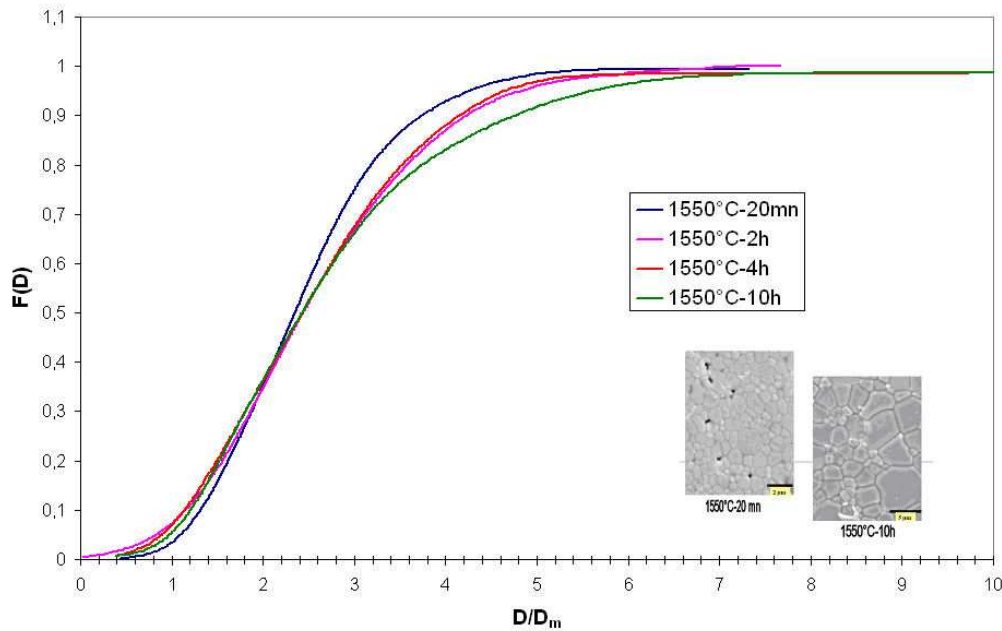
Figure II-2-17 : Carte de frittage des échantillons apatite frittés à différentes températures (région I = densification sans croissance granulaire, région II = fin de densification + croissance granulaire).

Deux types de microstructures sont obtenues en fonction de la densité relative du matériau apatite :

- Lorsque la densité relative est inférieure à 96% (région I), la densification du matériau apatite est le mécanisme prédominant et le grossissement granulaire est faible. La microstructure des échantillons frittés à 1400 et 1450°C est formée de grains de taille submicronique.
- Lorsque la densité relative est supérieure à 96% (région II), les grains commencent à grossir et la microstructure des échantillons frittés est formée de grains microniques.

Un grossissement exagéré des grains est observé pour l'échantillon fritté à 1550°C.

La croissance granulaire anormale à 1550°C, expliquée par une séparation des pores et des joints de grains, est confirmée par la Figure II-2-18 qui montre que la distribution normalisée de la taille des grains du matériau apatite ne se conserve pas en fonction du temps de palier isotherme [8].



**Figure II-2-18 : Evolution de la distribution normalisée de la taille des grains du matériau apatite en fonction du temps de palier à 1550°C.**

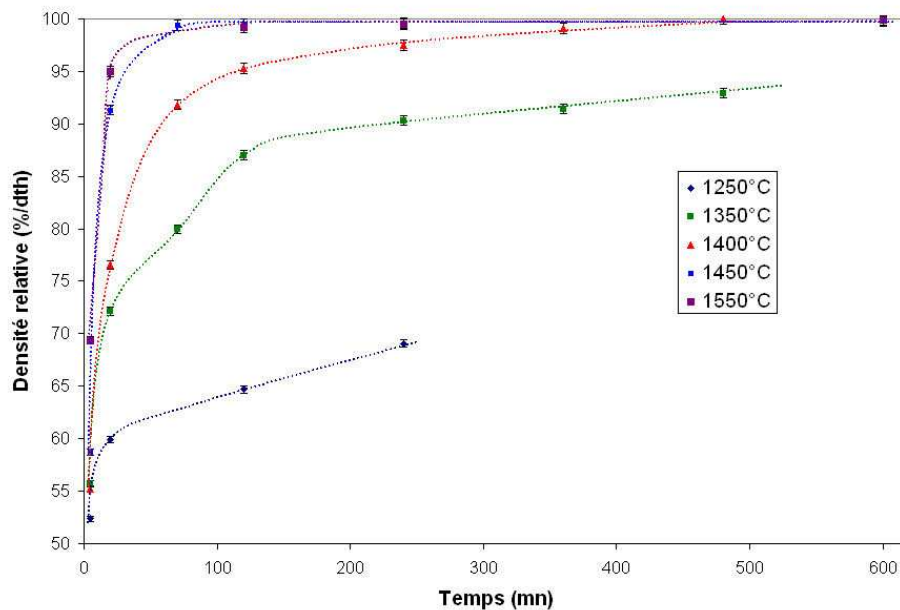
A 1400°C, deux phases secondaires de type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sont présentes sous forme d'inclusions dans la matrice apatite (chapitre 3, partie II). Ces phases peuvent freiner le déplacement des joints de grains et ainsi expliquer la croissance limitée des grains pour des températures de frittage allant jusqu'à 1450°C. Les deux phases disparaissent à partir d'un frittage à 1500°C. A 1550°C, les joints de grains ne seraient soumis à aucune force de freinage par les phases secondaires et pourraient donc se déplacer librement dans la matrice apatite.

La trajectoire de frittage du matériau fritté à 1350°C montre que le grossissement granulaire débute même si le matériau n'est pas totalement densifié. Un temps de palier important pourrait peut être favoriser une séparation des pores et des joints de grains, induisant un grossissement anormal des grains.

La carte de frittage du matériau apatite étant maintenant établie, les données cinétiques concernant la densification et le grossissement granulaire de ce matériau (évolution de la densité relative et de la taille des grains en fonction du temps de palier isotherme) permettront de traiter les modèles analytiques de densification et de croissance granulaire, à partir desquels pourront être déterminés les mécanismes de frittage.

## 2. Etude cinétique de la densification du matériau apatite

Les cinétiques isothermes de densification de l'apatite sont portées sur la Figure II-2-19. Une densité relative de 79,1% est obtenue pour un palier de 70 mn à 1350°C alors que la densité relative du matériau apatite atteint 99,4% à 1450°C pour la même durée, ce qui confirme que la cinétique de densification est thermiquement activée. Pour des températures supérieures à 1400°C, les cinétiques de densification deviennent très rapides puisque des densités relatives de 95% sont obtenues dès 20 mn à 1550°C.



**Figure II-2-19 : Densité relative du matériau apatite en fonction du temps de palier isotherme à 1250, 1350, 1400, 1450 et 1550°C.**

Dans la suite de l'étude, les évolutions du diamètre moyen des grains et de la densité relative du matériau apatite en fonction des conditions de frittage nous ont permis de déterminer les mécanismes de transport de matière par diffusion, à l'origine de la densification de l'apatite.

D'après Coble et Gupta <sup>[2, 3]</sup>, la vitesse de densification s'exprime en fonction de la température  $T$ , de la taille moyenne des grains  $G$  et d'une variable  $A$  qui dépend du coefficient de diffusion de l'espèce limitante ( $D$ ), de l'énergie de surface  $\gamma_{sg}$ , et du volume molaire de l'apatite ( $\Omega$ ).

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{A}{TG^n} \quad \text{Équation II-2-8}$$

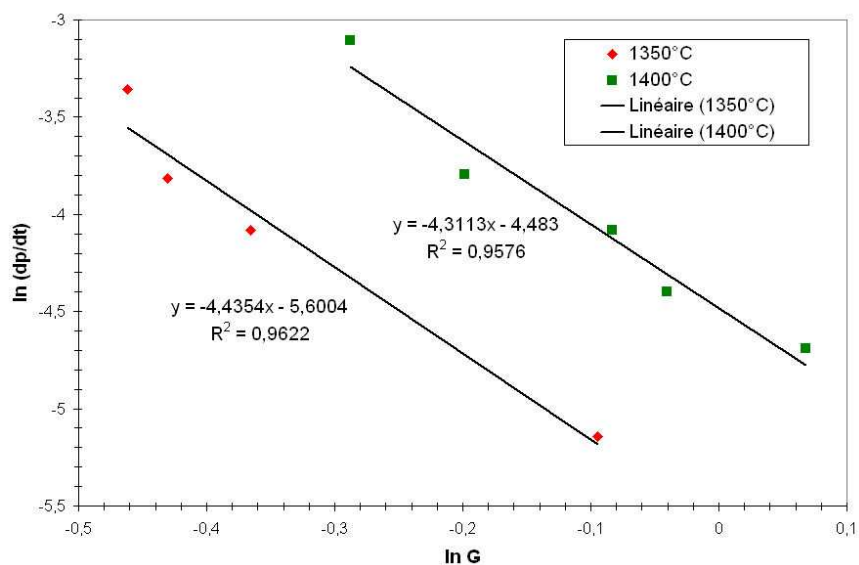
Dans cette relation, l'exposant  $n$  rend compte du mécanisme de diffusion de la matière ;  $n$  est égal à 3 dans le cas d'une diffusion en volume et à 4 dans le cas d'une diffusion aux joints de



grains. Cette relation est valable dans le cas d'un seul mécanisme limitant et d'un faible grossissement granulaire.

La densification est très rapide lorsque la température de frittage dépasse 1400°C. En effet, les échantillons frittés à 1450 et 1550°C ont une densité relative supérieure à 99% dès lors que la durée du palier dépasse 70 mn. Ne disposant que de très peu de valeurs intermédiaires de densité, les vitesses de densification seront déterminées dans le cas du frittage du matériau apatite à 1350 et 1400°C. Il est à noter que pour le domaine de densité relative retenue (de 87 à 99%), le grossissement granulaire reste limité (Figure II-2-17), permettant l'application de l'équation II-2-8. Les données cinétiques de densification (Figure II-2-19) ont été interpolées avec une fonction spline cubique (logiciel Scilab 4.1.2).

La Figure II-2-20 présente l'évolution, en coordonnées logarithmiques, de la vitesse de densification en fonction de la taille moyenne des grains. La valeur de l'exposant  $n$  est déduite de la pente de la droite.



**Figure II-2-20 : Evolution, en coordonnées logarithmiques, de la vitesse de densification  $dp/dt$  en fonction du diamètre moyen des grains du matériau apatite  $G$ , à 1350 et 1400°C.**

La valeur de l'exposant  $n$  est proche de 4, ce qui suggère que la densification de l'apatite est contrôlée par la diffusion aux joints de grains de l'espèce ionique la plus lente.

Dans le but de mieux comprendre le comportement au frittage du matériau apatite, l'étude de la cinétique de croissance granulaire a été menée en parallèle.



### 3. La croissance granulaire

La cinétique de croissance granulaire est étudiée en fonction de la température de frittage et du temps de palier isotherme (Figure II-2-21 et annexe 1).

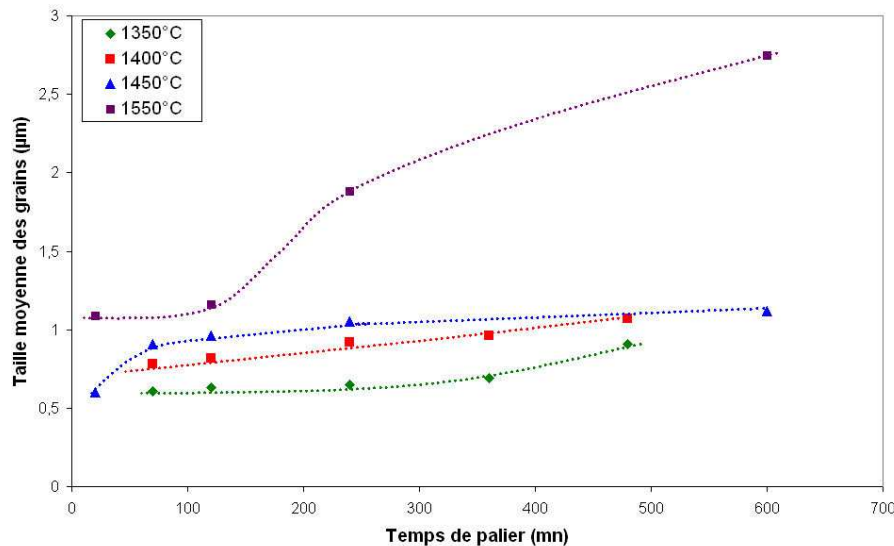


Figure II-2-21 : Taille moyenne des grains du matériau apatite en fonction du temps de palier isotherme à 1350, 1400, 1450 et 1550°C.

L'augmentation de la taille des grains est limitée pour des températures de frittage inférieures à 1550°C. Par ailleurs, à 1550°C, la croissance granulaire devient anormale, comme le montre la carte de frittage établie Figure II-2-17. C'est pourquoi, la loi proposée par Brook et al <sup>[4]</sup> (équation II-2-6) ne sera pas applicable dans le cadre de notre étude et le mécanisme responsable du grossissement granulaire ne pourra être déterminé.

### III. Conclusion

L'étude isotherme du frittage de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  nous a permis de tracer la carte de frittage de ce matériau et ainsi d'apporter des informations qui nous permettront d'élaborer des matériaux denses avec des tailles de grains variant typiquement de 0,7 à 3 µm en adaptant les conditions de traitement thermique. Pour des températures de frittage inférieures ou égales à 1450°C, la croissance des grains est limitée par la présence de phases secondaires qui créent une force de freinage sur les joints de grains. A partir de 1500°C, ces phases secondaires disparaissent et la croissance des grains devient alors exagérée : il y a séparation des pores et des joints de grains. Le traitement analytique des données cinétiques de densification a montré que cette dernière était gouvernée par la diffusion de l'espèce limitante aux joints de grains.

## IV. Bibliographie

- [1] Bernache-Assolant D, Chimie-physique du frittage, Paris, Hermes, 1993.
- [2] Coble R.L, Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models, J.Appl.Phys, 1961, 32, 5, p. 787-792.
- [3] Coble R.L and Gupta T.K, Intermediate stage sintering, Sintering and related phenomena, ed. Kuczynski G.C., Gordon and Breach, Science Publishers, New York, 1967, p. 423-444.
- [4] Brook R.J Controlled grain growth, Treatise on Materials Science and Technology, Ceramic fabrication processes, New York. 1976, pp. 331-364.
- [5] Arnould.X, Granulométrie et modélisation de céramiques, Thèse de doctorat, 2002, Université de Caen/Basse Normandie.
- [6] Brégiroux D, Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite. Applications au conditionnement des actinides mineurs, Thèse de doctorat, 2005, Université de Limoges.
- [7] Coster M and Chermant J L, Précis d'analyse d'images, Paris, 1989.

## V. Glossaire des paramètres entrant dans les lois de densification et de grossissement granulaire

### A. Stade initial du frittage

$x$  = rayon de courbure du tore cylindrique

$r$  = rayon du grain

$D_i$  = coefficient de diffusion d'une espèce par un mécanisme  $i$

$k_i$  = constante

$\Omega$  = volume molaire du solide

$\gamma_{sg}$  = tension superficielle solide-gaz

$m$  et  $n$  = coefficients dépendant du mécanisme de construction des ponts

$\Delta L/L_0$  = retrait linéaire relatif

$t$  = temps

### B. Stade intermédiaire du frittage

$\rho$  = densité du matériau céramique

$p$  = porosité,  $p_0$  = porosité lorsque les pores deviennent isolés

$C, C', C'', K$  = constantes

$D$  = coefficient de diffusion de l'espèce limitante

$\gamma$  = énergie libre de surface

$\Omega$  = volume molaire associé au transfert d'un atome de l'espèce limitante

$k_B$  = constante de Boltzmann

T = température absolue

G = rayon moyen des grains

n = mécanisme de diffusion qui contrôle le frittage ou la croissance des grains

# Chapitre 3

## Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

<i>I. Introduction</i>	79
<i>II. La spectroscopie d'impédance</i>	79
A. Principe	79
B. Appareil de mesure et dispositif expérimental	80
C. Interprétation des diagrammes d'impédance	81
<i>III. Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance</i>	83
A. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	83
B. Influence de la microstructure de l'apatite sur les propriétés de conduction	88
C. Influence de l'atmosphère de frittage sur la conductivité ionique de l'apatite	93
D. Vieillissement du matériau apatite sous air à 700°C	96
<i>IV. Conclusion</i>	96
<i>V. Bibliographie</i>	97

## I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de caractériser les propriétés électrochimiques de l'électrolyte apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  par spectroscopie d'impédance. Dans un premier temps, la conductivité ionique sera mesurée sur un échantillon fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h. Puis, l'influence de la taille des grains sur la conduction ionique du matériau apatite sera évaluée.

## II. La spectroscopie d'impédance

### A. Principe

La spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique couramment utilisée pour l'étude des propriétés électriques des matériaux céramiques et des interfaces entre un électrolyte et une électrode.

Cette technique consiste à appliquer une tension sinusoïdale d'amplitude constante (de 20 à 100 mV) et à mesurer le courant résultant. En mode potentiostatique, une tension d'entrée  $U(\omega)$  sinusoïdale et de faible amplitude est appliquée au système étudié. Le signal de sortie est un courant  $I(\omega)$  alternatif qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée. L'amplitude du courant est fonction de l'impédance du système selon la relation :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(-j\varphi) \quad \text{Équation II-3-1}$$

Où  $|Z|$  est le module et  $\varphi$  le déphasage.

Pour décrire les différents paramètres de l'impédance (partie réelle et partie imaginaire ou module et phase), plusieurs types de représentations peuvent être utilisées : représentation de Nyquist, représentation de Bode, représentation de Cole-Cole.

Dans cette étude, nous utiliserons la représentation de Nyquist des électrochimistes dans laquelle l'impédance est représentée dans un repère orthonormé cartésien (Figure II-3-1). L'axe des abscisses représente la partie réelle de  $Z$  (nommée  $Z'$  ou  $\text{Re}(Z)$ ) et l'axe des ordonnées représente la partie imaginaire de  $Z$  (nommée  $Z''$  ou  $-\text{Im}(Z)$ ). Le logarithme des fréquences sera toujours indiqué sur les diagrammes d'impédance.

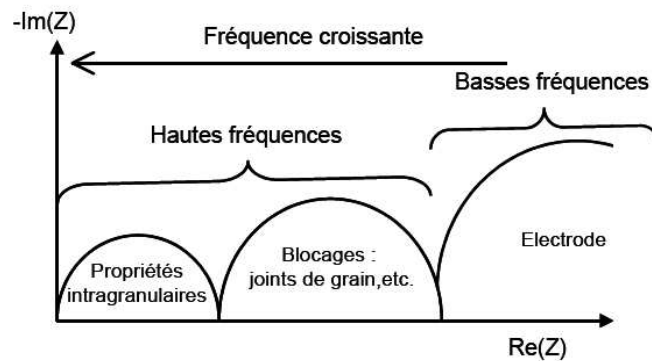


Figure II-3-1 : Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

Le diagramme d'impédance peut se décomposer en deux parties selon le domaine de fréquences considéré. Le domaine hautes fréquences est généralement constitué de deux arcs de cercles caractéristiques de l'électrolyte : propriétés intragranulaires du matériau et présence d'éléments bloquant la conduction (joints de grains, pores, phases secondaires, fissures, ...). Le domaine basses fréquences correspond aux phénomènes électrochimiques (transfert de charges, adsorption, diffusion, ...) se produisant à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode.

### B. Appareil de mesure et dispositif expérimental

Les mesures électrochimiques sur l'électrolyte ont été réalisées sous air avec un impédancemètre SOLARTRON 1260. La fréquence balayée est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^6$  Hz. Les mesures ont été réalisées à l'abandon ( $I=0$  A) avec une tension alternative de 30 mV.

Les différentes études électrochimiques ont été effectuées avec une cellule à deux électrodes : une électrode de travail et une contre électrode (Figure II-3-2). Les deux électrodes sont des dépôts de platine réalisés soit à partir d'une laque de platine commerciale (6929 Engelhard) et recuits une demi heure à  $900^{\circ}\text{C}$  sous air, soit par pulvérisation cathodique. Les résultats d'impédance ne sont pas influencés par le choix de la méthode de dépôt <sup>[1]</sup>.

Le collectage du courant est ici assuré par une grille de platine maintenue par pression mécanique sur chaque face de la pastille.

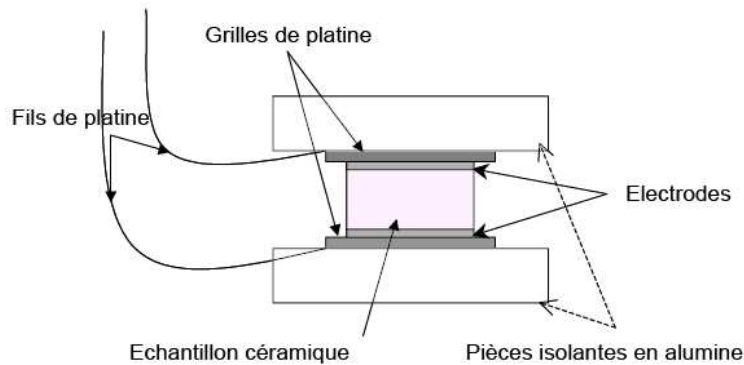


Figure II-3-2 : Schéma de montage de la cellule électrochimique.

### C. Interprétation des diagrammes d'impédance

Comme le montre la Figure II-3-1, les diagrammes d'impédance sont constitués d'une succession d'arcs de cercles qu'il est plus ou moins facile de séparer. Expérimentalement, ces arcs de cercle peuvent être décentrés par rapport à l'axe des réels (Figure II-3-3). La décomposition de ces diagrammes est réalisée à l'aide du logiciel Zview<sup>[2]</sup>.

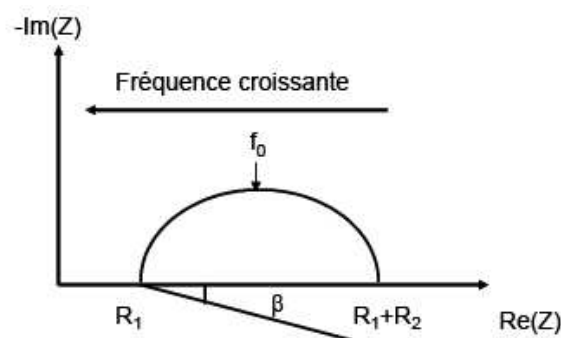


Figure II-3-3 : Diagramme d'impédance caractéristique dans la représentation de Nyquist des électrochimistes.

La distribution en fréquence des impédances de chaque arc de cercle obéit à l'équation II-3-2.

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + j \frac{f}{f_0}\right]^{1-\frac{2\beta}{\pi}}} \quad \text{Équation II-3-2}$$

$R_1$  est le point d'intersection haute fréquence de l'arc de cercle avec l'axe des réels,  $R_2$  est la différence entre le point d'intersection basse fréquence et  $R_1$ ,  $f$  est la fréquence du signal de mesure alternatif,  $f_0$  est la fréquence de relaxation et  $\beta$  représente le paramètre angulaire de décentrage de l'arc de cercle.



Chaque arc de cercle observé est associé à plusieurs paramètres caractéristiques :

✓ **la résistance R :**

La résistance R est obtenue en additionnant les deux contributions  $R_1$  et  $R_2$ . A partir de cette valeur, il est possible de calculer la conductivité de l'électrolyte (équation II-3-3).

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} \quad \text{Équation II-3-3}$$

$l$  est l'épaisseur de l'échantillon (cm) et  $S$  sa surface ( $\text{cm}^2$ ). Le rapport ( $l/S$ ) constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

✓ **la fréquence de relaxation  $f_0$  :**

La fréquence de relaxation  $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ , où  $\omega_0$  représente la pulsation de résonance, est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré. Cette fréquence est propre à chaque phénomène électrochimique (grains, joints de grains, ...) [3].

✓ **la capacité moyenne  $C_0$  :**

Elle peut être déduite des deux paramètres précédents par la relation :

$$RC_0f_02\pi = 1 \quad \text{Équation II-3-4}$$

Il est important de calculer ce paramètre dans l'exploitation des diagrammes d'impédance car il permet d'identifier les phénomènes analysés. La capacité spécifique moyenne des grains du matériau,  $C$ , peut être déduite selon l'équation II-3-5 :

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{l} \quad \text{Équation II-3-5}$$

$\epsilon$ ,  $\epsilon_0$ ,  $S$  et  $l$  représentent respectivement la permittivité du matériau, la permittivité du vide ( $8,8542 \cdot 10^{-14}$  F/cm), la surface ( $\text{cm}^2$ ) et l'épaisseur de l'échantillon (cm).

✓ **l'angle de décentrage  $\beta$  :**

Cet angle mesure le décentrage de l'arc de cercle sur le diagramme d'impédance. Ce paramètre traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée. Il est lié à l'hétérogénéité du matériau céramique.

Le circuit électrique équivalent caractéristique du diagramme d'impédance de la Figure II-3-3 est obtenu par le logiciel Zview (Figure II-3-4).

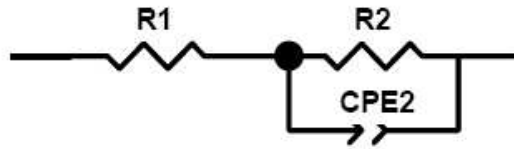


Figure II-3-4 : Circuit électrique équivalent à l'arc de cercle décentré (Figure II-3-3).

Selon cette représentation électrique, les paramètres caractéristiques obtenus par le logiciel Zview sont  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $CPE_2$  et  $n$ .  $n$  représente le facteur de décentrage et est relié à  $\beta$  par la relation suivante :  $\beta = (1 - n) \frac{\pi}{2}$  (Équation II-3-6).

Le dipôle schématisé par CPE (élément à phase constante) est caractéristique du comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée.

L'impédance  $Z$  est alors définie comme suit :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 CPE_2 (j\omega)^n} \quad \text{Équation II-3-7}$$

$C_0$  et  $f_0$  peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$C_0 = R_2^{\frac{1-n}{n}} CPE_2^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation II-3-8}$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi (R_2 CPE_2)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Équation II-3-9}$$

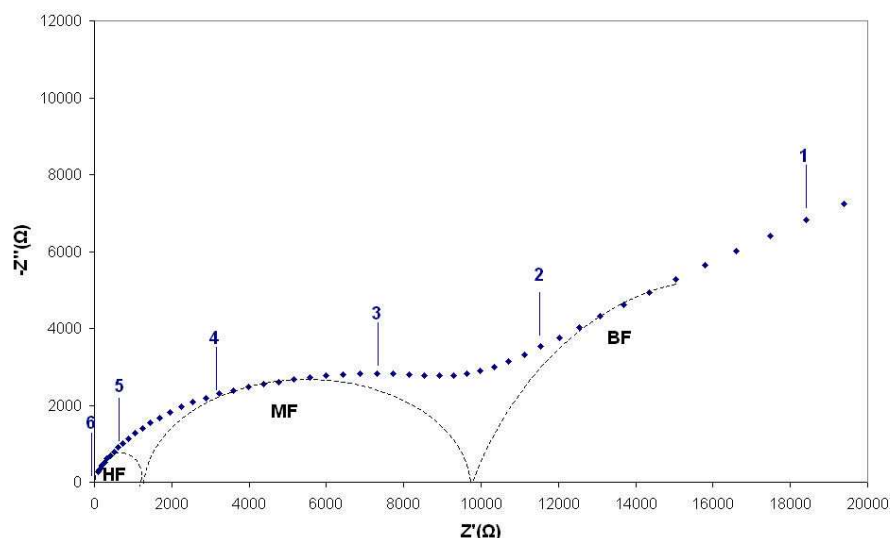
Le tracé des diagrammes d'Arrhénius (logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température) permettra de calculer les énergies d'activation des mécanismes de conduction des ions au sein du matériau d'électrolyte.

### III. Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance

#### A. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur l'électrolyte apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , fritté sous air à 1400°C pendant 2h. A cette température, le matériau est dense ( $dr=98,2\%/dth$ ) et sa taille moyenne des grains est centrée sur 0,7 $\mu\text{m}$  (cf chapitre 1, partie II).

La Figure II-3-5 présente le diagramme de Nyquist d'un échantillon apatite, mesuré à 300°C.



**Figure II-3-5 : Diagramme de Nyquist à 300°C de l'échantillon apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  fritté à 1400°C pendant 2h.**

A 300°C, la réponse électrochimique de l'électrolyte peut se décomposer en trois arcs de cercles :

- un arc de cercle à haute fréquence ( $10^5$ - $10^6$  Hz),
- un arc de cercle, large et décentré à moyenne fréquence ( $5 \cdot 10^3$ - $10^5$  Hz),
- un arc de cercle à plus basse fréquence ( $10^{-2}$ - $5 \cdot 10^3$  Hz), dont on ne voit que le début sur la Figure II-3-5.

La contribution à BF est attribuée à la réponse électrochimique des électrodes de platine car sa capacité calculée à partir de  $Z_{\text{view}}$  est de l'ordre de  $10^{-6}$  F/cm<sup>2</sup> [4].

A haute et moyenne fréquences, les contributions se séparent avec difficulté. Nous considérerons alors une seule contribution correspondant à la réponse électrochimique globale de l'électrolyte. La capacité moyenne calculée est de l'ordre de  $10^{-9}$  F/cm<sup>2</sup> et la gamme de fréquence est comprise entre  $5 \cdot 10^3$  et  $10^6$  Hz. Néanmoins, par analogie avec les travaux de A.Brisse [4], la contribution haute fréquence (HF) peut être attribuée à la réponse des grains et celle à moyenne fréquence (MF) pourrait correspondre à la réponse des joints de grains mais également à la présence d'une seconde phase.

Le circuit électrique équivalent à la réponse en impédance du matériau est composé de deux circuits R//CPE en série (Figure II-3-6).

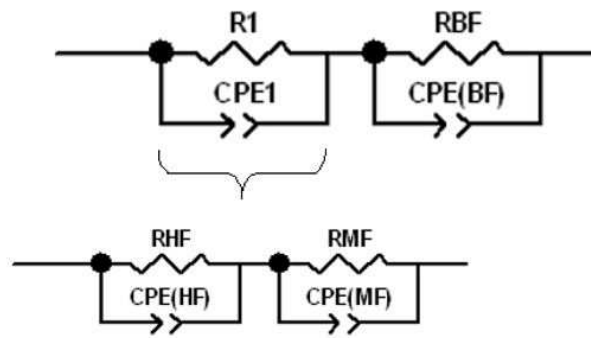


Figure II-3-6 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon apatite à 300°C.

$R_1$  et  $CPE_1$  regroupent les contributions haute et moyenne fréquences de l'électrolyte ( $R_{HF}$ ,  $CPE_{HF}$  et  $R_{MF}$ ,  $CPE_{MF}$ ).  $R_{BF}$  et  $CPE_{BF}$  correspondent à la réponse électrochimique des électrodes.

A partir de 600°C, dans la gamme de fréquence étudiée, l'arc de cercle à moyenne fréquence ne passe plus par l'origine. La conductivité des grains est suffisamment élevée pour se traduire par une résistance pure  $R_{HF}$  (Figure II-3-7 et Figure II-3-8).

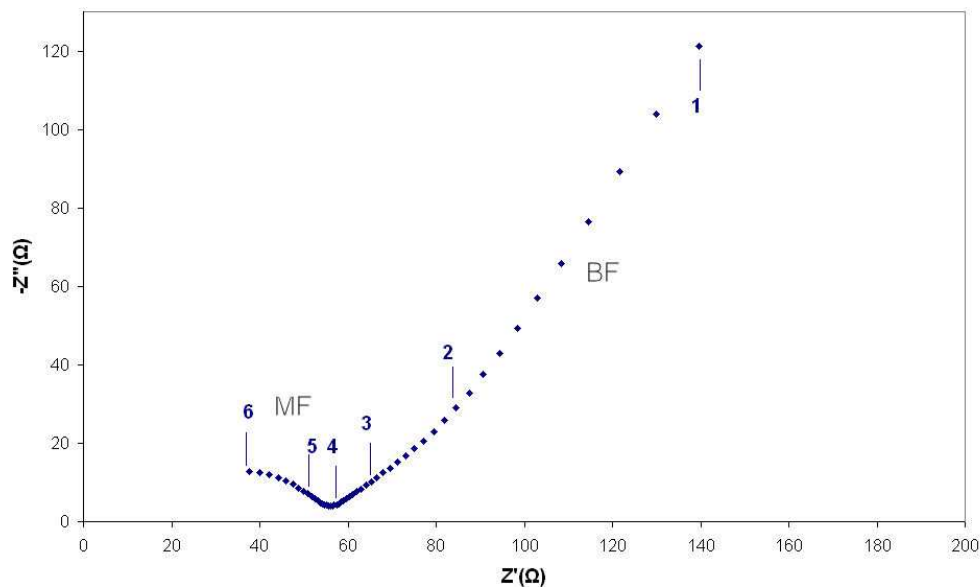


Figure II-3-7 : Diagramme de Nyquist à 600°C de l'échantillon apatite  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$  fritté à 1400°C pendant 2h.

La contribution des joints de grains s'exprime sous la forme d'une résistance  $R_{MF}$  en parallèle avec une capacité  $CPE_{MF}$ . La réponse électrochimique de l'électrode ( $R_{BF}/CPE_{BF}$ ) est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^4$  Hz.

Le circuit électrique équivalent est présenté sur la Figure II-3-8.

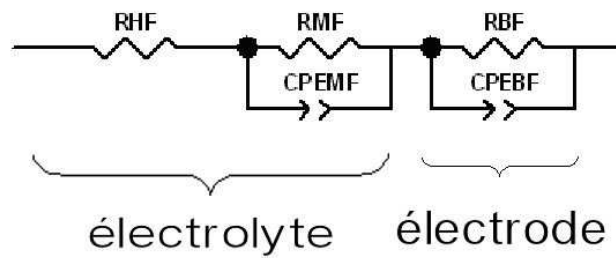


Figure II-3-8 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon apatite à 600°C.

A partir de 800°C, seule la contribution de l'électrode est observable, la résistance de l'électrolyte sera déduite de l'intersection du diagramme d'impédance avec l'axe des réels à haute fréquence (Figure II-3-9).

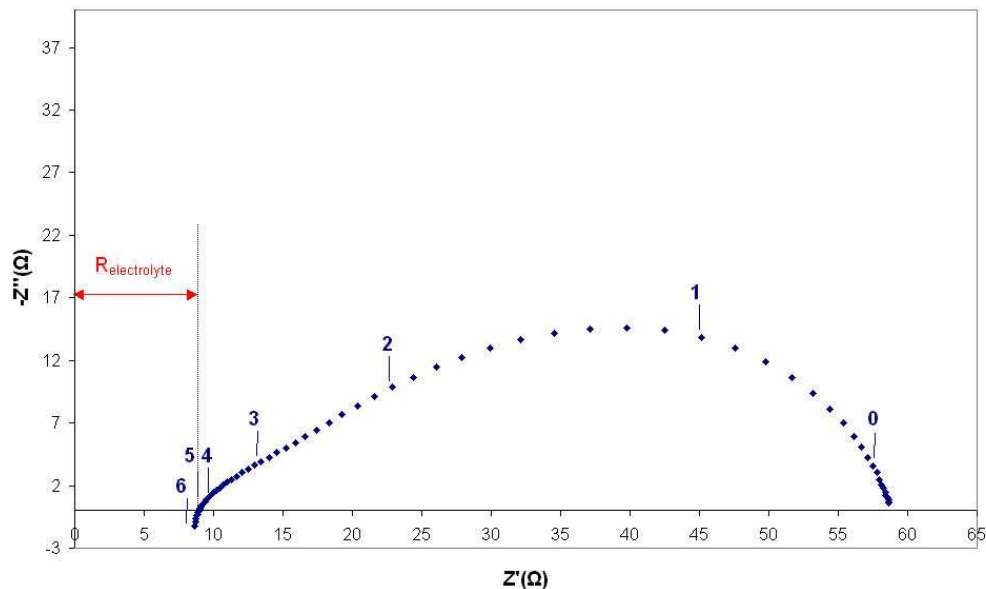


Figure II-3-9 : Diagramme de Nyquist à 800°C de l'échantillon apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  fritté à 1400°C pendant 2h.

Le circuit équivalent sera donc constitué d'une résistance pure correspondant à la contribution de l'électrolyte (grains + joints de grains), associée en série avec la contribution basse fréquence de l'électrode (Figure II-3-10).

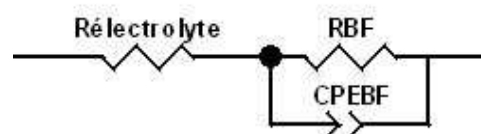


Figure II-3-10 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon apatite à 800°C.

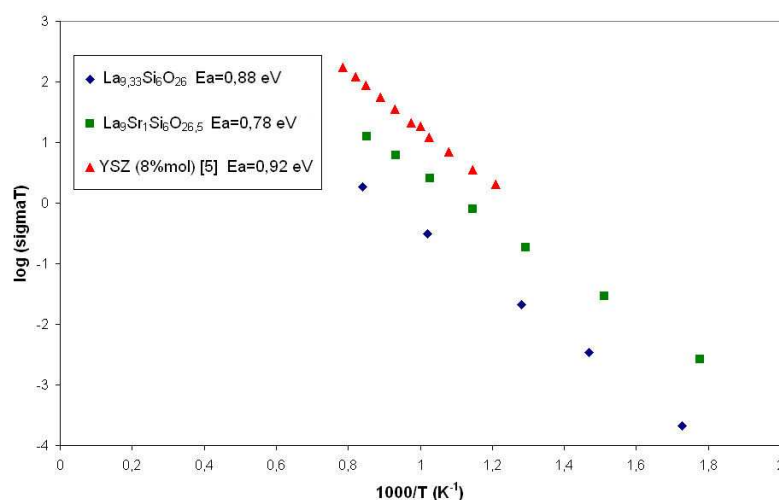
Dans tous les cas, la conductivité du matériau apatite sera assimilée à l'inverse de la somme des résistances des grains et des joints de grains.

Le Tableau II-3-1 regroupe les valeurs de résistances et de conductivités mesurées entre 300 et 900°C sur l'échantillon apatite fritté à 1400°C pendant 2h. La conductivité est calculée à partir des valeurs de résistance selon l'équation II-3-3.

T(°C)	R (Ω)	$\sigma$ (S/cm)
300	10640	$4,7 \cdot 10^{-6}$
400	1140	$4,4 \cdot 10^{-5}$
500	210	$2,4 \cdot 10^{-4}$
600	56	$9,0 \cdot 10^{-4}$
700	19	$2,6 \cdot 10^{-3}$
800	9	$5,7 \cdot 10^{-3}$
900	5	$1,0 \cdot 10^{-2}$

**Tableau II-3-1 : Résistances (grains + joints de grains) et conductivités mesurées sur un échantillon apatite fritté sous air à 1400°C pendant 2h.**

La variation de la conductivité totale de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , comparée à celle du composé non substitué  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [1] et à celle de l'électrolyte traditionnel YSZ (8% mol) [5], est présentée sur la Figure II-3-11.



**Figure II-3-11 : Diagramme d'Arrhénius de la conductivité totale de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , comparé à celui de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  et YSZ (8% mol).**

La substitution du lanthane par du strontium entraîne une augmentation de la conductivité de l'apatite. A 700°C, la conductivité de  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est de  $2,6 \cdot 10^{-3}$  S/cm tandis que celle de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  est de  $3,3 \cdot 10^{-4}$  S/cm. L'énergie d'activation du composé substitué est légèrement plus faible ( $E_a = 0,78$  eV) que celle du composé non substitué ( $E_a = 0,88$  eV).

En revanche, la conductivité de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est plus faible que celle du composé YSZ, bien que les deux matériaux frittés aient des tailles de grains identiques ( $d_{50} = 0,7$  μm). A

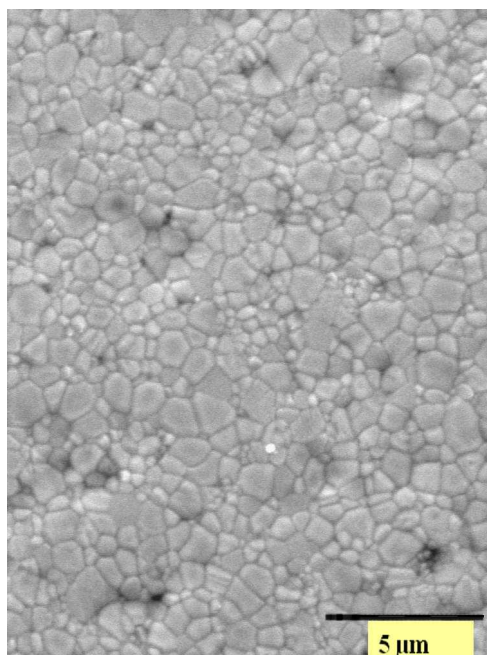
700°C, la conductivité de YSZ est de  $1,1 \cdot 10^{-2}$  S/cm. Néanmoins, son énergie d'activation est plus élevée ( $E_a=0,92$  eV) que celle de l'apatite.

Finalement, bien que les valeurs de conductivité de l'apatite dopée strontium soient plus faibles que celles de YSZ, elles restent en accord avec les performances recherchées pour un électrolyte dans la gamme de température recherchée (650-700°C).

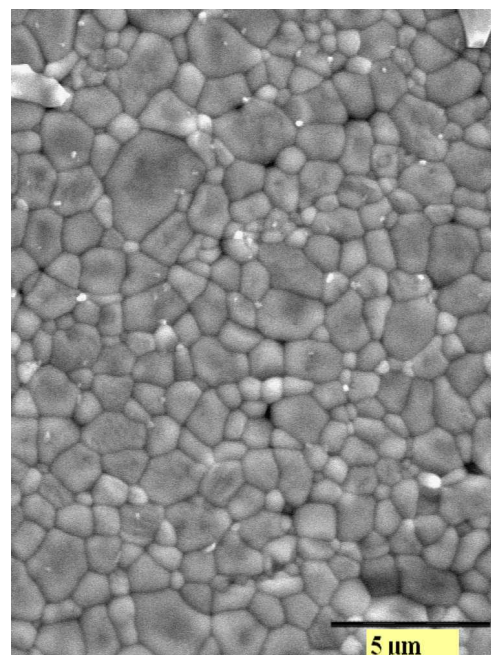
Des mesures de semi-perméabilité ont été effectuées sur le matériau apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  [6] de manière à déterminer son nombre de transport électronique. Une valeur proche de  $5 \cdot 10^{-5}$  a été trouvée entre 700 et 1000°C. L'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  pourra donc être considérée comme un conducteur purement ionique.

### B. Influence de la microstructure de l'apatite sur les propriétés de conduction

De manière à faire croître la taille des grains, l'électrolyte a été fritté à 1400°C pendant 6h et 10h et à 1500°C pendant 8h. Les microstructures correspondantes à ces températures de frittage sont présentées Figure II-3-12.



(a)



(b)



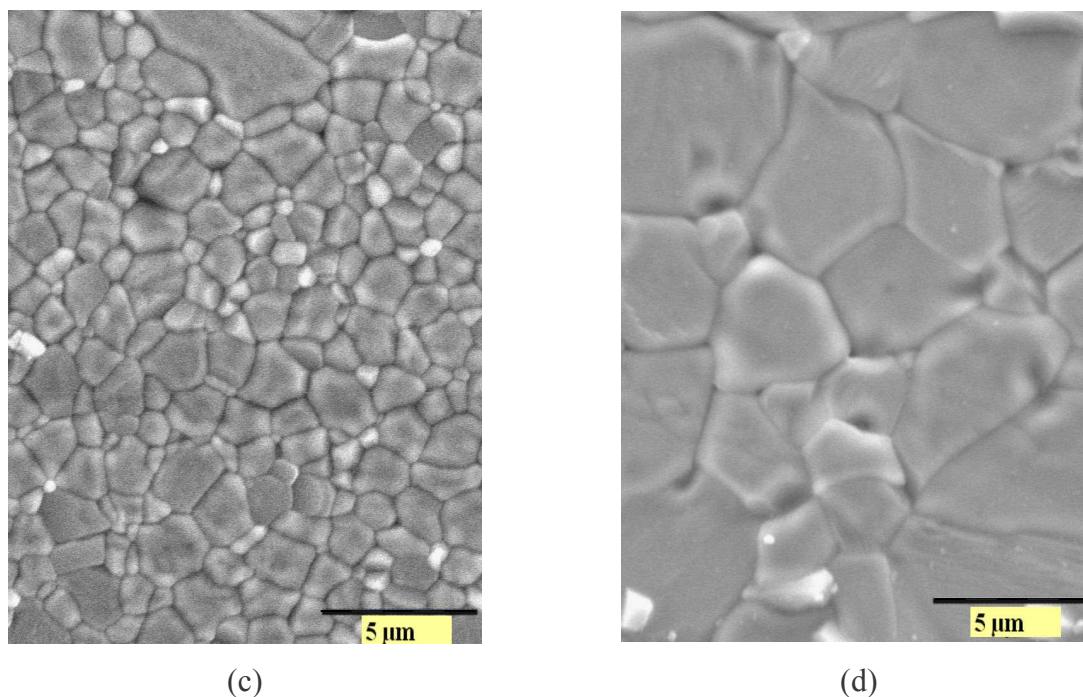


Figure II-3-12 : Micrographies MEB des échantillons d'électrolyte frittés sous air à (a) 1400°C-2h, (b) 1400°C-6h, (c) 1400°C-10h et (d) 1500°C-8h.

L'augmentation du temps de palier à 1400°C ainsi que de la température de frittage du matériau apatite à 1500°C permet de faire croître la taille des grains, sans diminution de la densité relative des échantillons (Tableau II-3-2).

Conditions de frittage	Densité relative (%)	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )	Densité de joints de grains ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )
1400°C-2h	98,2	0,7	3,98
1400°C-6h	99,0	0,8	3,24
1400°C-10h	99,4	1,5	1,57
1500°C-8h	99,4	3,9	0,61

Tableau II-3-2 : Influence des conditions de frittage sur la microstructure des échantillons apatite.

La taille moyenne des grains ainsi que la densité de joints de grains par unité de surface ont été déterminées par analyse d'image, à partir du logiciel Aphélon (chapitre 2, partie II).

Ces matériaux ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance. La Figure II-3-13 présente les diagrammes de Nyquist à 300°C des échantillons apatite frittés sous ces différentes conditions.

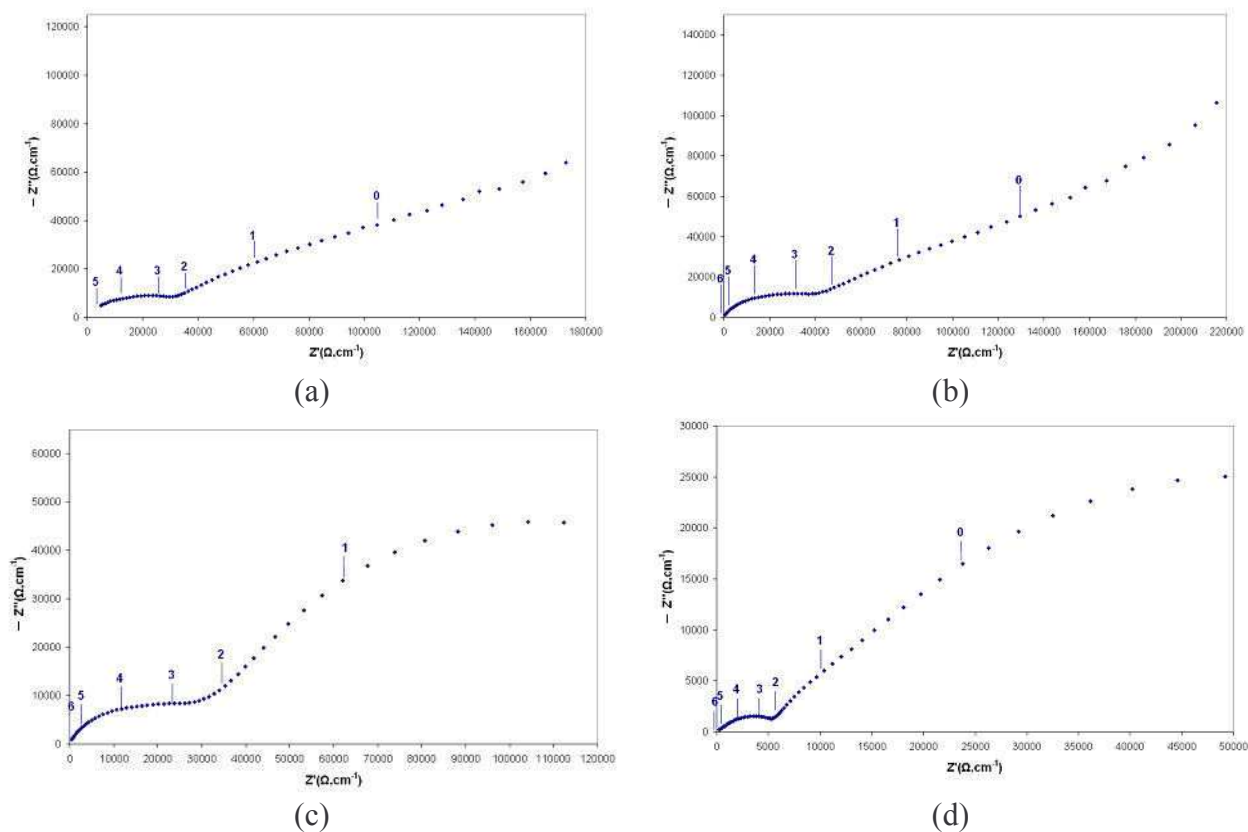


Figure II-3-13 : Diagrammes de Nyquist à 300°C des échantillons frittés à (a) 1400°C-2h, (b) 1400°C-6h, (c) 1400°C-10h et (d) 1500°C-8h.

La distribution en fréquence des matériaux apatites frittés sous différentes conditions est sensiblement la même. La déconvolution des spectres est ici encore assez délicate. Nous considérerons alors une seule contribution dans la gamme de fréquence  $10^2$ - $10^6$  Hz qui regroupe la contribution intragranulaire à haute fréquence ( $10^6$ - $10^5$  Hz) et la contribution des joints de grains à moyenne fréquence ( $10^5$ - $10^2$  Hz).

Les diagrammes d'Arrhénius représentant l'évolution de la conductivité des matériaux en fonction de la température sont présentés Figure II-3-14.

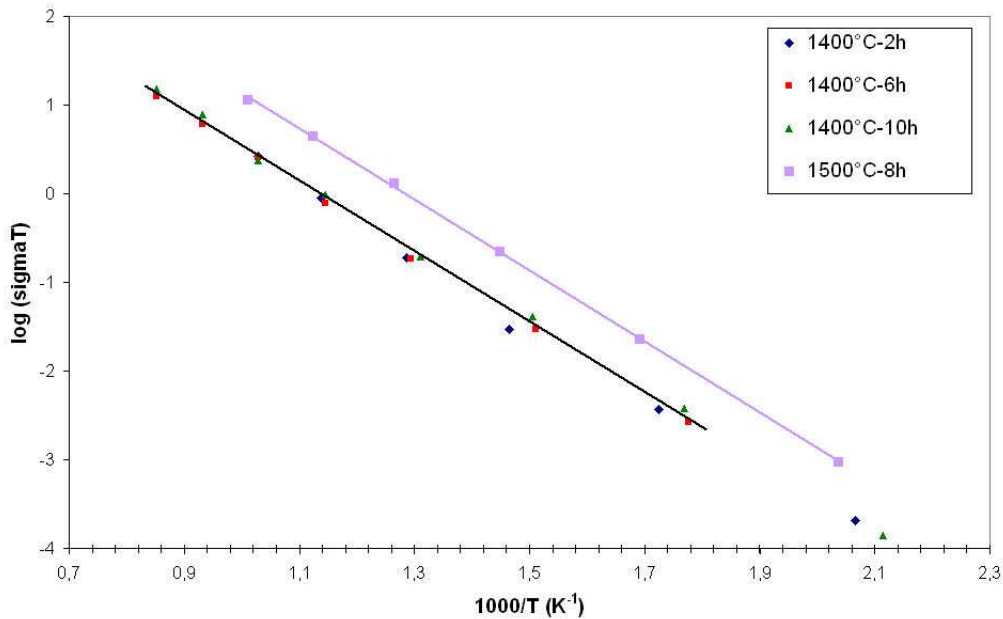


Figure II-3-14 : Diagramme d'Arrhénius des matériaux apatites frittés à 1400°C pendant 2,6 et 10h et à 1500°C pendant 8h.

Conditions de frittage	Conductivité ionique à 700°C (S/cm)	Energie d'activation (eV)
1400°C-2h	$2,60 \cdot 10^{-3}$	0,78
1400°C-6h	$2,40 \cdot 10^{-3}$	0,79
1400°C-10h	$2,51 \cdot 10^{-3}$	0,78
1500°C-8h	$1,16 \cdot 10^{-2}$	0,79

Tableau II-3-3 : Valeurs de conductivités ioniques et d'énergies d'activation des composés apatites frittés sous différentes conditions.

La conductivité ionique du matériau apatite ne varie pas avec la durée du palier à 1400°C (Tableau II-3-), alors que la taille des grains de ce matériau augmente et que la densité des joints de grains diminue (Tableau II-3-2). En revanche, un saut de conductivité est observé lorsque le matériau est fritté à 1500°C pendant 8h. La conductivité devient alors très proche de celle de l'électrolyte YSZ <sup>[5]</sup>. Les énergies d'activation des matériaux frittés à 1400 et 1500°C sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que les mécanismes de conduction sont les mêmes à ces températures.

A ce stade de l'étude, nous ne savons pas si la diminution de la conductivité du matériau apatite fritté à 1400°C est provoquée par une forte densité de joints de grains ou par la nature des joints de grains.

La présence éventuelle de phases secondaires, formées à l'issue de la synthèse de la poudre apatite (i.e  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), a été étudiée par diffraction des RX sur les matériaux apatite frittés à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h et à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h (Figure II-3-15).

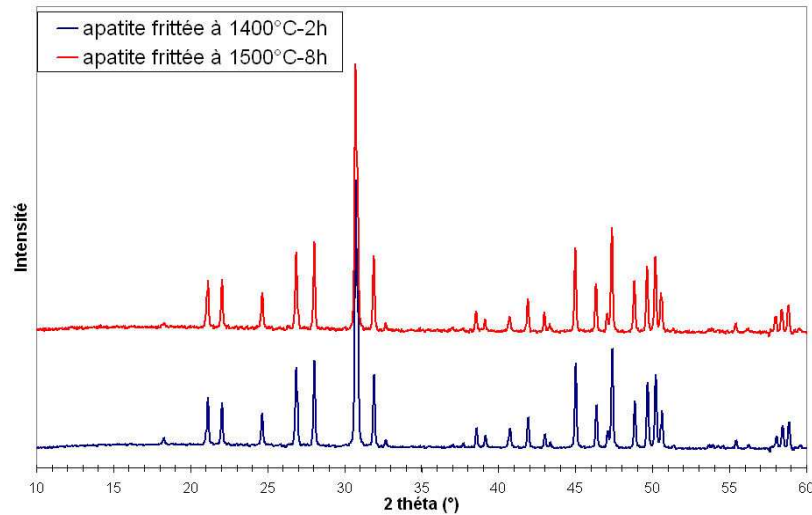


Figure II-3-15 : Diffractogrammes de l'apatite frittée à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h et à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h.

Aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des RX, quelles que soient les conditions de frittage. Cependant, la limite de détection de la diffraction des RX est estimée à 2%. Une observation par microscopie électronique en transmission a donc été effectuée sur ces échantillons. Elle devrait permettre non seulement de localiser les éventuelles phases secondaires dans le matériau apatite mais également de vérifier la « propreté » des joints de grains (Figure II-3-16).

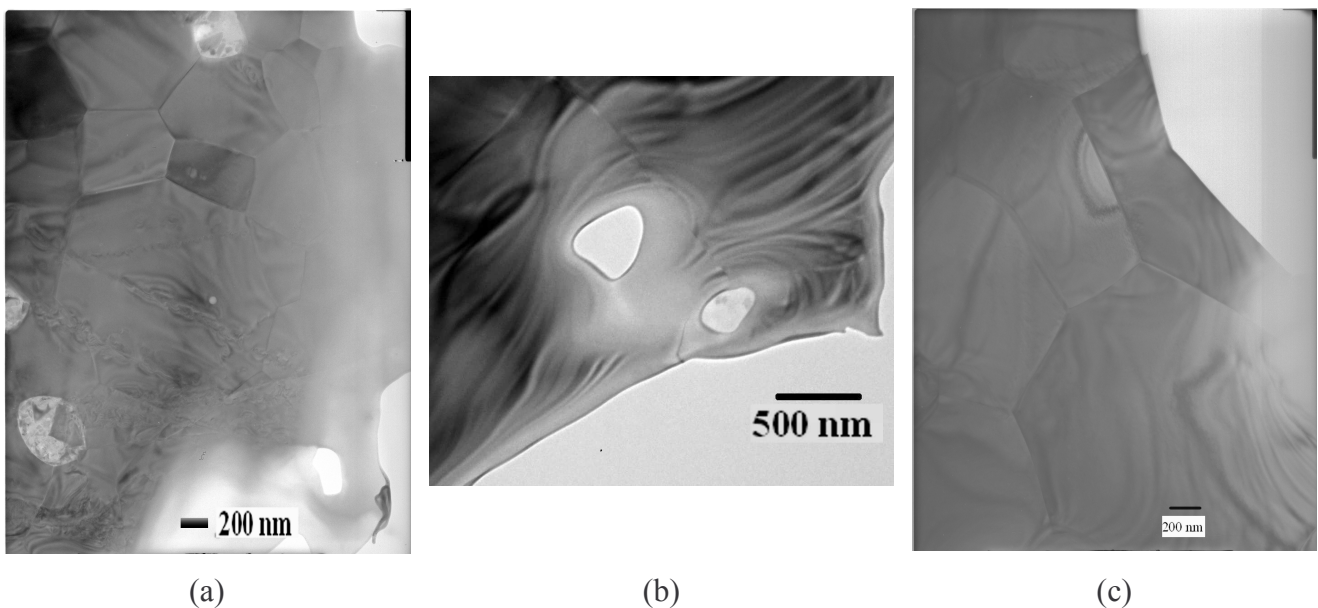


Figure II-3-16 : Images de microscopie électronique en transmission sur les matériaux apatites frittés à  $1400^\circ\text{C}$  pendant (a) 2h, (b) 10h et (c) à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h.

Dans les trois conditions de frittage, les joints de grains et les points triples sont propres et exempts de phases secondaires. En revanche, des cristaux blancs apparaissent dans les matériaux frittés à 1400°C. Des analyses EDS effectuées sur ces cristaux n'ont pas révélé la présence de strontium. Ils pourraient donc correspondre à des phases secondaires du type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Ces cristaux disparaissent lorsque le matériau apatite est fritté à 1500°C pendant 8h.

Aucune mesure de conductivité n'a été réalisée sur ces phases secondaires dans la littérature mais par analogie avec la phase isolante  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [7-9], la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  pourrait être considérée comme peu conductrice des ions  $\text{O}^{2-}$ . Nous n'avons aucune donnée concernant la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .

La présence de ces deux phases dans le matériau apatite fritté à 1400°C pourrait expliquer les valeurs de conductivité plus faibles par rapport au matériau fritté à 1500°C. Ainsi, à 1400°C, nous ne pouvons pas connaître la contribution positive ou négative des joints de grains sur la conduction du matériau apatite. En revanche, lorsque le matériau est fritté à 1500°C, l'absence de phases secondaires et une faible densité de joints de grains semble pouvoir expliquer l'augmentation de la conductivité ionique par rapport au matériau fritté à 1400°C.

### C. Influence de l'atmosphère de frittage sur la conductivité ionique de l'apatite

L'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été frittée à 1400°C pendant 2h sous balayage d'azote ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-5}$  MPa) avec pour objectif d'éliminer la présence des phases secondaires. La microstructure du matériau est légèrement modifiée par rapport à un frittage sous air : les grains ont sensiblement grossi, leur taille moyenne est centrée sur 0,83  $\mu\text{m}$  et la densité relative du matériau est de 97,4% (Figure II-3-17).

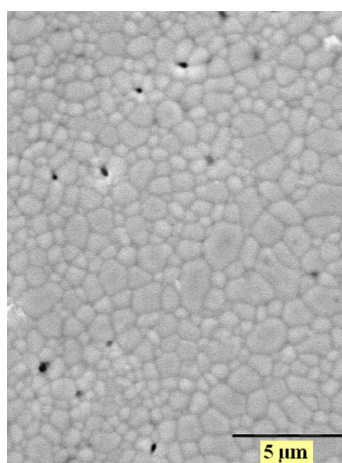


Figure II-3-17 : Micrographie MEB d'un échantillon apatite fritté sous azote à 1400°C pendant 2h.

La conductivité ionique de ce matériau a été mesurée par spectroscopie d'impédance (Figure II-3-18).

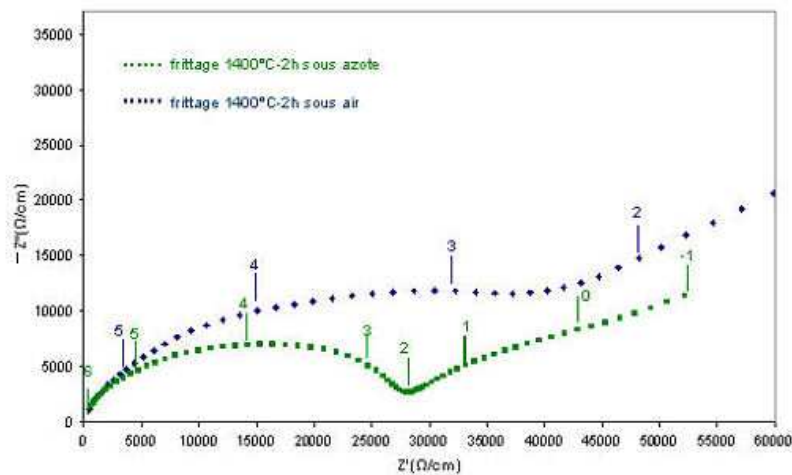


Figure II-3-18 : Diagrammes d'impédance à 300°C des échantillons apatite frittés sous air et sous azote à 1400°C pendant 2h.

A 300°C, la répartition en fréquence des deux diagrammes des matériaux frittés sous air et sous azote est similaire. La résistance de l'apatite frittée sous azote est plus faible que celle de l'apatite frittée sous air.

De la même manière que précédemment, nous considérerons que la contribution comprise entre  $10^6$  et  $10^2$  Hz correspond à celle de l'électrolyte et regroupe les contributions des grains et des joints de grains, qu'il est difficile de séparer. Les conductivités des matériaux ont donc été calculées à partir de la somme des résistances des contributions grains+joints de grains (Figure II-3-19 et Tableau II-3-6).

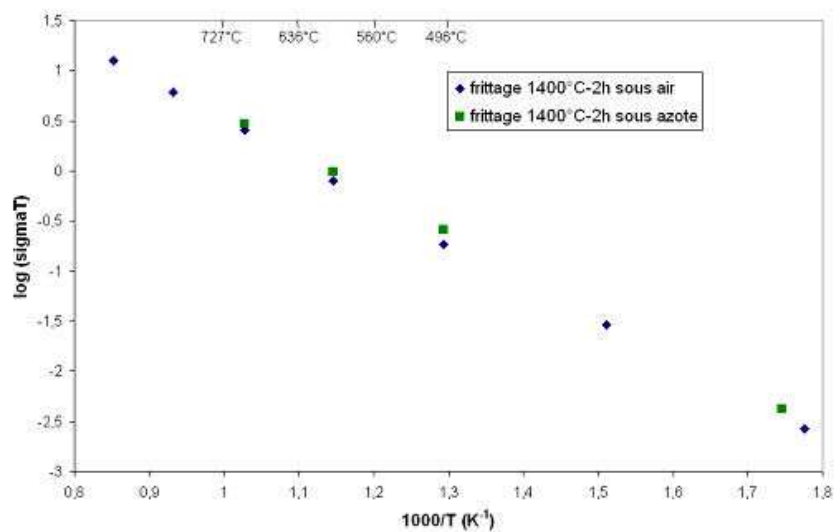


Figure II-3-19 : Diagrammes d'Arrhénius des matériaux apatites frittés à 1400°C pendant 2h sous air et sous azote.

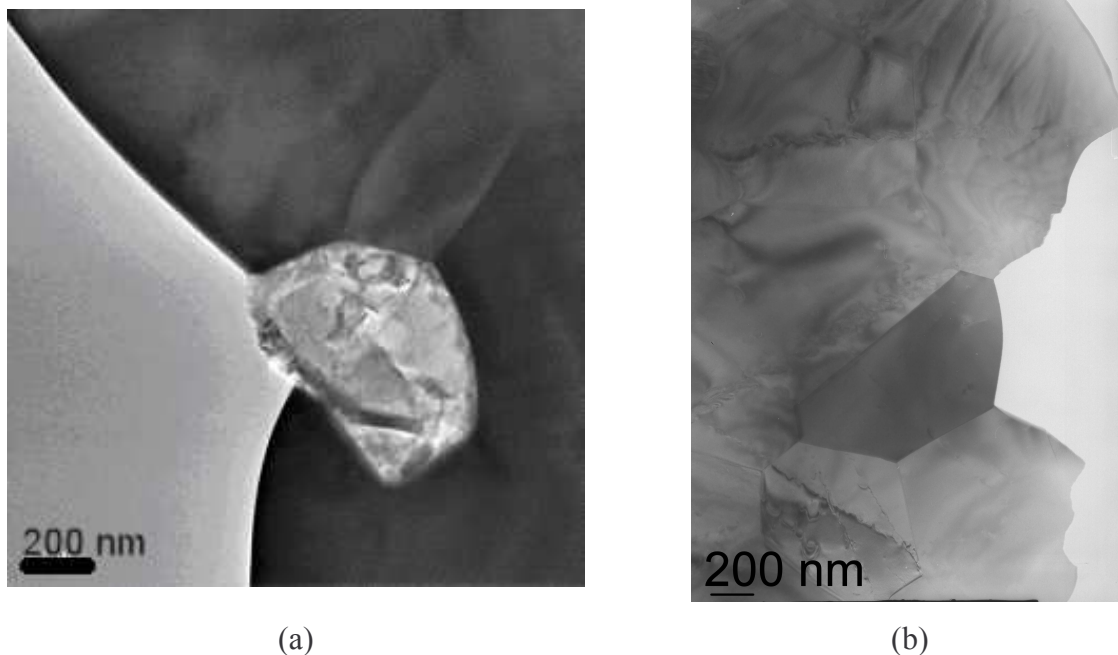


Conditions de frittage	Conductivité ionique à 700°C (S/cm)	Energie d'activation (eV)
1400°C-2h sous air	$2,50 \cdot 10^{-3}$	0,78
1400°C-2h sous azote	$3,02 \cdot 10^{-3}$	0,77

**Tableau II-3-4 : Valeurs des conductivités ioniques et des énergies d'activation des composés apatites frittés sous air et sous azote à 1400°C pendant 2h.**

A 700°C, la conductivité de l'apatite frittée sous azote est sensiblement supérieure à celle de l'apatite frittée sous air. Les énergies d'activation sont identiques. Il y a donc peu d'évolution de la conductivité ionique lorsque le matériau est fritté sous conditions moins oxydantes que l'air.

Comme le montrent les clichés MET de la Figure II-3-20, les phases secondaires sont encore présentes sous forme de cristaux blancs dans le matériau fritté sous azote (a). L'atmosphère de frittage n'est peut être pas suffisamment réductrice pour permettre une dissolution totale de ces phases dans la matrice apatite. Les joints de grains et les points triples restent exempts de phases secondaires (b).



**Figure II-3-20 : Images de microscopie électronique en transmission sur le matériau apatite fritté à 1400°C pendant 2h sous azote.**

Finalement, il semblerait que ces phases secondaires constituent un frein pour la circulation des ions  $O^{2-}$  au sein du matériau apatite, en raison de la réduction de la section de passage des ions oxyde par une phase isolante et/ou de la variation de stœchiométrie de l'apatite. La présence des phases secondaires à 1400°C ne semble pas aberrante en se référant au diagramme de phase  $La_2O_3/SiO_2$ . Celui ci montre que la phase apatite n'est



thermodynamiquement pas la plus stable en dessous de 1600°C puisque les deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sont présentes.

Pour des raisons de mise en forme des éléments de la pile par co-frittage, la température de frittage de l'électrolyte sera fixée à 1400°C, malgré la présence des phases secondaires. Nous avons vérifié la stabilité des propriétés de conduction de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  à 700°C pendant 100h.

#### D. Vieillessement du matériau apatite sous air à 700°C

Le matériau apatite a été fritté sous air à 1400°C pendant 2h. Le Tableau II-3- représente l'évolution de la conductivité ionique du matériau apatite en fonction du temps, sous air à 700°C.

Temps (h)	0	1	17	20	23	25	100
$\sigma$ (S/cm)	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

**Tableau II-3-5 : Variation de la conductivité du matériau apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  fritté sous air à 1400°C pendant 2h, en fonction du temps à 700°C.**

La conductivité du matériau apatite est stable pendant 100h à 700°C. Les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ne semblent donc pas croître dans ce matériau pendant le fonctionnement à 700°C.

## IV. Conclusion

L'électrolyte apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est un conducteur purement ionique, ce qui est un avantage important par rapport à d'autres matériaux d'électrolytes qui présentent souvent un part de conduction électronique sous faible pression partielle d'oxygène. La conductivité de l'apatite frittée à 1400°C pendant 2h est de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm à 700°C. Elle n'évolue pas avec la durée du palier à 1400°C, bien qu'une légère croissance granulaire ait été observée (la taille moyenne des grains des matériaux frittés à 1400°C pendant 2h et 10h évolue de 0,7 à 1,5  $\mu\text{m}$ ). Des observations par Microscopie Electronique en Transmission ont montré la présence de deux phases secondaires isolantes lorsque le matériau est fritté à 1400°C. Ces phases constituent un frein à la conduction de l'apatite et leur présence ne permet donc pas de connaître l'influence de la taille des grains sur la conduction du matériau apatite à 1400°C. Une atmosphère de frittage moins oxydante ne permet pas de faire disparaître les phases secondaires. Néanmoins, elles ne semblent pas croître sous air à 700°C, puisque la conductivité ionique de l'apatite est stable au moins une centaine d'heures. Une augmentation de la température de frittage de l'électrolyte à 1500°C permet de faire croître les grains et de

résorber les deux phases secondaires. Ainsi, la conductivité du matériau apatite à 700°C passe de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm pour un frittage à 1400°C pendant 2h à  $1,2 \cdot 10^{-2}$  S/cm pour un frittage à 1500°C pendant 8h.

La mise en forme de la pile par co-frittage impose une température de frittage de l'électrolyte de 1400°C, favorisant la présence des phases secondaires qui réduisent la conduction du matériau apatite. Malgré cela, à cette température, l'apatite possède les principales caractéristiques requises pour un électrolyte de pile SOFC fonctionnant à 700°C (densité élevée, conduction purement ionique, stabilité chimique et électrochimique).

## V. Bibliographie

- [1] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.
- [2] Zview for Windows: Impedance/Gain Phase Graphing and Analysis Software-Operating Manual, Version 2.1, Scribner Associates, Southern Pines, NC, USA, 1998.
- [3] Schouler E, Fouletier J, Duclot M, et al., Rev. int. hautes Températ. Réfract., 1979, 16, p. 39.
- [4] Brisse A, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour pile à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse de doctorat, 2006, Université Joseph Fourier de Grenoble.
- [5] Han M, Tang X, Yin H, et al., Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs, Journal of Power Sources, 2007, 165, 2, p. 757-763.
- [6] Brisse A, Sauvet A.L, Barthet C, et al., Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , Solid State Ionics, 2007, 178, 23-24, p. 1337-1343.
- [7] Qiu L, Ichikawa T, Hirano A, et al.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 2003, 158, 1-2, p. 55-65.
- [8] Takeda Y, Ueno H, Imanishi N, et al.,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  for the electrode of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 1996, 86-88, Part 2, p. 1187-1190.
- [9] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, et al.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 1999, 118, 3-4, p. 187-194.

# Partie III

## La cathode de la pile à combustible SOFC

<b>I. Introduction</b>	<b>99</b>
<b>II. Mise en forme de la cathode</b>	<b>99</b>
<b>A. La poudre pérovskite</b>	<b>99</b>
<b>B. Mise en forme de la cathode par coulage en bande</b>	<b>101</b>
1. Caractérisation d'agents porogènes adaptés à la réalisation de matériaux poreux	101
2. Suspensions de coulage	102
3. Coulage en bande, découpe et thermocompression	103
4. Déliantage	103
5. Frittage	104
6. Conclusion	105
<b>C. Adaptation du comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode</b>	<b>106</b>
<b>D. Elaboration de matériaux poreux à porosité contrôlée par coulage en bande de suspensions pérovskite chargées en amidon de maïs</b>	<b>108</b>
<b>E. Co-frittage de l'électrolyte et de la cathode</b>	<b>109</b>
<b>F. Conclusion</b>	<b>111</b>
<b>III. Perméabilité gazeuse d'un support poreux</b>	<b>112</b>
<b>A. Introduction</b>	<b>112</b>
<b>B. Diffusion du gaz à travers un support poreux, loi de Darcy</b>	<b>112</b>
<b>C. Conclusion</b>	<b>116</b>
<b>IV. Propriétés électriques de la cathode</b>	<b>116</b>
<b>A. Influence du taux de porosité de la cathode</b>	<b>116</b>
<b>Conclusions</b>	<b>122</b>
<b>B. Matériau de cathode composite</b>	<b>123</b>
<b>C. Couche cathodique supplémentaire</b>	<b>131</b>
<b>D. Réduction de l'épaisseur de la cathode</b>	<b>134</b>
<b>V. Conclusion</b>	<b>135</b>
<b>VI. Bibliographie</b>	<b>136</b>

## I. Introduction

Un des éléments constitutifs de la pile à combustible SOFC est le matériau de cathode, catalyseur de la réduction de l'oxygène gazeux en ions  $O^{2-}$  diffusant dans l'électrolyte solide. Un bon matériau de cathode doit d'une part présenter une conductivité électrique supérieure à 50 S/cm ainsi que de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et, d'autre part, être perméable au gaz ce qui requiert une porosité ouverte supérieure à 30% en volume. Le matériau de cathode doit également être compatible avec l'électrolyte : la réactivité chimique entre les deux matériaux ainsi que l'écart des coefficients de dilatation doivent être minimisés.

Basé sur ces critères, notre choix s'est porté sur un matériau de cathode pérovskite de composition  $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ . Ce matériau est mis en forme par coulage en bande, thermocompressé avec l'électrolyte puis co-fritté.

Ce chapitre est scindé en trois parties : la première partie traite de la mise en forme de la cathode poreuse par coulage en bande et de l'adaptation du comportement au frittage du matériau de cathode avec celui de l'électrolyte en vue de leur co-frittage. La deuxième partie traite de la perméabilité aux gaz du matériau de cathode. Enfin, dans une dernière partie, les performances électrochimiques du matériau de cathode ont été évaluées par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. Les influences du taux de porosité de la cathode, de sa nature chimique mais également de son épaisseur sur les performances ont été évaluées.

## II. Mise en forme de la cathode

### A. La poudre pérovskite

La poudre pérovskite, de composition  $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  est une poudre commerciale fournie par Praxair. Cette poudre a été synthétisée par spray pyrolyse et est constituée d'agglomérats de nanoparticules d'environ 200 nm de diamètre (Figure III-1).

Sa densité est de 6 et sa surface spécifique est de 5,2 m<sup>2</sup>/g.

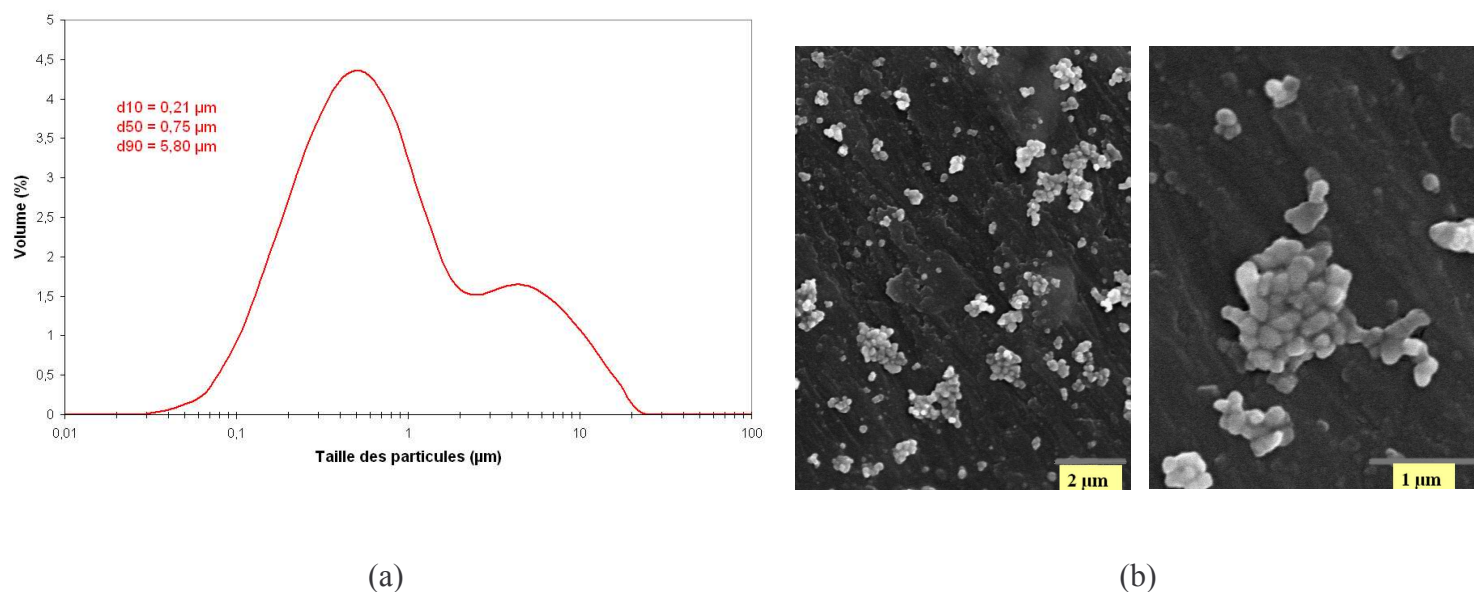


Figure III-1 : Caractéristiques morphologiques de la poudre pérovskite : (a) distribution granulométrique et (b) micrographies par Microscopie Electronique à Balayage.

Aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des RX sur cette poudre (Figure III-2).

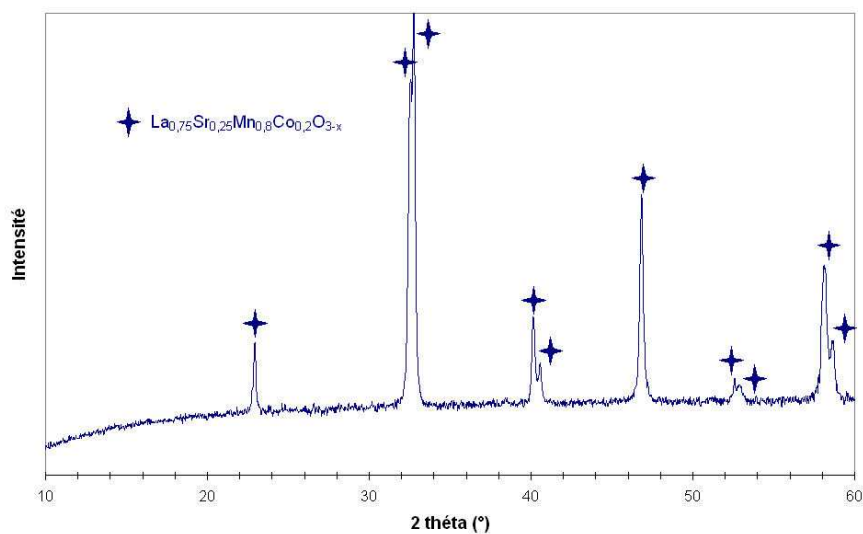


Figure III-2 : Diffractogramme de la poudre pérovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  fournie par Praxair.

La stœchiométrie de la poudre pérovskite a été vérifiée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES, après sa dissolution par micro-ondes dans un mélange d'acides constitué d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide phosphorique. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le Tableau III-1.

Elément	% massique théorique dans $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	% massique mesuré
La	57,30	55,62
Sr	12,05	12,95
Mn	24,17	24,84
Co	6,48	6,59

**Tableau III-1 : Analyses ICP de la poudre pérovskite fournie par Praxair et comparaison avec les valeurs attendues.**

Les écarts à la stœchiométrie recherchée sont relativement faibles pour le Sr, le Mn et le Co ; en revanche, cet écart est plus important pour le La, probablement à cause d'une mauvaise dissolution de cet élément chimique dans les acides.

### **B. Mise en forme de la cathode par coulage en bande**

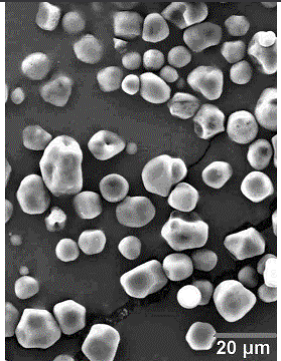
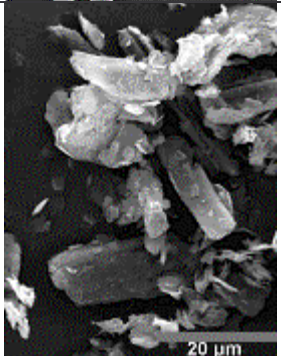
La cathode doit présenter une porosité ouverte d'au moins 30% en volume de manière à permettre la diffusion du gaz à travers l'épaisseur de ce matériau. La porosité doit avoir une taille minimale de quelques microns pour faciliter la diffusion du gaz. Différentes méthodes d'élaboration de matériaux poreux sont citées dans la littérature, parmi lesquelles nous retiendrons l'infiltration d'une mousse organique par une suspension céramique, le sous-frittage d'un matériau, des techniques colloïdales <sup>[1]</sup> ou encore l'introduction d'agents porogènes dans la suspension de coulage en bande <sup>[2-6]</sup>. Nous avons retenu cette dernière méthode car elle permet de créer des pores de taille et de forme variables selon le porogène utilisé et favorise également l'interconnexion du réseau poreux.

#### 1. Caractérisation d'agents porogènes adaptés à la réalisation de matériaux poreux

Un agent porogène est un composé pyrolysable, permettant de générer une porosité thermodynamiquement stable lors du frittage si le diamètre des pores est suffisamment important par rapport à la taille des grains de poudre. En général, les particules de porogène ont une taille supérieure à celle des grains de poudre d'au moins un ordre de grandeur, soit une taille d'une dizaine de microns dans notre cas. Ces pores de grande taille ne seront pas résorbés lors du frittage. La quantité de porosité créée dans le matériau dépendra directement de la quantité d'agent porogène introduit dans la suspension. La porosité d'un matériau devient interconnectée pour une teneur en agent porogène comprise entre 15 et 30% en volume, dépendant de sa taille et de sa forme <sup>[7]</sup>.

Deux natures d'agents porogènes ont été utilisées dans ce travail : la première est une poudre d'amidon de maïs <sup>[5, 8]</sup> et la seconde est une poudre de graphite <sup>[9-11]</sup>. Ces porogènes ne sont

pas solubles dans le solvant (MEK/EtOH) et ne présentent pas ou peu d'interactions avec les espèces organiques. Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau III-2.

Porogène	Origine	Granulométrie	Densité	Micrographie
Amidon de maïs	Roquette Frères	$d_{50} = 15 \mu\text{m}$	1,51	
Graphite	Timcal Graphite & Carbon	$d_{50} = 10 \mu\text{m}$	2,20	

**Tableau III-2 : Caractéristiques des deux agents porogènes utilisés dans les suspensions de coulage.**

La morphologie des deux agents porogènes est totalement différente : celle de l'amidon de maïs est relativement sphérique et homogène alors que celle du graphite est sous forme de plaquettes. La forme des pores résultante après frittage du matériau de cathode dépendra donc directement du type d'agent porogène utilisé.

## 2. Suspensions de coulage

La préparation d'une suspension de coulage diffère légèrement par rapport à un matériau dense (chapitre 1, partie II). L'agent porogène est ajouté après l'étape d'homogénéisation finale de la suspension avec une étape supplémentaire de mélange pendant 3h pour atteindre une distribution uniforme du porogène dans la suspension. L'amidon de maïs, étant un composé hygroscopique, est étuvé à 100°C avant son incorporation dans la suspension de coulage.

Deux proportions différentes d'amidon de maïs et de graphite ont été ajoutées à la suspension de pérovskite. La composition des suspensions optimisées est donnée dans le Tableau III-3.



		1	2
% volumique	Pérovskite	21,4	13,4
	Solvant	45,6	65,3
	Phase organique	17,5	10,9
	Amidon de maïs	15,5	--
	Graphite	--	10,4
$f_V^{AP} = \frac{V_{AP}}{V_{AP} + V_{c\acute{e}ramique}} (\%)$		42,2	43,8

**Tableau III-3 : Composition des suspensions de coulage en bande ;  $f_V^{AP}$  = fraction volumique d'agent porogène introduit dans la suspension de coulage,  $V_{AP}$  = volume d'agent porogène,  $V_{c\acute{e}ramique}$  = volume de poudre pérovskite.**

L'introduction d'un agent porogène dans une suspension de coulage en bande impose généralement une augmentation de la teneur en liant et en plastifiant par rapport à une suspension pérovskite dense, de manière à assurer une tenue mécanique et une flexibilité de la bande crue satisfaisantes. Le taux de charge de la suspension est également réduit en raison de l'augmentation de viscosité résultant de l'ajout de l'agent porogène.

### 3. Coulage en bande, découpe et thermocompression

Après coulage de la suspension selon le protocole établi dans le chapitre 1 de la partie II et séchage de la bande, celle-ci est poinçonnée en pastilles de 30 mm de diamètre. Une bande crue a une épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Plusieurs pastilles d'une même bande sont ensuite empilées puis thermocompressées à une température de 85°C et sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn. Le taux de compaction (inorganique uniquement) varie de 47,3% pour le graphite à 53% pour l'amidon de maïs. Les pastilles sont conservées en milieu anhydre pour éviter toute reprise d'eau et gonflement des particules d'amidon de maïs.

### 4. Déliantage

Le cycle thermique de déliantage d'un matériau de cathode contenant un agent porogène diffère de celui d'un matériau n'en contenant pas, mais diffère également selon le type d'agent porogène utilisé (Figure III-3). En effet, la pyrolyse de l'amidon de maïs est réalisée à plus faible température (de l'ordre de 600°C) que celle du graphite (de l'ordre de 900°C).

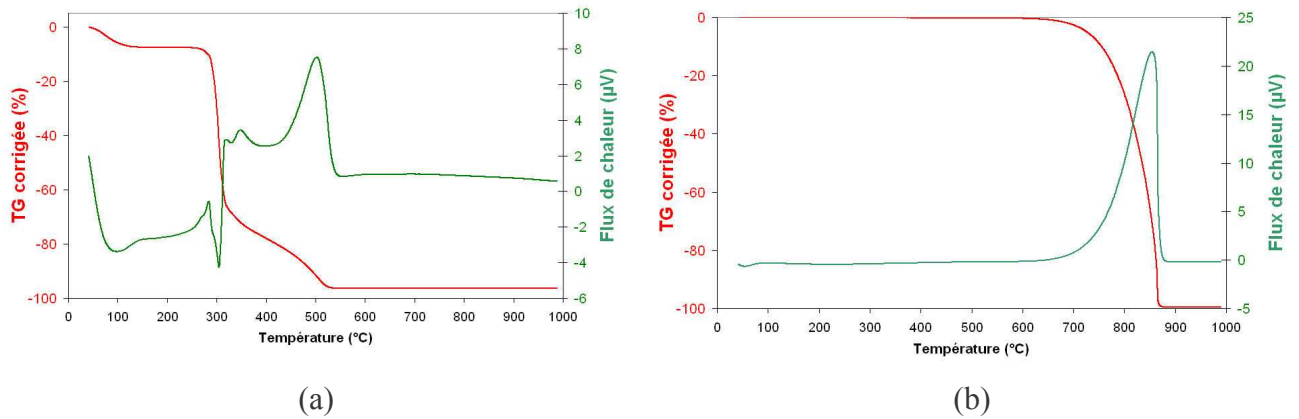


Figure III-3 : ATD-TG de l'amidon de maïs (a) et du graphite (b) réalisées sous air à 1000°C, avec une rampe de montée en température de 5°C/mn.

Le cycle thermique de déliantage des échantillons de cathode contenant un agent porogène est résumé dans le Tableau III-4 :

Agent porogène	Rampe 1	Palier	Rampe 2
Amidon de maïs	0,2°C/mn	600°C-2h	5°C/mn → Tamb
Graphite	0,2°C/mn	900°C-2h	5°C/mn → Tamb

Tableau III-4 : Cycle thermique de déliantage sous air des échantillons de cathode contenant un agent porogène.

### 5. Frittage

Une analyse dilatométrique a été réalisée sur un matériau de cathode poreux (amidon de maïs,  $f_v^{AP}=42,2\%$ ), de manière à évaluer son retrait au cours du frittage sous air à 1400°C pendant 2h (Figure III-4).

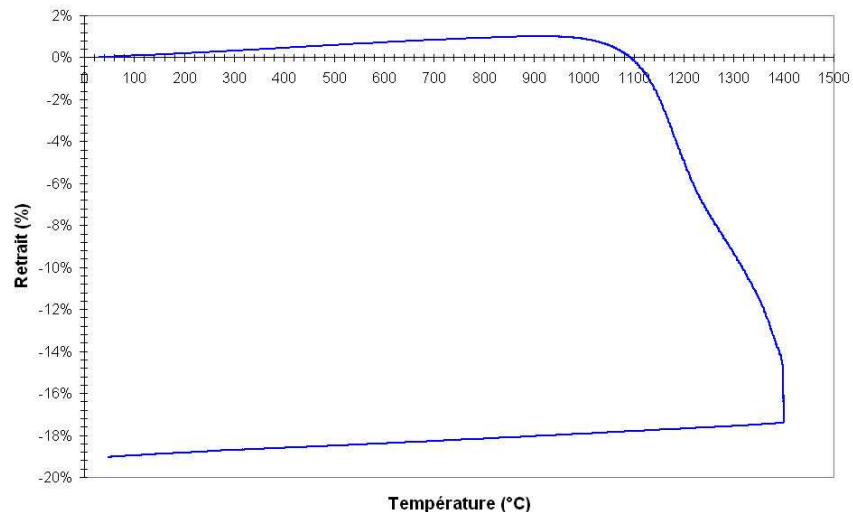
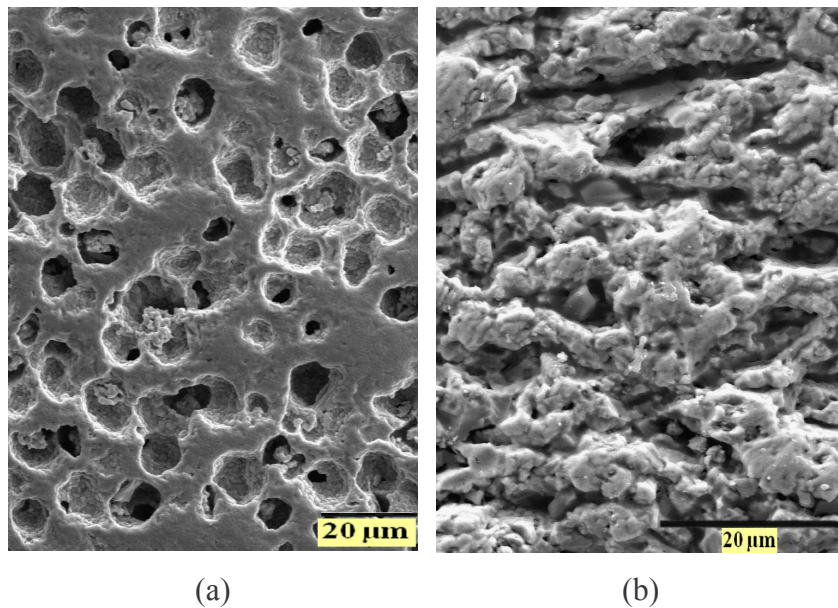


Figure III-4 : Analyse dilatométrique effectuée à 1400°C pendant 2h sur un échantillon pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ ) poreux (amidon de maïs,  $f_v^{AP} = 42,2\%$ ) thermocompressé et délianté.

Le frittage de ce matériau sous air à 1400°C pendant 2h conduit à un retrait linéaire de 19% et à une densité relative de 66,5% (Figure III-5 (a)).

Quant au matériau de cathode poreux élaboré en utilisant le graphite, la porosité, de l'ordre de 30,5%, est lamellaire et orientée parallèlement au sens du coulage. Les ligaments sont relativement denses (Figure III-5 (b)). Cependant, la porosité est majoritairement fermée, ce qui est évidemment à proscrire pour un matériau de cathode. A la vue de ces résultats, l'utilisation du graphite sera abandonnée et dans la suite de l'étude, seul l'amidon de maïs sera employé en tant qu'agent porogène.



**Figure III-5 : Micrographies MEB d'une coupe d'un échantillon de cathode fritté sous air à 1400°C pendant 2h, (a) amidon de maïs et (b) graphite.**

## 6. Conclusion

Il est possible d'élaborer un matériau de cathode poreux par incorporation d'un agent porogène dans la suspension de coulage en bande. L'amidon de maïs constituera notre référence dans la suite de l'étude étant donné que le graphite conduit à une porosité plus faible et essentiellement fermée.

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'un cœur de pile constitué d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode, par coulage en bande et co-frittage. Le succès du co-frittage des trois matériaux réside en partie dans une adaptation de leurs comportements au frittage.

A ce stade, le frittage de l'électrolyte et de la cathode est relativement différent, d'un point de vue de la température de début de densification mais aussi du retrait final (Figure III-6). Dans la suite de l'étude, nous nous attacherons donc à ajuster le comportement au frittage de ces deux matériaux de manière à éviter toute formation de fissures, de délamination ou de déformations pendant l'étape de co-frittage.

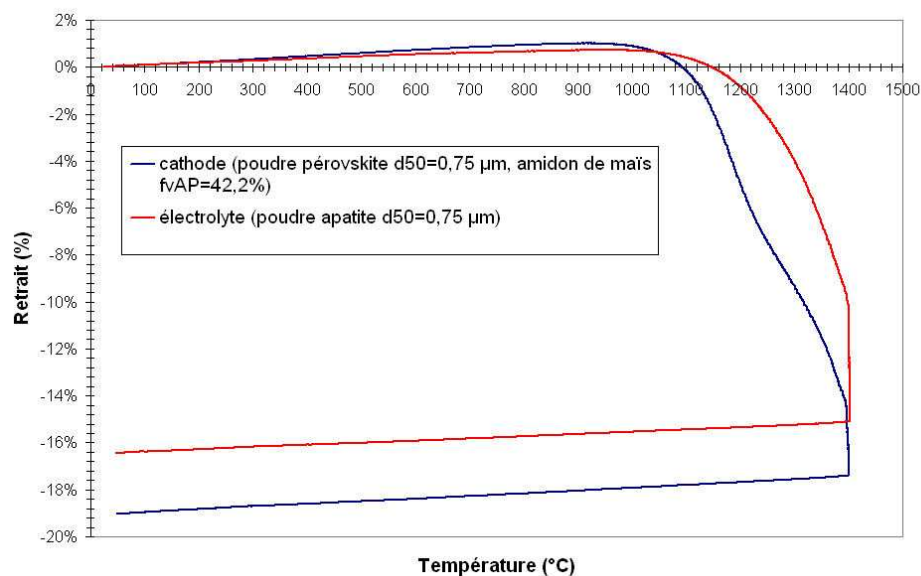
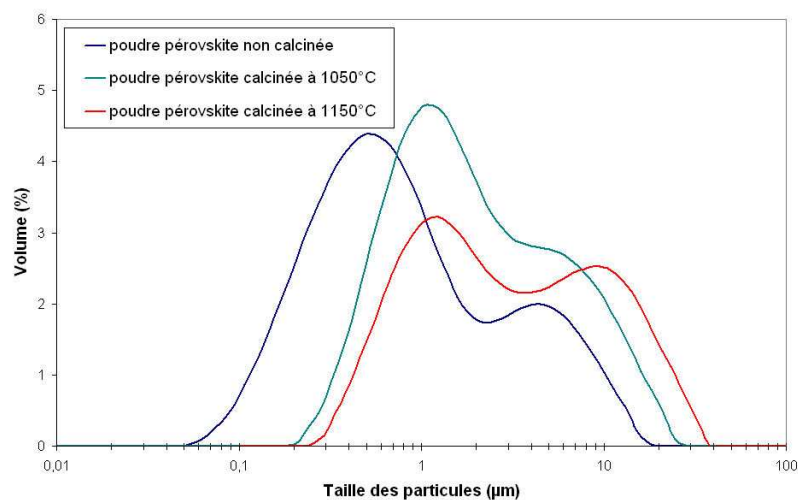


Figure III-6 : Comportement au frittage de l'électrolyte apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ ) et de la cathode pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ , amidon de maïs  $f_v^{AP}=42,2\%$ ).

### C. Adaptation du comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode

La poudre apatite présente une répartition granulométrique monomodale centrée sur  $0,75\mu\text{m}$  et le frittage du matériau d'électrolyte à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h conduit à un matériau dense ( $d_r = 98,2\%/d_{th}$ ). L'adéquation entre les températures de début de densification des matériaux d'électrolyte et de cathode a été réalisée grâce à une diminution de la réactivité au frittage de la poudre pérovskite. Les retraits finaux des deux matériaux, quant à eux, ont été ajustés en modifiant les taux de compaction en cru. Ces derniers sont adaptés en modifiant la teneur en organiques introduits dans les suspensions de coulage ainsi que le rapport volumique liant sur plastifiant.

De manière à diminuer sa réactivité au frittage, la poudre pérovskite a été calcinée à  $1050$  et  $1150^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure III-7 et Tableau III-5).



**Figure III-7 : Répartition granulométrique des poudres pérovskites calcinées à différentes températures.**

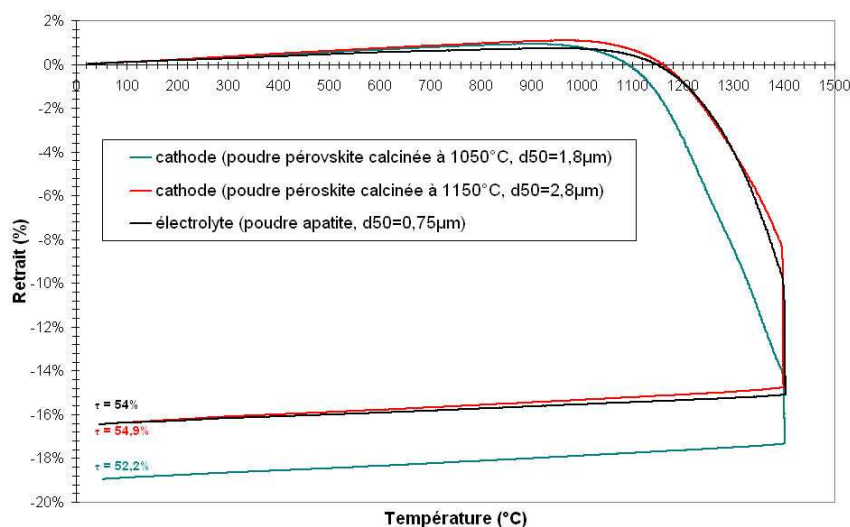
La calcination de la poudre pérovskite à différentes températures conserve la répartition bimodale de la distribution granulométrique.

Température de calcination (°C)	$d_{50}$ (µm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
Non calcinée	0,75	5,2
1050	1,84	2,7
1150	2,84	2,1

**Tableau III-5 : Influence de la température de calcination de la poudre pérovskite sur ses paramètres physico-chimiques (granulométrie et surface spécifique).**

La surface spécifique de la poudre diminue avec l'augmentation de la température de calcination. L'objectif consistant à diminuer la réactivité de la poudre pérovskite est ici atteint.

A partir des poudres pérovskite calcinées, deux échantillons poreux ont été réalisés par coulage en bande de suspensions. Dans les deux cas, la fraction volumique d'amidon de maïs incorporé a été fixée à 42,2%. Une analyse dilatométrique a ensuite été effectuée sur chaque échantillon délianté (Figure III-8). Le comportement dilatométrique de l'électrolyte est reporté sur la figure de manière à le comparer avec celui des cathodes.



**Figure III-8 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'électrolyte avec celui des matériaux de cathode élaborés à partir de poudres pérovskite calcinées à 1050 et 1150°C.  $\tau$  représente le taux de compaction des échantillons déliantés.**

La calcination de la poudre pérovskite à 1150°C pendant 2h permet de faire concorder les températures de début de frittage de l'électrolyte et de la cathode. Les retraits obtenus après frittage sont identiques. A 1050°C, la diminution du taux de compaction par rapport à l'électrolyte a pour conséquence une augmentation du retrait au frittage de 3% et la température de début de densification reste inférieure à celle de l'électrolyte.

#### **D. Elaboration de matériaux poreux à porosité contrôlée par coulage en bande de suspensions pérovskite chargées en amidon de maïs**

Dans la suite de l'étude, la poudre pérovskite a été calcinée sous air à 1150°C pendant 2h. Deux proportions différentes d'amidon de maïs ont été incorporées dans les suspensions de coulage. Les teneurs en porosité résultantes des cathodes frittées sous air à 1400°C pendant 2h varient de 35,8% à 42,7% (Tableau III-6 et Figure III-9).

Fraction volumique de porogène (%)	Taux de porosité (%)
49,7	42,7
42,2	35,8

**Tableau III-6 : Correspondance entre la fraction volumique de porogène introduite dans la suspension de coulage en bande et le taux de porosité de la cathode mesuré par poussée d'Archimède.**



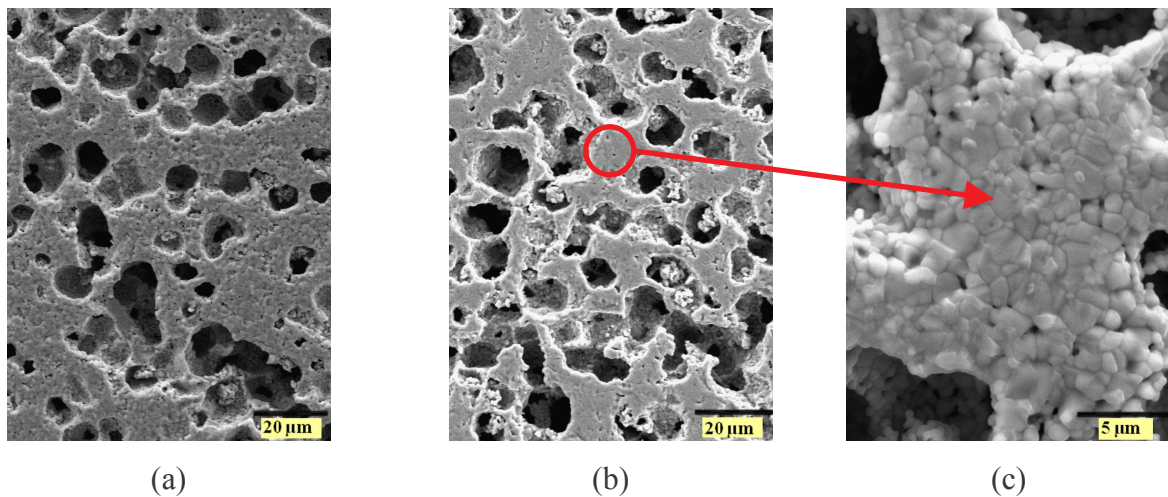


Figure III-9 : Microstructures des échantillons de cathode frittés contenant (a) un taux de porosité de 35,8% et (b) de 42,7% ; (c) zoom sur un ligament.

Dans les deux cas, la porosité est interconnectée et débouchante en surface. Les ligaments sont relativement denses, avec une taille moyenne des grains de 1,5  $\mu\text{m}$ .

La teneur en amidon de maïs dans la suspension de coulage influence peu le retrait que prend la cathode au cours de son frittage (Figure III-10) : la différence de retrait entre les cathodes contenant respectivement 42,2% et 49,7% d'agent porogène est de 1,3%.

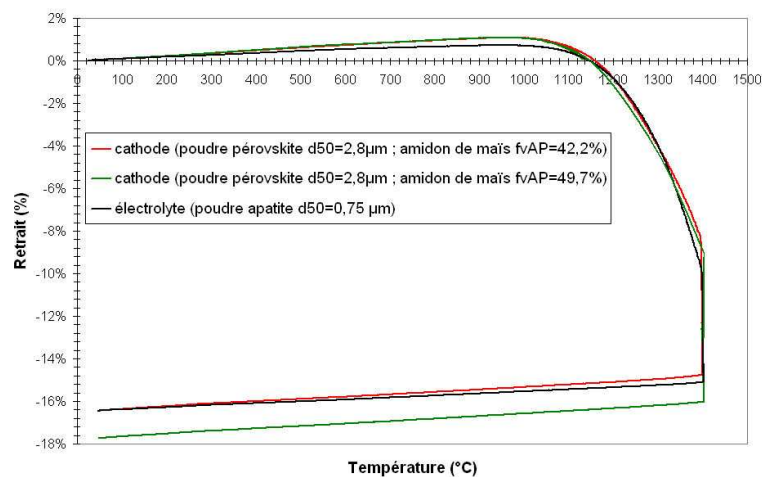
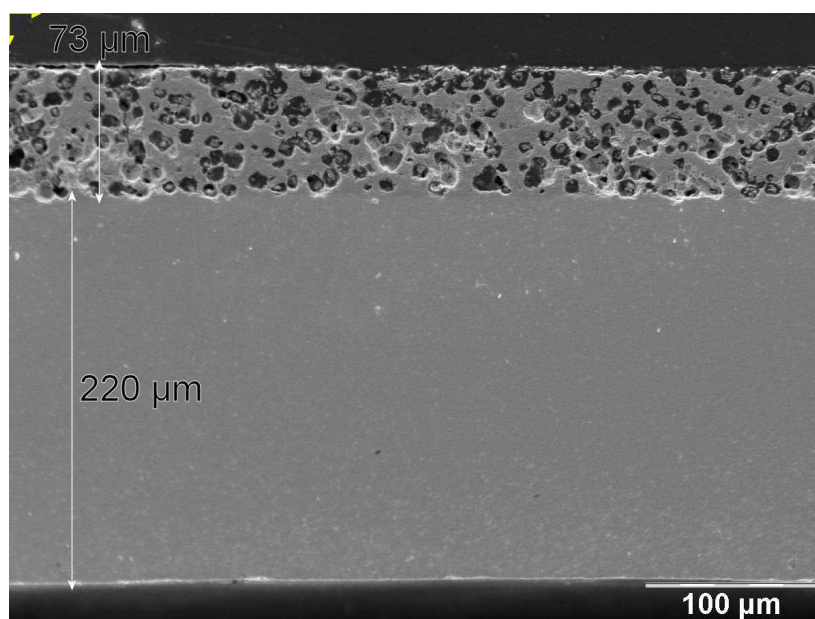


Figure III-10 : Influence de la teneur en porogène sur le retrait au frittage du matériau de cathode.

### E. Co-frittage de l'électrolyte et de la cathode

La demi cellule électrolyte-cathode a été élaborée en empilant une pastille d'électrolyte (poudre apatite,  $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ ) et une pastille de cathode poreuse (poudre pérovskite,  $d_{50} = 2,8 \mu\text{m}$  ; amidon de maïs,  $f_v^{AP} = 42,2\%$  ou  $49,7\%$ ). L'empilement a ensuite été thermocompressé à  $85^\circ\text{C}$  et sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure III-11).





**Figure III-11 : Micrographie MEB de la demi-cellule électrolyte-cathode co-frittée sous air à 1400°C pendant 2h ( $f_v^{AP}$  cathode = 42,2%).**

La demi-cellule est plane. Aucune délamination n'a été observée entre les deux matériaux. L'électrolyte dense et la cathode poreuse ont des épaisseurs respectivement égales à 220 μm et 73 μm. La porosité de la cathode semble interconnectée et ouverte avec une taille de pores d'environ 15 μm. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur des cathodes massives (Figure III-9).

Des analyses EDS réalisées à l'interface entre l'électrolyte et la cathode et dans l'électrolyte à 2 μm de l'interface ont montré l'absence de diffusion des éléments de la pérovskite (Mn, Co) dans l'apatite (Figure III-12 (a)). De plus, aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des RX sur un mélange de poudres apatite et pérovskite fritté à 1400°C pendant 2h puis vieilli à 700°C pendant 48h (Figure III-12 (b)). Ces analyses permettent de montrer que les matériaux d'électrolyte et de cathode sont stables chimiquement pendant le frittage et le fonctionnement de la pile à 700°C.

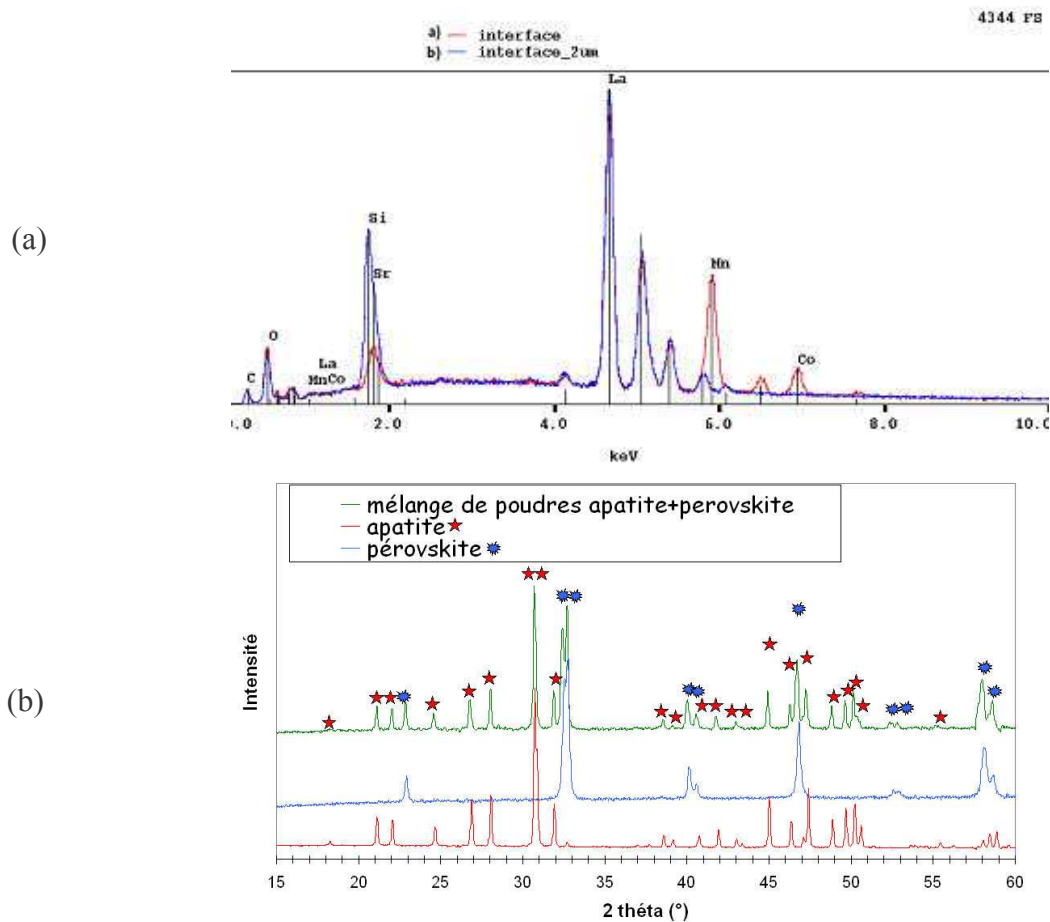


Figure III-12 : (a) Analyses EDS effectuées à l'interface entre l'électrolyte (apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ) et la cathode (pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) et dans le matériau d'électrolyte à 2  $\mu\text{m}$  de l'interface et (b) diffractogramme effectué sur un mélange de poudres apatite+pérovskite (50/50 vol) fritté sous air à 1400°C pendant 2h et vieilli sous air à 700°C pendant 48h.

## F. Conclusion

Des matériaux poreux ( $35,8\% < \text{porosité interconnectée} < 42,7\%$ ) ont été élaborés par coulage en bande de suspensions de pérovskite contenant un agent porogène (amidon de maïs et graphite). Le graphite a été abandonné car il ne permet pas d'obtenir une porosité débouchante en surface suffisante après frittage. En revanche, l'incorporation de l'amidon de maïs dans une suspension de coulage conduit à des matériaux dont la porosité est ouverte et interconnectée. Ces paramètres sont importants car ils vont contrôler la diffusion du gaz à travers l'épaisseur du matériau de cathode depuis sa surface jusqu'à l'interface avec l'électrolyte. Le flux de gaz traversant un matériau poreux est directement relié à l'interconnexion du réseau poreux. Il nous a donc semblé intéressant de mesurer la perméabilité du support poreux en fonction du taux de porosité de la cathode (partie III).

Les cinétiques de frittage et les retraits de l'électrolyte et de la cathode ont été ajustés et le cofrittage des deux matériaux à 1400°C pendant 2h permet d'obtenir une demi cellule plane sans délamination ni réactivité chimique entre l'apatite et la pérovskite.

### III. Perméabilité gazeuse d'un support poreux

#### A. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de mesurer un flux de gaz (azote) traversant une membrane poreuse élaborée par coulage en bande d'une suspension pérovskite contenant de l'amidon de maïs et frittée sous air à 1400°C pendant 2h. Deux membranes, d'une épaisseur de 1,2 mm, contenant des taux de porosité de 35,8 à 42,7% ont été testées.

Les mesures sont effectuées à température ambiante.

Une des faces du support poreux est soumise à un débit d'azote croissant, alors que l'autre face reste à la pression atmosphérique. La différence de pression entre les deux faces du support est mesurée par un capteur de pression différentiel et le débit d'azote est contrôlé par un débitmètre gazeux (Figure III-13).

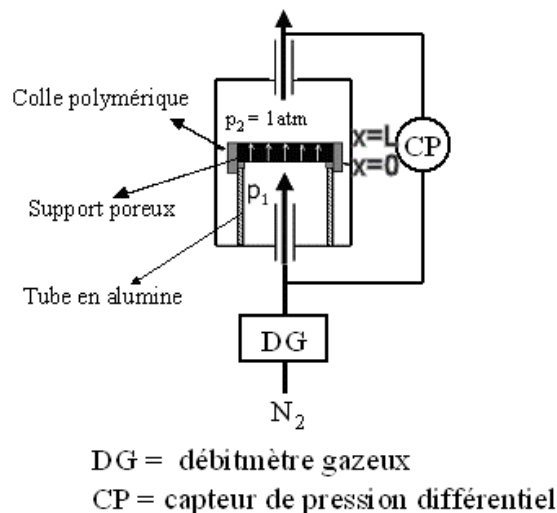


Figure III-13 : Schéma du montage de mesure de la perméabilité gazeuse de supports poreux.

#### B. Diffusion du gaz à travers un support poreux, loi de Darcy

La circulation d'un gaz à travers un support poreux dépend de la taille et de la morphologie des pores constitutifs du réseau poreux et de la tortuosité des pores.

La tortuosité  $\tau$  de la porosité peut être définie comme le carré du rapport de la distance parcourue par le fluide,  $L_e$  sur la distance effective de déplacement,  $L$  <sup>[12]</sup> (équation III-1).

$$\tau = \left(\frac{L_e}{L}\right)^2 \quad \text{Équation III-1}$$

Avec  $L_e$  = longueur effective du déplacement du fluide, c'est-à-dire longueur moyenne des lignes de courant du fluide traversant l'échantillon,

$L$  = distance parcourue par le fluide, c'est-à-dire longueur de l'échantillon poreux dans la direction de l'écoulement.

Lorsqu'une structure poreuse est soumise à un flux de gaz, deux types d'écoulements peuvent être observés : un écoulement visqueux (flux de Poiseuille) et un écoulement non visqueux (flux de Knudsen et flux de glissement).

Le flux total de gaz à travers la membrane poreuse est donc défini comme étant la somme des trois contributions :

$$Q = Q_{\text{Knudsen}} + Q_{\text{glissement}} + Q_{\text{Poiseuille}} \quad \text{Équation III-2}$$

Le flux dominant parmi ces trois contributions dépendra du nombre de Knudsen ( $Kn$ ) défini comme étant le rapport du rayon moyen d'interconnexion des pores,  $r_p$  sur le libre parcours moyen des molécules de gaz,  $\lambda$ . Dans le cas d'un flux d'azote,  $\lambda = 65$  nm.

Pour des pores de petite taille où le rapport  $2r_p/\lambda$  est très inférieur à 1, le flux de Knudsen est le mécanisme de transport du gaz dominant. Lorsque le rapport est compris entre 1 et 10, le flux de glissement apporte une contribution dominante sur le flux total, bien que le flux visqueux de Poiseuille et le flux de Knudsen soient aussi présents. Enfin, pour des pores de plus grandes dimensions où le rapport est largement supérieur à 10, le flux de Poiseuille domine bien qu'une contribution de flux par glissement ne soit pas négligeable <sup>[13]</sup>.

La perméabilité apparente  $k_A$  au gaz relative à l'écoulement visqueux dans un support poreux peut être calculée à partir du débit volumique de gaz traversant l'échantillon ( $D_v$ ,  $m^3/s$ ), par application directe de la loi de Darcy <sup>[14-16]</sup> :

$$D_v = -\frac{k_A}{\mu} S \frac{dP}{dx} \quad \text{Équation III-3}$$

$\mu$  représente la viscosité du gaz ( $\mu_{\text{azote}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$  Pa.s),  $S$  est la section de passage du gaz ( $m^2$ ) et  $dP/dx$  représente le gradient de pression dans le pore.

L'intégration de cette équation sur la longueur de l'échantillon traversé par le gaz (de  $x=0$  à  $x=L$ , avec  $P=P_1$  pour  $x=0$  et  $P=P_2$  pour  $x=L$ ) conduit à l'équation III-4 :

$$P_2 D_v L = -\frac{k_A}{\mu} S \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2} = +\frac{k_A}{\mu} S \Delta P \times P_m \quad \text{Équation III-4}$$

Avec  $\Delta P = P_1 - P_2$ , la différence de pression mesurée par le capteur de pression différentiel

et  $P_m = \frac{P_1 + P_2}{2}$ , la pression moyenne du gaz au sein de l'échantillon.

L'équation III-4 peut également s'écrire :

$$\frac{P_2 D_{v2}}{RTS\Delta P} = + \frac{k_A}{RT\mu L} P_m \quad \text{Équation III-5}$$

R est la constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et T est la température (K).

En exprimant le débit volumique  $D_{v2}$  en mol/s, la loi de Darcy se met sous la forme :

$$\frac{D_{v2}}{S\Delta P} = + \frac{k_A}{RT\mu L} P_m \quad \text{Équation III-6}$$

L'expression de la loi de Darcy (équation III.6) n'est pas rigoureusement exacte car cette loi ne tient compte que de l'écoulement visqueux d'un gaz. Or, l'écoulement gazeux n'est pas purement visqueux et la contribution d'un flux de glissement doit être prise en compte [15, 16].

Il existe différentes méthodes permettant d'isoler la part des écoulements visqueux des écoulements non visqueux. L'approche de Carman [12] permet à partir des mesures de  $\frac{D_{v2}}{S\Delta P}$ , de définir les perméabilités intrinsèques  $k_v$  et  $k_{gl}$  relatives aux écoulements visqueux et aux écoulements par glissement (équation III-7).

$$\frac{D_{v2}}{S\Delta P} = AP_m + B \quad \text{Équation III-7}$$

Carman considère dans cette expression que le flux est laminaire et que la pression est suffisamment élevée pour que le flux non visqueux de Knudsen puisse être considéré comme négligeable par rapport aux flux de glissement et de Poiseuille. La vérification du caractère laminaire du flux d'azote au sein du matériau poreux sera effectuée en calculant le nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\rho V d}{\mu} \quad \text{Équation III.8}$$

$\rho$  est la masse volumique de l'azote ( $\text{kg.m}^{-3}$ ), V est la vitesse du gaz à travers les pores (m/s), d est le diamètre moyen des pores (m) et  $\mu$  est la viscosité du gaz (Pa.s).

Le tracé de  $\frac{D_{v2}}{S\Delta P}$  en fonction de la pression moyenne (équation III-7) est une droite de pente A et d'ordonnée à l'origine B (Figure III-14). Le premier terme A (équation III-9) est relatif à l'écoulement visqueux de Poiseuille et permet d'avoir accès à la perméabilité intrinsèque  $k_v$  ;

le second terme B (équation III-10) correspond à l'écoulement par glissement et permet de déterminer  $k_{gl}$ .

$$A = \frac{k_v}{RT\mu L} \text{ avec } k_v = \frac{\varepsilon_p r_p^2}{\tau} \quad \text{Équation III-9}$$

$$B = \frac{4}{3} \frac{k_{gl}}{RTL} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \text{ avec } k_{gl} = \frac{\varepsilon_p r_p}{\tau} \quad \text{Équation III-10}$$

M est la masse molaire du gaz ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$\varepsilon_p$  est le taux de porosité de l'échantillon (%),  $r_p$  est le rayon moyen d'interconnexion des pores (m) et  $\tau$  représente la tortuosité de la porosité.

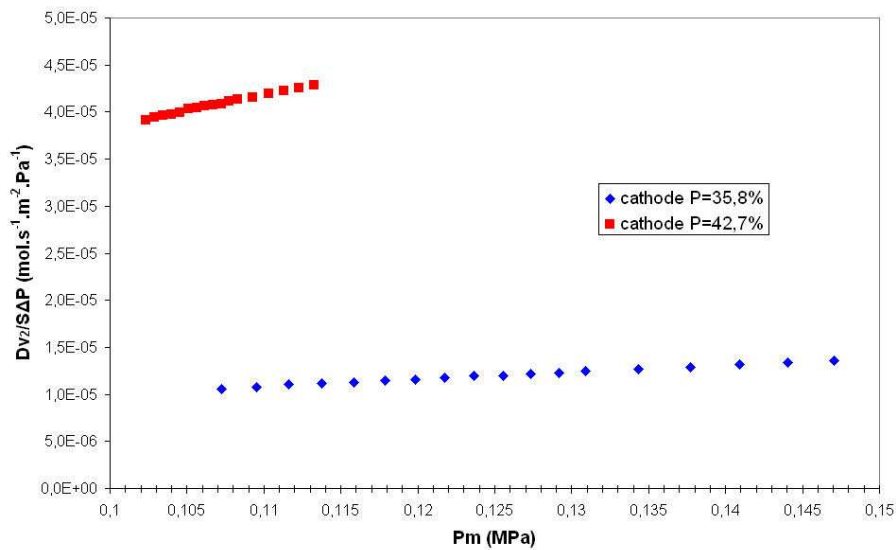


Figure III-14 : Evolution du flux d'azote traversant une membrane poreuse pour deux taux de porosité.

Le flux d'azote traversant la membrane poreuse augmente avec le taux de porosité.

Le rapport A/B est couramment utilisé pour déterminer le rayon moyen d'interconnexion des pores  $r_p$  ainsi que la tortuosité de la porosité  $\tau$  [17, 18] (équations III-11 et III-12) :

$$r_p = \frac{16A\mu}{3B} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Équation III-11}$$

$$\tau = \frac{256\varepsilon_p A\mu}{9B^2\pi ML} \quad \text{Équation III-12}$$

Les diamètres d'interconnexion des pores, calculés à partir de l'équation III-11, sont respectivement de 2,5 et 6,2  $\mu\text{m}$  pour des membranes dont le taux de porosité est de 35,8 et 42,7%.

Le nombre de Reynolds est inférieur à  $10^2$  permettant de considérer un flux laminaire.

Le nombre de Knudsen a été calculé à partir des résultats et est dans les deux cas largement supérieur à 10, ce qui signifie que l'écoulement gazeux à travers la membrane est majoritairement visqueux.

A la vue des résultats présentés Figure III-14, l'augmentation du diamètre d'interconnexion des pores avec la porosité est bénéfique pour la diffusion du gaz dans le support poreux. Néanmoins, la tortuosité de la porosité est un paramètre important dans le cadre de notre application car une porosité très tortueuse est certainement bénéfique à un plus grand échange de l'oxygène gazeux avec le matériau de cathode conducteur mixte. Ainsi, la tortuosité de la porosité, calculée à partir de l'équation III-12, varie de 18,4 à 30,1 lorsque le taux de porosité de la cathode passe de 35,8% à 42,7%.

### C. Conclusion

Une membrane est d'autant plus perméable aux gaz qu'elle est poreuse. De plus, le diamètre moyen d'interconnexion des pores ainsi que la tortuosité de la porosité augmentent avec le taux de porosité de la membrane dans la gamme de porosité testée. L'influence de l'évolution de ces paramètres sur les performances électriques du matériau de cathode sera évaluée dans le chapitre suivant.

## IV. Propriétés électriques de la cathode

Les performances électrochimiques du matériau de cathode ont été évaluées, par spectroscopie d'impédance, sur des cellules symétriques - cathode,  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  /électrolyte,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ /cathode - réalisées par coulage en bande et co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h.

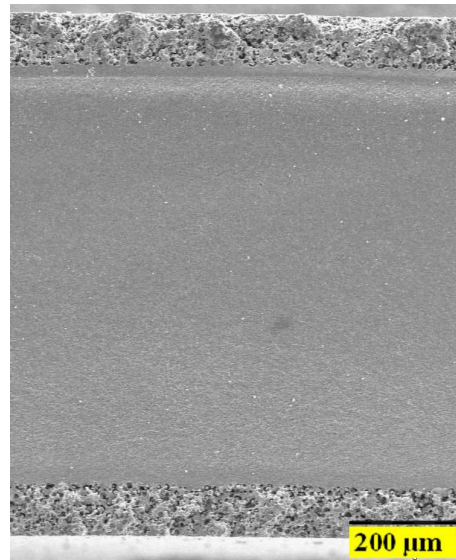
Nous avons ici évalué l'influence du taux de porosité de la cathode, de son épaisseur ainsi que de sa composition chimique sur la résistance d'électrode.

Les mesures d'impédance ont été réalisées de 300 à 900°C avec une tension alternative de 30 mV, à l'OCV et pour une gamme de fréquence allant de  $10^{-3}$  à  $10^6$  Hz.

### A. Influence du taux de porosité de la cathode

Deux fractions volumiques d'amidon de maïs, respectivement égales à 42,2% et 49,7% ont été introduites dans les suspensions de coulage des cathodes. Les cellules symétriques ont été élaborées en empilant 5 pastilles d'électrolyte (poudre apatite,  $d_{50}=0,75 \mu\text{m}$ ,  $e_{\text{crué}}=250 \mu\text{m}$ ) et deux pastilles poreuses de cathode (poudre pérovskite calcinée à 1150°C,  $e_{\text{crué}}=95 \mu\text{m}$ ) de chaque côté de l'électrolyte. L'empilement a ensuite été thermocompressé à 85°C sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h (Figure III-15).

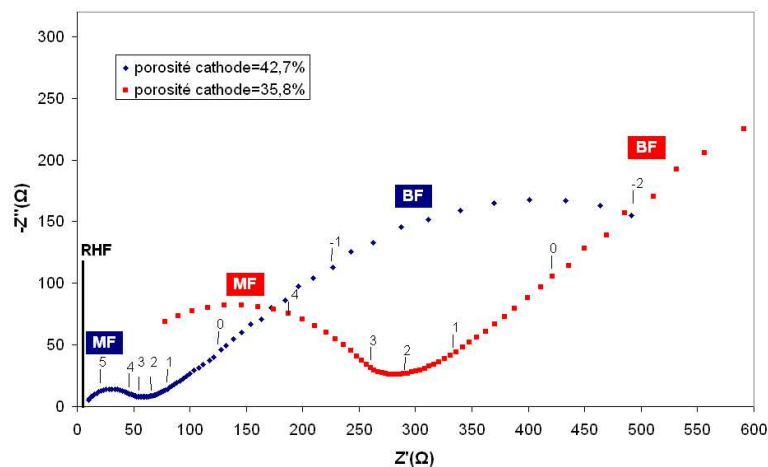




**Figure III-15 : Micrographie MEB d'une cellule symétrique cathode/électrolyte/cathode frittée sous air à 1400°C pendant 2h ; la porosité de la cathode est ici de 35,8%.**

L'épaisseur est d'environ 790  $\mu\text{m}$  pour l'électrolyte dense et 92  $\mu\text{m}$  pour la cathode poreuse. La diminution significative de l'épaisseur des matériaux frittés est due en partie au retrait pris par ces matériaux lors du frittage mais aussi à un fluage important des matériaux lors de la thermocompression, réduisant l'épaisseur des matériaux crus.

La Figure III-16 présente les diagrammes de Nyquist à 700°C sous air des cellules symétriques dont les cathodes ont respectivement une porosité de 35,8 et 42,7%.

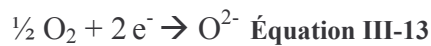


**Figure III-16 : Diagrammes de Nyquist à 700°C sous air des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode frittées à 1400°C pendant 2h. Le logarithme des fréquences de relaxation est indiqué sur les diagrammes.**

L'allure des diagrammes de Nyquist est identique pour les deux échantillons avec une répartition en fréquence similaire. Par contre, la résistance globale du système

(RHF+RMF+RBF) diminue lorsque la porosité de la cathode augmente. Ainsi, la résistance globale la plus faible est obtenue avec la cellule symétrique dont la cathode contient un taux de porosité de 42,7% ( $R_{\text{tot}} = 680 \Omega$ ).

La cinétique de réduction de l'oxygène dans une électrode conductrice mixte peut être explicitée par le modèle ALS (Adler, Lane, Steele)<sup>[19-21]</sup> dans lequel la réaction d'électrode



est assimilée à la conversion d'un courant électronique en un courant ionique à travers l'épaisseur du matériau d'électrode (Figure III-17). Dans le modèle ALS, l'impédance d'une cellule symétrique (cathode/électrolyte/cathode) s'exprime comme étant la somme de plusieurs contributions (équation III-14).

$$Z = R_{\text{électrolyte}} + Z_{\text{interfaces}} + Z_{\text{chem}} \quad \text{Équation III-14}$$

$R_{\text{électrolyte}}$  correspond à la résistance de l'électrolyte,

$Z_{\text{interfaces}}$  correspond à l'impédance du mécanisme de transfert d'électrons se produisant à l'interface entre la cathode et l'interconnecteur, et du mécanisme de transfert des ions  $\text{O}^{2-}$  à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode,

$Z_{\text{chem}}$  regroupe plusieurs mécanismes se produisant au sein du matériau d'électrode : diffusion du gaz  $\text{O}_2$  dans les pores du matériau d'électrode, adsorption de l'oxygène gazeux à la surface de l'électrode, dissociation de l'oxygène gazeux en espèces atomiques, transfert de charge à la surface de l'électrode et formation d'ions oxyde, diffusion des ions oxyde dans le réseau pérovskite par lacunes jusqu'à l'interface.

La résistance d'électrode est ici constituée de deux arcs de cercle, un à moyenne fréquence (MF) et l'autre à basse fréquence (BF) (Figure III-16).

Dans la suite de l'étude, nous allons vérifier si ces arcs de cercle correspondent aux contributions proposées par le modèle ALS ( $Z_{\text{interfaces}}$  et  $Z_{\text{chem}}$ ). Pour cela, nous comparerons les valeurs de capacités de chaque contribution à celles de systèmes connus.

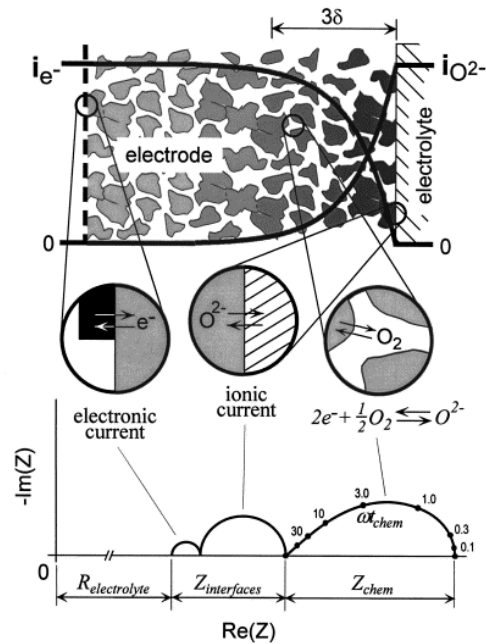


Figure III-17 : Représentation schématique du modèle proposé par Adler-Lane-Steele <sup>[21]</sup>.

D'après le modèle ALS, l'intersection à haute fréquence, notée RHF (Figure III-16), doit théoriquement correspondre à la chute ohmique de l'électrolyte. La Figure III-18 représente l'évolution de la conductivité calculée à partir de RHF (équation III-15) pour les deux cellules symétriques (porosité cathode = 35,8% et 42,7%), comparée à celle de l'électrolyte seul.

$$\sigma = (1/RHF) * (l/S) \quad \text{Équation III-15}$$

$l$  correspond à l'épaisseur de l'électrolyte (cm) et  $S$  est la surface géométrique de la cellule ( $\text{cm}^2$ ).

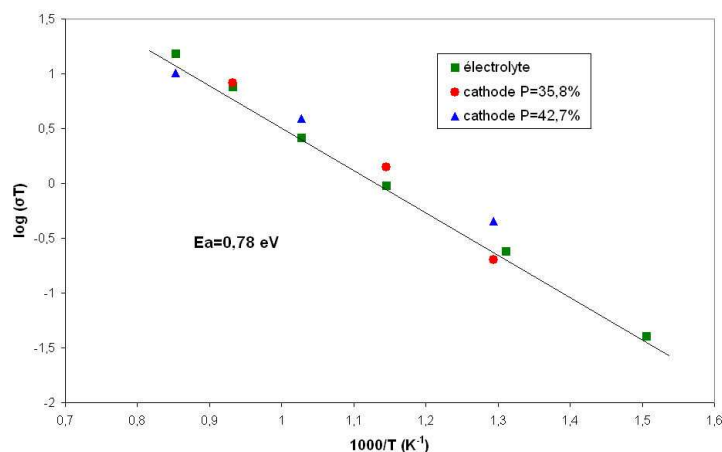
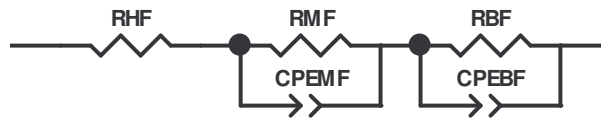


Figure III-18: Variation de la conductivité calculée à partir de RHF pour les cellules symétriques  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  frittées pendant 2 heures sous air à  $1400^\circ\text{C}$ . Les valeurs de conductivité de l'électrolyte apatite en fonction de la température sont également reportées.

Les valeurs de conductivité des cellules calculées à partir de RHF ainsi que les énergies d'activation sont quasiment identiques à celles de l'électrolyte seul. La résistance RHF semble ainsi correspondre à la chute ohmique de l'électrolyte.

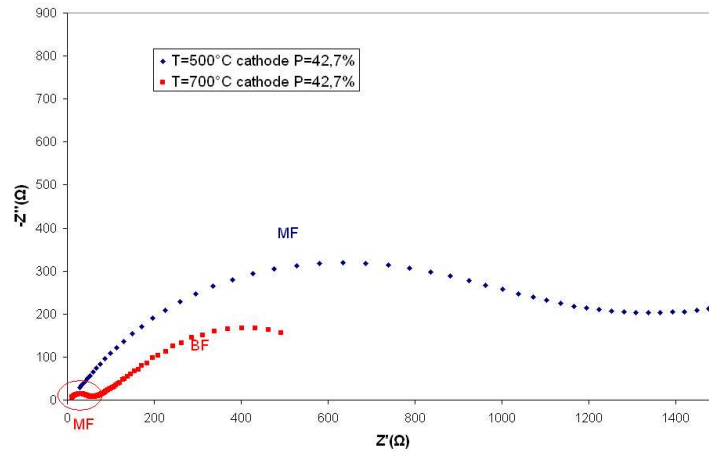
A 700°C, la réponse électrochimique de l'électrode est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^6$  Hz pour les cathodes contenant respectivement 35,8% et 42,7% de porosité (Figure III-16). Elle peut être représentée par deux contributions R//CPE ( $R_{MF}$ // $CPE_{MF}$  et  $R_{BF}$ // $CPE_{BF}$ , Figure III-19). Nous avons vu que RHF correspondait à la chute ohmique de l'électrolyte.



**Figure III-19 : Circuit électrique équivalent représentant la réponse électrochimique des cellules symétriques à 700°C.**

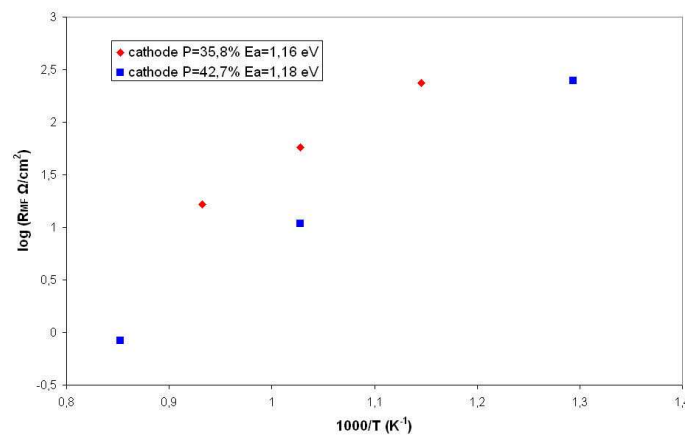
La contribution à moyenne fréquence ( $10^3$  Hz  $<$   $f$   $<$   $10^6$  Hz) a une capacité moyenne de l'ordre de  $10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup> pour les cathodes contenant 35,8% et 42,7% de porosité. Dans le système Nd<sub>1,95</sub>NiO<sub>4</sub>/YSZ/Nd<sub>1,95</sub>NiO<sub>4</sub>, Mauvy et al.<sup>[22]</sup> ont mesuré une capacité de l'ordre de  $10^{-7}$  F/cm<sup>2</sup> pour la contribution à MF et attribuent cette contribution au transfert d'ions oxygènes se produisant à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Nos valeurs de capacité étant proches, la contribution MF pourrait correspondre au transfert de charge à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode.

L'amplitude des arcs de cercle de cette contribution diminue avec la température (Figure III-20). Le transfert ionique est donc un processus thermiquement activé.



**Figure III-20 : Evolution de la contribution MF avec la température pour une cathode contenant 42,7% de porosité.**

La Figure III-21 représente la variation de la résistance de la contribution moyenne fréquence pour les deux cellules.



**Figure III-21 : Evolution de la résistance de la contribution moyenne fréquence en fonction de la température pour les cellules symétriques dont la cathode contient 35,8 et 42,7% de porosité (la résistance a été normalisée par rapport à la surface de l'électrode).**

Les résistances obéissent à une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation est de l'ordre de 1,2 eV. La résistance de la cathode diminue avec l'augmentation du taux de porosité.

La contribution basse fréquence BF de résistance  $R_{BF}$  ( $10^{-1} < f < 10^3$  Hz) avec une capacité de l'ordre de  $10^{-2}$  F/cm<sup>2</sup>, pourrait correspondre au procédé nommé  $Z_{chem}$  dans le modèle ALS [19]. Dans ce cas, la capacité n'a pas pu être calculée pour des températures inférieures à 700°C car cette contribution n'a pu être clairement identifiée (Figure III-16). Néanmoins, le diagramme de Nyquist montre que la résistance à basse fréquence diminue lorsque le taux de porosité de la cathode augmente.

La résistance BF est supérieure à la résistance MF. La contribution à basse fréquence semble donc être l'étape limitant la cinétique de réaction d'électrode. Cette contribution semble être attribuée à la diffusion du gaz dans le matériau d'électrode ou l'adsorption d'oxygène sur la surface de l'électrode [21, 23].

Il serait désormais intéressant de corrélérer les valeurs des résistances d'électrode obtenues par spectroscopie d'impédance avec les valeurs de la tortuosité de la porosité calculées dans le paragraphe précédent. Ces valeurs sont rappelées dans le Tableau III-7.

	Taux de porosité (%)	Tortuosité	Diamètre moyen d'interconnexion des pores ( $\mu\text{m}$ )	Résistance d'électrode ( $\Omega$ )
Cathode 1	35,8	18,4	2,5	1700
Cathode 2	42,7	30,1	6,2	680

**Tableau III-7 : Evolution de la tortuosité de la porosité ainsi que du diamètre moyen d'interconnexion des pores en fonction du taux de porosité des électrodes massives.**

L'augmentation de la porosité de l'électrode induit une augmentation de la tortuosité ainsi que du rayon moyen d'interconnexion des pores. D'après les résultats d'impédance, il apparaît qu'une augmentation de la tortuosité dans la cathode poreuse soit bénéfique pour les propriétés électriques de ce matériau ; en effet, plus la porosité d'un matériau sera tortueuse, meilleure sera l'adsorption des molécules de gaz sur sa surface et par conséquent meilleure sera l'activité catalytique de l'électrode pour la réduction de l'oxygène.

### Conclusions

La diminution de la résistance d'électrode, lorsque le taux de porosité de la cathode augmente, implique un meilleur apport du gaz oxygène avec une augmentation de la surface d'échange de l'oxygène avec la cathode. Le matériau de cathode étant un conducteur mixte, le nombre de points triples ( $\text{O}_2$ ,  $e^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) localisés dans l'électrode est accru et la résistance de transfert de charge s'en trouve diminuée.

Des améliorations peuvent être apportées pour diminuer la valeur de la résistance d'électrode qui reste néanmoins assez élevée ( $R_e = 130,5 \Omega/\text{cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{cathode}} = 42,7\%$ ). Plusieurs possibilités sont proposées pour augmenter l'activité catalytique de la cathode pour la réduction de l'oxygène et ainsi améliorer les performances électrochimiques. La première voie est d'augmenter la teneur en Co dans le matériau pérovskite choisi de manière à augmenter la conduction ionique de celui-ci. Néanmoins, cette solution ne sera pas retenue car il a été montré que l'augmentation de la teneur en Co induisait une forte augmentation du

coefficient d'expansion thermique des pérovskites <sup>[24]</sup>. L'écart entre les coefficients d'expansion thermique de l'apatite et de la pérovskite augmenterait, ce qui induirait des problèmes de délaminations entre les composants de la pile lors du co-frittage et lors de son fonctionnement.

Une seconde voie est d'optimiser la microstructure de la cathode de manière à augmenter la surface d'échange de l'oxygène avec le matériau de cathode. Cette voie a été abordée précédemment avec l'augmentation du taux de porosité de la cathode. Elle s'est révélée efficace puisqu'elle a conduit à des résistances de polarisation plus faibles. La diminution de la taille des particules de la cathode pourrait également être une solution pour diminuer la résistance d'électrode. En effet, certains auteurs ont montré que la diminution de la taille des particules du matériau de cathode augmentait la densité de points triples dans le matériau et donc induisait des valeurs de résistance plus faibles <sup>[22]</sup>.

Le matériau pérovskite retenu  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est un conducteur mixte ; cependant, sa conductivité ionique est relativement faible ( $3,1 \cdot 10^{-5}$  S/cm à  $700^\circ\text{C}$  <sup>[24]</sup>). De ce fait, une troisième voie pour améliorer les performances électrochimiques est l'addition d'un conducteur ionique dans la pérovskite, ce qui permet d'accroître la densité de points triples et ainsi d'étendre la réaction de réduction de l'oxygène à tout le matériau de cathode <sup>[25-27]</sup>. Ce type de matériau est appelé composite. Il a été montré, par exemple, que l'addition de 50% vol d'une phase conductrice ionique YSZ dans la cathode de composition LSM permettait de diminuer la résistance de polarisation de 25% par rapport à sa valeur originale <sup>[28]</sup>.

A ce titre, la deuxième partie de ce paragraphe est consacrée à la caractérisation électrochimique d'une cellule symétrique dont la cathode est un matériau composite.

### B. Matériau de cathode composite

Le matériau de cathode composite considéré consiste en un mélange d'une phase apatite conductrice ionique et d'une phase pérovskite conductrice mixte (Figure III-22).

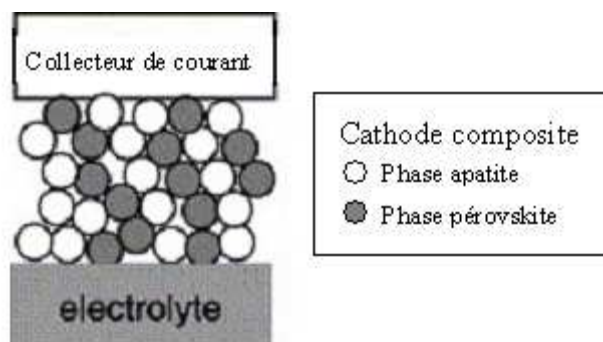


Figure III-22 : Schéma représentant la microstructure d'un matériau de cathode composite.



Le rôle de la phase pérovskite est de fournir des chemins de conduction électronique et de catalyser la formation des ions oxyde. Ces ions circulent alors dans les particules d'apatite qui, dans le cas où celles-ci percolent, transportent le flux ionique jusqu'à l'interface entre l'électrolyte et la cathode <sup>[29]</sup>.

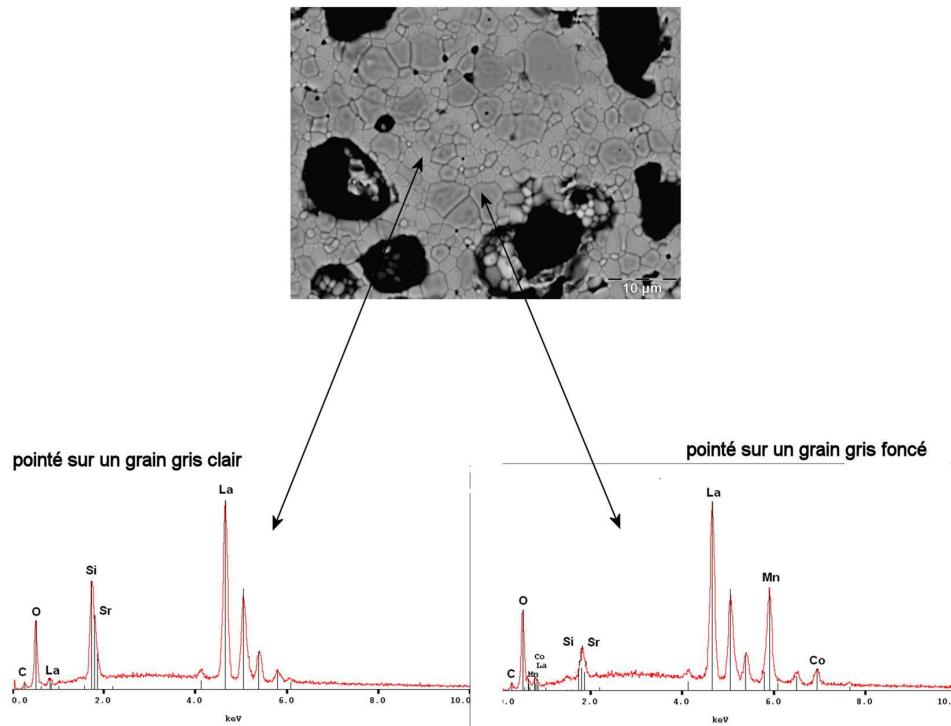
Le rapport phase apatite/phase pérovskite doit être choisi de manière à établir des chemins de conduction parallèles pour les ions et les électrons dans le matériau de cathode. La percolation des particules d'apatite et de pérovskite doit être assurée de manière à ce que les courants de conceptions ioniques et électroniques soient continus dans l'épaisseur du matériau <sup>[30]</sup>.

L'utilisation d'un matériau de cathode composite présente plusieurs avantages : tout d'abord, la compatibilité chimique entre le matériau de cathode et le matériau d'électrolyte sera accrue. Ensuite, la différence entre les coefficients de dilatation de l'électrolyte et de la cathode sera diminuée. Ces deux paramètres vont améliorer la rigidité de l'interface et réduire les risques de délamination entre les deux matériaux pendant le fonctionnement de la pile <sup>[23, 31, 32]</sup>.

Pour réaliser le matériau de cathode composite, les poudres d'apatite et de pérovskite ont été dispersées dans une suspension. Le rapport volumique apatite/pérovskite du matériau de cathode composite a été fixé à 50/50 et la fraction volumique de porogène a été choisie à 49,7%.

La cellule symétrique a été élaborée par coulage en bande et co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h.

La Figure III-23 représente une micrographie MEB du matériau de cathode composite contenant une porosité de 42,7%, corrélée à des analyses EDS effectuées sur deux grains différents.



**Figure III-23 : Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un matériau de cathode composite contenant une porosité de 42,7%, corrélée à des analyses EDS effectuées sur (a) un grain gris clair et (b) un grain gris foncé.**

Des contrastes chimiques différents sont visibles sur cette micrographie MEB. D'après les pointés EDS, les grains en gris clairs sont des grains d'apatite alors que les grains en gris foncés sont des grains de pérovskite. La cartographie effectuée sur le matériau composite (Figure III-24) révèle à la fois la présence de chemins de conduction ionique par les grains d'apatite (Si sur la cartographie) et électroniques par les grains de pérovskite (Mn et Co sur la cartographie).

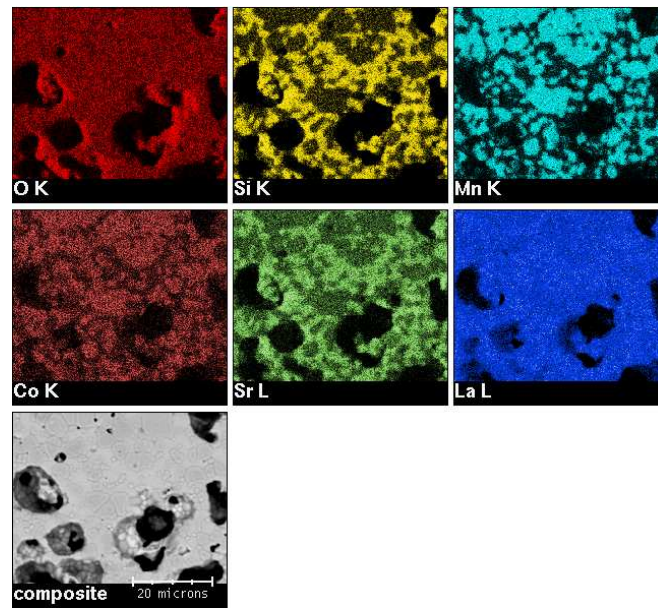


Figure III-24 : Cartographie effectuée sur le matériau de cathode composite contenant une porosité de 42,7%.

L'utilisation d'une cathode composite permet de réduire la résistance globale du système d'un facteur 3. En effet, à 700°C, celle-ci passe de 620  $\Omega$  avec une cathode pérovskite à 200  $\Omega$  pour une cathode composite contenant 42,7% de porosité (Figure III-25). L'objectif initial consistant à diminuer la résistance de l'électrode est donc ici atteint.

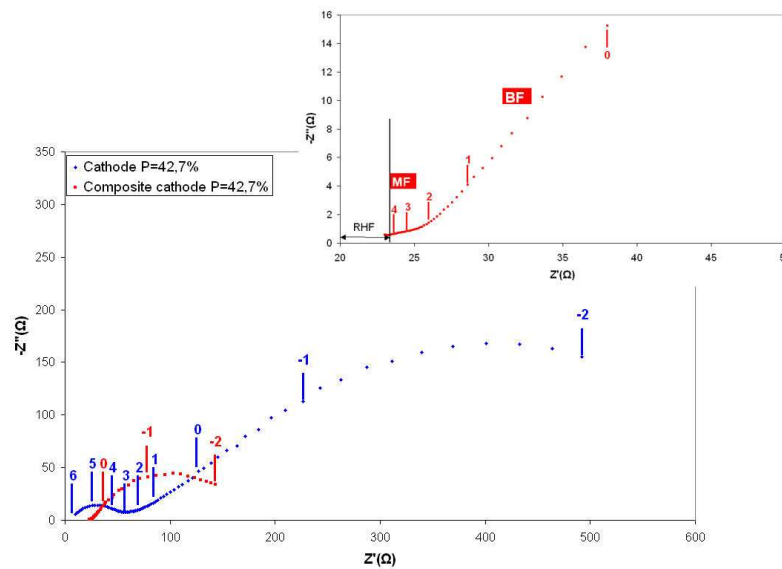
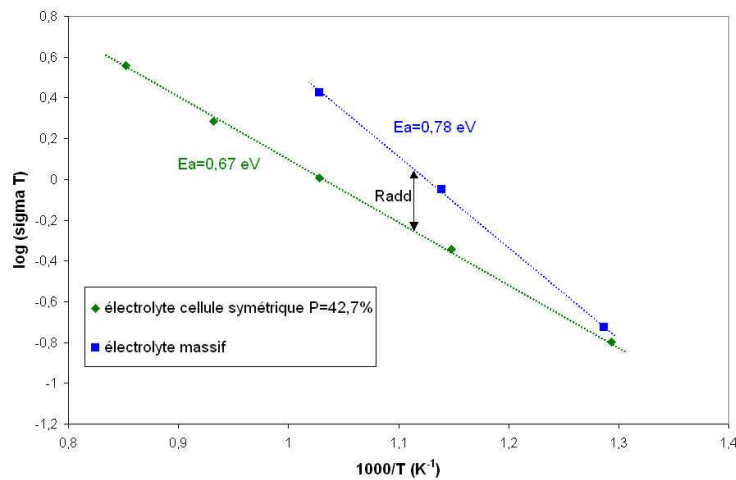


Figure III-25 : Diagrammes de Nyquist à 700°C comparant deux cellules symétriques contenant respectivement une cathode composite et une cathode pérovskite, toutes deux ayant un taux de porosité de 42,7%.

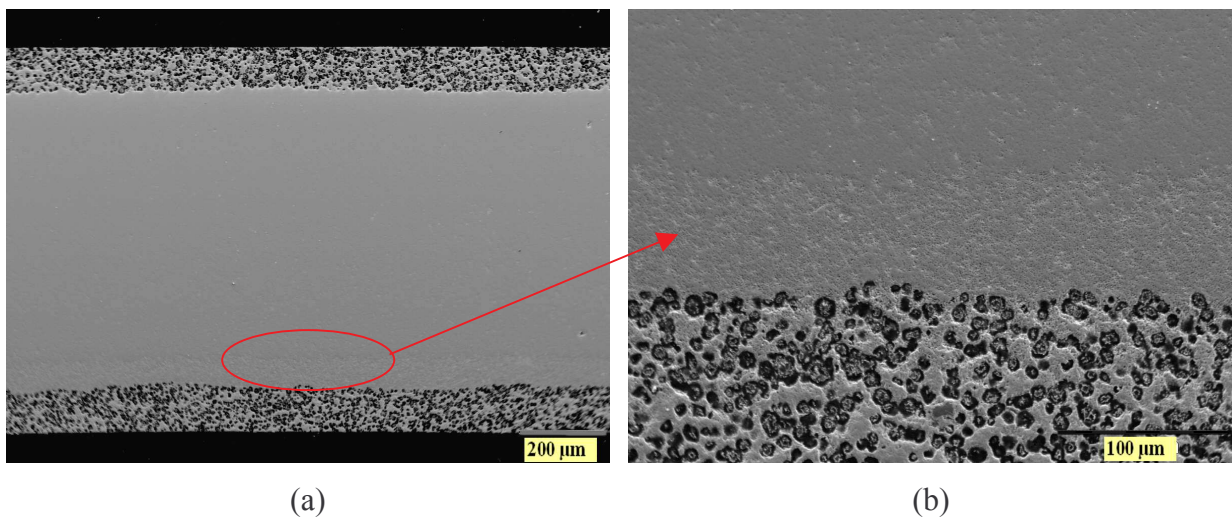
Les valeurs de conductivité des cellules symétriques calculées à partir de RHF, ainsi que les énergies d'activation sont légèrement inférieures à celles de l'électrolyte (Figure III-26). Cela

signifie que la résistance RHF n'est plus égale à la chute ohmique de l'électrolyte mais à la somme de la résistance d'électrolyte et d'une résistance additionnelle Radd.



**Figure III-26 :** Variation de la conductivité calculée à partir de RHF pour la cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite frittée pendant 2 heures sous air à 1400°C. Les valeurs de conductivité de l'électrolyte apatite en fonction de la température sont également reportées.

Pour essayer d'identifier l'origine de la résistance additionnelle, des observations MEB ont été effectuées sur la cellule symétrique contenant une cathode composite avec un taux de porosité de 42,7% (Figure III-27).



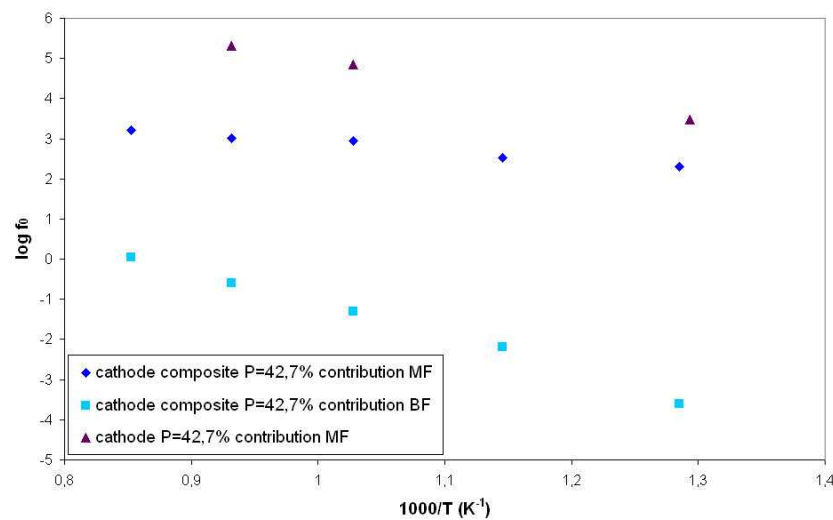
**Figure III-27 :** Micrographies MEB (a) d'une cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite frittée à 1400°C pendant 2h sous air et (b) de l'interface entre l'électrolyte et la cathode.

Aucune délamination n'a été observée à l'interface entre l'électrolyte et la cathode composite (Figure III-27 (b)). De plus, des analyses EDS réalisées dans l'électrolyte à 2 µm de l'interface n'ont révélées aucune diffusion des éléments chimiques de la pérovskite dans l'apatite. En revanche, une bande continue poreuse dans l'électrolyte est observée à proximité de l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Cette bande pourrait être attribuée à un frittage

contraint entre l'électrolyte et la cathode lors du co-frittage de la cellule symétrique à 1400°C pendant 2h, résultant en une mise en tension de l'électrolyte. La présence de cette bande poreuse pourrait expliquer l'origine de la résistance additionnelle et ainsi diminuer la conductivité de l'électrolyte (Figure III-26).

La réponse en impédance de l'électrode composite (P = 42,7%) est comprise entre  $10^{-2}$  et  $2,5 \cdot 10^4$  Hz. A 700°C, le circuit électrique équivalent représentant la réponse électrochimique de la cellule symétrique est identique à celui de la Figure III-19. Il est constitué d'une résistance RHF regroupant la résistance de l'électrolyte et la résistance additionnelle Radd. Les contributions à moyenne fréquence et à basse fréquence sont constituées d'une résistance en parallèle avec un élément à phase constante (CPE).

Schouler <sup>[33]</sup> a montré que le diagramme d'Arrhénius des fréquences de relaxation  $f_0$  constituait une sorte de signature d'identification des phénomènes mesurés car ces fréquences de relaxation ne dépendaient pas des caractéristiques géométriques de l'échantillon. La Figure III-28 présente le diagramme de Schouler des différentes contributions identifiables sur les diagrammes de Nyquist (Figure III-25) pour les cathodes composite et pérovskite contenant un taux de porosité de 42,7%.



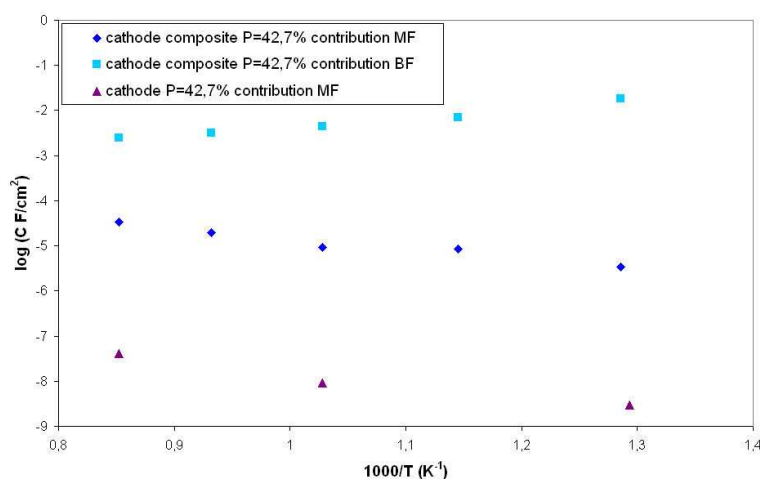
**Figure III-28 : Diagramme de Schouler des contributions MF et BF de l'électrode composite contenant 42,7% de porosité. Le diagramme de Schouler de la contribution MF de l'électrode pérovskite contenant 42,7% de porosité est également reporté pour comparaison.**

Les contributions MF et BF suivent une loi d'Arrhénius. Le domaine de fréquence de la contribution MF de l'électrode composite est moins élevé que celui de l'électrode pérovskite.

Les capacités de la contribution MF de la cathode composite sont de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$  dans une gamme de température variant de 500 à 900°C (Figure III-29). Selon Bebelis et al [34], cette capacité pourrait correspondre à un mécanisme de transfert ionique à l'interface entre l'électrolyte et la cathode.

Les capacités de la contribution MF sont plus élevées lorsque la cathode est un matériau composite.

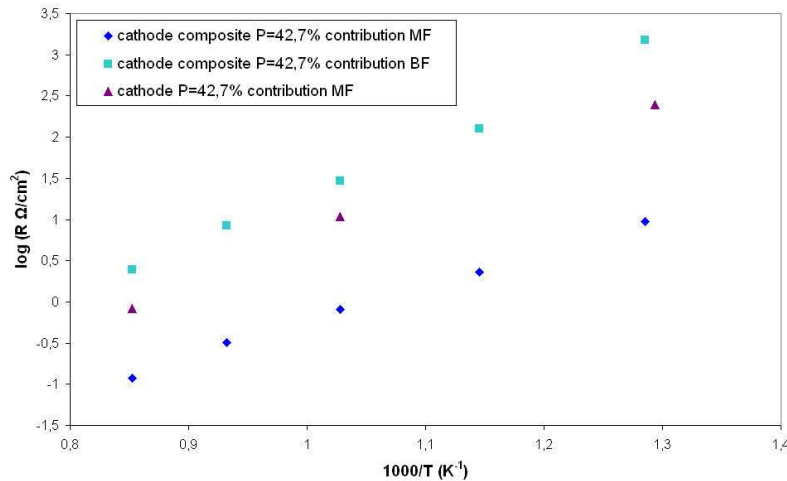
Quant à la contribution BF de la cathode composite, les valeurs de capacité sont de l'ordre de  $10^{-2} \text{ F/cm}^2$  entre 500 et 900°C. D'après Adler [19], les capacités obtenues pour un mécanisme  $Z_{\text{chem}}$  sont comprises entre  $10^{-3}$  et  $10 \text{ F/cm}^2$ . La contribution BF pourrait donc correspondre à ce processus (regroupant la diffusion du gaz, l'adsorption du gaz, sa dissociation, le transfert de charge et la diffusion des ions oxyde).



**Figure III-29 : Evolution des capacités des contributions MF et BF de l'électrode composite contenant 42,7% de porosité et comparaison de la contribution MF de l'électrode composite avec l'électrode pérovskite.**

Les résistances des contributions MF et BF obéissent à une loi d'Arrhénius (Figure III-30). Ces deux contributions sont activées thermiquement avec une énergie d'activation plus faible pour la contribution MF (de l'ordre de 0,95 eV) que pour la contribution BF (de l'ordre de 1,3 eV). Ces énergies d'activation sont caractéristiques d'un mécanisme d'électrode. Des énergies d'activation pour la contribution BF similaires ont été calculées pour une électrode composite LSM-YSZ [35].

La résistance et l'énergie d'activation de la contribution MF sont plus faibles dans le cas de l'utilisation d'une cathode composite, suggérant un transfert ionique à l'interface accru et moins activé par la température, par rapport à une cathode pérovskite.



**Figure III-30 : Evolution de la résistance des contributions MF et BF de l'électrode composite contenant 42,7% de porosité et comparaison de la contribution MF de l'électrode composite avec l'électrode pérovskite.**

Finalement, l'augmentation de la capacité (Figure III-29) ainsi que la diminution de la résistance (Figure III-30) et de la fréquence de relaxation (Figure III-28) à moyenne fréquence dans le cas de l'utilisation d'une cathode composite ( $P = 42,7\%$ ) montre que les phénomènes mis en jeu à l'interface entre un pore et le matériau de cathode sont différents par rapport à une cathode classique. Dans le premier cas, les particules à l'interface entre un pore et le matériau sont à la fois de composition apatite et pérovskite (Figure III-23). Lorsque la molécule de gaz arrive à l'interface, elle se dissocie au contact des électrons provenant de la pérovskite en ions  $O^{2-}$  qui circuleront à la fois à travers les grains apatite et les grains pérovskite (mais dans une moindre mesure) jusqu'à l'interface électrolyte/cathode. Dans ce cas, l'augmentation de la densité de points triples avec l'utilisation d'une cathode composite permet de diminuer la résistance de transfert de charge à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Par ailleurs, l'augmentation du taux de porosité de la cathode à 42,7% permet un acheminement des molécules de gaz plus aisé, ce qui contribue à la fois à une diminution de la résistance BF mais également de la résistance de transfert de charge. Cependant, il faut veiller à ne pas réduire la densité de points triples en augmentant la porosité d'une manière excessive. Il y a donc certainement un compromis à trouver. Dans notre cas, l'utilisation combinée d'une cathode composite avec une porosité de 42,7% améliore l'activité catalytique de la cathode pour la réduction de l'oxygène.

Il est possible de normaliser la résistance totale de la cathode par rapport à la surface de l'échantillon (ASR pour Area Specific Resistance), selon l'équation III-16 :



$$ASR = \frac{RE \times S}{2} \quad \text{Équation III-16}$$

RE correspond à la résistance d'électrode (en  $\Omega$ ) et S correspond à la surface de l'échantillon (en  $\text{cm}^2$ ). Cette normalisation est réalisée en faisant l'hypothèse que les deux dépôts de cathode dans la cellule symétrique ont une épaisseur identique. Ainsi, à  $700^\circ\text{C}$ , l'ASR de la cellule symétrique contenant une cathode composite avec 42,7% de porosité est de  $379 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (Figure III-31).

Une solution a été envisagée pour réduire cette résistance ; elle consiste à déposer une couche cathodique poreuse conductrice électronique sur le matériau de cathode composite. Cette couche devra contenir une porosité de l'ordre de 50% de manière à ne pas freiner l'acheminement du gaz  $\text{O}_2$  dans la cathode composite. L'intérêt escompté d'un tel dépôt est d'augmenter le collectage du courant.

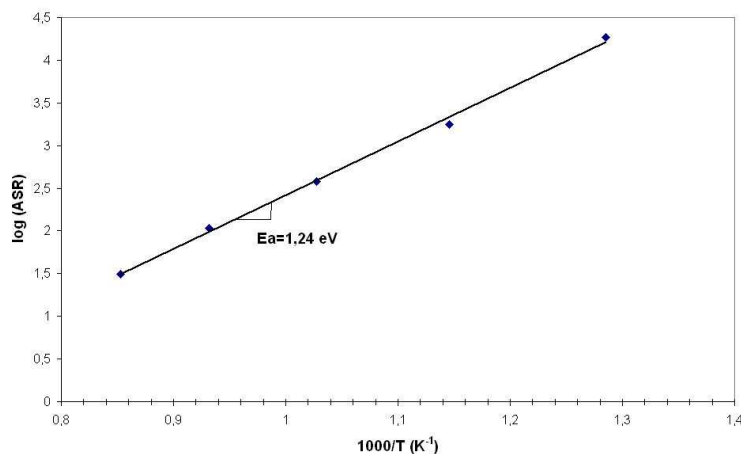
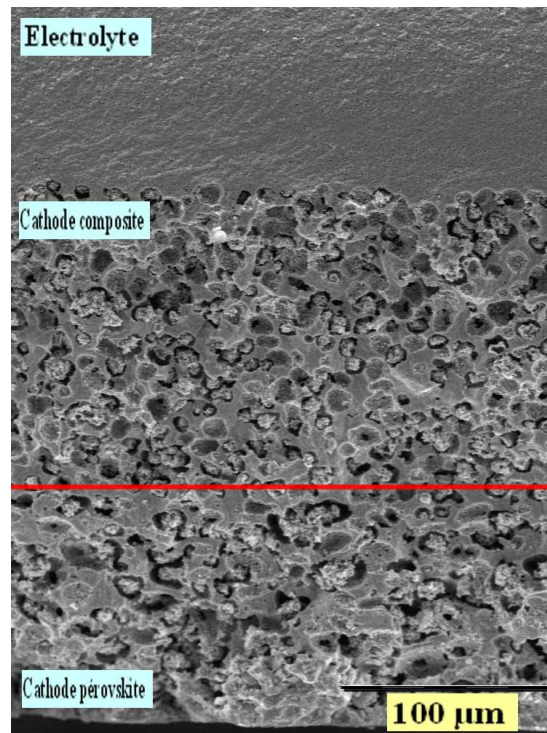


Figure III-31 : Evolution du logarithme de l'ARS en fonction de la température pour une cellule symétrique contenant une cathode composite avec 42,7% de porosité.

### C. Couche cathodique supplémentaire

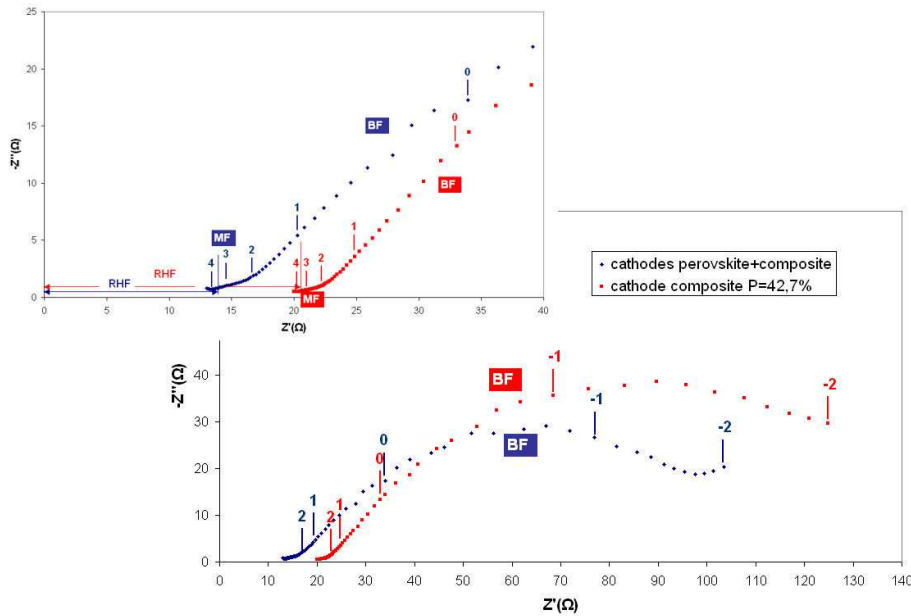
Une couche cathodique non composite supplémentaire a donc été déposée sur la cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite. Cette couche a été élaborée par coulage en bande d'une suspension pérovskite chargée en amidon de maïs ( $f_v^{\text{AP}} = 58,3\%$ ). La cellule symétrique a été réalisée en empilant 5 pastilles d'électrolyte (poudre apatite,  $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ ), deux pastilles de cathode composite (poudre pérovskite calcinée à  $1150^\circ\text{C}$  + poudre apatite,  $f_v^{\text{AP}} = 49,2\%$ ) et une pastille de cathode (poudre pérovskite calcinée à  $1150^\circ\text{C}$ ,  $f_v^{\text{AP}} = 58,3\%$ ) de chaque côté de l'électrolyte. L'empilement a ensuite été thermocompressé à  $85^\circ\text{C}$  et sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure III-32).



**Figure III-32 : Micrographie MEB de la cellule symétrique cathode-cathode composite/électrolyte/cathode composite-cathode, frittée sous air à 1400°C pendant 2h. Le trait rouge délimite la cathode composite de la cathode pérovskite contenant un taux de porosité de 47,2%.**

La couche cathodique a une épaisseur de 250 µm et est constituée de la cathode composite ( $e=140\mu\text{m}$ ) et de la couche pérovskite ( $e=110\mu\text{m}$ ). Aucune délamination n'a été observée à l'interface entre la cathode et l'électrolyte.

La résistance d'électrode a été mesurée sur cette cellule symétrique par spectroscopie d'impédance (Figure III-33). Le diagramme de Nyquist à 700°C d'une cellule symétrique contenant une cathode composite dont la porosité est de 42,7% est reporté sur cette figure.



**Figure III-33 : Diagramme de Nyquist à 700°C comparant deux cellules symétriques : cathode-cathode composite/électrolyte/cathode composite-cathode et cathode composite/électrolyte/cathode composite (porosité cathode composite = 42,7% et porosité cathode pérovskite = 47,2%).**

L'allure des diagrammes de Nyquist à 700°C est similaire avec une répartition en fréquence proche. La résistance totale diminue lorsque l'on rajoute la couche cathodique collectrice de courant ( $R = 113 \Omega$ , contre  $141 \Omega$  pour la cathode composite seule). Les résultats sont donc légèrement améliorés avec l'addition d'un conducteur électronique supplémentaire. Ces résultats pourraient être encore meilleurs si l'on modifiait la composition de la couche cathodique supplémentaire ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , meilleur conducteur électrique que  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ). Cependant, des problèmes de délaminations liés à la différence de coefficient de dilatation ainsi qu'une réactivité chimique entre la cathode composite et la couche cathodique supplémentaire pourraient apparaître et alors dégrader l'interface.

La résistance haute fréquence (RHF) est la somme de la résistance de l'électrolyte et de la résistance additionnelle  $R_{\text{add}}$ . Le décalage observé à haute fréquence provient de la différence d'épaisseur entre les deux électrolytes des cellules symétriques.

Les capacités des contributions MF et BF sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour une cathode composite : la capacité de la contribution MF évolue avec la température de  $6,4 \cdot 10^{-6}$  à  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$  tandis qu'à basse fréquence, elle passe de  $5,6 \cdot 10^{-3}$  à  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ F/cm}^2$ . Les phénomènes mis en jeu sont donc identiques à ceux exposés dans le paragraphe précédent, à savoir un processus de transfert ionique à l'interface entre

l'électrolyte et la cathode à moyenne fréquence et un mécanisme d'électrode  $Z_{\text{chem}}$  à basse fréquence.

Dans l'étude qui a été menée jusqu'à présent, l'électrode a une épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est importante par rapport à ce qui est rencontré dans la littérature : les électrodes déposées le plus souvent par sérigraphie ou spin coating ont une épaisseur comprise entre 20 et 40  $\mu\text{m}$ . Une cathode d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  pourrait limiter la cinétique de la réaction d'électrode par la diffusion de l'oxygène dans le volume de l'électrode, bien que la porosité soit de 42,7%.

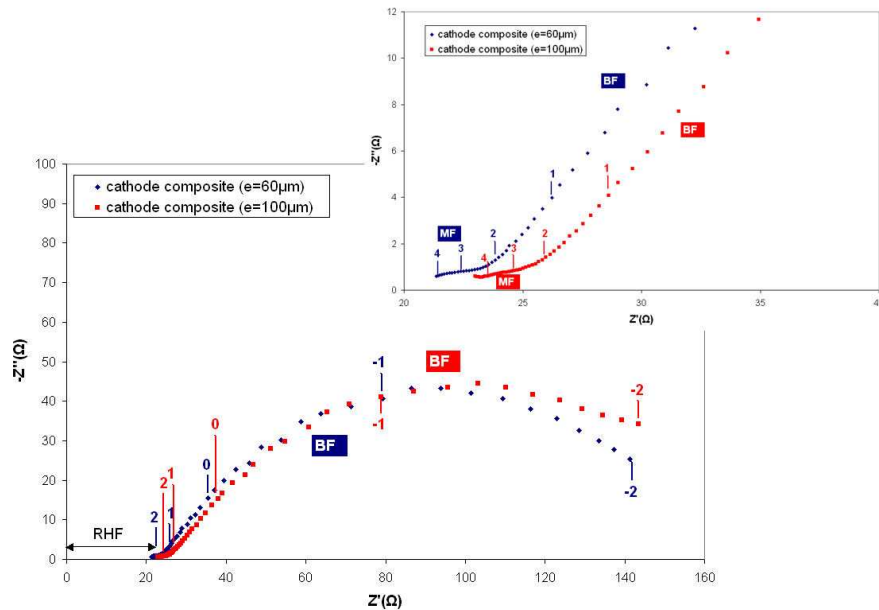
De manière à vérifier l'intérêt d'une cathode de plus faible épaisseur, une cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite, avec une cathode d'épaisseur réduite, a été fabriquée par coulage en bande et co-frittage à 1400°C pendant 2h.

#### **D. Réduction de l'épaisseur de la cathode**

Une cellule symétrique a été réalisée en empilant 5 pastilles d'électrolyte ( $e_{\text{crué}} = 250 \mu\text{m}$ ) et une pastille de cathode composite ( $f_v^{\text{AP}} = 49,7\%$ ,  $e_{\text{crué}} = 80 \mu\text{m}$ ) de chaque côté de l'électrolyte. L'empilement a ensuite été thermocompressé à 85°C et sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h.

La couche cathodique a une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ . Aucune délamination n'a été observée entre l'électrolyte et la cathode.

La réponse en impédance de l'électrode composite d'une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$  est comprise entre  $10^4$  et  $10^{-2}$  Hz (Figure III-34). Le diagramme de Nyquist à 700°C de l'électrode composite d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  est reporté sur la figure pour comparaison.



**Figure III-34 : Diagramme de Nyquist à 700°C comparant deux cellules symétriques contenant une cathode composite d'une épaisseur de 60µm et 100µm.**

Les résistances et les capacités associées aux contributions MF et BF sont similaires quelle que soit l'épaisseur de la cathode composite (60 ou 100 µm).

Finalement, la diminution de l'épaisseur de l'électrode de 100 à 60 µm n'améliore pas les propriétés électriques de la cathode composite.

Une épaisseur d'électrode de 60 µm est peut être encore trop importante et une réduction de celle-ci entre 20 et 40 µm pourrait permettre d'abaisser la résistance d'électrode. Cependant, pour atteindre cette épaisseur, l'électrode devra être déposée par sérigraphie ou spin coating, modifiant alors notre technique de mise en forme de la cellule symétrique.

## V. Conclusion

Ce chapitre a montré la faisabilité de la mise en forme d'une cathode poreuse par coulage en bande et frittage à 1400°C pendant 2h. La porosité de la cathode est créée par l'introduction d'un agent porogène (amidon de maïs ou graphite) dans la suspension de coulage. La pyrolyse de l'amidon de maïs laisse une porosité ouverte et interconnectée dans l'épaisseur du matériau de cathode. Ce dernier est d'autant plus perméable aux gaz qu'il est poreux.

Le comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode a été adapté en calcinant la poudre pérovskite à 1150°C et en ajustant la formulation des suspensions de coulage. Ainsi, une demi cellule électrolyte-cathode co-frittée sous air à 1400°C pendant 2h est plane et aucune délamination n'a été observée entre les deux matériaux. L'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  et la

pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  semblent inertes chimiquement après frittage et vieillissement de la demi-cellule à  $700^\circ\text{C}$  pendant 48h.

Les performances électrochimiques du matériau de cathode ont été évaluées par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. L'utilisation d'un matériau de cathode composite (50%vol apatite/50%vol pérovskite) dont la porosité est de 42,7%, permet de diminuer la résistance d'électrode par rapport à un matériau de cathode classique (100% pérovskite). Cependant, la valeur d'ASR ( $379 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) est encore élevée. Une couche cathodique supplémentaire sur le matériau de cathode composite ou la diminution de l'épaisseur de la couche cathodique (de 100 à 60  $\mu\text{m}$ ) ne permettent pas d'améliorer les résultats.

Afin d'améliorer les performances électrochimique de la cathode, plusieurs solutions sont envisagées :

- ✓ Modification du rapport volumique phase apatite/phase pérovskite. Pour une cathode composite LSCF/CGO ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), Dusastre et al <sup>[32]</sup> ont déterminé une fraction volumique optimale de CGO dans le composite de 38%, favorisant la percolation ionique des particules de CGO. Au delà de cette valeur, la résistance d'électrode augmente du fait d'une discontinuité partielle de la phase conductrice électronique.
- ✓ Meilleur contrôle de la microstructure de la cathode composite de telle sorte que la surface des points triples soit la plus étendue possible dans l'épaisseur du matériau de cathode. Certains auteurs proposent de synthétiser la poudre composite par spray pyrolyse de manière à former des particules submicroniques avec une faible distribution en taille <sup>[36]</sup>.

## VI. Bibliographie

- [1] Guillotin F, Elaboration de membranes conductrices ioniques pour la séparation électrochimique de l'oxygène, Thèse de doctorat, 2001, Université de Limoges.
- [2] Corbin S and Apté P, Engineered Porosity via Tape Casting, Lamination and the Percolation of Pyrolysable Particulates, Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82, 7, p. 1693-1701.
- [3] Corbin S, Lee J and Qiao X, Influence of Green Formulation and Pyrolysable Particulates on the Porous Microstructure and Sintering Characteristics of Tape Cast Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84, 1, p. 41-47.
- [4] Davis J, Kristoffersson A, Carlström E, et al., Fabrication and Crack Deflection in Ceramic Laminates with Porous Interlayers, Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83, 10, p. 2369-2374.

- [5] Gregorova E, Pabst W and Bohacenko I, Characterization of different starch types for their application in ceramic processing, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 8, p. 1301-1309.
- [6] Reynaud C, Thevenot F and Chartier T, Processing and microstructure of SiC laminar composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2001, 19, 4-6, p. 425-435.
- [7] Mattern A, Huchler B, Staudenecker D, et al., Preparation of interpenetrating ceramic-metal composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24, 12, p. 3399-3408.
- [8] Tariolle S, Reynaud C, Thevenot F, et al., Preparation, microstructure and mechanical properties of SiC-SiC and B<sub>4</sub>C-B<sub>4</sub>C laminates, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 2, p. 487-492.
- [9] Reynaud C, Thevenot F, Chartier T, et al., Mechanical properties and mechanical behaviour of SiC dense-porous laminates, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 5, p. 589-597.
- [10] Corbin S and Qiao X, Development of Solid Oxide Fuel Cell Anodes Using Metal-Coated Pore-Forming Agents, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86, 3, p. 401-406.
- [11] Piazza D, Capiani C and Galassi C, Piezoceramic material with anisotropic graded porosity, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 12, p. 3075-3078.
- [12] Carman P, L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux, Saclay, Institut national des Sciences et techniques nucléaires, 1961.
- [13] Yun W and Lombardo S, Permeability of Green Ceramic Tapes as a Function of Binder Loading, *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90, 2, p. 456-461.
- [14] Bouazza A and Vangpaisal T, An apparatus to measure gas permeability of geosynthetic clay liners, *Geotextiles and Geomembranes*, 2003, 21, 2, p. 85-101.
- [15] Picandet V, Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hybride des bétons, Thèse de doctorat, 2001, Université de Nantes.
- [16] Laghcha A, Contribution à l'étude des transferts gazeux et liquide au sein des parois en béton endommagées sous sollicitation thermo-hybride, Thèse de doctorat, 2006, Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [17] Benito J.M, Conesa A, Rubio F, et al., Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 11, p. 1895-1903.
- [18] Etchegoyen G, Chartier T and Del-Gallo P, An architectural approach to the oxygen permeability of a La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite membrane, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 13, p. 2807-2815.
- [19] Adler S.B, Lane J.A and Steele B.C.H, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143, 11, p. 3554-3564.
- [20] Adler S.B, Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> electrodes, *Solid State Ionics*, 1998, 111, 1-2, p. 125-134.
- [21] Adler S.B, Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 603-612.
- [22] Mauvy F, Lalanne C, Bassat J.M, et al., Electrode properties of Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+d</sub> (Ln=La, Nd, Pr) AC impedance and DC Polarization Studies, *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153, 8, p. A1547-A1553.
- [23] Zhu X.D, Sun K.N, Zhang N.Q, et al., Improved electrochemical performance of SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-La<sub>0.45</sub>Ce<sub>0.55</sub>O<sub>2-δ</sub> composite cathodes for IT-SOFC, *Electrochemistry Communications*, 2007, 9, 3, p. 431-435.



- [24] Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, et al., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 1-2, p. 79-90.
- [25] Qiang F, Sun K, Zhang N, et al., Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 2007, 168, 2, p. 338-345.
- [26] Jorgensen M, Primdhal S and Mogensen M, Characterization of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 1999, 44, p. 4195-4201.
- [27] Dyck C.R, Yu Z.B.H and Krstic V.D, Thermal expansion matching of  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  composite cathodes to  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.95}$  IT-SOFC electrolytes, *Solid State Ionics*, 2004, 171, 1-2, p. 17-23.
- [28] Hart N.T, Brandon N.P, Day M.J, et al., Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2002, 106, 1-2, p. 42-50.
- [29] Steele B.C.H, Hori K.M and Uchino S, Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 445-450.
- [30] Hagiwara A, Hobera N, Takizawa K, et al., Preparation and evaluation of mechanochemically fabricated LSM/ScSZ composite materials for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 33-34, p. 2967-2977.
- [31] Fu C, Sun K, Zhang N, et al., Electrochemical characteristics of LSCF-SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 13, p. 4589-4594.
- [32] Dusastre V and Kilner J.A, Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 1-2, p. 163-174.
- [33] Schouler E, Fouletier J, Duclot M, et al., *Rev. int. hautes Températ. Réfract.*, 1979, 16, p. 39.
- [34] Bebelis S, Kotsionopoulos N, Mai A, et al., Electrochemical characterization of mixed conducting and composite SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 19-25, p. 1843-1848.
- [35] Takeda Y, Kanno R, Noda M, et al., Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite oxide electrodes with Stabilized Zirconia, *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, 134, p. 2656-2661.
- [36] Hagiwara A, Hobera N, Takizawa K, et al., Microstructure control of SOFC cathodes using the self-organizing behavior of LSM/ScSZ composite powder material prepared by spray pyrolysis, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 15-18, p. 1123-1134.

# Partie IV

## L'anode de la pile à combustible SOFC

<b><i>I. Introduction</i></b>	<b>140</b>
<b><i>II. Synthèse de la poudre composite apatite+NiO</i></b>	<b>140</b>
<b>A. Voie 1 : le nitrate de Ni</b>	<b>141</b>
1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre	141
2. Caractérisations de la poudre synthétisée	142
3. Conclusion de la voie nitrate	144
<b>B. Voie 2 : l'acétate de Ni</b>	<b>144</b>
1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre	144
2. Caractérisations de la poudre synthétisée	145
3. Conclusion de la voie acétate	147
<b>C. Amélioration du protocole de synthèse</b>	<b>147</b>
<b>D. Conclusion</b>	<b>149</b>
<b><i>III. Mise en forme de l'anode par coulage en bande</i></b>	<b>149</b>
<b>A. Préparation d'une suspension de coulage</b>	<b>149</b>
<b>B. Coulage en bande, découpe et thermocompression</b>	<b>150</b>
<b>C. Traitement thermique</b>	<b>150</b>
1. Déliantage	150
2. Frittage et réduction	150
<b><i>IV. Caractérisations électrochimiques de l'anode</i></b>	<b>156</b>
<b><i>V. Co-frittage de l'électrolyte et de l'anode</i></b>	<b>158</b>
<b><i>VI. Conclusion</i></b>	<b>160</b>
<b><i>VII. Bibliographie</i></b>	<b>161</b>

## I. Introduction

Le troisième élément de la pile à combustible SOFC est le matériau d'anode, catalyseur de l'oxydation de l'hydrogène en eau grâce aux ions oxyde provenant de l'électrolyte. Ce matériau doit présenter une conductivité électrique de l'ordre de 100 S/cm et une porosité ouverte d'au moins 30% en volume de manière à faciliter l'acheminement du combustible aux points triples de réaction. Le matériau d'anode est un cermet apatite-Ni. La synthèse de la poudre composite apatite+NiO consiste en un enrobage des particules microniques d'apatite par des particules nanométriques de NiO. Le cermet est ensuite élaboré par coulage en bande de la suspension des particules enrobées, frittage et réduction de l'oxyde de nickel sous atmosphère réductrice.

Ce chapitre présente la technique de synthèse de la poudre composite apatite+NiO ainsi que les caractérisations physico-chimiques associées. Le frittage et la réduction du composite seront également présentés dans ce chapitre. Puis, les résultats des mesures électriques, réalisées sur plusieurs échantillons massifs d'anode contenant différentes teneurs en Ni, seront exposés. Enfin, nous aborderons la mise en forme d'une demi-cellule électrolyte-anode par co-frittage sous air.

## II. Synthèse de la poudre composite apatite+NiO

La poudre apatite a été synthétisée selon le protocole décrit dans le chapitre 1, partie II. Après synthèse, cette poudre a une granulométrie monomodale centrée sur 0,75  $\mu\text{m}$  (Figure IV-15). Sa densité est de 5,44.

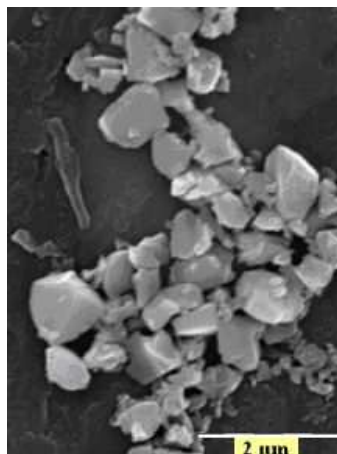


Figure IV-15 : Poudre apatite synthétisée ( $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ ).

Deux précurseurs de Ni ont été envisagés pour la synthèse du composite apatite+NiO. Il s'agit du nitrate de Ni et de l'acétate de Ni.

Sel de Ni	Fournisseur	Formule chimique	Teneur en Ni
Nitrate de Ni	Alfa Aesar	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,9% massique
Acétate de Ni	Alfa Aesar	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24,3% massique

Tableau IV-1 : Caractéristiques des deux précurseurs de Ni utilisés pour la synthèse du composite apatite+NiO.

### A. Voie 1 : le nitrate de Ni

#### 1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre

Le pourcentage volumique de Ni a été fixé à 23% en volume par rapport à la poudre apatite.

Le protocole opératoire est résumé sur la Figure IV-2.

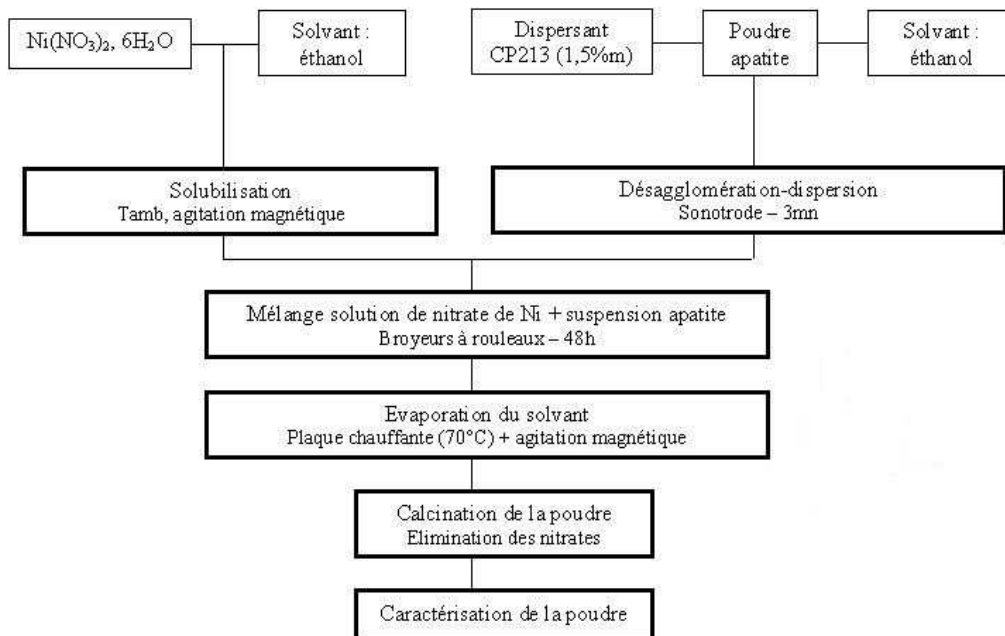
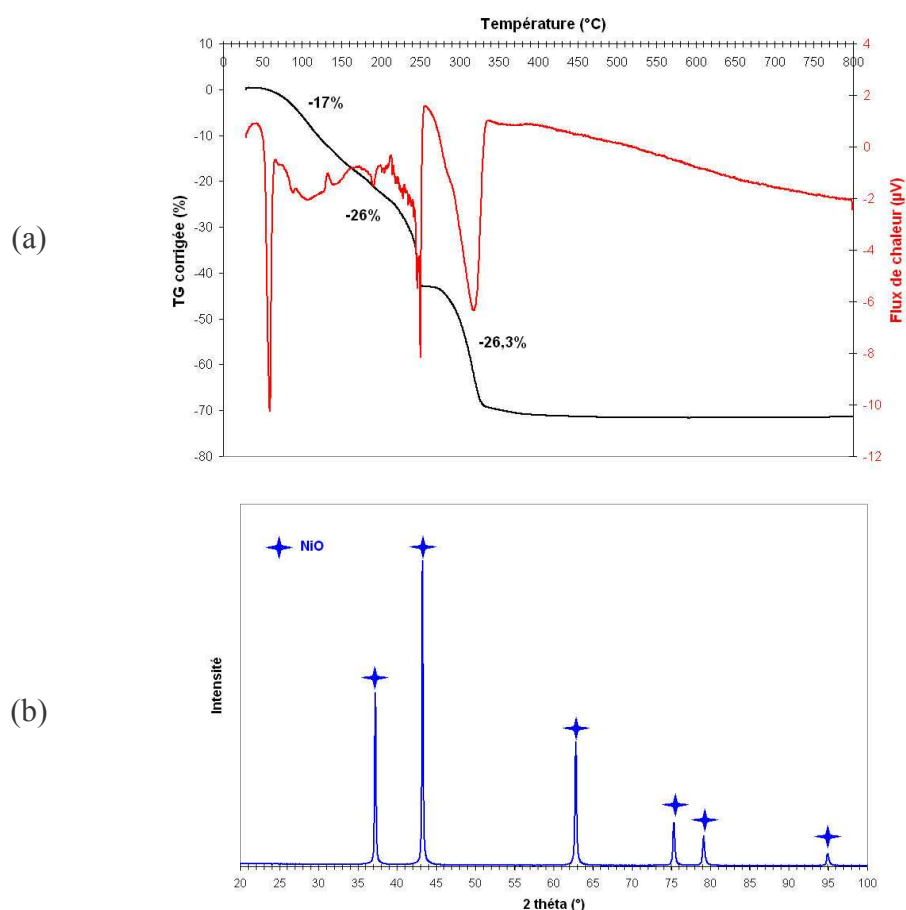


Figure IV-2 : Protocole opératoire de synthèse de la poudre composite apatite+NiO.

Une analyse ATD-TG a été réalisée sous air sur le nitrate de Ni de manière à déterminer sa température de décomposition (Figure IV-3 (a)). Le nitrate de Ni, sous sa forme standard, est hexahydraté. Il commence à se décomposer à partir de 60°C et trois pertes de masses à caractère endothermique successives sont observées. Le nitrate de nickel est totalement décomposé en oxyde de nickel NiO (Figure IV-3 (b)) à partir de 500°C avec une perte de masse finale de l'ordre de 70%.



**Figure IV-3 : (a) Analyse ATD-TG sous air de la poudre de nitrate de nickel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et (b) diffractogramme de la poudre obtenue après calcination du nitrate de Ni sous air à 500°C pendant 2h.**

La poudre apatite+nitrate de Ni issue de la synthèse a donc été calcinée sous air à 500°C pendant 2h de manière à décomposer les nitrates. Il faudra également que le traitement thermique assure l'accroche des particules de NiO à la surface des particules d'apatite.

La vitesse de montée en température du four de 2°C/mn.

## 2. Caractérisations de la poudre synthétisée

### a) Composition chimique élémentaire

La teneur en Ni dans la poudre enrobée et calcinée a été vérifiée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES. La dissolution de la poudre est effectuée par micro-ondes dans un mélange de trois acides (acide fluorhydrique, acide chlorhydrique et acide nitrique). La solution est récupérée puis diluée avant d'être introduite dans le système de mesure. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le Tableau IV-2.

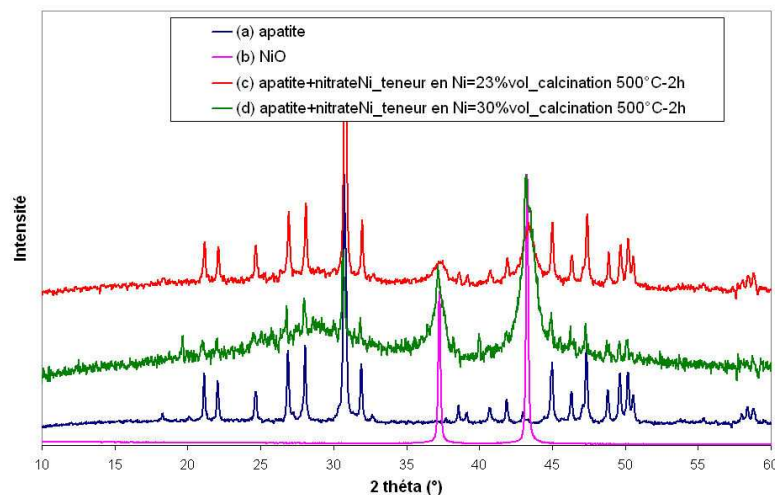
Teneur en Ni introduite	Teneur en Ni mesurée
23%	21,4%

**Tableau IV-2 : Analyse ICP de la poudre calcinée et comparaison avec la valeur théorique.**

La teneur en Ni mesurée par ICP est légèrement inférieure à la teneur introduite, la perte provenant des différentes manipulations effectuées lors de la synthèse de la poudre.

### b) Diffraction des RX

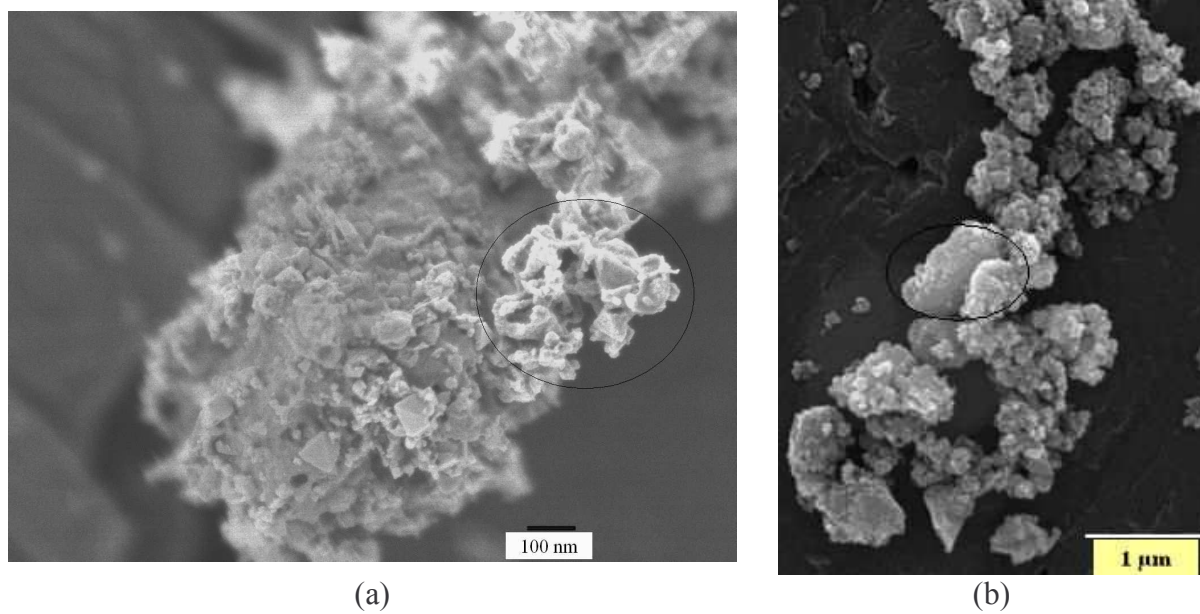
Le diffractogramme effectué sur la poudre calcinée fait apparaître les pics de l'apatite ainsi que les pics de l'oxyde de nickel (Figure IV-4 c)). Ces derniers sont larges, caractéristiques de la formation de particules nanométriques de NiO. En revanche, on peut supposer une décomposition partielle de la poudre apatite dans la solution de nitrate de Ni en raison de la présence d'un dôme amorphe entre 23 et 35° ainsi que de quelques pics supplémentaires ( $2\theta = 19,5^\circ$ ,  $2\theta = 38,5^\circ$  et  $2\theta = 40,2^\circ$ ). Si l'on augmente la teneur en Ni à 30% volumique, les pics principaux de l'apatite disparaissent au profit de larges pics de NiO et le dôme amorphe s'amplifie (Figure IV-4 d)). La poudre apatite ne semblerait donc pas stable dans une solution de nitrate de Ni (pH naturel = 2).



**Figure IV-4 : Diffractogrammes (a) de la poudre apatite, (b) de l'oxyde de Ni, (c) de la poudre apatite+nitrate de Ni avec une teneur en Ni de 23%vol et (d) de la poudre apatite+nitrate de Ni avec une teneur en Ni de 30%vol, calcinées à 500°C pendant 2h.**

### c) Morphologie de la poudre

Après calcination, la poudre a une densité de 5 et une surface spécifique de 17 m<sup>2</sup>/g. La formation de particules nanométriques de NiO à la surface des particules d'apatite est confirmée sur les micrographies MEB-FEG (Figure IV-5). Des agglomérats isolés d'oxyde de nickel sont observés (Figure IV-5 (a)) et certaines particules apatite sont peu recouvertes (Figure IV-5 (b)).



**Figure IV-5 : Micrographies MEB-FEG de la poudre composite synthétisée et calcinée sous air à 500°C pendant 2h.**

### 3. Conclusion de la voie nitrate

Une solution aqueuse de nitrate de nickel a un pH naturel de 2. L'acidité de la solution semble entraîner une décomposition partielle de la poudre apatite, d'autant plus importante que la teneur en Ni est élevée. La synthèse de la poudre composite n'a pas révélé une accroche suffisante et un recouvrement homogène des particules nanométriques de NiO à la surface des particules microniques d'apatite.

A ce stade de l'étude, nous ne savons pas si une teneur en Ni de 23% vol est suffisante pour permettre une percolation des particules de Ni. Des mesures électriques seront nécessaires pour le vérifier. Quoiqu'il en soit, le nitrate de Ni ne permet pas une augmentation de cette teneur et un nouveau précurseur, l'acétate de Ni, va être utilisé pour la synthèse du composite.

## **B. Voie 2 : l'acétate de Ni**

### 1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre

Dans ce cas, la teneur en Ni a été augmentée à 30% volumique de manière à assurer la percolation des particules de Ni après frittage du cermet. L'acétate de Ni étant peu soluble dans l'éthanol, l'eau osmosée a été retenue en tant que solvant. La dispersion des particules d'apatite dans la solution d'acétate de Ni a été effectuée par ultrasons.

Le mélange solution d'acétate de Ni-suspension apatite présente un état de dispersion correct sans ajout de dispersant à la suspension apatite, mais sous agitation continue. L'évaporation directe du solvant sous agitation magnétique permet de limiter l'agglomération des particules d'apatite.



La dispersion de l’apatite dans la solution d’acétate de Ni sera précisée dans le paragraphe suivant.

A 500°C, l’acétate de Ni est totalement décomposé en NiO et la perte finale de masse est de l’ordre de 70% (Figure IV-6).

Nous avons choisi d’augmenter la température de calcination à 600°C de manière à favoriser l’accroche des particules de NiO à la surface des particules d’apatite.

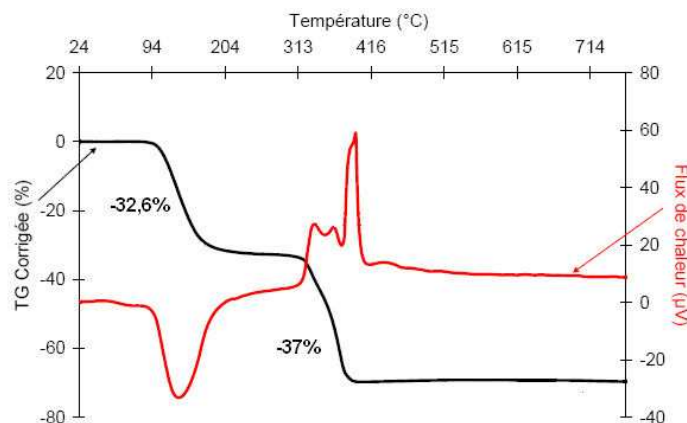


Figure IV-6 : Analyse ATD-TG sous air de la poudre d’acétate de Ni.

Le mélange de poudres apatite+acétate de Ni a été calciné sous air à 600°C pendant 2h avec une vitesse de montée en température du four de 2°C/mn.

## 2. Caractérisations de la poudre synthétisée

### a) Composition chimique élémentaire

Le protocole de dissolution de la poudre enrobée est le même que celui décrit dans le paragraphe II.A.2.a). Les résultats de l’analyse chimique sont donnés dans le Tableau IV-3.

Teneur en Ni introduite	Teneur en Ni mesurée
30%	29,8%

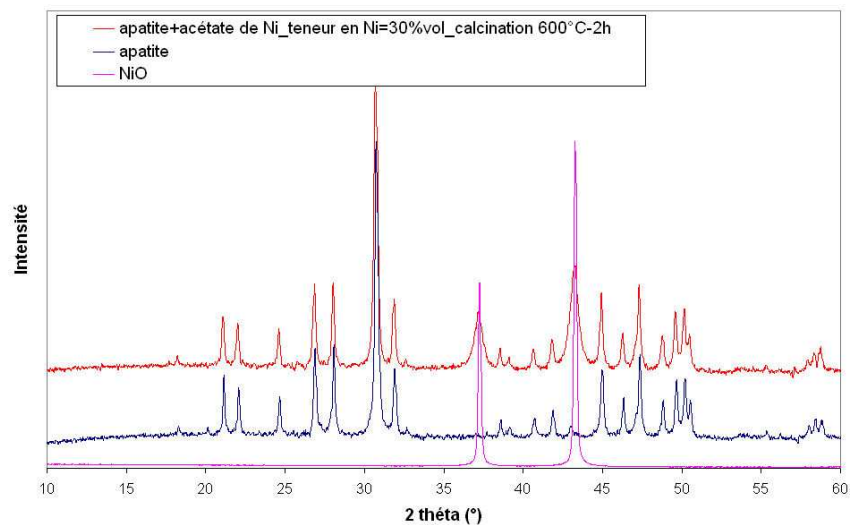
Tableau IV-3 : Analyse ICP de la poudre calcinée et comparaison avec la valeur théorique.

Les deux valeurs sont très proches. Le protocole expérimental de synthèse de la poudre limite ainsi les pertes de Ni.

### b) Diffraction des RX

Le diffractogramme effectué sur la poudre synthétisée montre les pics de l’apatite ainsi que de larges pics d’oxyde de nickel (Figure IV-7). Le dôme amorphe et les phases secondaires ne

sont plus visibles, l'apatite se semble pas s'être décomposée dans la solution aqueuse d'acétate de Ni.

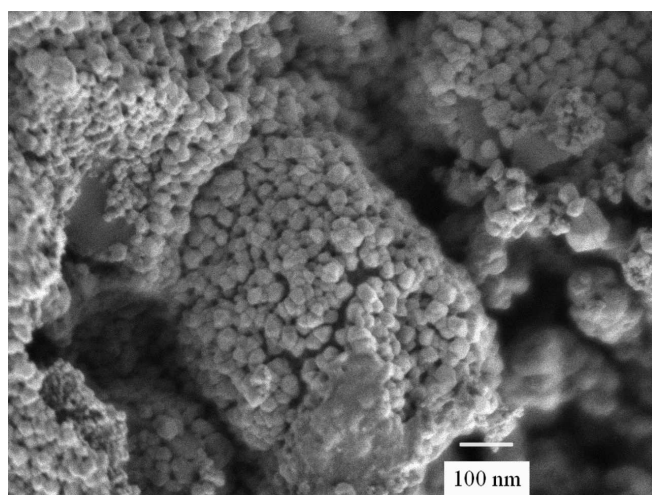


**Figure IV-7 : Diffractogramme de la poudre apatite+acétate de Ni calcinée à 600°C pendant 2h, comparé à ceux de l'apatite et de l'oxyde de nickel.**

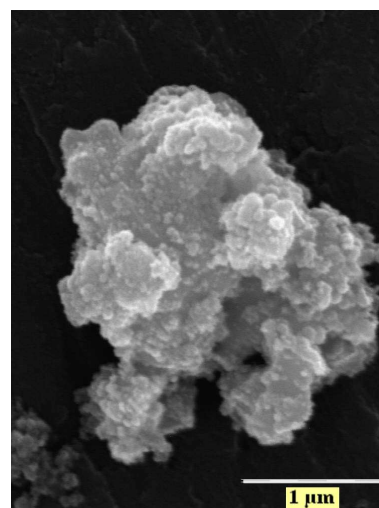
### c) Morphologie de la poudre

La densité de la poudre synthétisée est de 5,87 et sa surface spécifique est de 18,6 m<sup>2</sup>/g.

Les micrographies MEB-FEG révèlent une distribution relativement homogène de particules nanométriques d'oxyde de nickel (taille des cristallites d'une dizaine de nanomètres) à la surface des particules microniques d'apatite (Figure IV-8 a-b-c)). Des agglomérats poreux de NiO sont encore visibles sur ces micrographies (Figure IV-8 d)).



(a)



(b)

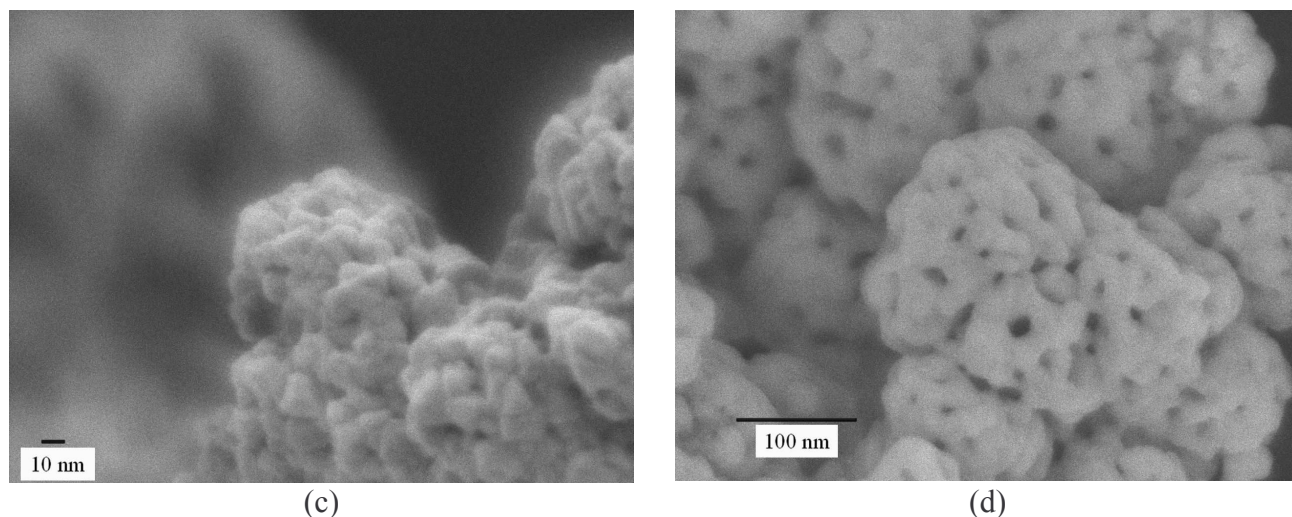


Figure IV-8 : Micrographies MEB-FEG de la poudre composite synthétisée.

### 3. Conclusion de la voie acétate

Une solution aqueuse d'acétate de Ni a un pH naturel de 6, ce qui évite une décomposition de la poudre apatite dans cette solution. Le protocole de synthèse de la poudre composite permet une distribution homogène des particules nanométriques de NiO à la surface des particules apatite. Néanmoins, des agglomérats de NiO subsistent, ce qui nécessite une amélioration du protocole de synthèse. Cette amélioration portera principalement sur la stabilisation de la suspension apatite dans la solution d'acétate de Ni, qui floccule rapidement sans agitation magnétique.

### C. Amélioration du protocole de synthèse

Le point de charge nulle (PCN) des particules d'apatite dans l'eau osmosée sans dispersant est de 8,5 et son pH naturel est de 9,4. L'ajout de la solution aqueuse d'acétate de Ni (35% vol/apatite, pH naturel = 6) à la suspension apatite décale le pH du mélange à 6,3. Le potentiel zéta alors mesuré est de 35 mV (Figure IV-9) et n'est pas suffisant pour éviter l'agglomération et la floculation de l'apatite sans agitation magnétique. Une solution pour éviter une agglomération rapide des particules d'apatite consiste à augmenter le potentiel zéta du mélange suspension apatite+solution d'acétate de Ni en se déplaçant vers les pH basiques avec l'ajout d'une base organique ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,2 mol/L). Lorsque le pH du mélange est de 9, la suspension apatite est totalement stable dans la solution d'acétate de Ni (le potentiel zéta est alors de 52 mV).

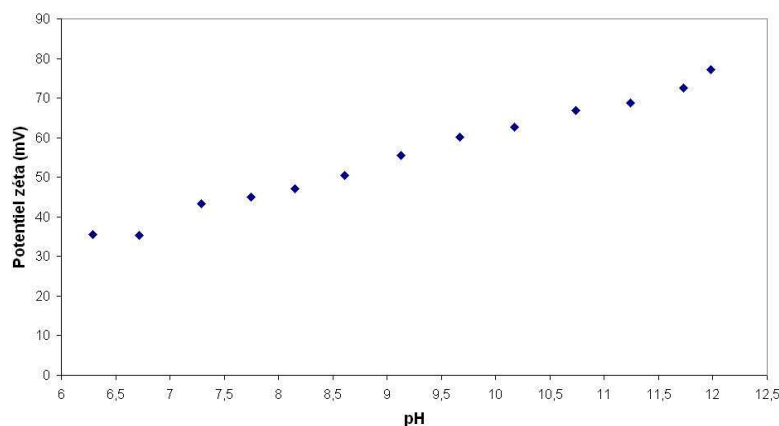


Figure IV-9 : Evolution du potentiel zéta d'un mélange suspension apatite + solution d'acétate de Ni (35% vol/apatite) dans l'eau sans dispersant, en fonction du pH.

Après évaporation du solvant sous agitation magnétique, la poudre est calcinée sous air à 850°C pendant 2h. L'augmentation de la température de calcination de 250°C permet d'abaisser la surface spécifique de la poudre à 12,6 m<sup>2</sup>/g ce qui facilite ensuite la mise en forme du composite par coulage en bande et son co-frittage avec l'électrolyte. L'accroche des particules de NiO sur les grains d'apatite est également favorisée.

La densité de la poudre est de 6.

Le recouvrement des particules d'apatite par NiO semble homogène (Figure IV-10 a)) et la taille des cristallites de NiO augmente avec la température de calcination (Figure IV-10 b)). De ce fait, la largeur des pics d'oxyde de nickel diminue par rapport à la poudre calcinée à 600°C (Figure IV-11).

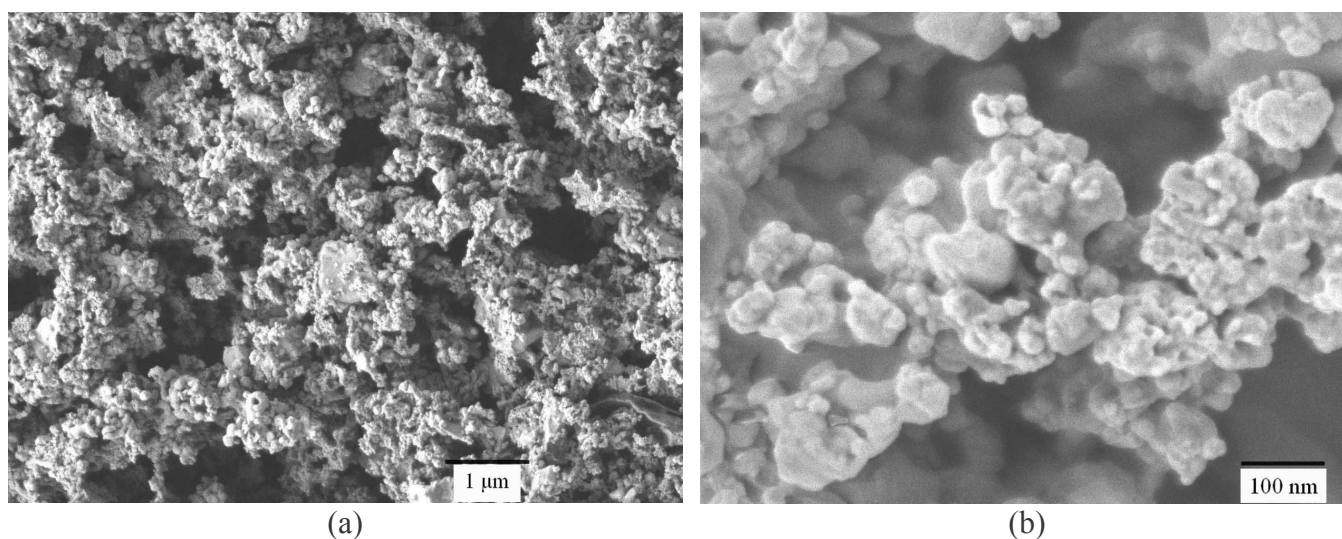


Figure IV-10 : Micrographies MEB-FEG de la poudre apatite+NiO synthétisée.

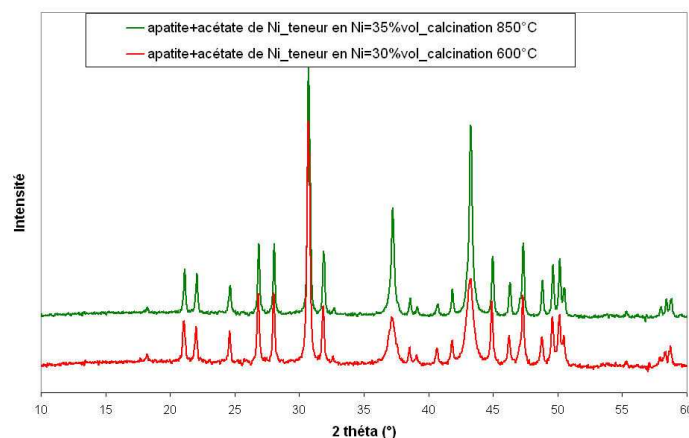


Figure IV-11 : Diffractogramme de la poudre apatite+NiO synthétisée à 850°C, comparé à celui de la poudre synthétisée à 600°C.

## D. Conclusion

La synthèse de la poudre composite (apatite-NiO) consiste en un enrobage de particules d'apatite par des particules nanométriques d'oxyde de nickel. Deux précurseurs de Ni ont été retenus : le nitrate de Ni et l'acétate de Ni.

- La synthèse par voie nitrate entraîne une décomposition partielle de l'apatite dans la solution de nitrate de Ni (pH = 2). La teneur en Ni a été fixée à 23% vol, ce qui ne conduit pas à un recouvrement total des particules d'apatite par l'oxyde de nickel.
- La poudre apatite est chimiquement stable dans une solution d'acétate de Ni (pH = 6). La teneur en Ni a été portée à 35% vol par rapport à la poudre apatite. Le protocole de synthèse par voie acétate permet un recouvrement homogène des particules de NiO sur l'apatite. La taille des particules d'oxyde de nickel varie de 10 à 100 nm selon la température de calcination de la poudre.

La partie suivante traite de la mise en forme de l'anode par coulage en bande de suspensions réalisées à partir des différentes poudres composites synthétisées. L'oxyde de nickel sera réduit en nickel lors du début de fonctionnement de la cellule sous hydrogène.

## III. Mise en forme de l'anode par coulage en bande

### A. Préparation d'une suspension de coulage

A partir des poudres composites synthétisées selon les voies nitrate et acétate, des suspensions de coulage ont été préparées. Aucun agent porogène n'est ajouté à la suspension car la porosité finale du cermet sera créée lors de son frittage et de sa réduction sous H<sub>2</sub> <sup>[1]</sup>. La préparation de la suspension est donc la même que pour l'électrolyte.

La composition des suspensions optimisées est donnée dans le Tableau IV-4.



		Voie nitrate $S_{\text{BET}} \text{ poudre} = 17 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5$	Voie acétate $T_c = 600^\circ\text{C}$ $S_{\text{BET}} \text{ poudre} = 18,6 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5,9$	Voie acétate $T_c = 850^\circ\text{C}$ $S_{\text{BET}} \text{ poudre} = 12,6 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 6$
Type	Nature	% volumique	% volumique	% volumique
Poudre	Composite NiO-apatite	22,5	22,1	21,4
Solvant	MEK/Ethanol absolu	59,2	59,8	61,1
Dispersant	Ester phosphorique	5,2	7,1	3,7
Liant	Résine méthylméthacrylate	7,5	6,3	7,9
Plastifiant	Dibutylphthalate	5,6	4,7	5,9

**Tableau IV-4 : Composition des suspensions de coulage en bande ( $T_c$ =température de calcination,  $d$ =densité et  $S_{\text{BET}}$ =surface spécifique des poudres).**

Le taux de charge des suspensions est réduit par rapport à l'électrolyte en raison de l'augmentation de la viscosité, résultant de la présence des particules nanométriques de NiO à la surface des particules d'apatite (augmentation de la surface spécifique).

### B. Coulage en bande, découpe et thermocompression

Les suspensions sont coulées sur un banc de coulage, selon la méthode du « Doctor Blade ». Après séchage sous atmosphère contrôlée, les bandes sont poinçonnées en pastilles de 30 mm de diamètre. Plusieurs pastilles d'une même bande sont empilées puis thermocompressées à 100°C sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn.

### C. Traitement thermique

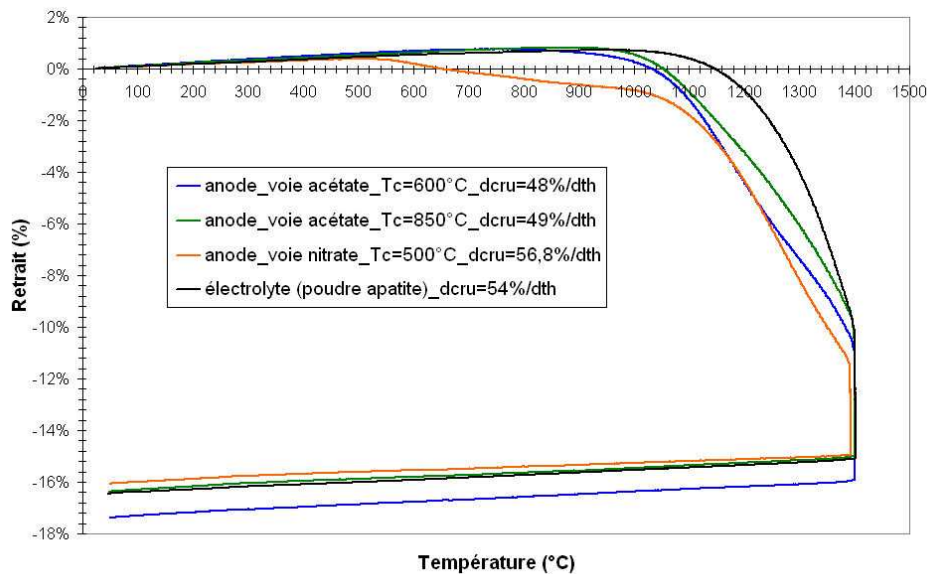
#### 1. Déliantage

Le cycle thermique de déliantage des matériaux d'anode est identique à celui de l'électrolyte : une vitesse de montée en température de 0,2°C/mn jusqu'à 400°C avec un palier de 2 heures à cette température.

#### 2. Frittage et réduction

##### a) Comportement au frittage des matériaux d'anode

Une analyse dilatométrique a été réalisée sous air à 1400°C pendant 2h sur les trois échantillons d'anode déliantés de manière à évaluer leur retrait au cours du frittage (Figure IV-12).



**Figure IV-12 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'électrolyte avec celui des échantillons d'anode élaborés à partir des voies nitrate et acétate ( $T_c$ =température de calcination des composites,  $dcru$ =densité en cru des échantillons massifs déliantés).**

Les retraits finaux obtenus après frittage sont les mêmes pour l'électrolyte, l'anode obtenue par la voie acétate ( $T_c = 850^\circ\text{C}$ ) et l'anode obtenue par la voie nitrate. Le retrait de l'anode obtenue par la voie acétate ( $T_c = 600^\circ\text{C}$ ) est supérieur à ces derniers, certainement en raison d'une plus faible densité en cru.

Par contre, les températures de début de densification des échantillons d'anode sont inférieures à celle de l'électrolyte, en particulier pour l'anode élaborée par la voie nitrate. La densification rapide des nanoparticules de NiO en surface des particules d'apatite est certainement la principale explication de cette différence de température.

L'augmentation de la température de calcination du composite à  $850^\circ\text{C}$  améliore la concordance des cinétiques de densification de l'électrolyte et de l'anode. Leur retrait après frittage sont identiques. Le co-frittage des deux matériaux à  $1400^\circ\text{C}$  peut alors être envisagé pour élaborer une demi-cellule plane. Ceci sera décrit dans la partie V de ce chapitre.

Les échantillons massifs déliantés ainsi que les poudres composites apatite+NiO ont été frittés sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h puis réduits sous argon hydrogéné (5% vol d' $\text{H}_2$ ) à  $700^\circ\text{C}$  pendant 10h.

#### b) Diffraction des RX

Le diffractogramme effectué sur la poudre de cermet Ni-apatite, élaborée par la voie nitrate (Figure IV-13 a)) fait apparaître les pics du Ni ainsi que les pics de l'apatite. Le dôme



amorphe ainsi que les phases secondaires ont disparu, indiquant une recristallisation de l'apatite lors du frittage. Cependant, un zoom entre 25 et 30° montre un décalage des pics vers les angles croissants, signalant une diminution du volume de la maille apatite (Figure IV-14). Le nickel sous sa forme ionique ( $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $r_{\text{Ni}^{2+}}=69\text{pm}$  et  $r_{\text{Ni}^{3+}}=59\text{pm}$ ) pourrait s'insérer dans la maille apatite et substituer les cations  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  plus gros que le nickel ( $r_{\text{La}^{3+}}=106\text{pm}$  et  $r_{\text{Sr}^{2+}}=112\text{pm}$ ). La formation d'une solution solide pourrait expliquer la température de début de densification relativement basse (600°C) observée sur l'analyse dilatométrique (Figure IV-12). Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer ce décalage d'une manière plus précise.

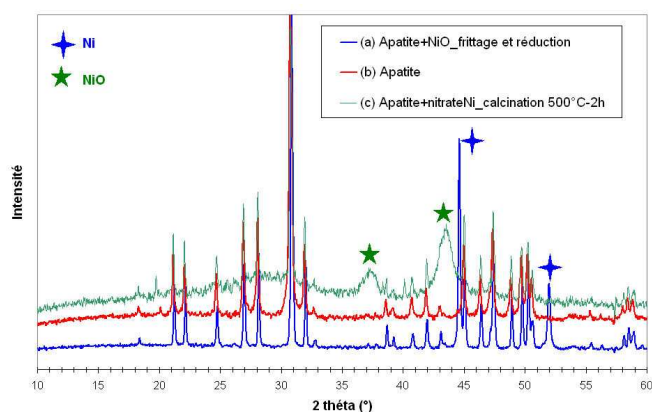


Figure IV-13 : Diffractogrammes (a) de la poudre composite apatite+NiO frittée à 1400°C pendant 2h sous air puis réduite sous Ar-H<sub>2</sub> à 700°C pendant 10h, (b) de la poudre apatite et (c) de la poudre apatite+NiO issue de la synthèse (voie nitrate, 23% vol Ni).

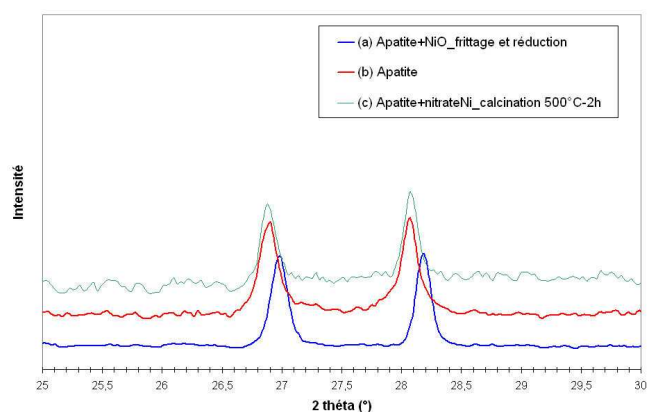


Figure IV-14 : Zoom entre 25 et 30° de la figure IV-13.

Concernant la poudre de cermet élaborée par la voie acétate ( $T_c = 850^\circ\text{C}$ , 35% vol Ni), les pics de Ni sont visibles sur le diffractogramme (Figure IV-15 a)) et aucun décalage des pics n'a été observé (Figure IV-16) ; le nickel semble donc rester en surface des particules d'apatite.

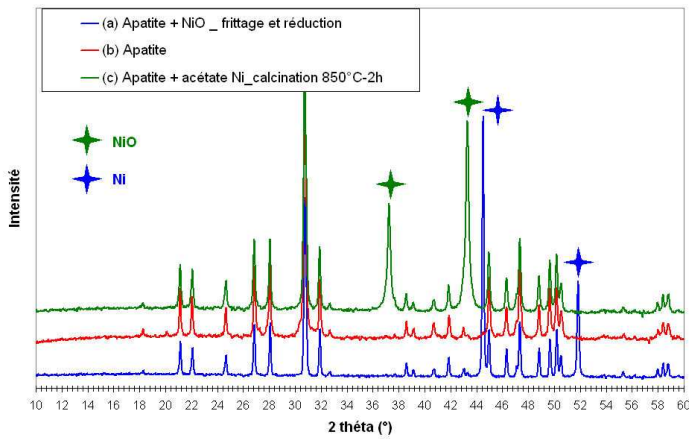


Figure IV-15 : Diffractogrammes (a) de la poudre composite apatite+NiO frittée à 1400°C pendant 2h sous air puis réduite sous Ar-H<sub>2</sub> à 700°C pendant 10h, (b) de la poudre apatite et (c) de la poudre apatite+NiO issue de la synthèse (voie acétate, 35% vol Ni, calcination 850°C).

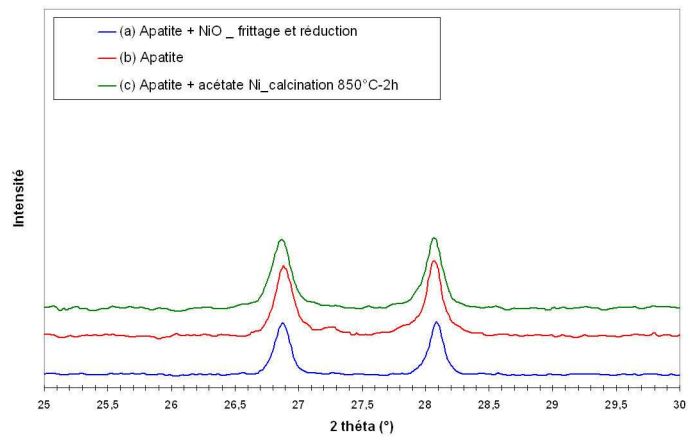


Figure IV-16 : Zoom entre 25 et 30° de la figure IV-15.

c) Morphologie des poudres et des matériaux massifs frittés et réduits

Après frittage et réduction de la poudre élaborée par la voie nitrate, le Ni recouvre partiellement les particules d'apatite (Figure IV-17). Certaines particules d'apatite en sont totalement exemptes (Figure IV-17 b)) alors que d'autres sont recouvertes (Figure IV-17 c)).

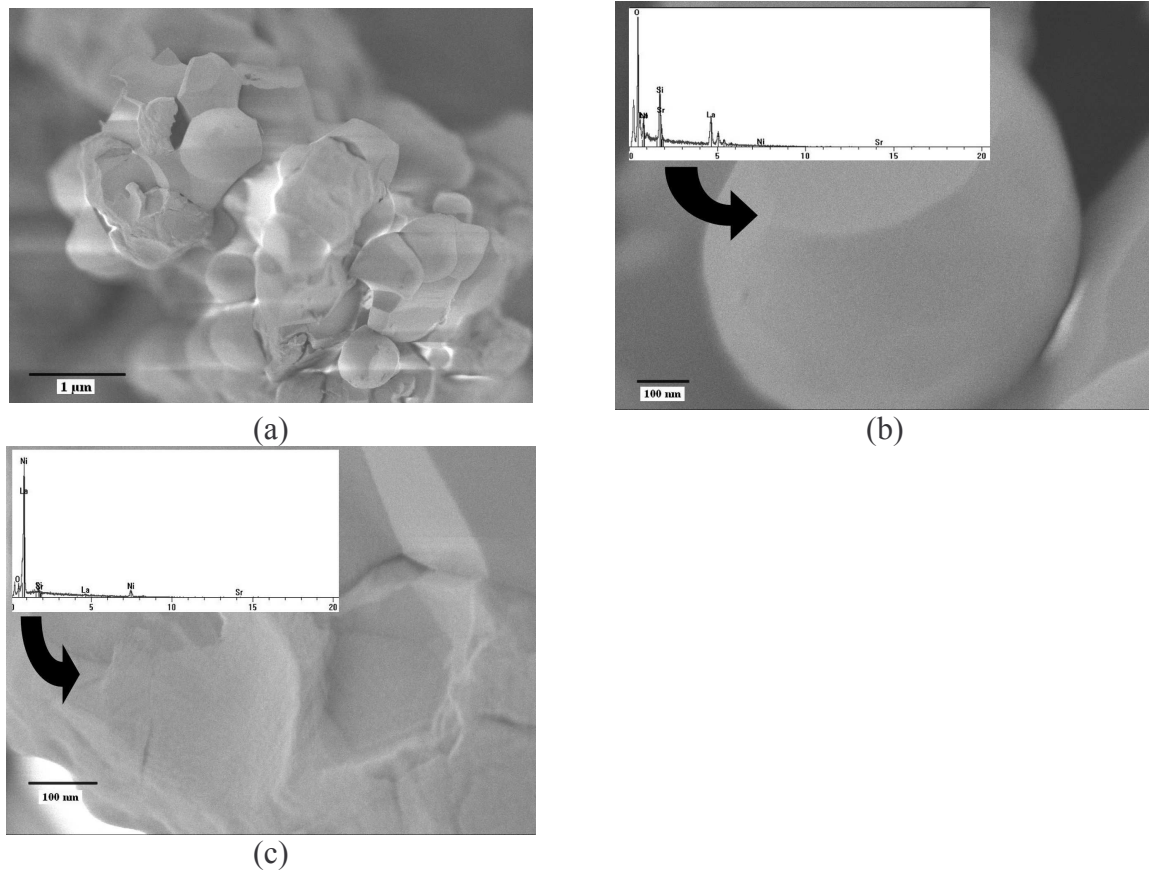


Figure IV-17 : Micrographies MEB-FEG de (a) la poudre apatite+Ni (voie nitrate, 23% vol Ni), (b) d'une particule d'apatite exempte de Ni et (c) d'une particule d'apatite recouverte par du Ni.

Une teneur en Ni de 23% vol ne semble pas suffisante pour permettre une percolation satisfaisante des particules de Ni (Figure IV-18) et donc assurer la conduction électronique recherchée.

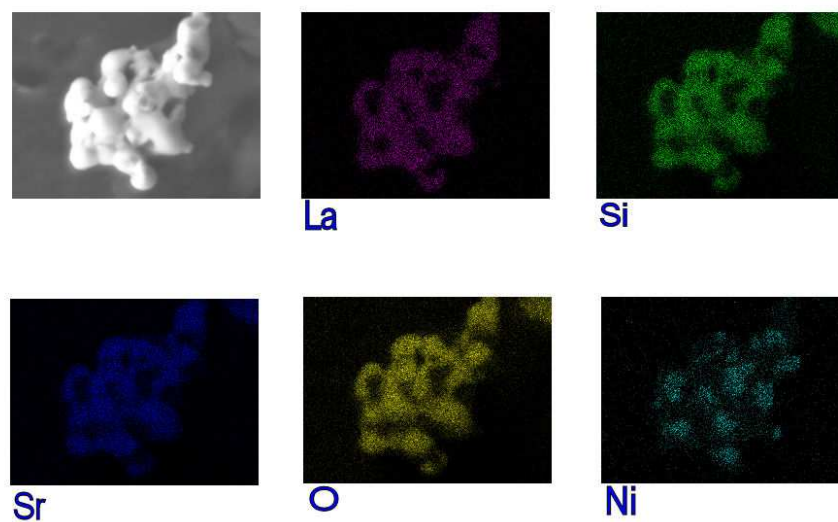


Figure IV-18 : Cartographie effectuée sur la poudre apatite+Ni, élaborée par la voie nitrate.

Lorsque la teneur en Ni est de 30% vol (voie acétate,  $T_c = 600^\circ\text{C}$ ), la percolation des particules de Ni est améliorée mais n'est pas homogène dans tout l'échantillon (Figure IV-19 a)). Certaines particules d'apatite ne sont pas recouvertes par du Ni (Figure IV-19 b)), suggérant une migration du Ni lors du frittage à  $1400^\circ\text{C}$ .

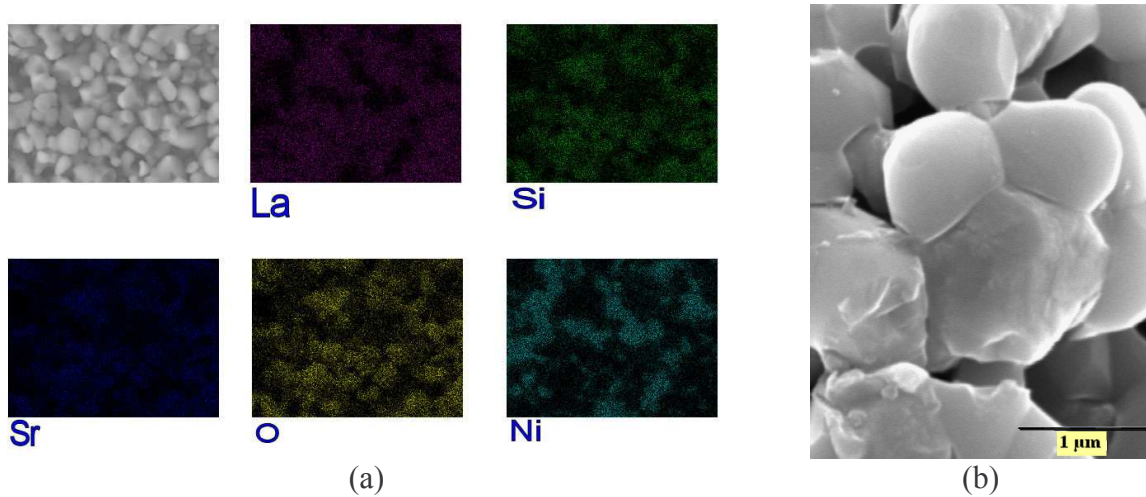
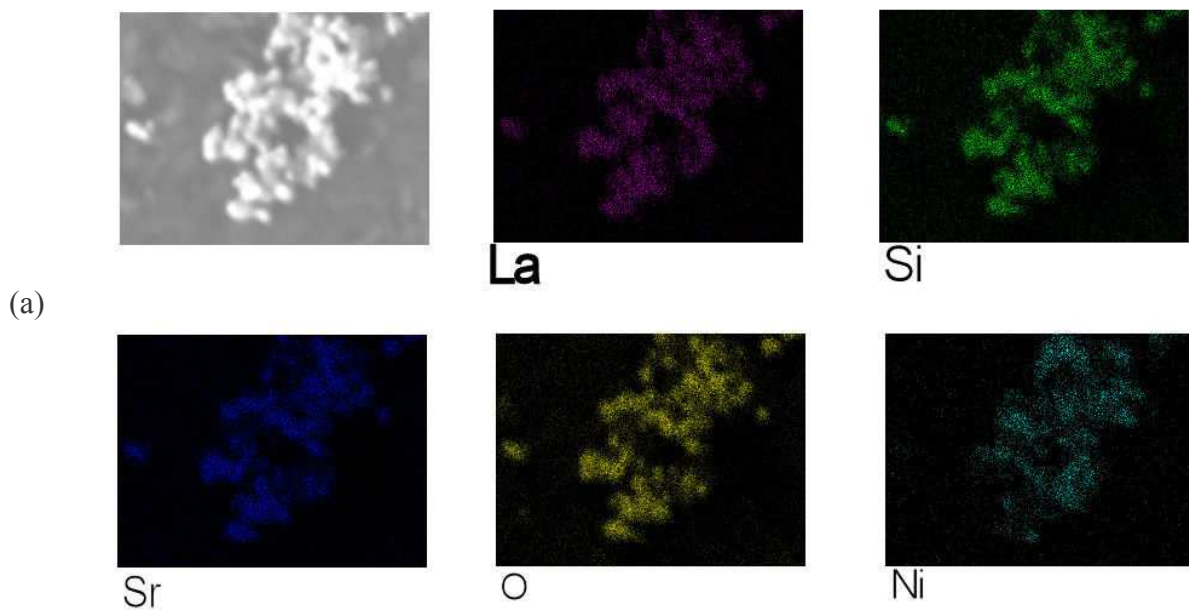


Figure IV-19 : (a) Cartographie effectuée sur la poudre apatite+Ni, élaborée par la voie acétate à  $600^\circ\text{C}$  et (b) micrographie MEB de cette poudre.

L'augmentation de la teneur en Ni à 35% vol améliore la percolation des particules de Ni (Figure IV-20 a)). Le recouvrement des particules apatite par le nickel semble plus homogène par rapport au cas précédent (Figure IV-20 b)). Des chemins de percolation ionique par les particules d'apatite et électronique par les particules de Ni sont visibles sur la micrographie MEB-FEG.



(b)

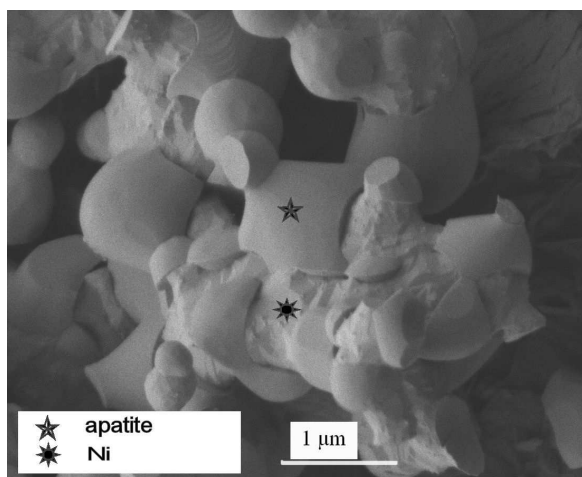


Figure IV-20 : (a) Cartographie effectuée sur la poudre apatite+Ni, élaborée par la voie acétate à 850°C et (b) micrographie MEB-FEG de cette poudre.

L'échantillon massif d'anode, élaboré par la voie acétate ( $T_c = 850^\circ\text{C}$ ), fritté et réduit a un taux de porosité de 40%, essentiellement ouverte et uniformément répartie (Figure IV-21).

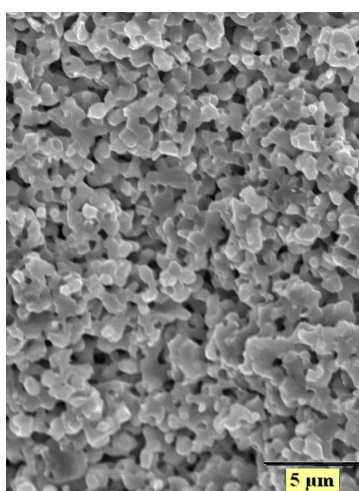


Figure IV-21 : Micrographie MEB d'un échantillon massif d'anode fritté et réduit (voie acétate, 35% vol Ni,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ).

#### IV. Caractérisations électrochimiques de l'anode

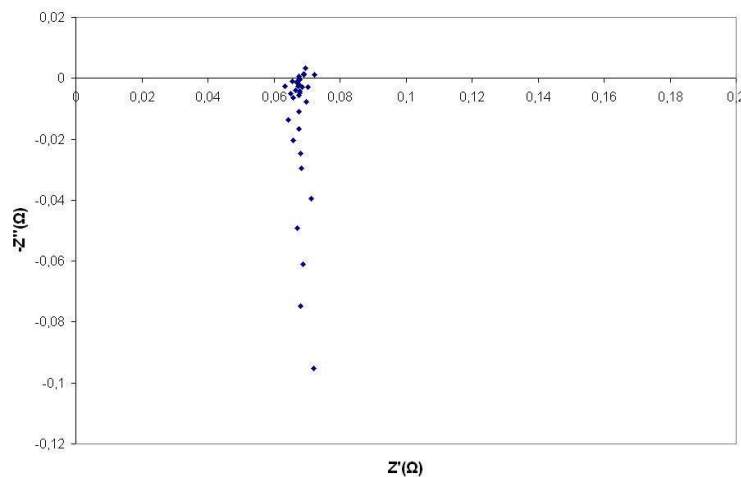
Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur les échantillons massifs d'anode frittés à 1400°C pendant 2h sous air. La réduction de l'oxyde de nickel est effectuée in situ, par un balayage d'Ar-H<sub>2</sub> (5% vol) dans l'enceinte thermique à 700°C pendant une nuit. Les mesures sont réalisées sous Ar-H<sub>2</sub> entre 700 et 900°C, à l'abandon et avec une tension alternative de 30 mV. La fréquence balayée est comprise entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>6</sup> Hz.



A 700°C, la conductivité électrique de l'échantillon d'anode élaboré par la voie nitrate est de  $3.10^{-7}$  S/cm. La mauvaise conduction du matériau est liée à une teneur en Ni insuffisante (23% vol) ne permettant pas d'assurer la percolation des particules de Ni (Figure IV-18).

La conductivité de l'anode augmente lorsque la teneur en Ni est de 30% (voie acétate,  $T_c = 600^\circ\text{C}$ ). A 700°C, elle est de  $1,1.10^{-2}$  S/cm. Cette valeur reste nettement inférieure à ce qui est préconisé dans le cahier des charges d'un matériau d'anode ( $\sigma=100$  S/cm). Lors de la préparation d'une suspension de coulage, l'action mécanique du broyage planétaire peut décrocher les particules de NiO faiblement fixées à la surface des grains d'apatite. De plus, la migration des particules de NiO pendant le frittage de l'échantillon massif pourrait rendre la distribution de ces particules inhomogène dans le matériau d'anode. Les chemins de percolation électronique après réduction seraient alors peu nombreux au sein de l'échantillon, expliquant ces mauvais résultats.

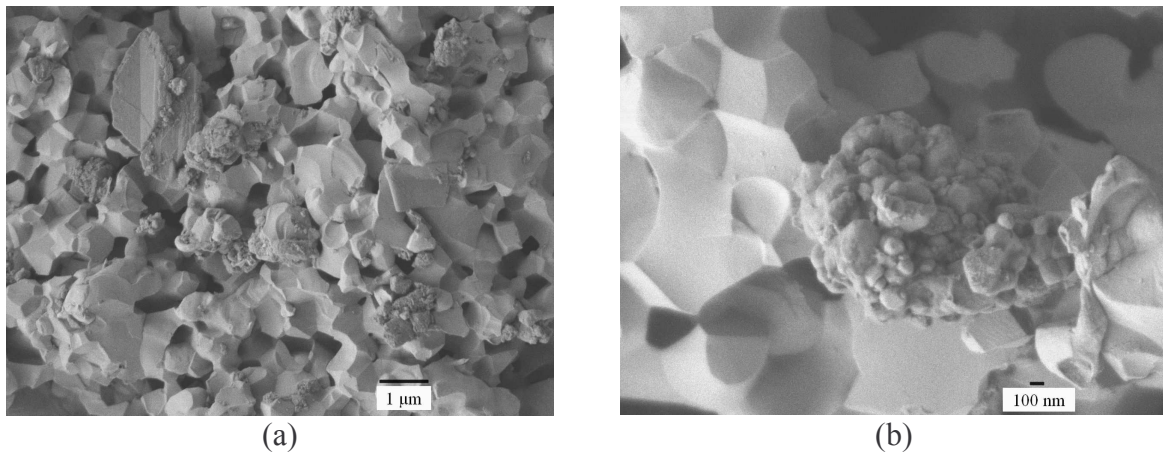
L'augmentation de la teneur en Ni à 35% vol ainsi que l'amélioration du protocole de synthèse du composite apatite+NiO permettent d'augmenter la conductivité du matériau d'anode. A 700°C, elle est de 0,9 S/cm (Figure IV-22). L'augmentation de la conductivité est expliquée par le taux de Ni et par une meilleure conservation des particules de NiO à la surface des grains d'apatite lors de la préparation de la suspension, résultant de l'augmentation de la température de calcination de la poudre apatite+acétate de Ni à 850°C.



**Figure IV-22 : Diagramme de Nyquist à 700°C d'un échantillon massif d'anode ( $e=1,44$  cm,  $\varnothing=1,7$  cm) élaboré par la voie acétate (35% vol Ni,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ).**

Les propriétés électriques de l'anode se dégradent dans le temps puisque la conductivité de ce matériau diminue d'un facteur 6 après une journée à 700°C ( $\sigma=0,15$  S/cm). De manière à

comprendre cette diminution de conductivité, des analyses par microscopie MEB-FEG ont été réalisées sur l'échantillon d'anode (Figure IV-23).



**Figure IV-23 : Fracture d'un échantillon massif d'anode (35%vol de Ni), élaboré par la voie acétate, après le test en impédance.**

Des agglomérats de Ni sont visibles sur ces micrographies. La dégradation des propriétés électrochimiques pourrait être expliquée par l'agglomération du Ni, conduisant à la réduction du nombre de points triples et à la suppression de chemins de percolation électronique dans le matériau.

## V. Co-frittage de l'électrolyte et de l'anode

Une pastille d'électrolyte ( $\varnothing = 30$  mm et  $e = 200$  µm) et une pastille d'anode (composite apatite+NiO élaboré par la voie acétate, 35% vol de Ni,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ,  $\varnothing = 30$  mm et  $e = 100$  µm) ont été empilées puis thermocompressées à  $100^\circ\text{C}$ , sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn. L'empilement a été délianté à  $400^\circ\text{C}$  puis co-fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h sous air (Figure IV-24).



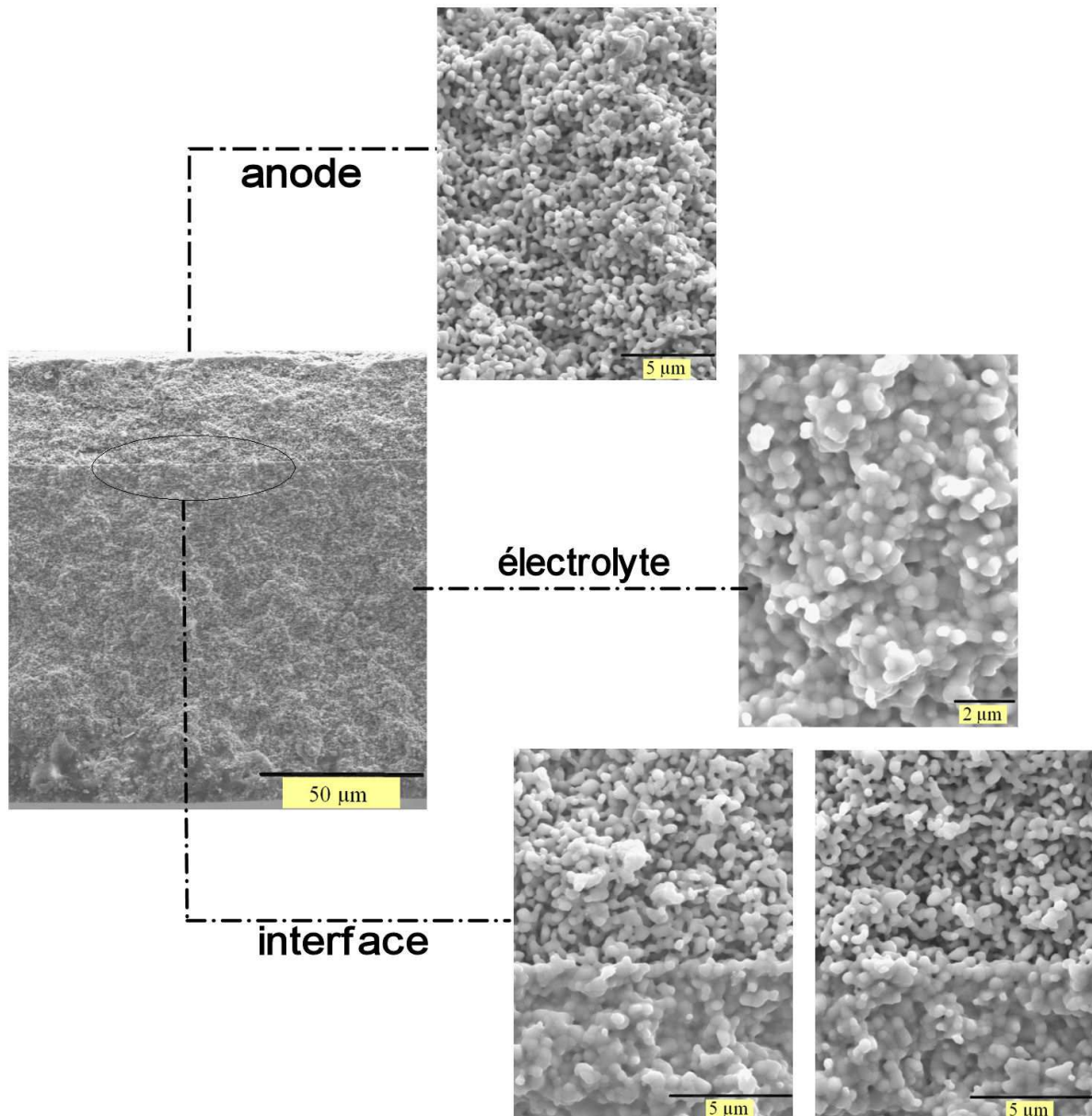


Figure IV-24 : Micrographies MEB d'une demi-cellule électrolyte-anode co-frittée sous air à 1400°C pendant 2h.

Aucune délamination n'est observée à l'interface entre l'électrolyte et l'anode. La porosité de l'anode est uniformément répartie dans le matériau et l'électrolyte est dense.

Des analyses EDS, effectuées dans l'anode et dans l'électrolyte à 2 μm de l'interface entre les deux matériaux, ne révèlent pas de diffusion de l'oxyde de nickel dans le matériau d'électrolyte (Figure IV-25).

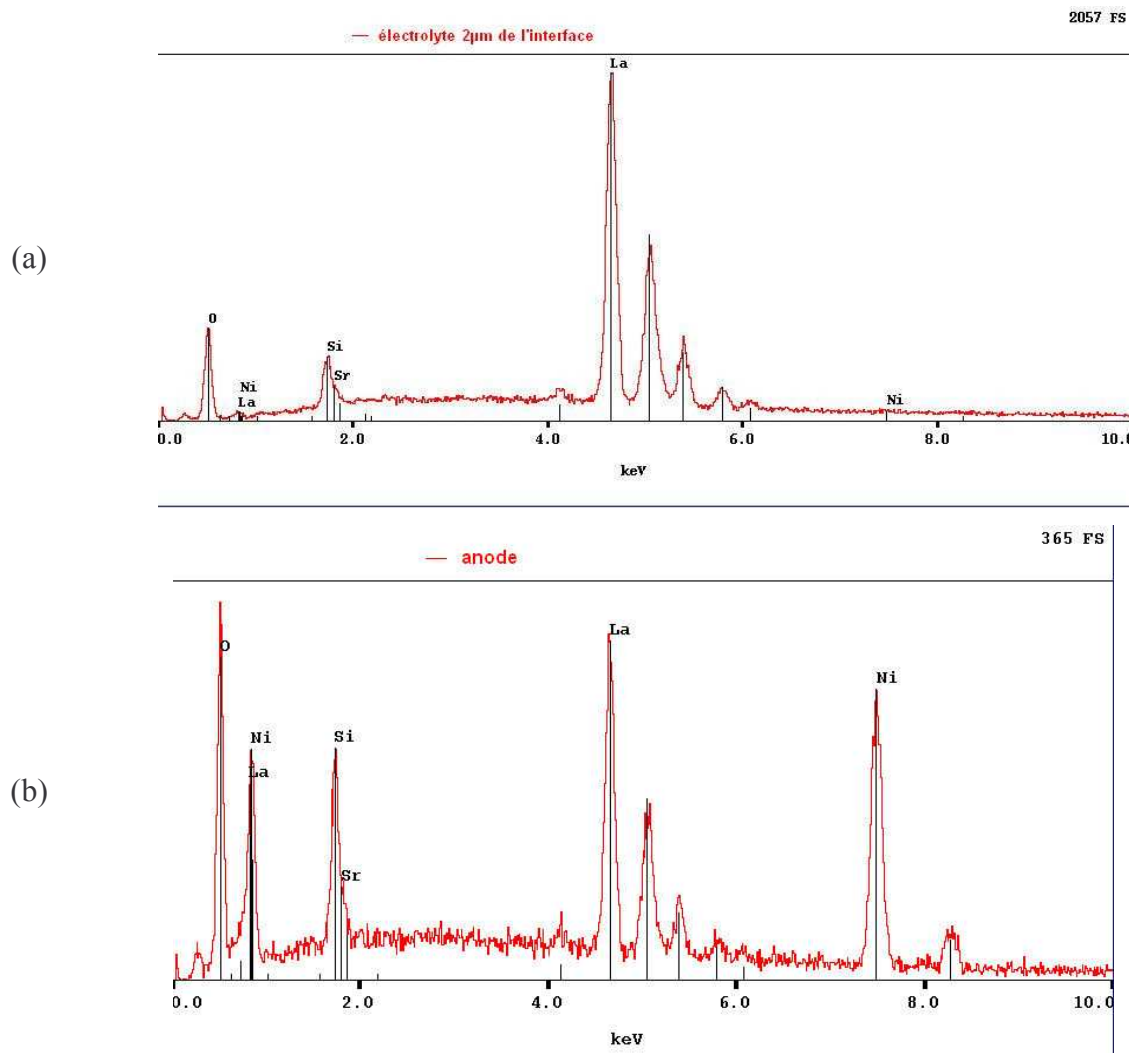


Figure IV-25 : Analyses EDS effectuées (a) dans l'électrolyte à 2µm de l'interface et (b) dans l'anode.

Les matériaux d'électrolyte et d'anode sont donc compatibles chimiquement.

## VI. Conclusion

Ce chapitre a présenté la mise en forme d'un cermet apatite-Ni par coulage en bande d'une suspension composite apatite+NiO, frittage sous air à 1400°C pendant 2h et réduction sous atmosphère réductrice. Plusieurs voies de synthèse de la poudre composite apatite+NiO ont été exposées. Les meilleurs résultats ont été obtenus par voie acétate et pour une teneur en Ni de 35% volumique par rapport à la poudre apatite. La calcination de la poudre à 850°C a favorisé une accroche homogène des particules nanométriques de NiO en surface des grains d'apatite. Le frittage et la réduction de la poudre composite a conduit à la formation de chemins de conduction ionique par les grains d'apatite et électroniques par les grains de Ni. Les mesures électrochimiques sur ce cermet ont permis de calculer une conductivité électrique de l'ordre de 1 S/cm à 700°C, valeur 100 fois inférieure à ce que préconise le cahier

des charges pour une anode. De plus, la conduction de l'anode se dégrade dans le temps, à cause d'une agglomération du Ni provoquant la rupture des chemins de conduction électroniques. Des améliorations devront donc être apportées pour augmenter la conduction de l'anode et éviter l'agglomération du Ni pendant le fonctionnement de la cellule. Elles porteront notamment sur l'accroche des particules de NiO à la surface des grains d'apatite qui devra être renforcée de manière à éviter tout décrochement de ces particules lors de la préparation de la suspension par broyage planétaire.

Le co-frittage d'une demi-cellule anode-électrolyte à 1400°C pendant 2h a conduit à un matériau plan, sans délamination ni réactivité chimique à l'interface entre l'électrolyte et l'anode.

## VII. Bibliographie

[1] Minh N, Ceramic fuel cells, Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76, 3, p. 563-588.

## Partie V

# Mise en forme d’un cœur de pile et comportement en température de l’électrolyte et des électrodes

<i>I. Introduction</i>	163
<i>II. Mise en forme d’un cœur de pile</i>	164
<i>III. Comportement en température de l’électrolyte et des électrodes</i>	167
<b>A. Comportement en température de l’électrolyte sous conditions oxydante et réductrice</b>	167
1. Comportement dilatométrique de l’électrolyte	167
2. Diffraction des RX en température	168
<b>B. Comparaison du comportement en température de l’électrolyte et de la cathode sous conditions oxydante</b>	170
<b>C. Comparaison du comportement en température de l’électrolyte et de l’anode sous condition réductrice</b>	172
<b>D. Discussion</b>	173
<i>IV. Conclusion</i>	174
<i>V. Bibliographie</i>	174

## I. Introduction

La mise en forme par co-frittage d'un cœur de pile SOFC, constitué d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode impose le contrôle du comportement au frittage des trois matériaux. En effet, l'objectif est d'éviter l'apparition de fissures, de délaminations ou bien d'une courbure des matériaux pendant le co-frittage. Les comportements dilatométriques des trois matériaux (température de début de densification et retrait final) doivent donc être parfaitement ajustés.

Dans un cœur de pile, l'électrolyte est situé entre l'anode et la cathode. Ce matériau est donc exposé à une atmosphère réductrice ( $p_{O_2} = 10^{-20}$  atm) du côté anodique et à une atmosphère oxydante ( $p_{O_2} = 0,21$  atm) du côté cathodique (Figure V-1).

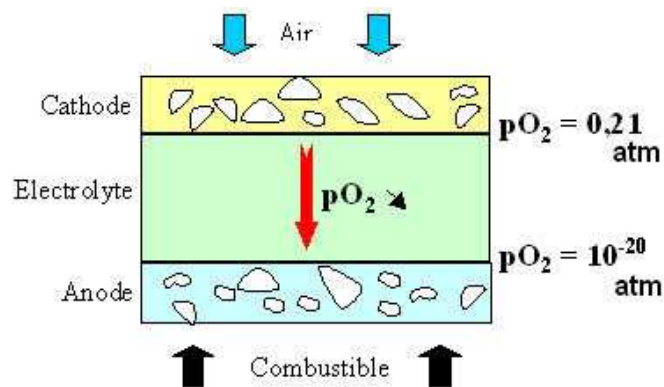


Figure V-1 : Schéma d'une mono cellule SOFC.

Dans cette gamme de pression partielle d'oxygène, le comportement en température de l'électrolyte ne doit pas varier pour limiter l'apparition de contraintes dans le matériau. Dans ce chapitre, nous comparerons le comportement en température de l'apatite  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$  sous conditions oxydante (air,  $p_{O_2} = 0,21$  atm) et réductrice (argon hydrogéné, 3%  $H_2$  ou azote hydrogéné, 5%  $H_2$  ;  $p_{O_2} < 10^{-10}$  atm).

Par ailleurs, les comportements en température des matériaux d'anode (apatite+NiO) et de cathode (composite 50% vol apatite/50% vol pérovskite  $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ ) doivent être proches de celui de l'électrolyte de manière à éviter toute délamination des composants de la cellule pendant le fonctionnement de la pile à 700°C. Ainsi, nous comparerons d'une part le comportement en température de l'électrolyte et de la cathode sous air et, d'autre part, le comportement en température de l'électrolyte et de l'anode sous argon hydrogéné.

## II. Mise en forme d'un cœur de pile

Les retraits finaux des matériaux d'électrolyte (apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ), de cathode (composite 50% vol apatite/50% vol pérovskite) et d'anode (apatite+NiO) sont similaires (différence de 1% entre l'électrolyte et la cathode, pas de différence entre l'électrolyte et l'anode). La température de début de densification de l'anode est inférieure de 100°C à celle de l'électrolyte (Figure V-2).

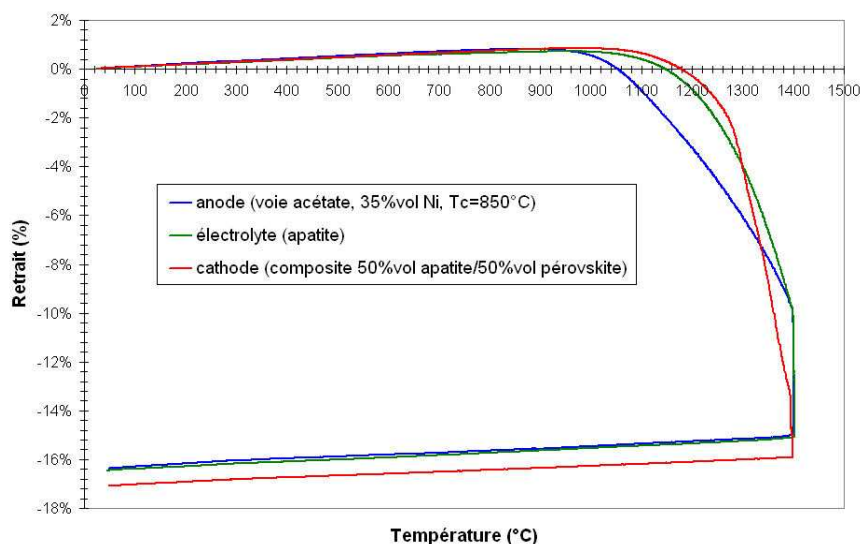


Figure V-2 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'électrolyte et des électrodes (élaborés par coulage en bande et déliantés).

Une pastille d'électrolyte ( $\varnothing = 30$  mm,  $e = 250$   $\mu\text{m}$ ), une pastille d'anode (35% vol Ni, voie acétate,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ,  $\varnothing = 30$  mm,  $e = 70$   $\mu\text{m}$ ) et une pastille de cathode ( $\varnothing = 30$  mm,  $e = 70$   $\mu\text{m}$ ) ont été empilées puis thermocompressées à 100°C, sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn. L'empilement a été délianté à 600°C pendant 2h, avant d'être co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h.

Après frittage, le cœur de pile est quasi plan et sans fissures (Figure V-3), résultant d'une adaptation correcte du comportement au frittage des trois matériaux.

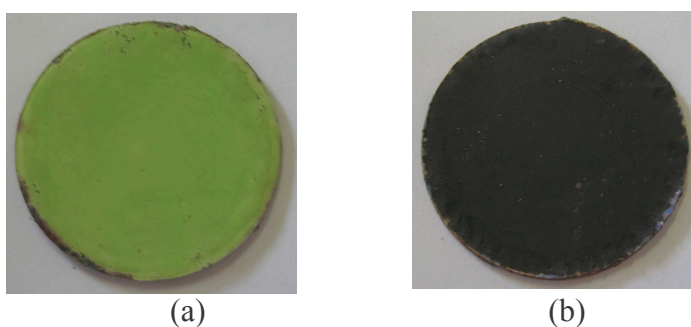


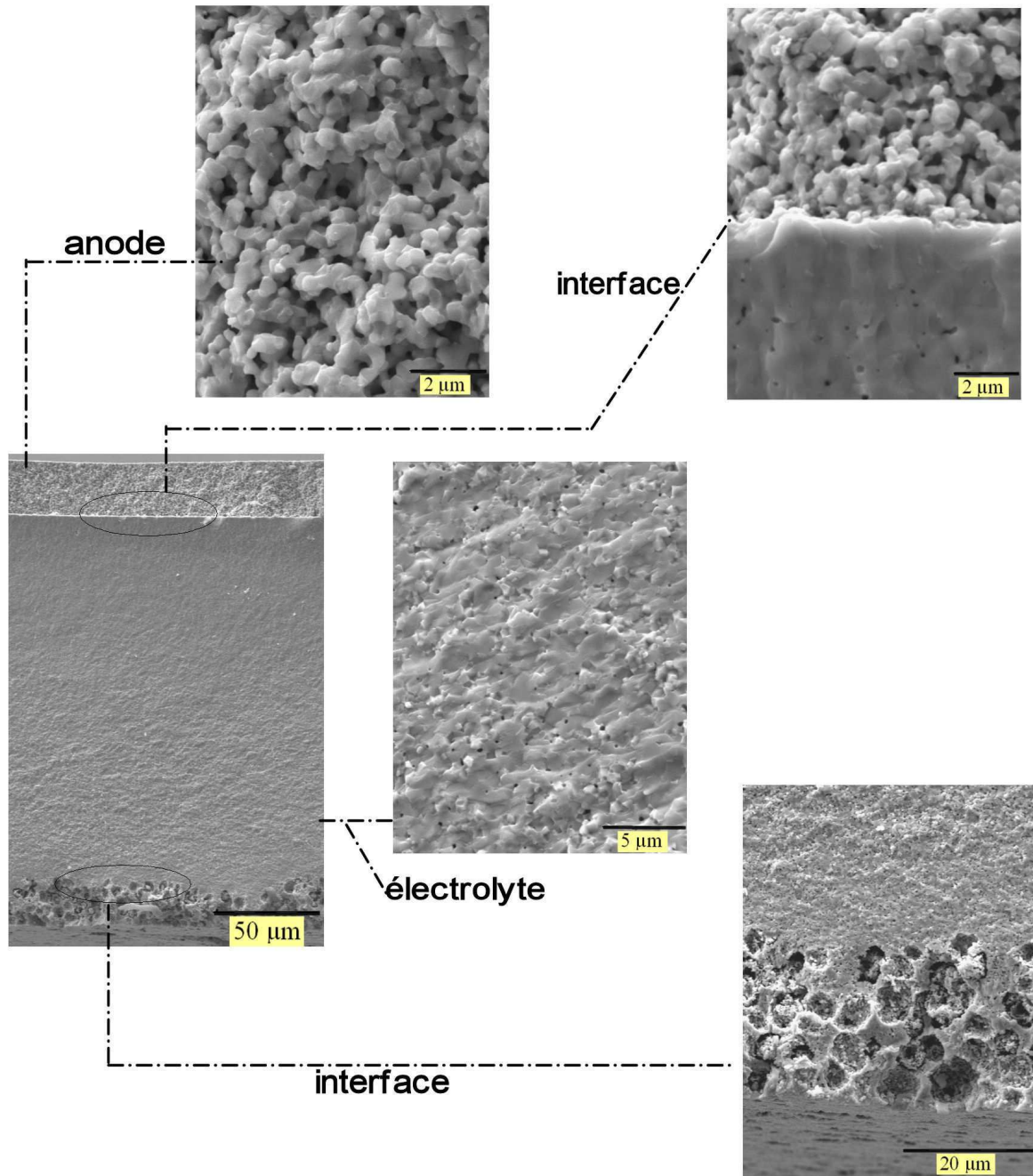
Figure V-3 : Vues (a) de l'anode (composite apatite-NiO) et (b) de la cathode (composite 50% apatite/50% pérovskite) dans un cœur de pile co-fritté.

---

L'épaisseur de l'électrolyte est de 175  $\mu\text{m}$  (Figure V-4). La cathode et l'anode ont une épaisseur respectives de 23 et 24,5  $\mu\text{m}$ . La diminution significative de l'épaisseur des matériaux après frittage est due en partie au retrait pris par ces matériaux lors du frittage (16-17%) mais aussi à un fluage important provoqué par la thermocompression, entraînant une réduction de l'épaisseur des matériaux crus. La porosité de la cathode semble bien interconnectée et ouverte, avec un diamètre des pores d'environ 10  $\mu\text{m}$ . La réduction de l'oxyde de nickel sous hydrogène lors du début de fonctionnement de la pile, conduira à une anode dont la porosité devrait être de l'ordre de 40%. L'électrolyte est dense. Les quelques pores observés sur la micrographie MEB correspondent en réalité à de l'arrachement de grains résultant de la fracture de l'échantillon.

Aucune délamination aux interfaces électrolyte-anode et électrolyte-cathode n'a été observée. De plus, des analyses EDS réalisées aux interfaces ont montré l'absence de réactivité chimique entre les différents éléments constitutifs de l'électrolyte et des électrodes (parties III et IV).





**Figure V-4 : Micrographies MEB d'un cœur de pile anode-électrolyte-cathode co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h.**

Outre sa planéité après frittage autorisant l'assemblage de plusieurs cellules élémentaires, l'absence de délaminations et de réactivité chimique entre les différents composants, un cœur de pile doit pouvoir résister aux contraintes thermomécaniques générées par le fonctionnement de la pile à 700°C. A ce titre, le comportement en température de l'électrolyte et des électrodes doit être comparable.

### III. Comportement en température de l’électrolyte et des électrodes

Les matériaux d’électrolyte (apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ), de cathode (composite 50% vol apatite-50% vol pérovskite) et d’anode (NiO-apatite, 35% vol Ni, élaboré par voie acétate,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ) ont été élaborés par coulage en bande et frittés sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h.

#### A. Comportement en température de l’électrolyte sous conditions oxydante et réductrice

##### 1. Comportement dilatométrique de l’électrolyte

La dilatation du matériau d’électrolyte a été mesurée de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ , sous balayages d’air et d’argon hydrogéné (3%  $\text{H}_2$ ,  $p_{\text{O}_2} < 10^{-10}$  atm) (Figure V-5). Elle peut être dissociée en deux domaines linéaires.

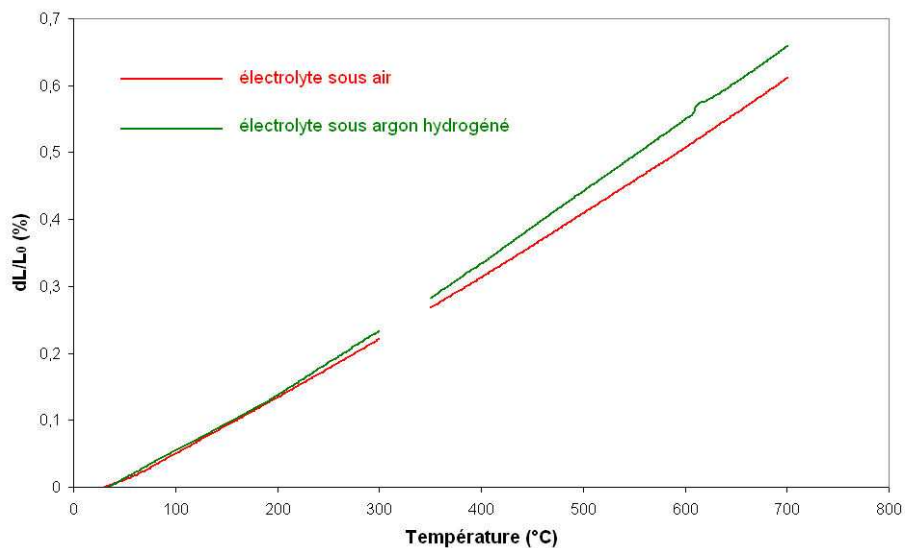


Figure V-5 : Comportement dilatométrique de l’électrolyte, sous air et sous argon hydrogéné de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ .

Les coefficients de dilatation ( $\alpha$ ) de l’électrolyte, calculés à partir des données dilatométriques de la température ambiante jusqu’à  $700^\circ\text{C}$ , sont regroupés dans le Tableau V-1.

Atmosphère	T ( $^\circ\text{C}$ )	$\alpha \times 10^6$ ( $\text{K}^{-1}$ )
Air	$T_{\text{amb}}-300$	8,3
Air	350-700	9,8
Argon hydrogéné	$T_{\text{amb}}-300$	8,7
Argon hydrogéné	350-700	10,8

Tableau V-1 : Coefficients de dilatation du matériau d’électrolyte, sous air et sous argon hydrogéné, calculés à partir des données dilatométriques, de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ .

En dessous de  $300^\circ\text{C}$ , la dilatation de l’électrolyte est purement thermique et est liée aux vibrations du réseau. Au delà de  $350^\circ\text{C}$ , la dilatation du matériau résulte d’un effet combiné

entre la dilatation thermique et une dilatation chimique induite par la mise en équilibre du matériau avec la  $pO_2$  <sup>[1]</sup>.

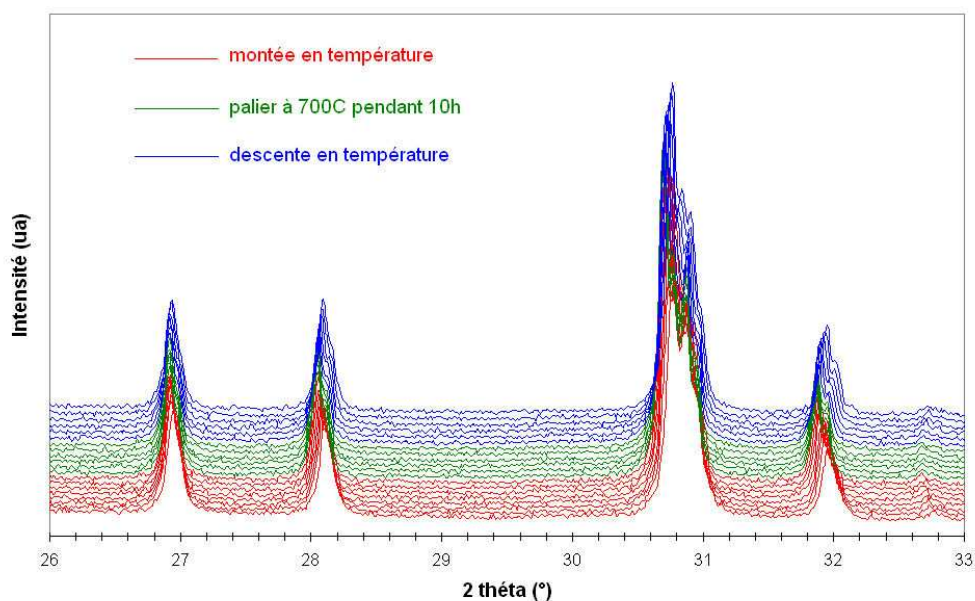
Dans le but de vérifier la stabilité dimensionnelle du matériau d'électrolyte sous conditions oxydante et réductrice, l'évolution des paramètres de maille de l'apatite  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$  pendant un cycle thermique à 700°C (montée à 700°C, palier de 10h à 700°C, descente à l'ambiante) a été suivie par diffraction des RX en température.

## 2. Diffraction des RX en température

Ces mesures ont été réalisées dans le laboratoire Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à Lille.

Elles ont été effectuées sous condition oxydante (air,  $pO_2 = 0,21$  atm) et sous condition réductrice (azote hydrogéné, 5%  $H_2$ ,  $pO_2 < 10^{-10}$  atm).

La Figure V-6 présente un diffractogramme en température de l'électrolyte sous air. L'allure du diffractogramme sous azote hydrogéné est identique à celui sous air.



**Figure V-6 : Diffractogrammes du matériau apatite sous air pendant le traitement thermique à 700°C pendant 10h.**

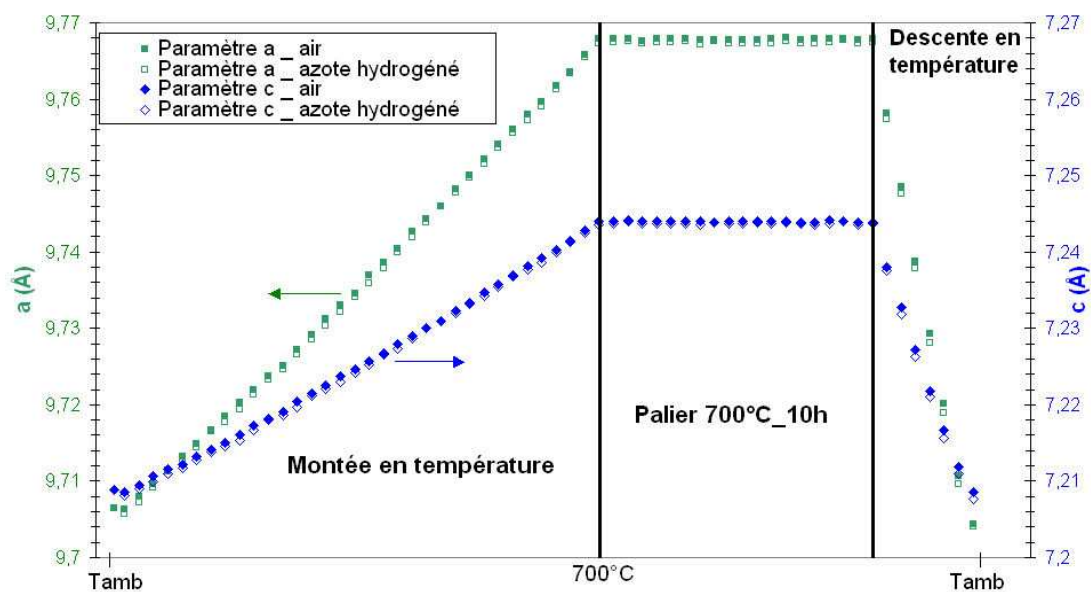
Lors de la montée en température, les diffractogrammes sont déplacés vers les faibles angles, indiquant une augmentation du volume de la maille apatite avec la température.

Le volume de la maille n'évolue pas pendant le palier à 700°C car les diffractogrammes sont parfaitement superposables.

Enfin, pendant le retour à la température ambiante, l'évolution des diffractogrammes est inverse à la montée, montrant un comportement tout à fait réversible.

Aucune phase secondaire n'apparaît pendant le traitement thermique, indiquant une stabilité chimique de l'apatite.

L'affinement des diffractogrammes à l'aide du programme FullProf permet de calculer les paramètres de maille de l'apatite et de tracer leur évolution avec la durée du traitement thermique (Figure V-7). L'incertitude absolue sur les paramètres de maille affinés est égale à  $3,06 \cdot 10^{-4}$  Å pour le paramètre a et  $3,3 \cdot 10^{-4}$  Å pour le paramètre c [2].



**Figure V-7 : Evolution des paramètres de maille a et c de l'apatite, sous air et sous azote hydrogéné, pendant le cycle thermique à 700°C (montée à 700°C, palier de 10h à 700°C et descente à l'ambiante).**

Les paramètres de maille a et c de l'apatite sont identiques quelle que soit la pression partielle d'oxygène et ce, pendant toute la durée du traitement thermique. Cela signifie que le matériau apatite présente la même stœchiométrie sous ces deux atmosphères.

Comme pour la dilatation du matériau apatite de la température ambiante à 700°C (Figure V-5), il est possible de dissocier l'évolution des paramètres de maille en deux domaines de température (Figure V-8). La pente de la droite est plus importante de 350 à 700°C, indiquant une dilatation de l'apatite plus élevée dans ce domaine de température. Ces résultats corroborent bien ceux obtenus par dilatométrie.

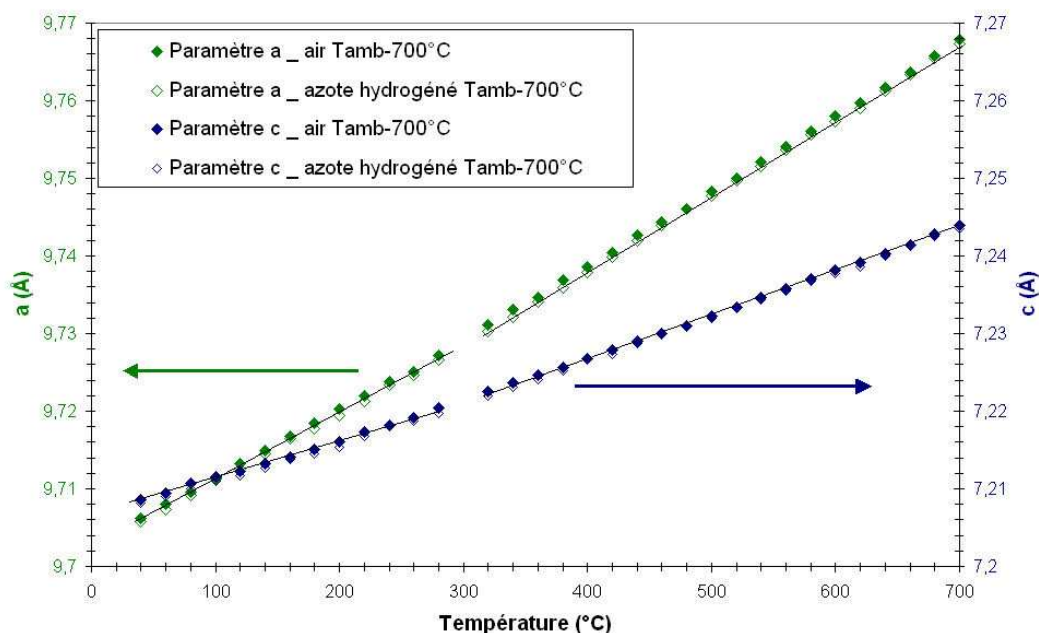


Figure V-8 : Evolution des paramètres de maille de l’apatite sous air et sous azote hydrogéné, de la température ambiante à 700°C.

Le Tableau V-2 compare les paramètres de maille du matériau à température ambiante au début et à la fin du cycle thermique.

		a (Å)	c (Å)
Air	Tamb début de l’expérience	9,7064(3)	7,2089(3)
	Tamb fin de l’expérience	9,7044(3)	7,2085(3)
Azote hydrogéné	Tamb début de l’expérience	9,7057(3)	7,2081(3)
	Tamb fin de l’expérience	9,7040(3)	7,2077(3)

Tableau V-2 : Paramètres de maille de l’apatite au début et à la fin du traitement thermique, sous air et sous azote hydrogéné.

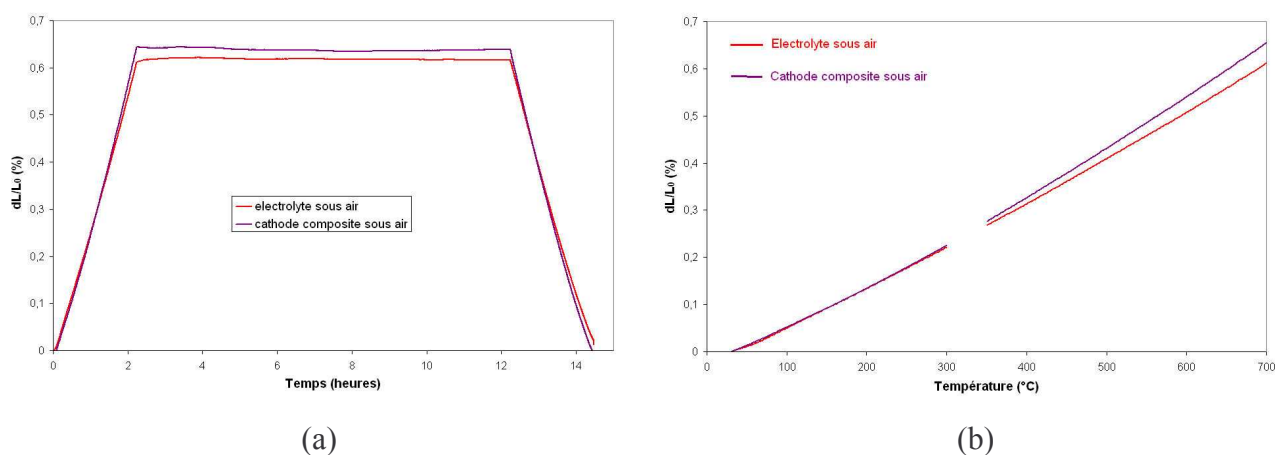
Les paramètres de maille a et c sont peu différents au début et à la fin du traitement thermique, après retour à l’ambiante. La dilatation du matériau d’électrolyte est donc réversible sous balayages d’air et d’azote hydrogéné.

Finalement, ces données montrent que le matériau apatite est stable d’un point de vue dimensionnel, pour une pression partielle d’oxygène variant de  $10^{-10}$  à 0,21 atm.

### B. Comparaison du comportement en température de l’électrolyte et de la cathode sous conditions oxydante

La dilatation du matériau de cathode composite (50% vol apatite/50% vol pérovskite) est proche de celle de l’électrolyte sous air et reste stable pendant le palier à 700°C (Figure V-9

a)). De la température ambiante à 700°C, la dilatation des deux matériaux peut être dissociée en deux domaines linéaires (Figure V-9 b)).



**Figure V-9 : Comportement dilatométrique sous air de l'électrolyte, comparé à celui de la cathode composite (a) pendant le cycle thermique complet (montée à 700°C, palier de 10h et descente à l'ambiante) et (b) de la température ambiante à 700°C.**

Les coefficients de dilatation des deux matériaux ont été calculés à partir des données dilatométriques, de la température ambiante à 700°C (Tableau V-3).

$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Electrolyte sous air	Cathode composite sous air
Tamb-300°C	8,3	8,3
350-700°C	9,8	10,8

**Tableau V-3 : Coefficients de dilatation mesurés sous air de l'électrolyte et de la cathode composite.**

Pour une température inférieure à 300°C, la dilatation du matériau de cathode est purement thermique (vibrations du réseau). Par contre, lorsque la température devient supérieure à 350°C, la dilatation totale du matériau est la somme de la dilatation thermique et de la dilatation chimique induite. Dans ce domaine de température, la réduction du matériau pérovskite conduit à la formation de lacunes d'oxygène. L'électroneutralité est conservée par la réduction des éléments de transition du site B ( $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Co}^{4+}$ ) à un état de valence inférieur (3+). Ce changement de valence est associé à une augmentation du rayon ionique du manganèse et du cobalt (Tableau V-), résultant en une augmentation du volume de la maille pérovskite [3].

Cation	Rayon ionique (Å)
$\text{Mn}^{4+}$	0,53
$\text{Mn}^{3+}$	0,645
$\text{Co}^{4+}$	0,67
$\text{Co}^{3+}$	0,75

**Tableau V-4 : Rayon ionique des cations manganèse et cobalt dans la structure pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .**



Par ailleurs, la présence de lacunes d'oxygène dans la maille pérovskite crée des répulsions coulombiennes entre deux cations voisins en site B, induisant également une augmentation du volume de la maille [4].

Le comportement dilatométrique de la cathode est parfaitement réversible sous balayage d'air (Figure V-10), ce qui signifie que l'oxygène gazeux évacué lors de la montée en température est repris lors de la descente en température.

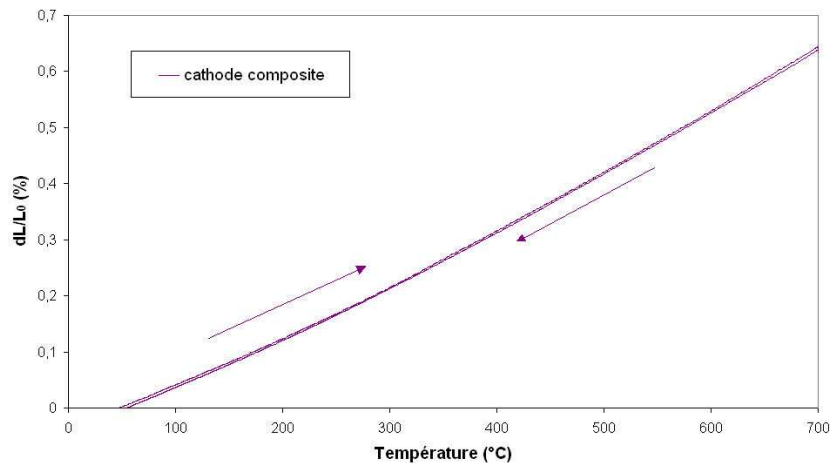


Figure V-10 : Dilatation linéaire sous air du matériau de cathode en fonction de la température.

### C. Comparaison du comportement en température de l'électrolyte et de l'anode sous condition réductrice

Sous conditions réductrice ( $pO_2 < 10^{-10}$  atm), la dilatation du matériau d'anode (NiO/apatite élaboré par voie acétate, 35% vol de Ni,  $T_c = 850^\circ C$ ) est plus importante que celle de l'électrolyte (Figure V-11). Les coefficients de dilatation de l'anode ont été calculés lors de la descente en température, après que l'oxyde de nickel ait été réduit (Tableau V-).

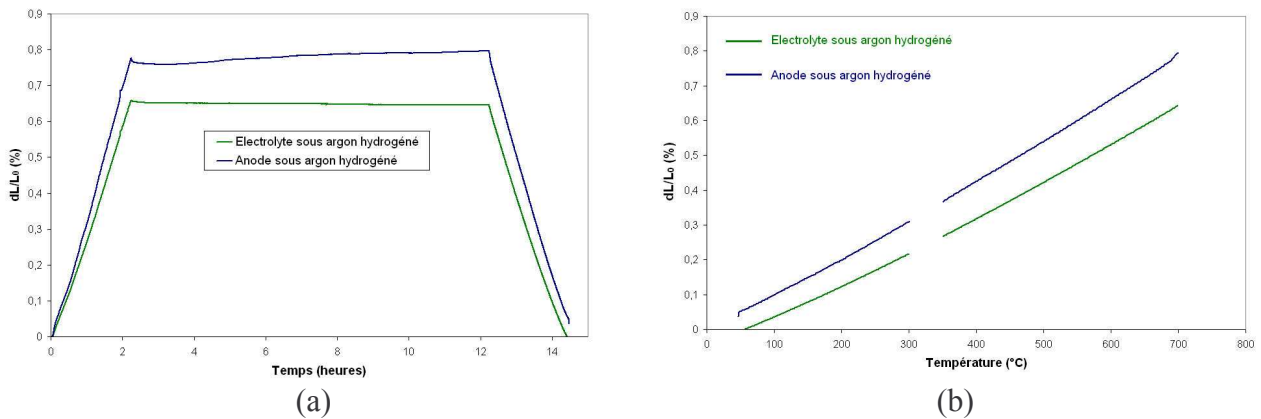


Figure V-11 : Comportement dilatométrique sous argon hydrogéné (5% H<sub>2</sub>,  $pO_2 < 10^{-10}$  atm) de l'électrolyte comparé à celui de l'anode.



$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Electrolyte sous argon hydrogéné	Anode sous argon hydrogéné
Tamb-300°C	8,9	10,3
350-700°C	10,8	11,9

**Tableau V-5 : Coefficients de dilatation de l'électrolyte et de l'anode mesurés sous argon hydrogéné pendant la descente en température.**

La dilatation du matériau d'anode évolue pendant le palier à 700°C, en raison de la réduction in situ de l'oxyde de nickel en nickel métallique. Cependant, l'augmentation de la dilatation de l'anode reste faible (0,03%) après un palier de 10h à 700°C.

En revanche, l'écart de dilatation entre l'électrolyte et l'anode réduite devient significatif (0,16%) et la différence entre les coefficients de dilatation est de  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  au delà de 350°C. Une évaluation des contraintes, notamment de tension dans l'anode, serait ici intéressante pour la comparer aux propriétés mécaniques intrinsèques du matériau d'anode et ainsi conclure sur les risques de fissuration de ce matériau pendant le fonctionnement de la pile.

#### **D. Discussion**

Pendant le fonctionnement de la pile à 700°C, l'électrolyte est soumis à un gradient de pression partielle d'oxygène. La stabilité dimensionnelle de ce matériau sous conditions oxydante et réductrice a été vérifiée par diffraction des RX en température : les paramètres de maille a et c de l'apatite sont identiques quelle que soit la pression partielle d'oxygène. La stabilité dimensionnelle de l'électrolyte limitera l'apparition de contraintes thermomécaniques au sein même du matériau.

Les matériaux de cathode et d'anode présentent un comportement en température assez proche de celui de l'électrolyte. L'utilisation d'un matériau de cathode composite permet de diminuer l'écart des coefficients de dilatation entre l'électrolyte et de la cathode à  $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Entre l'électrolyte et l'anode, cet écart est de  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ces écarts entre les trois matériaux sont relativement peu élevés et devraient permettre de limiter les contraintes thermomécaniques dans le cœur de pile pendant le fonctionnement de la cellule SOFC. Néanmoins, il sera nécessaire d'effectuer les calculs de contraintes dans les matériaux pour conclure sur leur risque de fissuration en fonctionnement, notamment lors des transitoires.

---

## IV. Conclusion

La mise en forme d'un cœur de pile par coulage en bande et co-frittage requiert un comportement au frittage de l'électrolyte et des électrodes similaire. Dans cet objectif, les cinétiques de densification et les retraits finaux des trois matériaux ont été adaptés en ajustant les granulométries des poudres et les taux de compaction des matériaux crus élaborés par coulage en bande. Ainsi, le co-frittage à 1400°C pendant 2h d'un empilement anode/électrolyte/cathode conduit à un cœur de pile plan, sans délamination. De plus, aucune réactivité chimique entre les matériaux n'a été observée après frittage. Ceci devra être vérifié après un temps élevé de fonctionnement du cœur de pile.

Une fois frittés, les composants de la pile ont un comportement en température similaire, ce qui limitera les risques de fissuration ou délamination pendant le fonctionnement de la pile à 700°C.

## V. Bibliographie

- [1] Kharton V.V, Yaremchenko A.A, Patrakeev M.V, et al., Thermal and chemical induced expansion of  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$  ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, 9, p. 1417-1426.
- [2] Berar J.F and Lelann P, E.s.d.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations, *Journal of Applied Crystallography*, 1991, 24, p. 1-5.
- [3] Miyoshi S, Hong J-O, Yashiro K, et al., Lattice expansion upon reduction of perovskite-type  $\text{LaMnO}_3$  with oxygen-deficit nonstoichiometry, *Solid State Ionics*, 2003, 161, 3-4, p. 209-217.
- [4] Armstrong T.R, Stevenson J.W and Pederson L.R, Dimensional instability of doped lanthanum chromite, *Journal of the electrochemical society*, 1996, 143, 9, p. 2919-2925.

# **Conclusions et perspectives**

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'élaborer, par coulage en bande et co-frittage, une cellule SOFC fonctionnant à température intermédiaire. Cette cellule est composée des matériaux suivants :

- l'électrolyte est un oxyde de structure apatitique, de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ,
- la cathode est un matériau composite apatite/pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,
- l'anode est un cermet apatite-Ni.

L'électrolyte  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été synthétisé par réaction à l'état solide. A l'issue de la synthèse, l'apatite, de granulométrie monomodale centrée sur  $0,75\mu\text{m}$ , n'est pas pure avec deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  présentes en faible quantité. L'électrolyte a été mis en forme par coulage en bande et fritté. A l'issue du frittage sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h, l'électrolyte est dense et la taille moyenne de ses grains est centrée sur  $0,7\mu\text{m}$ . Aucun grossissement des grains ne s'est alors produit pendant le frittage. La microstructure du matériau apatite peut être facilement contrôlée en établissant sa carte de frittage (taille des grains du matériau en fonction de la densité). Ainsi, nous avons montré que le grossissement granulaire était faible tant que la densité relative du matériau était inférieure à 96%. A partir de cette valeur, les grains commencent à grossir mais de façon différente en raison de la présence de phases secondaires. Celles-ci, présentes dans la matrice apatite pour une température inférieure à  $1450^\circ\text{C}$ , freinent la croissance des grains. C'est à partir de  $1500^\circ\text{C}$  que les grains grossissent car les phases secondaires ont disparu.

Lorsque le matériau est fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h, sa conductivité est de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  à  $700^\circ\text{C}$ , valeur conforme à ce qui est requis pour un matériau d'électrolyte. La conductivité n'évolue pas avec l'augmentation de la durée du palier à  $1400^\circ\text{C}$ . Les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , en plus de limiter la croissance des grains, constituent un frein pour la conduction de l'apatite. En revanche, à  $1500^\circ\text{C}$ , la conductivité de l'apatite est multipliée par 7, en raison de la disparition des phases secondaires. Afin d'optimiser la conductivité du matériau apatite à  $1400^\circ\text{C}$ , température requise pour le co-frittage de l'électrolyte avec l'anode et la cathode, il faut éviter la formation des phases secondaires en modifiant le mode de synthèse de la poudre : la synthèse de l'apatite par voie sol gel ou par lyophilisation permet d'obtenir des poudres pures.

La cathode, de composition pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , fournie par Praxair, a été calcinée à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 2h de manière à adapter sa réactivité à celle de l'apatite. Le matériau a ensuite été mis en forme par coulage en bande d'une suspension contenant un agent porogène, l'amidon de maïs, et frittage sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h. Des mesures de perméabilité gazeuse ont confirmé l'ouverture de la porosité et son interconnexion dans

l'épaisseur du matériau. Après co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h de l'électrolyte et de la cathode, une demi cellule plane est obtenue, sans délamination ni réactivité chimique à l'interface entre les deux matériaux. La résistance de la cathode a été mesurée par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. Bien que la résistance diminue avec l'augmentation du taux de porosité de la cathode, sa valeur relativement élevée nous a conduit à envisager l'élaboration d'un matériau de cathode composite, consistant en un mélange de 50% vol de phase apatite et 50% vol de phase pérovskite. La résistance d'électrode a ainsi diminué d'un tiers mais reste encore supérieure à ce que préconise le cahier des charges d'une cathode. L'ajout d'une couche cathodique sur le matériau composite ou la diminution de l'épaisseur du matériau améliorent faiblement les résultats. Les expériences ont été réalisées sous air mais sans balayage au sein du montage. L'ajout d'un débit d'air permettrait de diminuer la résistance d'électrode.

L'anode est un cermet apatite-Ni. La synthèse du composite apatite+NiO a été réalisée par enrobage de particules nanométriques de Ni sur des grains micrométriques d'apatite. Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées et les meilleurs résultats ont été obtenus pour une fraction volumique de Ni de 35% par rapport à l'apatite, en utilisant le précurseur acétate de Ni et en calcinant la poudre apatite+acétate de Ni à 850°C. Le frittage à 1400°C-2h et la réduction sous Ar-H<sub>2</sub> (5%vol) de la poudre composite ont conduit à la formation de chemins de conduction électroniques par les particules de Ni et ioniques par les grains d'apatite. Une conductivité électrique de 1 S/cm a été obtenue sur des matériaux mis en forme par coulage en bande, frittés et réduits. Mais, celle-ci diminue avec le temps à 700°C, à cause de l'agglomération du Ni. Des améliorations sur le protocole de synthèse de la poudre devront être apportées : la température de calcination de la poudre apatite+acétate de Ni pourrait être augmentée pour fixer davantage les particules de NiO à la surface des grains d'apatite et éviter leur séparation pendant la préparation de la suspension et leur mobilité pendant le frittage. Le co-frittage de l'anode et de l'électrolyte à 1400°C conduit à une demi-cellule plane sans délamination ni réactivité chimique à l'interface.

La mise en forme d'un cœur de pile quasi plan et sans fissures, constitué de l'électrolyte, de l'anode et de la cathode composite, a été réalisée par coulage en bande et co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h. Après frittage, le comportement en température de l'électrolyte ne varie pas dans une gamme de pression partielle d'oxygène variant de 10<sup>-10</sup> à 0,21 atm. De même, le comportement en température du matériau de cathode composite est proche de celui de l'électrolyte, limitant ainsi la délamination des composants pendant le fonctionnement de la pile. En revanche, sous atmosphère réductrice, la dilatation de l'anode

est légèrement plus élevée que celle de l'électrolyte. Il serait intéressant d'évaluer les contraintes de tension générées dans l'anode pendant le fonctionnement de la pile à 700°C. Ainsi, nous pourrions conclure sur le risque de fissuration de ce matériau à long terme.

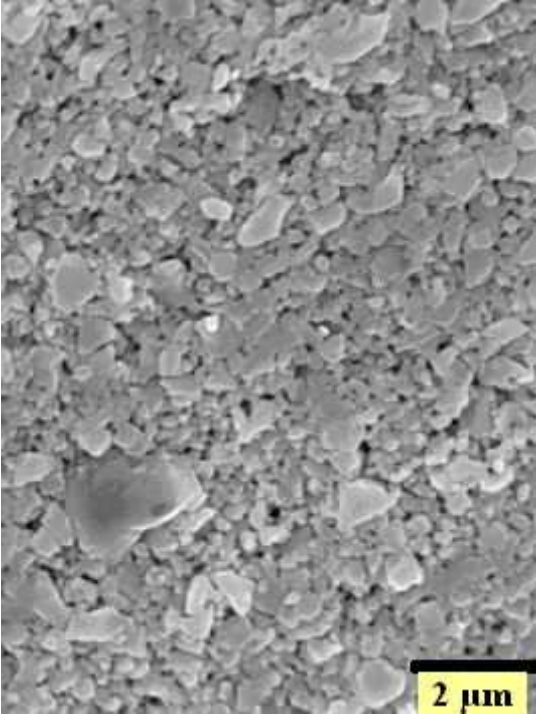
Ces trois années de recherche ont montré la faisabilité de la réalisation d'un cœur de pile SOFC. Un test de la cellule en fonctionnement devrait permettre de conclure sur le choix et l'élaboration des matériaux retenus.

# Annexes

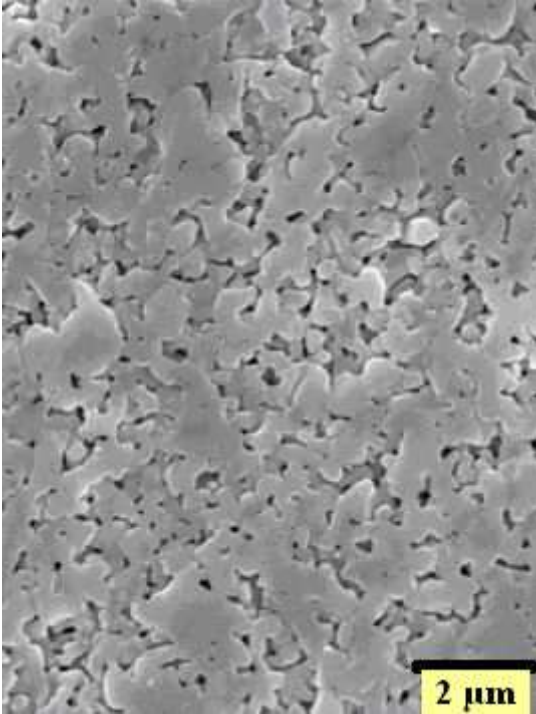


ANNEXE 1  
Micrographies MEB des échantillons apatite frittés

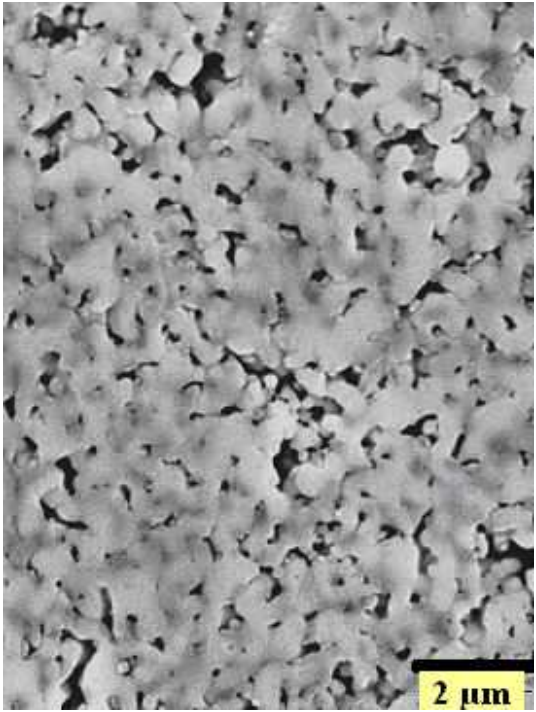
1250°C



20 mn - x10000

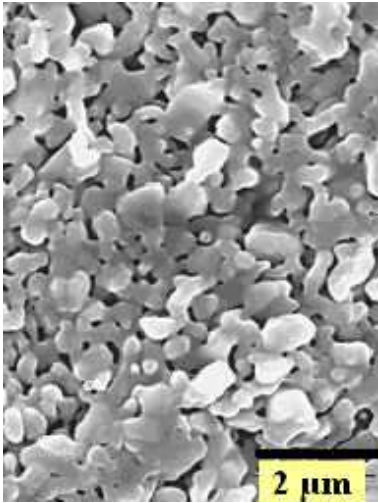


2h - x10000

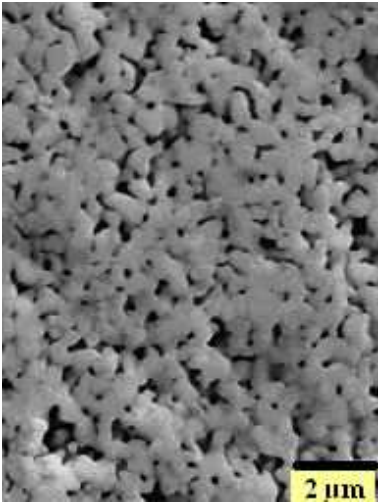


4h - x10000

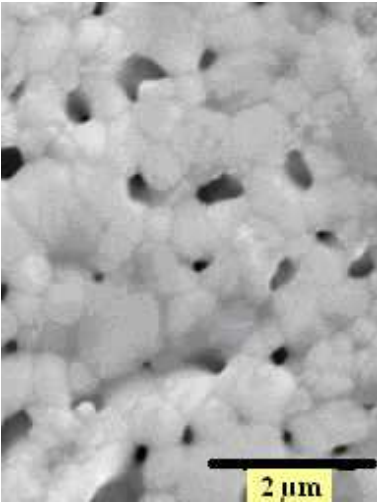
1350°C



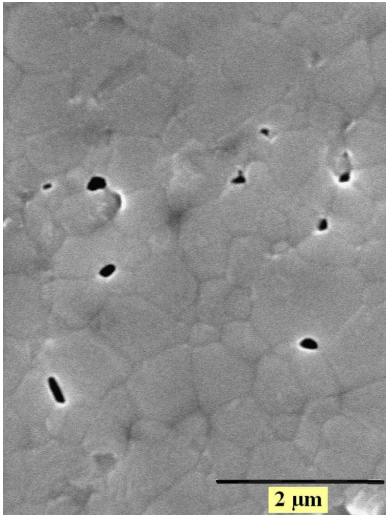
5 mn – x15000



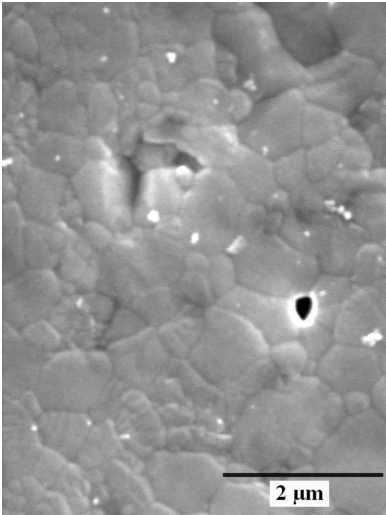
20 mn – x10000



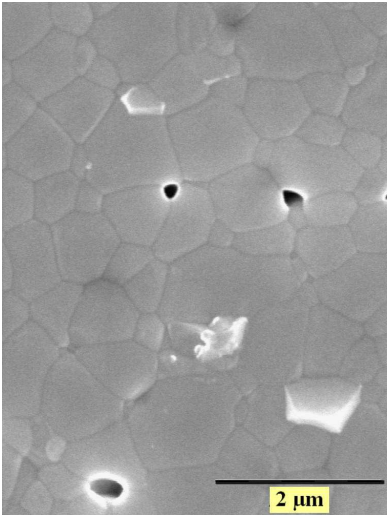
70 mn – x20000



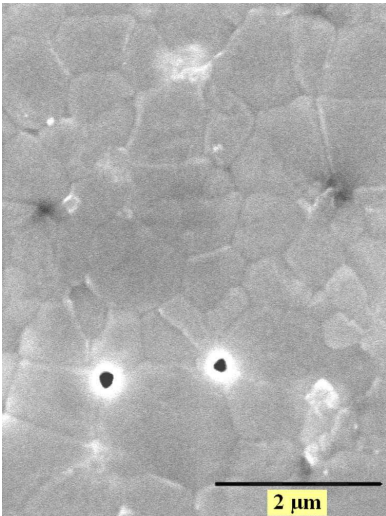
2h – x20000



4h – x20000

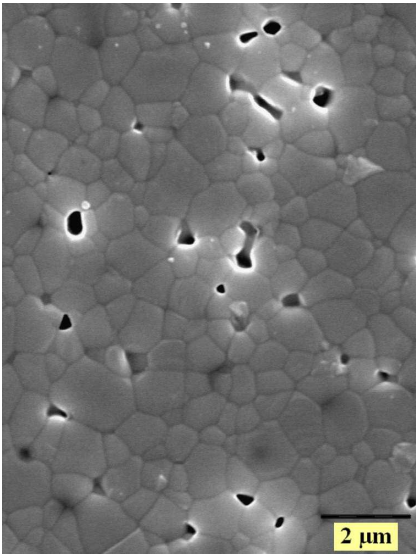


6h – x20000

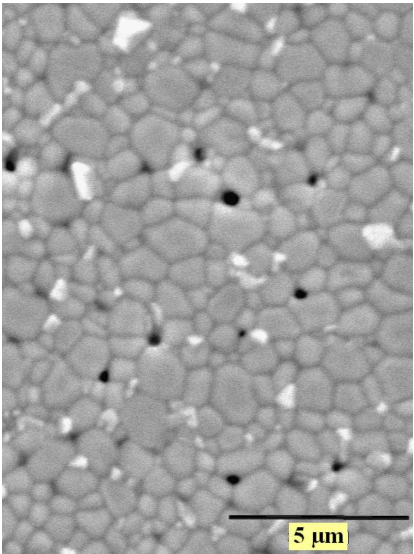


8h – x20000

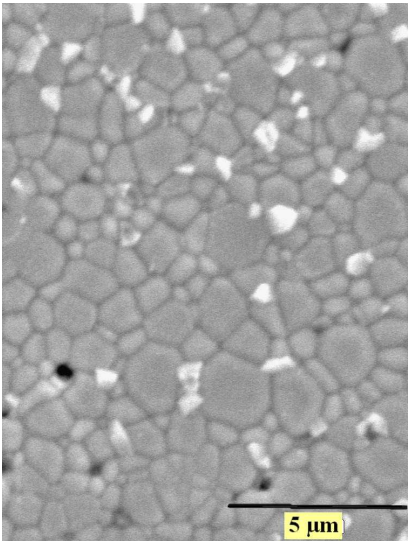
1400°C



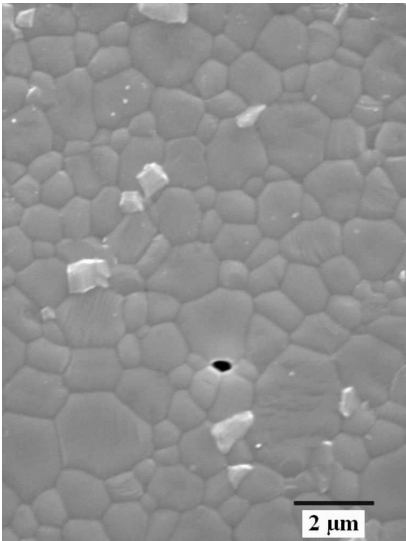
70 mn - x10000



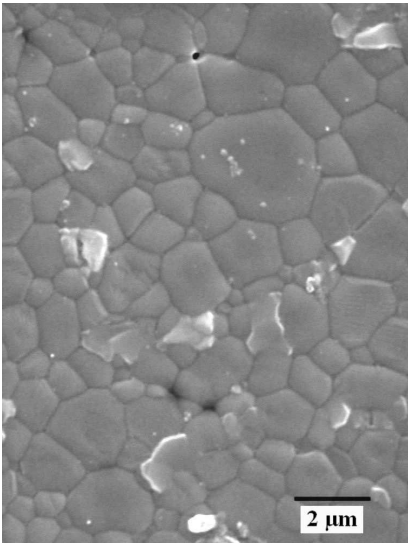
2h - x8000



4h - x8000



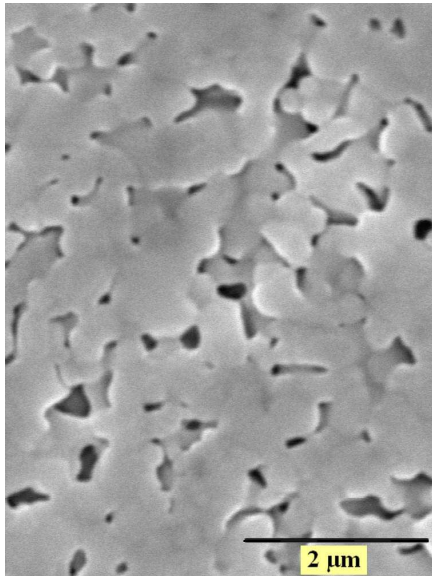
6h - x10000



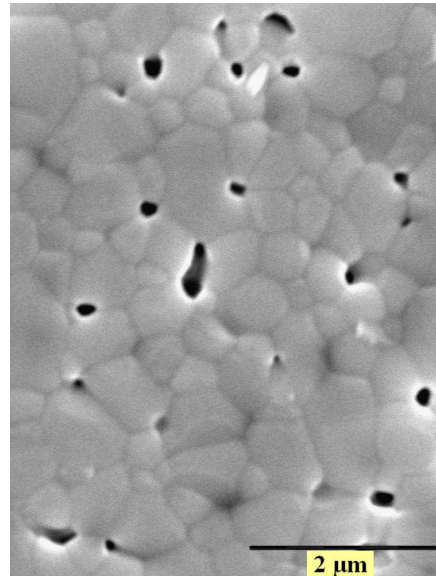
8h - x10000



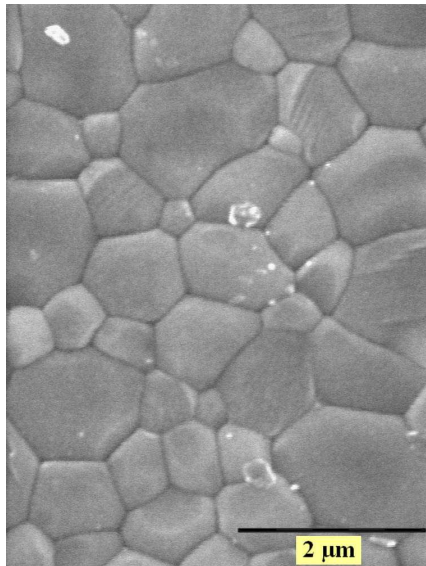
1450°C



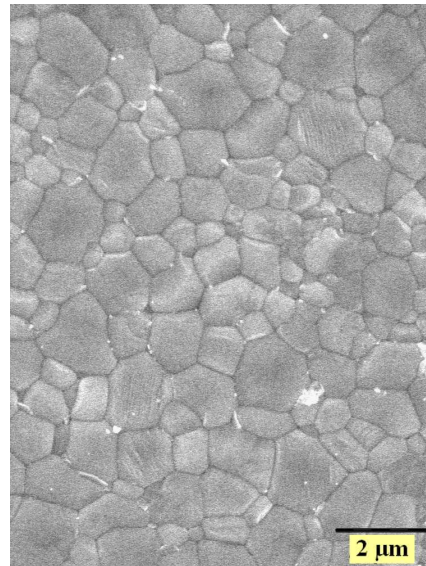
5 mn – x20000



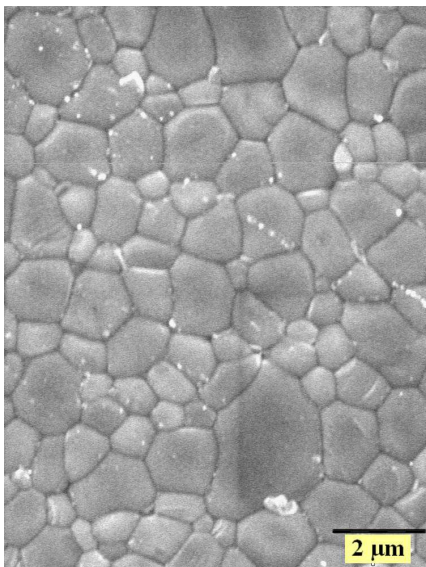
20 mn – x20000



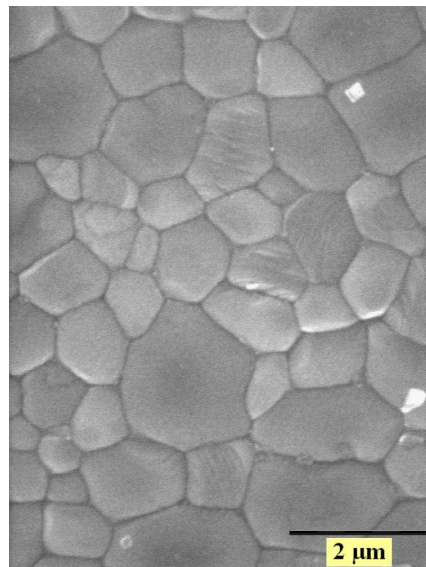
70 mn – x20000



2h – x10000

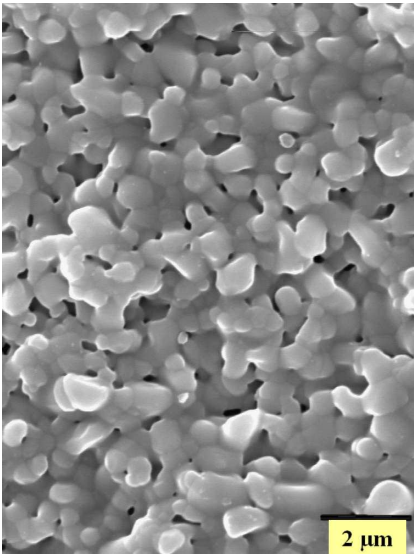


4h – x10000

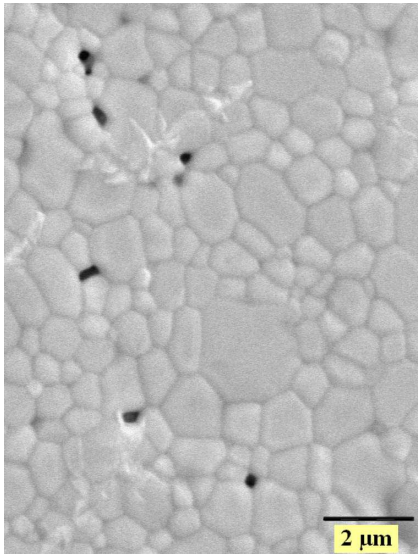


10h – x15000

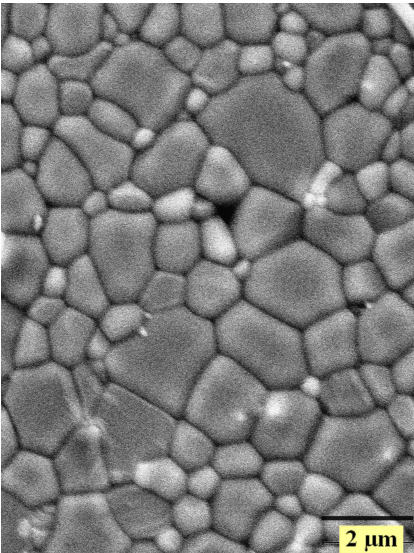
1550°C



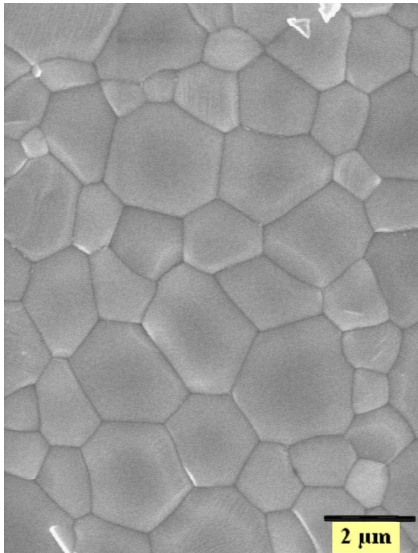
5 mn – x10000



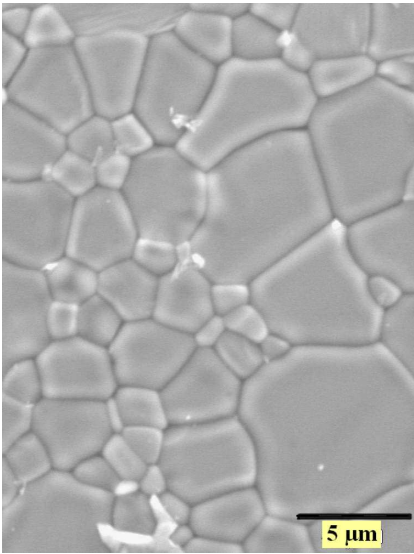
20 mn – x10000



2h – x10000



4h – x10000



10h – x5000

Annexe 2  
Méthodes d'analyse morphologique

L'analyse morphologique effectuée sur les différentes microstructures permet de déterminer la fraction volumique de la phase solide et la taille des grains.

### I. Paramètres stéréologiques

Les résultats de l'analyse morphologique effectuée sur un échantillon fritté sont toujours obtenus dans un espace  $R^2$ . La stéréologie représente l'ensemble des méthodes permettant l'exploration d'un espace à trois dimensions à partir de mesures réalisées dans un espace à deux dimensions. Les relations stéréologiques permettront d'obtenir des grandeurs dans l'espace  $R^3$  à partir des mesures expérimentales obtenues dans l'espace  $R^2$  (Tableau A-2-1). Les paramètres stéréologiques vérifient quatre propriétés mathématiques qui sont l'invariance par translation ou rotation, l'homogénéité des résultats, l'additivité et la continuité <sup>[1]</sup>.

Espace	Paramètres stéréologiques			
$R^3$	$V_V(X)=N_P(X)$	$S_V(X)=4N_L(X)$	$M_V(X)=2\pi N_A(X)$	$N_V(X)$
$R^2$	$A_A(X)=N_P(X)$	$L_A(X)=\pi N_L(X)$	$N_A(X)$	
$R^1$	$L_L(X)=N_P(X)$	$N_L(X)$		
$R^0$	$N_P(X)$			

**Tableau A-2-1 : Relations stéréologiques permettant le passage dans un espace à trois dimensions à partir de mesures effectuées dans un espace à deux dimensions.**

La première colonne caractérise la proportion de la phase en présence : fraction volumique  $V_V(X)$ , fraction surfacique  $A_A(X)$ , fraction linéique (longueur d'un ensemble X)  $L_L(X)$  et fraction de points (nombre de points formant l'ensemble X)  $N_P(X)$ .

La seconde colonne correspond à une mesure relative aux frontières de la phase : surface spécifique par unité de volume  $S_V(X)$ , périmètre spécifique surfacique  $L_A(X)$  et nombre de connexité par unité de longueur  $N_L(X)$ . Le nombre de connexité par unité de longueur, ou nombre d'intercepts, est le nombre de segments découpés dans l'ensemble X par son intersection avec une droite orientée suivant un angle  $\alpha$ .

La troisième colonne caractérise la courbure des frontières : ce sont l'intégrale de courbure moyenne de l'ensemble X par unité de volume  $M_V(X)$  et le nombre de connexité par unité de surface  $N_A(X)$ .

Enfin, la dernière colonne ne comporte qu'un seul paramètre, le nombre de connexité par unité de volume  $N_V(X)$  qui est directement relié à la topologie de la phase dans l'espace  $R^3$ .



## II. Résultats liés à la taille

Lorsque l'image est constituée d'objets individuels (joints de grains segmentés), une analyse individuelle des grains permet de déterminer la répartition granulométrique des échantillons frittés. De plus, les granulométries linéaires permettent d'avoir accès à certains paramètres stéréologiques comme la fraction volumique de la phase solide ( $V_V(S)$ ) mais également à des courbes de distribution granulométrique pour des ensembles interconnectés.

### A. Granulométries linéaires

Ces distributions sont obtenues directement à partir de la fonction  $P(l, \alpha)$  qui représente, par définition, l'évolution de la teneur de l'érodé de l'ensemble  $X$  par un segment de longueur  $l$  et de direction  $\alpha$  :

$$P(l, \alpha) = \frac{A[E^l(X) \cap E^l(Z)]}{A[E^l(Z)]} \quad \text{Équation A-2-1}$$

avec  $A[E^l(X) \cap E^l(Z)]$ , l'aire de l'érodé de  $X$  par le segment  $l$  dans le masque de mesure  $Z$  érodé par  $l$  et  $A[E^l(Z)]$ , l'aire de l'érodé du masque de mesure par  $l$ .

De façon simple, la fonction  $P(l, \alpha)$  représente la probabilité d'implanter un segment de longueur  $l$  de direction  $\alpha$  dans l'ensemble  $X$ . En faisant l'hypothèse que les microstructures de l'apatite sont isotropes, la fonction  $P(l)$  a été déterminée pour une seule direction, c'est à dire un segment  $l$  horizontal.

La fonction  $P(l)$  possède un certain nombre de propriétés remarquables <sup>[2]</sup> :

- La valeur à l'origine de  $P(l, \alpha)$  représente la teneur de l'élément  $X$ . Dans  $R^2$ , on a  $P(0, \alpha) = A_A(X)$ .
- La fonction  $P(l, \alpha)$  décroît de manière monotone (Figure A-2-1). Cela s'explique par le fait que l'on a d'autant moins de chance d'implanter  $l$  dans  $X$  que  $l$  est grand.
- La dérivée à l'origine  $P'(0, \alpha)$  est égale au signe près au nombre de connexité par unité de longueur dans l'espace  $R^1$  ( $N_L(X)$ ) :  $P'(0, \alpha) = -N_L(X)$
- Enfin, il existe des relations entre la fonction  $P(l, \alpha)$  et les fonctions granulométriques (équations A-2-2 et A-2-3).

Pour les granulométries en nombre, on peut définir une fonction de distribution granulométrique en nombre,  $F(l)$  qui s'écrit :

$$F(l) = \frac{P'(0, \alpha) - P'(l)}{P'(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-2}$$



Dans le cas de granulométries en mesure, on définit une fonction de distribution granulométrique en mesure :

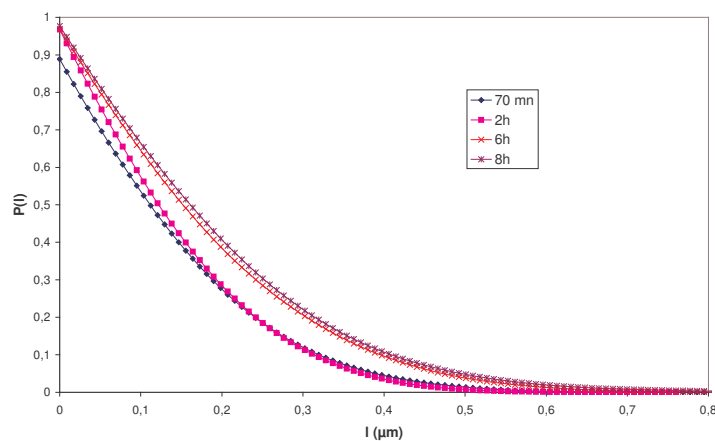
$$G(l) = \frac{P(0, \alpha) - P(l) + lP'(l)}{P(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-3}$$

En dérivant ces fonctions de distributions granulométriques en nombre et en mesure, on obtient des fonctions de densités granulométriques en nombre et en mesure  $f(l)$  et  $g(l)$  respectivement (équations A-2-4 et A-2-5) :

$$f(l) = F'(l) = -\frac{P''(l)}{P'(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-4}$$

$$g(l) = G'(l) = \frac{lP''(l)}{P(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-5}$$

La fonction  $P(l)$  a été mesurée pour l'ensemble des microstructures élaborées. La Figure A-2-2 présente les résultats concernant les échantillons apatite frittés à 1350°C pendant des temps variables. Les distributions et densités granulométriques en nombre et en mesure ont été calculées à partir de la fonction  $P(l)$  pour un échantillon fritté à 1350°C pendant 6h (Figure A-2-2).



**Figure A-2-1 : Fonctions  $P(l)$  des microstructures apatite frittées à 1350°C pendant un temps variant de 70mn à 8h.**

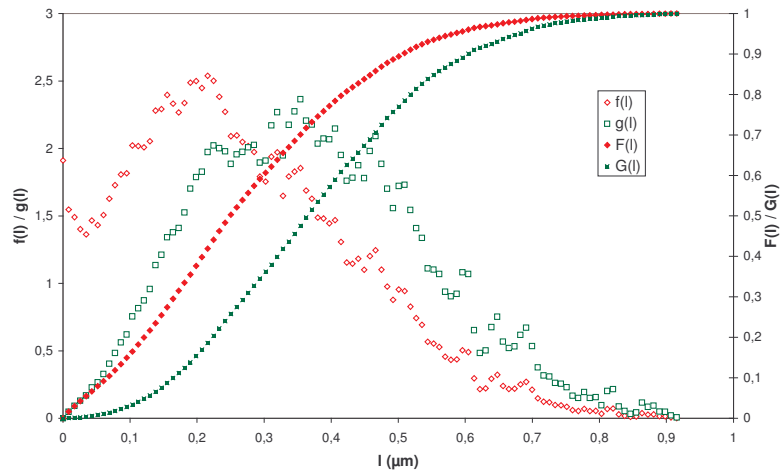


Figure A-2-2 : Distributions et densités granulométriques en nombre et en mesure relatives à la microstructure de l'échantillon apatite fritté à 1350°C pendant 6h.

### B. Granulométries par analyse individuelle

L'analyse individuelle permet d'obtenir des granulométries sur des ensembles individualisables, tels que les grains. Ces ensembles ont été analysés suivant un critère de taille qui est dans notre cas le diamètre du disque équivalent. Il correspond au diamètre du disque de même surface que le grain analysé, suivant la relation suivante :

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad \text{Équation A-2-6}$$

S est ici la surface des grains.

Les grains qui se trouvent à l'intersection avec le masque de mesure sont systématiquement coupés et leur diamètre ne peut pas être mesuré. Or en général, ce sont les grains les plus gros qui ont le plus de chance d'être coupés par le masque de mesure. Le résultat final peut alors présenter une erreur importante. C'est pourquoi, pour diminuer cette erreur, Miles et Lantuejoul ont proposé une méthode corrective <sup>[3]</sup>.

Cette méthode, appliquée à un champ de mesure Z rectangulaire, a permis de déterminer un facteur correctif  $f_c$ .

Ce facteur tient compte de la dimension du masque de mesure, de côtés  $n_r$  et  $n_l$ , mais également de la dimension du plus petit rectangle circonscrit à la particule et de côtés parallèles au masque de mesure (équation A-2-7).

$$f_c = \frac{n_r \cdot n_l}{(n_r - f_x)(n_l - f_y)} \quad \text{Équation A-2-7}$$

$f_x$  et  $f_y$  sont les dimensions du plus petit rectangle dans lequel peut être inclus le grain. Elles correspondent en fait aux diamètres de Féret vertical et horizontal (Figure A-2-3).

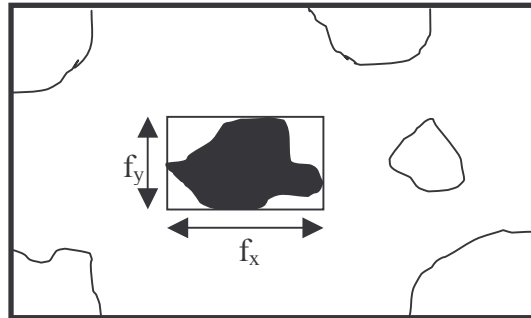


Figure A-2-3 : Application de la méthode corrective de Miles-Lantuéjoul.

Ainsi, les paramètres mesurés sur un échantillon fritté sont d'une part la surface de chaque grain afin de déterminer le diamètre équivalent et, d'autre part, les diamètres de Féret verticaux et horizontaux pour effectuer la correction de Miles et Lantuéjoul.

Les résultats obtenus à l'issue de l'analyse individuelle sont le diamètre moyen  $D_{moy}$  des grains (Figure A-2-4).

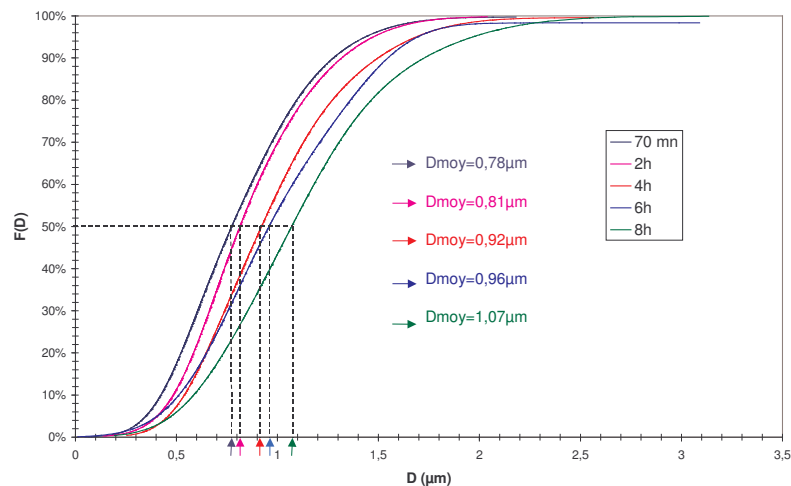


Figure A-2-4 : Distribution granulométrique du matériau apatite fritté à 1400°C pendant des temps de palier variant de 70mn à 8h.

En dérivant la fonction de distribution granulométrique pour une condition de frittage, nous avons accès à la fonction de densité granulométrique  $f(D)$  (Figure A-2-5).

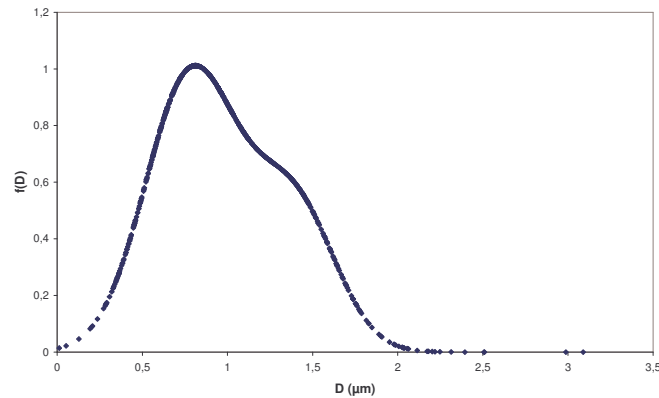


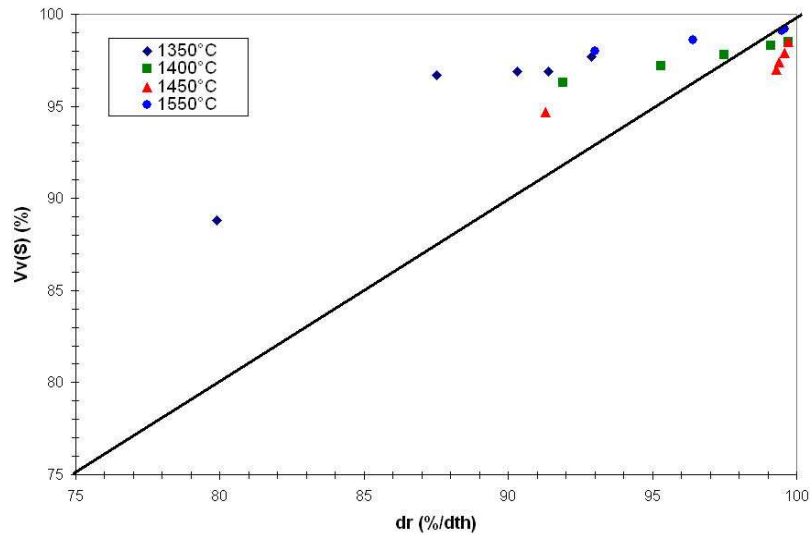
Figure A-2-5 : Densité granulométrique du matériau apatite fritté à 1400°C pendant 6h.

### III. Evolution de la fraction volumique

La fraction volumique  $V_V(X)$  est relative à la teneur de la phase X et permet donc de suivre la formation ou la disparition d'une phase au cours d'un traitement thermique. Ainsi, à partir de ce paramètre stéréologique défini dans  $R^3$ , il est possible d'obtenir les valeurs des taux de densification de l'apatite en fonction des paramètres de traitement thermique. La fraction volumique sera déterminée à partir de la fonction  $P(l)$ , tel que  $P(l=0, \alpha) = A_A(X) = V_V(X)$ .

Lorsque le matériau est très poreux (figure II-2-11 a) par exemple), les niveaux de gris caractéristiques de la porosité sont très étalés et le domaine de porosité n'est pas bien défini. Le seuillage de la phase solide est alors délicat et l'erreur sur le résultat de la fraction volumique peut être importante. C'est pourquoi, dans le cas d'échantillons très poreux (>25%) pour lesquels la segmentation des joints de grains n'a pas pu être effectuée, la fraction volumique de la phase solide a été déterminée par poussée d'Archimède.

A partir du moment où les joints de grains ont été segmentés, la fraction volumique de la phase solide a été déterminée à la fois par analyse d'image (fonction  $P(l)$ ) et par poussée d'Archimède. La Figure A-2-6 permet de comparer les deux méthodes.



**Figure A-2-6 : Comparaison entre les fractions volumiques ( $V_V(S)$ ) des échantillons frittés mesurées par analyse d'image et les densités relatives (%/dth) mesurées par poussée d'Archimède.**

Les valeurs de fraction volumique mesurées par analyse d'image et les valeurs de densités mesurées par poussée d'Archimède sont relativement éloignées et ce d'autant plus que l'échantillon est poreux. On observe par exemple un écart de 9% entre les deux mesures lorsque l'échantillon est fritté à 1350°C pendant 70 mn ( $d_r = 80\%/d_{th}$  et  $V_V(S) = 89\%$ ). D'une manière générale, les mesures de fraction volumique par analyse d'image sont surestimées. En fait, ces mesures sont effectuées sur une dizaine d'images, intégrant environ 1000 grains. Elles ne sont donc pas pleinement représentatives du volume de l'échantillon. Les mesures de densité relative par poussée d'Archimède semblent plus fiables et les résultats obtenus par cette méthode seront exploités dans la suite de l'étude.

#### IV. Bibliographie

- [1] Coster M and Chermant J L, Précis d'analyse d'images, Paris, 1989.
- [2] Haas A, Matheron G and Serra J, Morphologie mathématique et granulométries en place, Ann.Mines, 1967, 11, p. 736-753.
- [3] Lantuejoul C, On the estimation of mean values in individual analysis of particles, Microscopica Acta, 1980, 5, p. 266-273.

---

Annexe 3  
Techniques instrumentales

## I. Caractérisations morphologiques des poudres et des suspensions

- Granulométrie laser :

Le granulomètre laser permet la mesure de la taille des particules entre 0,05 et 900  $\mu\text{m}$  ainsi que la détermination de leur fréquence statistique en fonction de leur taille. Cette technique utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Les particules éclairées par le laser dévient la lumière de son axe principal. La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de calculer la taille des particules. Le granulomètre laser utilisé (Malvern Instruments, Mastersizer 2000) permet l'analyse de poudres en suspensions dans un liquide aqueux ou organique.

- Surface spécifique des poudres :

La surface spécifique d'une poudre est la surface développée par l'ensemble des grains. Elle rend compte de la réactivité au frittage de la poudre et, couplée avec la granulométrie, permet d'évaluer l'état d'agglomération. La mesure de cette surface est basée sur la fixation d'un gaz (azote) à basse température en monocouche sur la surface de chaque grain. C'est la méthode d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T). La mesure est réalisée sur un appareil Micrometrics, ASAP-2010 qui permet d'effectuer un dégazage des espèces volatiles adsorbées en surface.

- Pycnométrie à hélium (Micromeritics AccuPyc 1330) :

La pycnométrie à hélium permet, par l'intrusion d'hélium dans la porosité ouverte, de mesurer le volume réel d'un échantillon pulvérulent, de masse connue et d'en déduire ainsi sa masse volumique.

- Diffraction des RX :

La diffraction des RX permet d'identifier la nature et la structure de produits cristallisés. Les diffractogrammes ont été réalisés à partir d'échantillons pulvérulents sur un montage de configuration Debye-Scherrer ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ), équipé d'un détecteur courbe à localisation INEL CPS 120. Les diagrammes obtenus sont traités informatiquement pour calculer les intensités et positions des raies de diffraction représentatives de la structure de la (ou des) phase(s) cristallines contenues dans l'échantillon.

- Spectrométrie d'émission atomique plasma à couplage inductif (ICP AES) :

Le spectromètre d'émission atomique permet l'analyse en solution de près de 70 éléments du tableau périodique, à des concentrations allant de quelques ppm au pourcentage. La source d'excitation de l'appareil (Iris, Thermo Jarrel Ash) est un plasma d'argon généré par couplage inductif. Les échantillons placés dans le dispositif de mesure sous forme liquide, sont nébulisés puis désolvatés. Le gaz produit est transmis vers le plasma d'argon où il est atomisé ou ionisé à des températures de l'ordre de 9000K. Dans ce plasma, les atomes sont excités et produisent un rayonnement lumineux capté par un système optique et traité informatiquement. Le spectre des longueurs d'ondes des rayonnements émis est spécifique à un élément atomique et les intensités sont proportionnelles à la concentration de l'élément dans le gaz.

- Microscopie électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (Hitachi, S-2500) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec le volume microscopique de l'échantillon étudié.

Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire dans laquelle un faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 15 à 30 kV entre le filament de tungstène et l'anode. Le faisceau d'électrons est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. L'échantillon émet à son tour des électrons secondaires, rétrodiffusés et des photons X. L'utilisation d'un détecteur adapté permet de reconstituer une image de surface. Les électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et sont très sensibles à la topographie de l'échantillon dans une large gamme de grossissements (x200 à x50000). Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste de phase important.

La préparation des échantillons est effectuée par une mise en solution de la poudre dans l'acétone, dispersion à la sonotrode et dépôt de quelques gouttes de la suspension sur un porte-échantillon métallique. Celui-ci est recouvert d'une fine couche de platine déposée par pulvérisation cathodique.

Un microscope électronique à balayage avec un canon à émission de champ (FEG) permet d'améliorer la résolution des images en étendant la gamme de grossissement jusqu'à x500000. Le canon à émission de champ consiste en une pointe de tungstène cristallin



extrêmement acérée qui n'est pas chauffée mais qui, soumise à un champ électrique important, permet d'émettre un faisceau d'électrons très cohérent. Le MEB-FEG (JEOL 7400) est équipé d'une microanalyse EDS, nous renseignant sur la composition chimique de l'échantillon.

- Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-TG Setsys 24) :

L'analyse thermogravimétrie permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son traitement thermique. En complément, l'analyse thermique différentielle d'un échantillon consiste à caractériser la thermicité des transformations et réactions qu'il subit au cours d'un traitement thermique, en mesurant la différence de température entre celui-ci et une substance thermiquement inerte.

- Rhéométrie :

Le comportement rhéologique des suspensions de coulage a été étudié à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Carrimed, CSL 100). Les suspensions ont été caractérisées en mode écoulement avec une configuration cône/plan. Les rhéogrammes obtenus sont de type contrainte/gradient de vitesse.

- Mesure du potentiel électrocinétique zéta :

La technique de l'électrophorèse est largement utilisée pour caractériser la stabilité des suspensions céramiques. Le principe de l'électrophorèse repose sur la migration de particules chargées sous l'influence d'un champ électrique continu, E. La vitesse de la particule (v) est appelé vitesse électrophorétique. La mobilité électrophorétique  $\mu$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ) peut être définie pour des particules sphériques par  $\mu = v/E$ .

Le potentiel zéta peut être obtenu à partir de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski, pour laquelle le produit  $ka$  (épaisseur de la couche diffuse) est largement supérieur à 1 :

$$\zeta = \frac{\eta \mu}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

$\eta$  est la viscosité de la suspension (Pa.s),  $\epsilon_r$  est la permittivité du milieu ( $\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Une stabilisation électrostatique de la suspension sera assurée si le potentiel zéta est supérieur à 50 mV.

## II. Caractérisations d'échantillons massifs

- Dilatométrie :

Le dilatomètre (DI24, ADAMEL, LHOMARGY) mesure la variation linéaire de la dimension d'un échantillon jusqu'à une température de 1400°C et sous atmosphère contrôlée. Cette mesure permet de suivre les retraits au frittage des matériaux crus en fonction de la température.

Le dilatomètre vertical SETARAM Setsys Evolution effectue des mesures jusqu'à 1600°C sous atmosphère contrôlée et permet d'accéder aux coefficients de dilatation des matériaux frittés.

- MEB/EDS :

La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie par dispersion d'énergie, permet de réaliser une analyse qualitative et quantitative des éléments atomiques présents sur un volume de l'échantillon de  $1 \mu\text{m}^3$ .

L'acquisition point par point des spectres sur une surface donnée peut être reportée sur une cartographie représentant la variation de l'intensité de chaque élément sur la surface analysée.

- Microscopie électronique en transmission :

La microscopie électronique en transmission (MET, JEOL 2010) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de  $\times 5\,000\,000$ .

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince (de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$ ) sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent.

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est effectuée par un découpage minutieux de l'échantillon (par exemple avec une scie à fil diamanté), puis un amincissement. La technique d'amincissement la plus courante consiste en phase finale à faire un cratère avec un faisceau d'ions (amincisseur ionique), un trou traverse la lame de part en part, et l'on regarde les bords minces du trou.

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

## FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Claire BONHOMME

le 22 mai 2008

*Elaboration par coulage en bande et étude  
d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C*

Thèse dirigée par Thierry CHARTIER

JURY :

Rapporteurs

Prof. J. Fouletier

Prof. R.N. Vannier

Professeur, ENSEEG/LEPMI, Grenoble

Professeur, ENSCL/UCCS, Lille

Examineurs

Mr. P. Thomas

Mr. F. Valdivieso

Mr. F. Blein

Mr. T. Chartier

Directeur de Recherche, SPCTS, Limoges

Maître assistant, ENS Mines Saint Etienne

Ingénieur, CEA Le Ripault

Directeur de Recherche, SPCTS, Limoges

Invités

Mr. L. Antoine

Mr. D. Mingot

Ingénieur, ADEME, Angers

Ingénieur, CEA Le Ripault



*A mes parents,  
à Fred  
et à notre fils Thibaut*

## Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface de Limoges (SPCTS, UMR n°6638), dirigé les deux premières années de ma thèse par Monsieur Jean François Baumard puis par Monsieur Thierry Chartier. Je les remercie pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire. Cette thèse a également été effectuée au sein du laboratoire Céramiques et Composants Avancés (LCCA) du CEA Le Ripault, dirigé par Monsieur Franck Blein. Je le remercie pour son accueil. Je remercie le CEA pour son support financier.*

*Mes premiers remerciements vont bien entendu à Monsieur Thierry Chartier, Directeur de Recherche, pour m'avoir confié ce sujet. J'ai pu bénéficier de son expérience, de sa compétence et de son soutien dans les moments difficiles et j'ai particulièrement apprécié les nombreux et précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de la thèse.*

*Je remercie également Madame Sophie Beaudet-Savignat, Ingénieur au CEA, d'avoir encadré ce travail. Je la remercie pour ses conseils et son soutien au cours de cette thèse, malgré les kilomètres qui nous séparaient.*

*Je remercie l'ensemble des membres du jury et spécialement Monsieur Jacques Fouletier, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble (ENSEEG) et Madame Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), pour l'intérêt qu'ils ont témoigné pour mes recherches en me faisant l'honneur de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur Philippe Thomas, Directeur de Recherche au laboratoire SPCTS, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie l'ensemble des personnes du laboratoire Céramiques et Composants Avancés du CEA Le Ripault qui m'ont accueilli à plusieurs reprises, et tout particulièrement Madame Anne- Laure Sauvet. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour ce qu'elle m'a appris sur la spectroscopie d'impédance.*

*Je tiens à remercier Madame Rose-Noëlle Vannier ainsi que Madame Caroline Pirovano, Maître de Conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour les mesures de*

*diffraction des RX en température sur l'apatite. Un grand merci pour leur grande disponibilité.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du SPCTS (notamment Monsieur Pierre Marie Geffroy pour les mesures de conductivité, Monsieur Alexandre Maître pour les corrections apportées sur un chapitre de ma thèse, Monsieur Bernard Soulestin pour le temps passé à préparer et observer mes échantillons MET et Monsieur Arnaud Videcoq pour ses connaissances sur Scilab) et du GEMH (je pense à Monsieur Marc Huger pour ses nombreux conseils prodigués sur le logiciel d'analyse d'image Aphélon et sa disponibilité et à Monsieur Philippe Blanchart pour m'avoir permis d'utiliser le dilatomètre optique).*

*J'adresse encore mes plus sincères remerciements au personnel de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle et de la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, plus particulièrement aux personnes que j'ai fréquemment sollicitées au cours de ma thèse, Mademoiselle Sandra Blanchet, Monsieur Pierre Carles, Madame Solange Degot, Monsieur Etienne Laborde, Monsieur Gérard Laborderie, Monsieur Jean-Paul Laval et Monsieur Miguel Viana.*

*Enfin, je salue ici tous les doctorants qui ont contribué par leur sympathie et leur bonne humeur à la réalisation de ce travail, avec une pensée toute particulière aux personnes du bureau (Aurélies, Enrique, Béné, Camille, Pierrete, Raphaël, Lise, Younes, Magali), du bureau d'à côté (notamment Marion) et des autres bureaux, plus loin eux (Manuella, Antoine, Wen, Bruno...). Je n'oublierai jamais les joyeux mais aussi studieux moments que nous avons passés ensemble au bureau (ou ailleurs) mais également autour de la traditionnelle bière du jeudi soir au Saint Martial, qui s'est transformée en fin de thèse en jus d'orange pour moi ! Je remercie Anne Cécile pour m'avoir si chaleureusement accueillie sur Tours lors de mes venues au CEA.*

*Dans ces dernières lignes, je tiens à remercier mes parents pour leur soutien sans faille tout au long de ses années d'études. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir encouragé dans les moments un peu difficiles.*

*Bien évidemment, je ne pourrai conclure cette page sans penser à mon amour Fred qui a su m'encourager, me féliciter, pour sa patience (et il lui en a fallu !). Cela a sans nul doute contribué à la réalisation de ce travail.*



# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	1
<b>PARTIE I : Bibliographie sur les piles à combustibles SOFC</b>	
I. Introduction	5
II. La pile à combustible SOFC	5
<i>A. Principe de fonctionnement de la pile SOFC</i>	5
<i>B. Les composants de la pile SOFC</i>	6
1. L'électrolyte	6
2. La cathode	7
3. L'anode	8
III. Diminution de la température de fonctionnement de la pile SOFC	9
<i>A. L'électrolyte</i>	9
1. Les composés de structure apatite	11
<i>B. La cathode</i>	18
1. Bibliographie sur les pérovskites utilisées pour la cathode d'une pile SOFC fonctionnant à 700°C	19
2. Conclusion	23
<i>C. L'anode</i>	24
1. Composites métal/matériau d'électrolyte	24
2. Oxydes conducteurs mixtes	26
3. Conclusion	27
IV. Conclusion	27
V. Bibliographie	27

## **PARTIE II : L'électrolyte de la pile à combustible SOFC**

### **Chapitre 1 : Mise en forme de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$**

I. Introduction	37
II. Synthèse de la poudre	37
<i>A. Les précurseurs</i>	37
<i>B. Réaction à l'état solide</i>	38
<i>C. Les différentes étapes de la synthèse</i>	39
<i>D. Caractérisation de la poudre d'apatite synthétisée</i>	42
1. Composition chimique élémentaire	42

<b>2. Morphologie de la poudre</b>	<b>42</b>
III. Mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande	43
<i>A. Suspension de coulage</i>	43
<i>B. Procédé de coulage en bande</i>	46
<i>C. Découpe et thermocompression</i>	47
<i>D. Déliantage</i>	48
<i>E. Frittage</i>	48
IV. Conclusion	50
V. Bibliographie	51

## Chapitre 2 : Etude du comportement au frittage de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

I. Aspects théoriques relatifs au frittage	53
<i>A. Stade initial du frittage</i> <sup>[1]</sup>	54
1. Construction des ponts	54
2. Grossissement des grains	57
<i>B. Stade intermédiaire et dernier stade du frittage</i>	58
1. Densification	58
2. Grossissement des grains	60
<i>C. Conclusion</i>	64
II. Etude isotherme du frittage de l'apatite	64
<i>A. Protocole opératoire</i>	64
1. Mise en forme des échantillons	64
2. Dispositif de frittage	65
3. Révélation des microstructures	65
<i>B. Traitement des images</i>	66
<i>C. Résultats de l'étude de frittage sur le matériau apatite</i>	70
1. Carte de frittage du matériau apatite	70
2. Etude cinétique de la densification du matériau apatite	73
3. La croissance granulaire	75
III. Conclusion	75
IV. Bibliographie	76
V. Glossaire des paramètres entrant dans les lois de densification et de grossissement granulaire	76
<i>A. Stade initial du frittage</i>	76
<i>B. Stade intermédiaire du frittage</i>	76

## Chapitre 3 : Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

I. Introduction	79
II. La spectroscopie d'impédance	79
A. Principe	79
B. Appareil de mesure et dispositif expérimental	80
C. Interprétation des diagrammes d'impédance	81
III. Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance	83
A. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	83
B. Influence de la microstructure de l'apatite sur les propriétés de conduction	88
C. Influence de l'atmosphère de frittage sur la conductivité ionique de l'apatite	93
D. Vieillissement du matériau apatite sous air à 700°C	96
IV. Conclusion	96
V. Bibliographie	97

## PARTIE III : La cathode de la pile à combustible SOFC

I. Introduction	99
II. Mise en forme de la cathode	99
A. La poudre pérovskite	99
B. Mise en forme de la cathode par coulage en bande	101
1. Caractérisation d'agents porogènes adaptés à la réalisation de matériaux poreux	101
2. Suspensions de coulage	102
3. Coulage en bande, découpe et thermocompression	103
4. Déliantage	103
5. Frittage	104
6. Conclusion	105
C. Adaptation du comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode	106
D. Elaboration de matériaux poreux à porosité contrôlée par coulage en bande de suspensions pérovskite chargées en amidon de maïs	108
E. Co-frittage de l'électrolyte et de la cathode	109
F. Conclusion	111
III. Perméabilité gazeuse d'un support poreux	112
A. Introduction	112
B. Diffusion du gaz à travers un support poreux, loi de Darcy	112

<b>C. Conclusion</b>	116
IV. Propriétés électriques de la cathode	116
<b>A. Influence du taux de porosité de la cathode</b>	116
<b>Conclusions</b>	122
<b>B. Matériau de cathode composite</b>	123
<b>C. Couche cathodique supplémentaire</b>	131
<b>D. Réduction de l'épaisseur de la cathode</b>	134
V. Conclusion	135
VI. Bibliographie	136

## **PARTIE IV : L'anode de la pile à combustible SOFC**

I. Introduction	140
II. Synthèse de la poudre composite apatite+NiO	140
<b>A. Voie 1 : le nitrate de Ni</b>	141
<b>1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre</b>	141
<b>2. Caractérisations de la poudre synthétisée</b>	142
<b>3. Conclusion de la voie nitrate</b>	144
<b>B. Voie 2 : l'acétate de Ni</b>	144
<b>1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre</b>	144
<b>2. Caractérisations de la poudre synthétisée</b>	145
<b>3. Conclusion de la voie acétate</b>	147
<b>C. Amélioration du protocole de synthèse</b>	147
<b>D. Conclusion</b>	149
III. Mise en forme de l'anode par coulage en bande	149
<b>A. Préparation d'une suspension de coulage</b>	149
<b>B. Coulage en bande, découpe et thermocompression</b>	150
<b>C. Traitement thermique</b>	150
<b>1. Déliantage</b>	150
<b>2. Frittage et réduction</b>	150
IV. Caractérisations électrochimiques de l'anode	156
V. Co-frittage de l'électrolyte et de l'anode	158
VI. Conclusion	160
VII. Bibliographie	161

## **PARTIE V : Mise en forme d'un cœur de pile et comportement en température de l'électrolyte et des électrodes**

I. Introduction	163
II. Mise en forme d'un cœur de pile	164
III. Comportement en température de l'électrolyte et des électrodes	167
<i>A. Comportement en température de l'électrolyte sous conditions oxydante et réductrice</i>	<i>167</i>
1. Comportement dilatométrique de l'électrolyte	167
2. Diffraction des RX en température	168
<i>B. Comparaison du comportement en température de l'électrolyte et de la cathode sous conditions oxydante</i>	<i>170</i>
<i>C. Comparaison du comportement en température de l'électrolyte et de l'anode sous condition réductrice</i>	<i>172</i>
<i>D. Discussion</i>	<i>173</i>
IV. Conclusion	174
V. Bibliographie	174

**Conclusions et perspectives** 175

**Annexes** 179



## Introduction générale

Le principe des piles à combustible n'est pas nouveau, sa démonstration, par Sir William Grove, date de 1839. Il consiste en la production d'électricité par réaction électrochimique entre un comburant et un combustible. Les premiers développements des piles à combustible n'ont débuté qu'à partir des années 1960 pour des programmes spatiaux. Ce n'est que depuis le début des années 1980 que des applications civiles terrestres sont envisagées. Un facteur déterminant de cette évolution est la prise de conscience des problèmes climatiques et la nécessité de réduire les émissions de gaz carbonique. D'autres facteurs clés tels que la diminution des réserves en énergie fossiles, la croissance de la consommation électrique par personne favorisent la recherche dans ces domaines d'énergie que sont les piles à combustible.

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) sont jugées prometteuses de part leur rendement global élevé, de l'ordre de 70%, et leur aptitude à fonctionner avec divers combustibles. Une pile à combustible SOFC est constituée d'un électrolyte solide séparant deux électrodes, l'anode et la cathode. Leur principe de fonctionnement est le suivant : l'air est acheminé à la cathode où l'oxygène est dissocié pour donner des anions  $O^{2-}$ . Ceux-ci migrent à travers la structure cristalline de l'électrolyte pour venir oxyder les atomes d'hydrogène qui sont amenés à l'anode par le combustible. Cette réaction libère des électrons et de l'eau. La gamme de puissance accessible aux SOFC s'étend du kW à plusieurs centaines de kW. Une particularité de cette pile réside dans sa température de fonctionnement élevée, de l'ordre de 1000°C, nécessaire à l'établissement d'une conductivité ionique suffisante pour l'électrolyte (ex. zircone stabilisée à 8% molaire d'yttrium, 8YSZ), la cathode (ex. pérovskite  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ ) et l'anode (ex. cermet Ni-8YSZ). Cependant, le fonctionnement de la pile à haute température pénalise son développement en raison de l'utilisation de matériaux d'interconnexion onéreux et de la réactivité entre les oxydes entraînant une dégradation et un vieillissement rapide des composants de la pile. C'est pourquoi, les recherches menées depuis quelques années visent à réduire la température de fonctionnement des piles à combustible SOFC autour de 700°C.

Diminuer la température de fonctionnement de la pile affecte les propriétés électrochimiques des matériaux classiquement utilisés à haute température : réduction de la conduction ionique de l'électrolyte et diminution des cinétiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène aux électrodes. Plusieurs solutions sont alors envisagées :



- diminution de l'épaisseur de l'électrolyte autour de 15  $\mu\text{m}$  et/ou changement de composition,
- modification de la composition des électrodes, plus particulièrement celle de la cathode, de manière à obtenir un matériau conducteur mixte, électronique et ionique.

Les projets de recherche menés au CEA se sont tournés vers le développement de nouveaux matériaux d'électrolyte et d'électrodes. Un oxyde de structure apatitique,  $\text{A}_{10-x}\text{B}_x(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$  a été choisi comme matériau d'électrolyte. Un composé pérovskite conducteur mixte a été étudié comme matériau de cathode. Enfin, le cermet apatite-Ni a été retenu en tant que matériau d'anode.

L'objectif de la thèse est de mettre en forme un cœur de pile SOFC, comprenant l'électrolyte et les deux électrodes, par coulage en bande et co-frittage. Atteindre cet objectif nécessite de respecter un cahier des charges précis :

- L'électrolyte dense ( $d_r > 95\%$ ) et les électrodes poreuses (30% vol minimum de porosité) doivent être mis en forme séparément par coulage en bande et frittage sous air à une température identique pour les trois matériaux,
- Dans l'objectif du co-frittage, le comportement au frittage des trois matériaux (cinétiques de densification et retraits finaux) doit être proche,
- La réactivité chimique entre l'électrolyte et les électrodes doit être limitée pendant le frittage et le fonctionnement de la pile,
- Les différences de coefficients de dilatation entre les trois matériaux doivent être faibles de manière à minimiser l'apparition de contraintes thermomécaniques pendant le fonctionnement de la pile.
- Enfin, les matériaux doivent avoir un comportement électrochimique satisfaisant, à savoir une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm pour l'électrolyte et une conductivité mixte (électronique et ionique) pour les électrodes.

Ce manuscrit s'attache à présenter et à développer chacun de ces points.

Le premier chapitre, bibliographique, permet de poser la problématique et de justifier le choix des matériaux.

Les travaux de recherche déjà entamés au CEA sur l'électrolyte apatite ont été poursuivis dans cette étude. Ils font l'objet du deuxième chapitre. Dans un premier temps, la synthèse de l'apatite et la mise en forme d'un matériau dense ont été étudiées. Puis, les conditions optimales de frittage nécessaires à l'obtention d'une conductivité ionique maximale ont été déterminées sur la base de la connaissance des cinétiques de densification et de grossissement des grains du matériau apatite par une étude de frittage.

---

Le troisième chapitre est dédié à la mise en forme de la cathode poreuse. Le comportement au frittage de la cathode doit être adapté à celui de l'électrolyte en vue du co-frittage. Puis, l'influence de la microstructure du matériau poreux de cathode sur ses propriétés électriques a été évaluée à l'aide de la spectroscopie d'impédance, effectuée sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode.

Le quatrième chapitre est consacré à l'anode. Une méthode d'enrobage des grains micrométriques d'apatite par des particules nanométriques de nickel a été développée pour synthétiser la poudre de cermet apatite-Ni. La mise en forme de ce cermet par coulage en bande ainsi que son co-frittage avec l'électrolyte ont été étudiés.

Enfin, le dernier chapitre permet de rassembler les trois matériaux et traite de la mise en forme du cœur de pile par co-frittage. Les comportements en température (stabilité dimensionnelle et réactivité chimique) des trois matériaux ont ensuite été étudiés. Ces comportements doivent être similaires de manière à éviter la génération de contraintes et de délaminations pendant le fonctionnement de la pile.

# Partie I – Bibliographie sur les piles à combustibles SOFC

<b>I. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>II. La pile à combustible SOFC</b>	<b>5</b>
<b>A. Principe de fonctionnement de la pile SOFC</b>	<b>5</b>
<b>B. Les composants de la pile SOFC</b>	<b>6</b>
1. L'électrolyte	6
2. La cathode	7
3. L'anode	8
<b>III. Diminution de la température de fonctionnement de la pile SOFC</b>	<b>9</b>
<b>A. L'électrolyte</b>	<b>9</b>
1. Les composés de structure apatite	11
<b>B. La cathode</b>	<b>18</b>
1. Bibliographie sur les pérovskites utilisées pour la cathode d'une pile SOFC fonctionnant à 700°C	19
2. Conclusion	23
<b>C. L'anode</b>	<b>24</b>
1. Composites métal/matériau d'électrolyte	24
2. Oxydes conducteurs mixtes	26
3. Conclusion	27
<b>IV. Conclusion</b>	<b>27</b>
<b>V. Bibliographie</b>	<b>27</b>

## I. Introduction

Ce chapitre bibliographique présente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC ainsi que les différents matériaux qui la constituent. La diminution de la température de fonctionnement de la pile à 700°C requiert une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte ou bien l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrolytes et d'électrodes présentant une conductivité suffisante à 700°C. Nous allons faire, dans un premier temps, un état de l'art des différents matériaux utilisés pour un fonctionnement de la pile à 700°C, sans toutefois présenter une liste exhaustive de ces matériaux et nous présenterons le matériau d'électrolyte utilisé dans cette étude. Dans un second temps, nous présenterons les différents matériaux de cathode et d'anode utilisés dans les SOFC pour nous permettre de retenir les matériaux compatibles avec notre électrolyte, notamment en terme de comportement thermique, sans perdre de vue les propriétés de conduction.

## II. La pile à combustible SOFC

La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est jugée prometteuse en raison de sa température de fonctionnement élevée (700-1000°C) qui permet de l'utiliser en cogénération (production simultanée d'électricité et de chaleur). Les rendements globaux alors obtenus sont proches de 70%. En outre, la pile à combustible SOFC permet l'utilisation directe d'hydrocarbures, comme le gaz naturel qui, par une réaction de reformage interne produit in-situ l'hydrogène. La gamme de puissance électrique des SOFC s'étend du kW à quelques MW [1].

### A. Principe de fonctionnement de la pile SOFC

Le principe de fonctionnement repose sur une réaction d'oxydo-réduction électrochimique d'un comburant et d'un combustible avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur (Figure I-1).

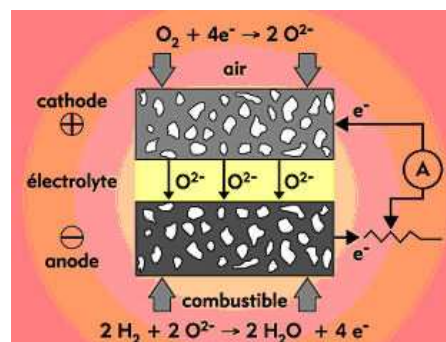


Figure I-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.

L'oxygène gazeux est réduit en ions  $O^{2-}$  à la cathode grâce aux électrons provenant de l'anode via le circuit extérieur selon la réaction :



Ces ions  $O^{2-}$  migrent à travers l'électrolyte, conducteur purement ionique, afin de réagir avec l'hydrogène gazeux à l'anode pour former de l'eau et libérer des électrons, selon la réaction :



La réaction globale est donc la suivante :



Chaque empilement cathode-électrolyte-anode constitue une cellule élémentaire et est appelé cœur de pile. Les caractéristiques de ces trois matériaux sont décrits dans le paragraphe suivant.

## B. Les composants de la pile SOFC

Une pile à combustible SOFC est constituée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte solide.

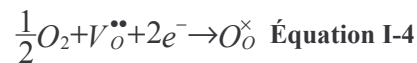
### 1. L'électrolyte

Le matériau d'électrolyte d'une pile à combustible SOFC doit être un bon isolant électronique afin d'éviter tout court-circuit entre les électrodes mais également un bon conducteur des ions oxyde : la conductivité recherchée est de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 700°C. La densité relative de ce matériau doit être élevée de manière à ce qu'il soit étanche aux gaz et sa stabilité sous atmosphères oxydante et réductrice ( $pO_2$  variant de  $10^{-20}$  à 0,2 atm) doit être assurée. Il doit être également compatible chimiquement avec les matériaux des électrodes et posséder des propriétés thermomécaniques suffisantes. Enfin, il devra présenter un coefficient de dilatation en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile, de la température ambiante à la température de fonctionnement.

Le matériau d'électrolyte le plus couramment utilisé est la zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ [2-4]. Ce matériau possède une bonne conductivité des ions oxyde (de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-2}$  S/cm à 850°C, pour une quantité d' $Y_2O_3$  de 8% mol [3]) et est stable pour une pression partielle d'oxygène variant de 1 à  $10^{-20}$  atm [5, 6]. Enfin, son coefficient d'expansion thermique est de  $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  ( $T_{amb}$ -1000°C) [4].

## 2. La cathode

La cathode est simultanément un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène :



Ce matériau doit présenter une porosité ouverte d'au moins 30% en volume, de manière à acheminer l'oxygène gazeux jusqu'au point triple de réaction de réduction de l'oxygène qui se produit dans la zone de contact entre la phase gazeuse, le conducteur électronique et le conducteur ionique (Figure I-2).

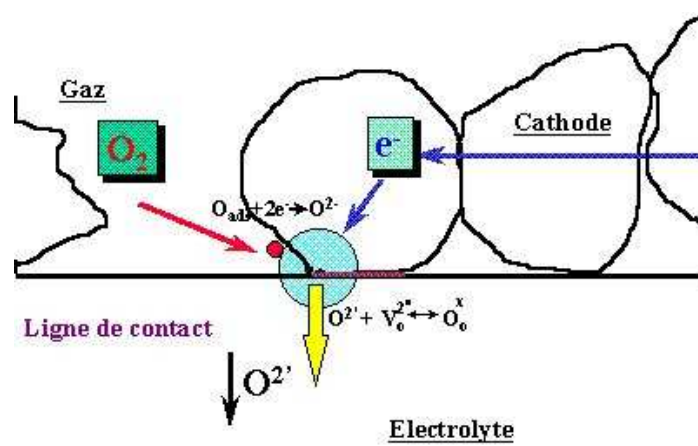


Figure I-2 : Réduction de l'oxygène au point triple gaz-conducteur électronique-conducteur ionique.

Le matériau de cathode doit présenter une conductivité électrique élevée, supérieure à 10 S/cm mais également de bonnes propriétés électrochimiques pour la réduction de l'oxygène. Ce matériau doit être stable chimiquement sous air et être compatible avec les matériaux d'électrolyte et d'interconnecteur : les différences de coefficient de dilatation entre les matériaux doivent être minimales de manière à éviter toute génération de contraintes pendant le fonctionnement de la pile. Enfin, son coût doit être faible.

Le matériau de cathode classiquement rencontré pour le fonctionnement de la pile à 1000°C est un manganite de lanthane dopé strontium  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$  ou LSM, oxyde conducteur électronique de type p de structure pérovskite.

A 1000°C, la conductivité électrique de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  est égale à 200 S/cm [7, 8]. En revanche, la conductivité ionique de ce matériau est faible, de l'ordre de  $10^{-6}$  S/cm à 1000°C [9]. La réaction de transfert ionique se produira donc uniquement aux points triples situés à l'interface entre l'électrolyte et la cathode (Figure I-2) [10, 11].

Le coefficient d'expansion thermique de la composition  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  est égal à  $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $T_{\text{amb}} - 1000^\circ\text{C}$ ) [12] et est donc légèrement supérieur à celui de l'électrolyte classique 8YSZ. De manière à abaisser l'écart entre les coefficients de dilatation, certains auteurs ont proposé d'ajouter un conducteur ionique de type YSZ dans le matériau de cathode, formant ainsi un matériau composite [13, 14]. Ce matériau présente aussi l'avantage d'étendre la réaction de réduction de l'oxygène dans le volume de la cathode.

Des problèmes de réactivité chimique entre LSM et YSZ ont été observés, entraînant la formation, à partir de  $1100^\circ\text{C}$ , de phases isolantes de type  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrZrO}_3$  à l'interface entre les deux matériaux [15]. La réactivité chimique entre LSM et YSZ peut être néanmoins abaissée en remplaçant le lanthane par des ions lanthanides de rayons plus faibles ( $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ ) [7, 16].

### 3. L'anode

L'anode est le siège de l'oxydation du combustible ( $\text{H}_2$ ) par les ions  $\text{O}^{2-}$  provenant de l'électrolyte. Les produits de la réaction sont de l'eau et des électrons qui circuleront via le circuit extérieur jusqu'à la cathode. L'hydrogène est généralement produit par une étape de reformage interne du méthane.

L'anode doit présenter une bonne activité catalytique pour l'oxydation du combustible. La conductivité électrique du matériau doit être comprise entre 10 et 100 S/cm et son coefficient d'expansion thermique doit être proche du matériau d'électrolyte et du matériau d'interconnecteur. De plus, le matériau d'anode doit être stable jusqu'à des pressions partielles en oxygène de l'ordre de  $10^{-20}$  atm et compatible chimiquement avec l'électrolyte à la température de fonctionnement de la pile. Enfin, elle doit être poreuse (au moins 30% en volume) pour acheminer l'hydrogène au cœur du matériau et pour évacuer l'eau formée au cours de la réaction d'oxydation.

Le métal Ni présente l'activité catalytique pour l'oxydation de l'hydrogène la plus élevée parmi l'ensemble des catalyseurs métalliques testés (Mn, Fe, Co, Ru, Pt) [17]. Il est, de plus, un excellent catalyseur pour le reformage du méthane. Le cermet Ni/YSZ [18] est couramment utilisé car il permet non seulement d'ajuster le coefficient de dilatation de l'anode avec celui de l'électrolyte (YSZ) mais également de délocaliser la réaction électrochimique d'oxydation de l'hydrogène dans l'épaisseur du matériau d'anode, aux points triples gaz- $\text{O}^{2-}$ - $\text{e}^-$ .

Une pile à combustible classique (électrolyte : YSZ, cathode : LSM et anode : cermet Ni-YSZ) fonctionne à  $1000^\circ\text{C}$  de manière à ce qu'une conductivité électrique satisfaisante soit



atteinte pour l'électrolyte et les électrodes. Néanmoins, à cette température, de nombreux problèmes apparaissent, notamment le coût des matériaux d'interconnecteurs, les tenues chimique et mécanique des matériaux ainsi que le vieillissement prématuré des matériaux céramiques.

C'est pourquoi, de nombreuses recherches ont pour objectif de diminuer la température de fonctionnement de la pile aux alentours de 700°C. La diminution de la température permet l'intégration de plaques bipolaires métalliques en remplacement des céramiques (diminution du coût de la pile) et présente aussi l'avantage de réduire les contraintes thermomécaniques et de ralentir le vieillissement des matériaux.

### III. Diminution de la température de fonctionnement de la pile SOFC

Deux solutions sont possibles pour réduire la température de fonctionnement d'une SOFC vers 700°C : i) modification de l'épaisseur de l'électrolyte ou de sa composition et, ii) modification de la composition des électrodes de façon à passer d'un conducteur électronique à un conducteur mixte électronique et ionique, afin de délocaliser les réactions dans le volume des matériaux.

#### A. L'électrolyte

La diminution de la température de fonctionnement d'une SOFC engendre une augmentation de la résistance de l'électrolyte. Par conséquent, pour éviter de dégrader ses performances électrochimiques à une température réduite et conserver une résistance équivalente, deux possibilités existent :

- la première voie est la réduction de son épaisseur à quelques dizaines de microns contre 100 à 200  $\mu\text{m}$  dans les systèmes classiques. Cette épaisseur est obtenue par différentes techniques comme la PVD, la CVD ou la projection plasma. Dans ce cas, l'utilisation de matériaux à base de zircone reste envisageable à 700°C, bien que la conductivité soit modeste : la conductivité du matériau 8YSZ à 700°C est de  $2.10^{-2}$  S/cm <sup>[2]</sup>. En revanche, l'énergie d'activation de la conduction ionique, relativement élevée, est de 0,94 eV <sup>[19]</sup>.
- la seconde voie est l'utilisation d'un nouveau matériau d'électrolyte, présentant une conduction ionique suffisante à basse température.

De nombreux matériaux d'électrolyte fonctionnant à température réduite existent à ce jour, parmi lesquels nous retrouvons la cérine dopée, les phases à base d'oxyde de bismuth comme  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , les LAMOX  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , les gallates de lanthane  $\text{LaGaO}_3$ , les phases

pérovskite et brownmillérite dérivées de  $Ba_2In_2O_5$  ou les composés pyrochlores  $A_2B_2O_7$ . Les principaux avantages et inconvénients de ces matériaux sont présentés dans le Tableau I-1.

	Cérine dopée [4, 20-27]	Oxyde de bismuth [3, 28, 29]	LAMOX [4, 30-32]
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma_{Ce(Ln)O_{2-\delta}} &gt; \sigma_{8YSZ}</math> (Ln=Sm, Gd, Y) → <math>\sigma_{Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}} = 6.10^{-2}</math> S/cm à 700°C</li> <li>• <math>E_a_{Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}} = 0,64eV &lt; E_a_{8YSZ}</math></li> <li>• <math>\alpha = 12.10^{-6} K^{-1}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma</math> élevée → <math>\sigma_{Bi_2O_3} = 2,3</math> S/cm à 800°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma_{La_2Mo_2O_9} = 6,3.10^{-2}</math> S/cm &gt; <math>\sigma_{8YSZ}</math> à 700°C</li> <li>• <math>t_e &lt; 0,01</math> à 700°C sous conditions oxydantes</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réduction de l'ion <math>Ce^{4+}</math> en <math>Ce^{3+}</math> sous conditions réductrices pour <math>T &gt; 600^\circ C</math> → apparition d'une conductivité électronique de type n</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Instabilité sous atmosphère réductrice</li> <li>• Volatilisation de <math>Bi_2O_3</math></li> <li>• Propriétés mécaniques insuffisantes</li> <li>• Réactivité chimique importante avec les matériaux de cathode</li> <li>• <math>\alpha</math> élevé <math>\approx 20.10^{-6} K^{-1}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apparition d'une conductivité électronique sous conditions réductrices</li> <li>• <math>\alpha</math> élevé <math>\approx 20.10^{-6} K^{-1}</math></li> <li>• Réactivité chimique importante avec les matériaux de cathode</li> </ul>

	Gallates de lanthane [3, 33-36]	Oxydes $Ba_2In_2O_5$ [37-43]	Composés pyrochlore [44-50]
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma</math> <math>La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{2,815}</math> <math>= 8.10^{-2}</math> S/cm <math>&gt;</math> <math>\sigma_{8YSZ}</math> à 700°C</li> <li>• <math>\alpha</math> compris entre 10 et <math>11.10^{-6}</math> K<sup>-1</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma</math> élevée (<math>10^{-1}</math> S/cm) à 1000°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma_{Gd_{1,9}Ca_{0,1}Ti_2O_7}</math> <math>\delta = 5.10^{-2}</math> S/cm à 1000°C et <math>E_a = 0,63</math> eV</li> <li>• <math>t_c \approx 0</math> sous conditions oxydantes</li> </ul>
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volatilisation du gallium sous conditions réductrices</li> <li>• Formation de phases secondaires lors de la synthèse</li> <li>• Réactivité chimique avec le cermet Ni-CeO<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\sigma = 5.10^{-4}</math> S/cm <math>&lt;</math> <math>\sigma_{8YSZ}</math> à 700°C</li> <li>• Instabilité sous atmosphère humide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apparition d'une conductivité électronique sous conditions réductrices</li> </ul>

**Tableau I-1 : Principaux avantages et inconvénients des matériaux d'électrolyte fonctionnant à 700°C ( $\sigma$ =conductivité ionique en S/cm,  $E_a$ =énergie d'activation en eV,  $\alpha$ =coefficient de dilatation en K<sup>-1</sup>,  $t_c$ =nombre de transport électronique).**

Finalement, bien que possédant des valeurs de conductivité satisfaisantes à 700°C, la majorité des composés potentiels et étudiés à ce jour ne satisfait pas l'ensemble du cahier des charges imposé par l'électrolyte. En effet, soit la réactivité avec les électrodes est trop importante, créant une phase isolante à l'interface (LAMOX, gallates de lanthane ou composés à base d'oxyde de bismuth), soit la conductivité devient électronique lorsque la pression partielle d'oxygène diminue (cérine dopée, LAMOX).

Récemment, les recherches sur de nouveaux matériaux conducteurs ioniques se sont focalisées sur un oxyde de structure apatitique de formule générale  $A_{10-x} \square_x (MO_4)_6 O_{2+\delta}$  où A est un cation terre rare, alcalin, alcalino-terreux ou un métal de transition et M correspond à du silicium ou du germanium. Ce matériau est présenté comme électrolyte conducteur des ions oxyde [51].

## 1. Les composés de structure apatite

### a) Choix des apatites silicatées

Les apatites au germanium sont peu utilisées pour l'électrolyte de pile à combustible SOFC compte tenu du coût élevé du germanium et de sa volatilisation à haute température, favorisant ainsi l'apparition d'une phase secondaire  $La_2GeO_5$  [52, 53].

C'est pourquoi, les apatites silicatées  $A_{10-x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$  seront retenues dans le cadre de cette étude.

#### b) Différentes voies de synthèse des apatites silicatées

Plusieurs modes de synthèse des apatites silicatées existent à ce jour :

##### (1) la synthèse par voie solide

C'est la méthode la plus couramment utilisée. Les précurseurs de départ sont des oxydes, des hydroxydes ou des carbonates et les températures de synthèse sont comprises entre 900 et 1500°C [51, 54, 55]. Plusieurs étapes de broyage-calcination sont souvent nécessaires pour former la phase apatite [56-58].

La synthèse en voie solide des apatites ne permet généralement pas d'obtenir des phases pures et des phases secondaires de type  $\text{Ln}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  apparaissent après la synthèse, notamment pour la composition  $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) [54].

##### (2) la synthèse sol-gel

La méthode sol-gel permet de diminuer la température de synthèse des apatites de composition  $\text{Ln}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  et  $\text{Ln}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  entre 800 et 1000°C [56, 59] sans formation de phases secondaires, et améliore l'homogénéité des poudres. La taille des particules obtenues après synthèse est de l'ordre de 100 nm [59].

Néanmoins, la mise en forme de ces poudres fines est délicate et la densité des échantillons ne dépasse pas 92% après un frittage à 1400°C pendant 20h [59, 60].

##### (3) la synthèse par fusion de zone

Ce mode de synthèse permet d'obtenir des petits monocristaux d'apatite silicatées et ainsi d'étudier l'influence de l'orientation cristallographique du monocristal sur la conductivité [54, 61-64].

##### (4) la synthèse par lyophilisation

Des apatites de composition  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ont été synthétisées par lyophilisation [65]. Cette méthode permet d'obtenir des poudres bien cristallisées sans phases secondaires à des températures de 900°C. La taille moyenne des particules ainsi synthétisées est de 100 nm. L'avantage de cette méthode est de fabriquer des poudres faiblement agglomérées permettant d'obtenir des matériaux purs dont la densité avoisine 100% avec le recours au frittage par Spark Plasma Sintering à 1200°C.

## c) Les apatites silicatées de terre rare : choix du lanthane

La conductivité et les paramètres de maille des apatites de composition  $A_{9,33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1,5x}$  ( $A = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er et Yb}$ ) augmentent et l'énergie d'activation diminue avec la taille de la terre rare  $A$  [51, 54, 61, 66]. Le choix de la terre rare influence également la structure dans laquelle cristallise l'apatite : hexagonale pour  $A=\text{La, Nd, Sm et Gd}$  et monoclinique pour  $\text{Ln}=\text{Y, Ho, Er et Yb}$ .

C'est avec le lanthane que la conductivité des apatites est la plus élevée parmi l'ensemble des terres rares. Son choix dans la composition de l'apatite silicatée sera donc retenu pour la suite de l'étude.

## d) Influence de la stœchiométrie des apatites silicatées au lanthane sur leur conductivité

## (1) Apatite silicatée sous stœchiométrique en cations

La composition  $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  contient 6,7% de lacunes cationiques dans sa structure [61, 67]. Il a été montré que la présence de ces lacunes était favorable à la conduction ionique des apatites [61, 66, 68-70].

## (2) Apatite silicatée sous stœchiométrique en oxygène

Des apatites de composition  $\text{La}_{9,33-x}\text{Ca}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-x/2}$  présentent une sous stœchiométrie en oxygène pour  $0 < x \leq 1$ . Des mesures de spectroscopie d'impédance effectuées sur ces apatites [71] ont montré que pour des faibles taux de substitution du calcium sur le site du lanthane ( $x \leq 0,25$ ), la conductivité pouvait être améliorée par rapport aux apatites non substituées stœchiométriques. Par exemple, à 800°C, la conductivité de l'apatite  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  est de  $6,3 \cdot 10^{-4}$  S/cm alors que celle de la composition  $\text{La}_{9,08}\text{Ca}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{1,875}$  est de  $1,6 \cdot 10^{-3}$  S/cm. Cette sous stœchiométrie anionique entraîne également une diminution de l'énergie d'activation.

## (3) Apatite silicatée sur stœchiométrique en oxygène

La substitution du lanthane par du calcium, baryum ou strontium ( $\text{La}_{10-x}\text{M}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-x/2}$  avec  $\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba}$  et  $0 < x < 2$ ) permet d'obtenir des apatites sur stœchiométriques en oxygène et stœchiométriques en cations [57, 58]. La conductivité des apatites est améliorée par l'existence de cette sur stœchiométrie en oxygène [54, 56, 60, 66, 68, 72, 73] (Figure I-3 et Tableau I-2).

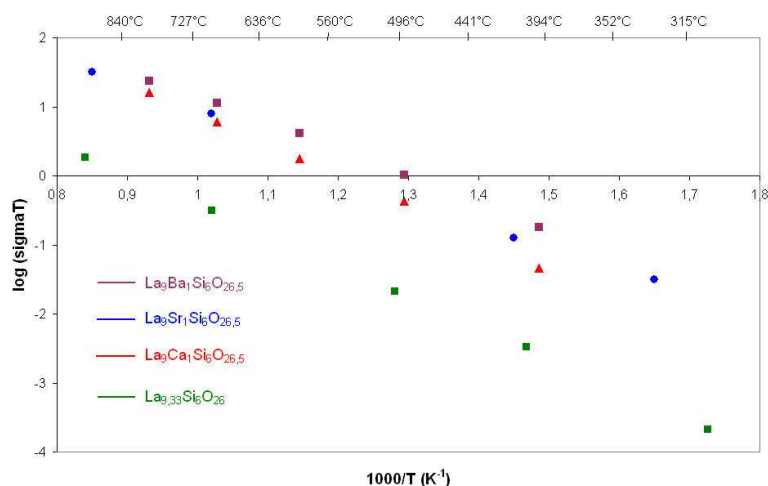


Figure I-3 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhénius de l'apatite sur stœchiométrique  $\text{La}_9\text{M}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ), comparée à celle de l'apatite stœchiométrique  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [57].

Composition	$\sigma$ (800°C) S/cm	Ecart à la stœchiométrie
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$2.10^{-3}$	Lacunes cationiques
$\text{La}_{8,67}\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$1,5.10^{-3}$	Lacunes cationiques
$\text{La}_{9,08}\text{Ca}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{1,875}$	$1,6.10^{-3}$	Lacunes anioniques
$\text{La}_9\text{Sr}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$	0,01	Excès d'oxygène
$\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$5,6.10^{-7}$	Stœchiométrique

Tableau I-2 : Conductivités à 800°C d'apatites de compositions stœchiométriques, sous stœchiométriques en cations ou anions et sur stœchiométriques en oxygène [68].

La composition apatite silicatée dopée au strontium,  $\text{La}_9\text{Sr}_1(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,5}$ , a été retenue dans le cadre de notre étude en raison de sa conductivité élevée par rapport aux compositions stœchiométriques et sous stœchiométriques en cations et anions.

e) La structure apatite silicatée au lanthane sur stœchiométrique en oxygène

Cette structure cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace  $\text{P}_{63}$  [72].

Le squelette de la structure est composé de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  isolés (Figure I-4). Les liaisons Si-O de ces tétraèdres sont très covalentes et confèrent à la structure apatite une grande stabilité chimique.

Le premier site cationique  $\text{La}^{3+}$ , nommé 4f, est situé le long de l'axe c et possède un nombre de coordination de 9. Il représente le plus grand site de la structure. Son environnement est exclusivement constitué d'oxygènes appartenant aux tétraèdres. Le site 4f comprend deux

sites pour le lanthane, nommés respectivement La(1) et La(2) <sup>[57, 74]</sup>. Le site La(1) est occupé aléatoirement par les ions  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et par des lacunes. Enfin, le site La(2) est totalement occupé par des ions lanthane.

Le deuxième site cationique  $\text{La}^{3+}$ , de type 6h (ou La(3)) et de coordination 7, est plus petit que le site 4f. Ce site est entièrement occupé par des ions  $\text{La}^{3+}$ . Son environnement est composé de six ions oxyde ligands des tétraèdres et d'un ion oxyde en site 2a n'appartenant pas aux tétraèdres. L'ensemble des cations du site 6h forme un tunnel le long de l'axe c contenant les ions oxyde (2a).

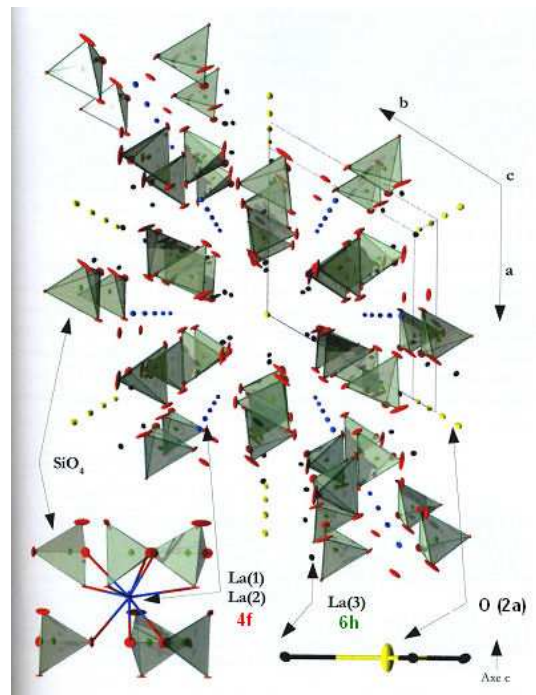
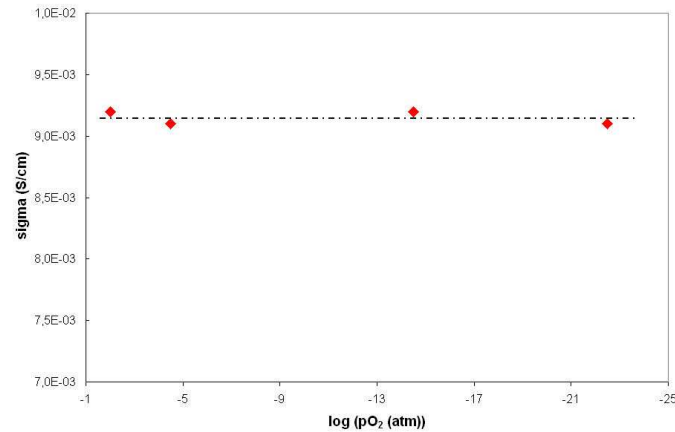


Figure I-4 : Structure apatite silicatée au lanthane  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  <sup>[57]</sup>

f) Mécanisme de conduction des apatites silicatées au lanthane sur stœchiométrie en oxygène

Le nombre de transport électronique de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , mesuré par les méthodes de Patterson et de semi-perméabilité électrochimique <sup>[58, 75]</sup>, est égal à  $5 \cdot 10^{-5}$ . Ce nombre de transport très faible, montre que l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  peut être considérée comme un conducteur purement ionique. La conductivité de ce matériau est stable pour une pression partielle d'oxygène variant de  $10^{-25}$  à  $10^{-1}$  atm (Figure I-5).





**Figure I-5 : Variation de la conductivité totale de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  en fonction de la pression partielle d'oxygène à 700°C [58].**

De nombreuses recherches ont été effectuées pour comprendre le mécanisme de conduction ionique des apatites. Dans le cas d'une apatite sur stœchiométrique en oxygène, les ions oxyde supplémentaires seraient délocalisés sur des sites interstitiels distribués à travers toute la maille apatite à la périphérie des tunnels et à proximité des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  [72, 73, 76] ; le déplacement coopératif des tétraèdres permettrait d'accommoder la présence de ces ions. Comme dans le cas d'une sous stœchiométrie cationique, la diffusion des ions oxyde se ferait selon un chemin sinusoïdal via ces sites interstitiels [67, 72, 76-78]. La conductivité des apatites serait donc anisotrope.

#### g) Influence de la pureté et de la microstructure des apatites silicatées sur la conductivité ionique

Les apatites sur stœchiométriques en oxygène contiennent généralement des phases secondaires isolantes de type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [57, 58, 73], formées à cause de l'instabilité thermodynamique de l'apatite en dessous de 1600°C [79]. Ces phases, dont la quantité varie selon le mode de synthèse de l'apatite [56], sont en grande partie à l'origine des valeurs de conductivité hétérogènes observées dans la littérature pour une même composition.

Le taux de densification des échantillons est également un facteur important pour la conduction des apatites : celle ci sera d'autant plus faible que le taux de porosité des échantillons sera important [60] (Figure I-6).

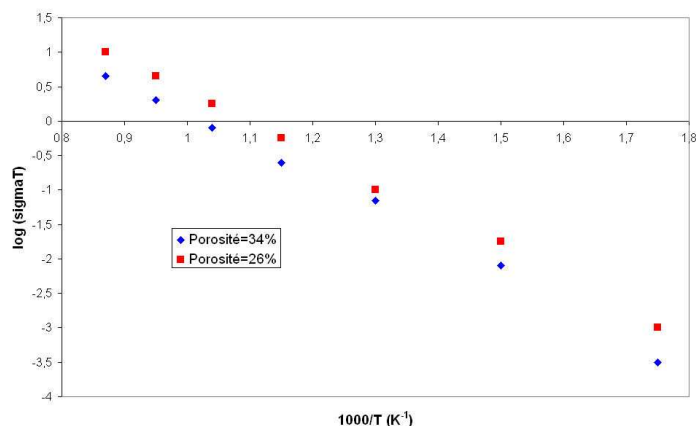


Figure I-6 : Variation de la conductivité totale en coordonnées d'Arrhénius de l'apatite  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  pour deux taux de porosité <sup>[60]</sup>.

Par ailleurs, la taille des grains de l'apatite influence les propriétés de conduction de ce matériau (Tableau I-3). On constate une augmentation de la conductivité de l'apatite avec la taille des grains. Les énergies d'activation sont similaires, ce qui montre que le mécanisme de conduction est identique quelle que soit la taille des grains.

Température de frittage (°C)	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )	Conductivité à 700°C (S/cm)	Energie d'activation (eV)
1575	2,5	$2,53 \cdot 10^{-3}$	0,78
1600	3,5	$2,52 \cdot 10^{-3}$	0,76
1625	4,5	$2,68 \cdot 10^{-3}$	0,76
1650	5,0	$3,35 \cdot 10^{-3}$	0,78
1675	5,5	$7,05 \cdot 10^{-3}$	0,74

Tableau I-3 : Evolution de conductivité à 700°C et de l'énergie d'activation avec la taille moyenne des grains de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  <sup>[57]</sup>.

#### h) Conclusion

La conductivité des apatites de type silicates de lanthane atteint des valeurs de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 700°C, valeurs qui sont du même ordre de grandeur que celles de la zircone yttrée (8YSZ) à 700°C. La conductivité de ces apatites est favorisée par leur structure cristalline anisotrope comportant des canaux de conduction orientés selon l'axe c de la structure et par l'existence, soit d'une sous stœchiométrie en cations, soit d'une sur stœchiométrie en anions. Ainsi, le dopage des apatites sur le site du lanthane par des cations  $\text{Sr}^{2+}$  augmente leur conduction ionique grâce à une augmentation de la concentration en porteurs de charges. Le principal avantage de l'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est sa stabilité sous atmosphère réductrice et son nombre de transport électronique particulièrement

faible ( $10^{-5}$ ), en comparaison de matériaux tels que la cérine dopée, les LAMOX ou les composés pyrochlores.

L'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  constitue donc un choix intéressant pour l'électrolyte de la pile à combustible SOFC et sera retenue dans la suite de notre étude.

La mise en forme d'une cellule SOFC fonctionnant à  $700^\circ\text{C}$  requiert le développement de matériaux d'électrodes possédant des propriétés électrochimiques satisfaisantes à  $700^\circ\text{C}$  mais également une entière compatibilité avec l'électrolyte apatite.

## B. La cathode

La diminution de la température de fonctionnement de la pile autour de  $700^\circ\text{C}$  limite l'utilisation de la cathode pérovskite LSM car, à cette température, sa conductivité ionique est fortement abaissée ( $\sigma=10^{-7}$  S/cm [80]) et la réaction de réduction de l'oxygène se produit uniquement aux seuls points triples localisés à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Ce faible nombre de points triples est pénalisant pour obtenir des rendements significatifs à  $700^\circ\text{C}$ . Une solution pour augmenter l'activité catalytique d'un matériau de cathode pour la réduction de l'oxygène est alors l'accroissement de la zone de réaction à l'ensemble du volume de la cathode. Certains matériaux de cathode à la fois conducteurs ioniques et électroniques (appelés MIEC) remplissent ces conditions (Figure I-7).

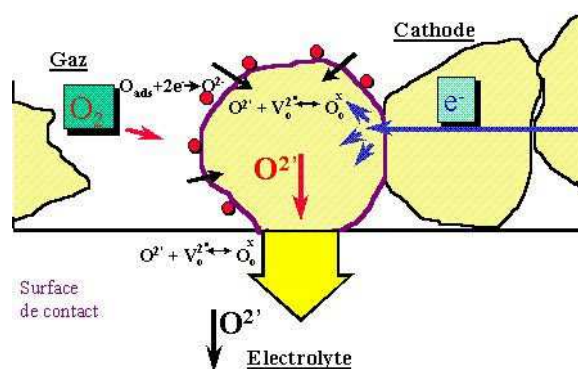
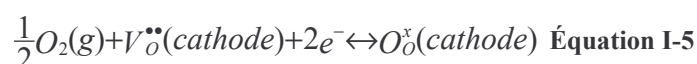


Figure I-7 : Représentation schématique de la réduction de l'oxygène via un conducteur mixte. Les points rouges représentent les points triples de réaction.

Les réactions mises en jeu à la cathode MIEC sont les suivantes [11] :



Il existe dans la littérature de nombreux matériaux de cathode conducteurs mixtes. La plupart des études concernant ces matériaux portent sur les oxydes de structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ . Les

cations en site A appartiennent à la famille des terres rares : lanthane, gadolinium, praséodyme, néodyme, .... Les cations en site B sont des métaux de transition : manganèse ou cobalt.

Cette étude bibliographique a été focalisée sur la recherche d'un matériau pérovskite MIEC compatible avec l'électrolyte apatite d'un point de vue chimique et thermique (adéquation des coefficients de dilatation entre les deux matériaux).

### 1. Bibliographie sur les pérovskites utilisées pour la cathode d'une pile SOFC fonctionnant à 700°C

La première partie de cette étude bibliographique concerne l'étude des matériaux pérovskites contenant le cobalt en site B.

#### a) Matériaux pérovskites $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln=La, Ba, Gd, Sm, Pr)

Le cobalt en site B permet d'augmenter l'activité catalytique pour la réduction de l'oxygène et conduit à un oxyde conducteur mixte.

Les oxydes de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  présentent des valeurs de conductivités électriques élevées, de l'ordre de 1500 S/cm à 700°C (composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  [81]). La conductivité ionique de ces oxydes est la plus élevée parmi l'ensemble des pérovskites :  $\sigma_i = 0,22$  S/cm à 800°C pour la même composition [82].

En revanche, la présence de cobalt dans les composés pérovskites engendre des valeurs élevées de coefficient de dilatation (Tableau I-4).

	$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{CoO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$
Coefficient de dilatation ( $\text{K}^{-1}$ )	$25,0 \cdot 10^{-6}$	$22,3 \cdot 10^{-6}$	$20,5 \cdot 10^{-6}$

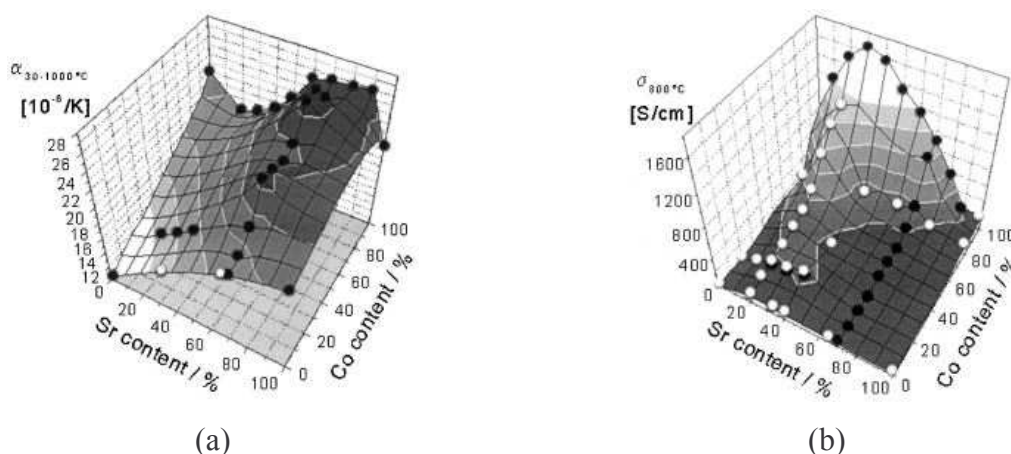
**Tableau I-4 : Coefficient de dilatation de différentes compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .**

L'écart des coefficients de dilatation entre ces compositions et les oxydes de structure apatite ( $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est trop important. D'autre part, la réactivité chimique de ces composés avec les matériaux d'électrolyte est élevée [83]. L'utilisation de ces composés n'est donc pas envisageable dans le cadre de notre étude.

La substitution du cobalt par du gallium permet de réduire de façon notable le coefficient de dilatation par rapport aux pérovskites LSC. En effet, celui-ci est égal à  $12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  [84]. Par contre, la conductivité électrique de ces

composés diminue avec l'augmentation de la quantité de gallium. Elle reste néanmoins acceptable avec des valeurs de l'ordre de 180 S/cm à 700°C pour la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ .

Les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) ont une forte conductivité électrique ainsi qu'une importante activité catalytique pour la réduction de l'oxygène <sup>[85]</sup>. L'augmentation de la quantité de cobalt dans le matériau conduit à une augmentation de la conductivité, mais couplée à une augmentation du coefficient de dilatation <sup>[86, 87]</sup> (Figure I-8).



**Figure I-8 : Coefficient de dilatation ( $\alpha$ ) (a) et conductivité électrique ( $\sigma$ ) mesurée à 800°C (b) de pérovskites de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) <sup>[85]</sup>.**

La conductivité électrique des composés LSCF atteint un maximum pour une quantité de strontium de 0,3 puis diminue ensuite. D'une manière générale, cette conductivité diminue avec l'augmentation de la quantité de fer.

A cause de leurs valeurs élevées de coefficients de dilatation, les cathodes LSCF sont incompatibles avec un électrolyte tel que l'apatite.

Certains auteurs remplacent le lanthane par du baryum, du gadolinium, du praséodyme ou du samarium <sup>[88-92]</sup>. Ces pérovskites présentent des conductivités électriques élevées avec les meilleurs résultats obtenus avec le lanthane (Figure I-9).

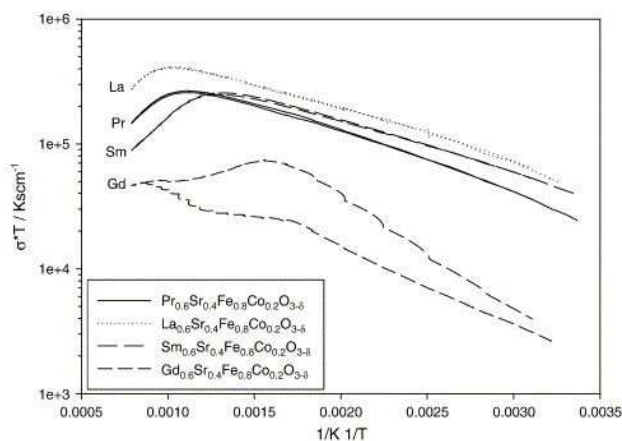


Figure I-9 : Evolution de la conductivité des pérovskites de composition  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) en fonction de la température <sup>[90]</sup>.

Ces composés ont des coefficients de dilatation élevés, variant de  $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour Gd à  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour Sm <sup>[90]</sup>.

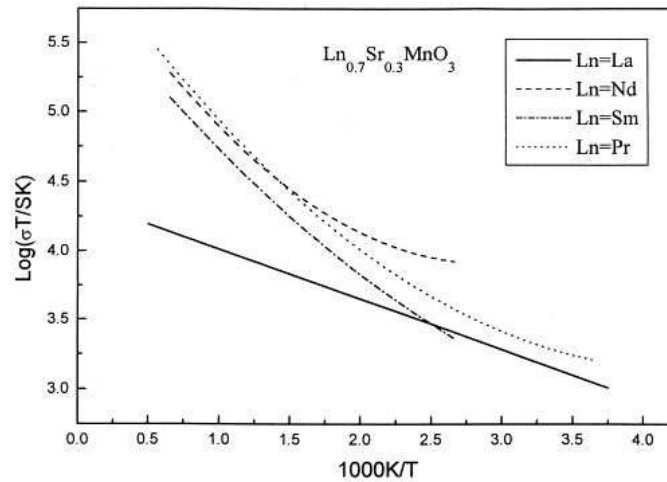
Les pérovskites de composition  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,7$ ) présentent une conductivité électrique de l'ordre de 30 S/cm à  $700^\circ\text{C}$ , valeur inférieure à celle des matériaux présentés précédemment mais qui reste néanmoins acceptable pour un matériau de cathode. En revanche, ces matériaux ont également des coefficients de dilatation élevés de l'ordre de  $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Finalement, les compositions  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ba}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Pr}$ ) présentent des conductivités électriques satisfaisantes, mais les coefficients de dilatation de ces composés relativement élevés rendent ces matériaux incompatibles avec l'électrolyte apatite. C'est pourquoi, la recherche bibliographique s'est poursuivie sur des matériaux pérovskites avec le manganèse en site B.

b) Matériaux pérovskites  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Gd}$ )

La composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  est fréquemment rencontrée comme matériau de cathode pour une pile SOFC fonctionnant à haute température. Malgré une conductivité électronique satisfaisante (200 à 300 S/cm à  $900^\circ\text{C}$ ), sa conductivité ionique reste très faible (de l'ordre de  $10^{-7} \text{ S/cm}$  à  $900^\circ\text{C}$  pour la composition  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3-\delta}$  <sup>[93]</sup>) et limite ainsi l'activité catalytique de la cathode pour la réduction de l'oxygène. Ce matériau ne sera donc pas adapté au fonctionnement de la pile à  $700^\circ\text{C}$ .

Le remplacement du lanthane par du praséodyme, du samarium ou du néodyme améliore les propriétés de conduction électronique et ionique de la cathode <sup>[16, 80]</sup> (Figure I-10 et Figure I-11).



**Figure I-10 : Evolution de la conductivité électrique des compositions  $\text{Ln}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (Ln=La, Nd, Sm, Pr) avec la température <sup>[80]</sup>.**

Les coefficients de dilatation des compositions  $\text{Pr}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$  et  $\text{Nd}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ , respectivement égaux à  $10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , sont proches de celui de YSZ ou de l'apatite <sup>[94]</sup>.

Des substitutions sur le site du manganèse devraient permettre d'améliorer les performances de la cathode.

Les pérovskites de composition  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=La, Gd, Nd, Sm) sont connues pour leur capacité élevée de réduction de l'oxygène et sont des matériaux de cathode performants. Les meilleures conductivités sont obtenues avec le lanthane : selon la composition ( $y \geq 0,6$ ), la conductivité électrique des compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  peut être supérieure à  $1000 \text{ S/cm}$  <sup>[95]</sup>. Cependant, lorsque la quantité de cobalt est importante ( $y \geq 0,6$ ), le coefficient de dilatation devient supérieur à celui des principaux électrolytes (apatite, YSZ). Par exemple, il est égal à  $18,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ . L'adéquation du coefficient de dilatation de la pérovskite à celui de l'apatite impose donc une faible quantité de cobalt <sup>[82, 96, 97]</sup>. Ainsi, le coefficient de dilatation de la composition  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est de  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , valeur proche de celle de l'apatite ( $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Les conductivités électronique et ionique de la composition  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sont respectivement égales à  $80$  et  $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$  à  $800^\circ\text{C}$  <sup>[82]</sup>. Ces valeurs de conductivité sont





$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) conduit à un oxyde conducteur mixte avec un coefficient de dilatation de  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [82], parfaitement ajusté à celui de l'électrolyte apatite ( $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Par contre, la conductivité électrique de ce matériau (80 S/cm), ainsi que les coefficients de diffusion volumique et d'échange de surface de l'oxygène sont plus faibles que ceux des pérovskites LSC ou LSCF. Nous avons néanmoins retenu ce matériau en tant que cathode car il présente le meilleur compromis entre propriétés électriques et dilatation thermique.

### C. L'anode

Les matériaux d'anode envisagés pour le fonctionnement de la pile à  $700^\circ\text{C}$  sont des cermets métal/matériau d'électrolyte ou des oxydes conducteurs mixtes.

#### 1. Composites métal/matériau d'électrolyte

Le matériau le plus couramment rencontré est le cermet Ni-YSZ. Son mode d'élaboration consiste classiquement en un mélange de poudres YSZ et NiO, mise en forme et frittage sous air puis réduction de NiO en Ni sous atmosphère réductrice qui peut s'effectuer au démarrage de la pile. La percolation des particules de Ni, d'une part et des particules de YSZ, d'autre part, assure la formation de chemins de conduction électronique et ionique dans l'épaisseur du matériau. Des voies de synthèse alternatives (co-précipitation, combustion, enrobage) permettent d'obtenir des poudres de cermet fines et homogènes [101-105].

La conductivité électronique du cermet évolue avec la teneur en Ni, suivant une courbe en S [106, 107] (Figure I-12). Le seuil de percolation des particules de Ni se situe autour d'une teneur en Ni de 30%vol.

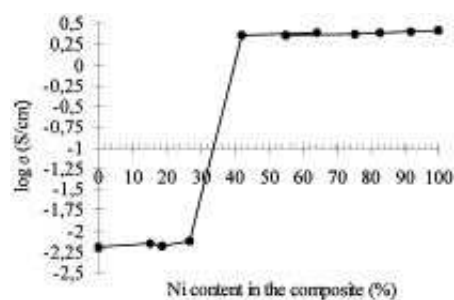


Figure I-12 : Evolution de la conductivité électrique à  $1000^\circ\text{C}$  du cermet Ni-YSZ en fonction de la quantité de Ni [108].

Les performances du cermet Ni-YSZ pendant le fonctionnement de la pile sous  $\text{H}_2$  se dégradent dans le temps, principalement à cause du grossissement et de l'agglomération des particules de Ni, conduisant à la réduction du nombre de points triples dans le matériau et à la suppression des chemins de percolation électronique [109-111] (Figure I-13).

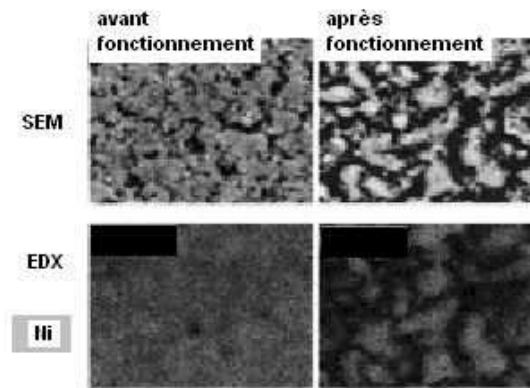


Figure I-13 : Changements microstructuraux de l'anode Ni/YSZ pendant le fonctionnement de la pile <sup>[96]</sup>.

Des solutions existent pour éviter l'agglomération des particules de Ni : Petrovsky <sup>[112]</sup> et Brisse <sup>[58]</sup> ont réalisé des cermets Ni-YSZ et Ni-apatite par imprégnation de matrices poreuses de YSZ et d'apatite par une solution de précurseur de Ni (nitrate ou acétate de Ni). Dans ce cas, les performances électriques du cermet Ni-YSZ sont peu détériorées après fonctionnement de la pile sous hydrogène pendant au moins 100h (Figure I-14).

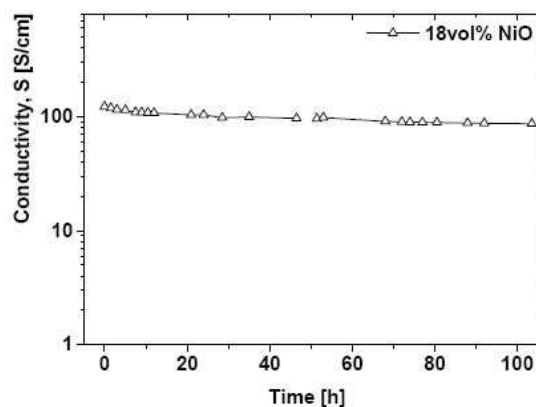


Figure I-14 : Evolution de la conductivité électrique d'un cermet Ni-YSZ en fonction de la durée de fonctionnement de la pile sous atmosphère réductrice <sup>[112]</sup>.

Une autre solution pour éviter l'agglomération du Ni consiste à enrober soit des particules de NiO par des particules nanométriques de YSZ <sup>[113]</sup>, soit des particules de YSZ par des particules nanométriques de NiO <sup>[105]</sup>.

Le cermet Ni-YSZ est instable lors du fonctionnement de la pile sous méthane (reformage interne) car celui-ci a tendance à catalyser la formation de carbone <sup>[114]</sup>. De plus, le soufre contenu dans le méthane s'adsorbe sur les sites actifs du nickel <sup>[115]</sup> et réduit considérablement les performances de la pile. Une solution pour palier à ce problème consiste à utiliser soit des matériaux céramiques (cérine dopée au samarium, SDC), soit des métaux précieux (Ru, Rh,

Pd=MP) qui ne catalysent pas la formation de carbone et sont inertes au soufre <sup>[116-118]</sup>, comme les cermets Ni-CeO<sub>2</sub>-YSZ, Ni-SDC ou Ni-YSZ-MP qui peuvent être directement utilisés sous méthane sans formation de carbone ni de soufre.

## 2. Oxydes conducteurs mixtes

Les oxydes conducteurs mixtes sont des alternatives à l'utilisation de composites céramique/métal en tant que matériaux d'anode.

Les chromites de lanthane, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub> sont connus pour être mécaniquement et chimiquement stables sous conditions réductrices pendant une période de 1000h <sup>[119]</sup>. Ces matériaux présentent d'intéressantes activités catalytiques pour l'oxydation de l'hydrogène mais ne sont pas performants pour catalyser le reformage du méthane. C'est pourquoi, des métaux tels que Pt, Rh, Ru, Mn ou Ni sont insérés dans la structure La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3-δ</sub>. En plus de leurs propriétés catalytiques, les compositions La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (M= Pt, Rh, Ru, Mn, Ni) ne catalysent pas la formation de carbone <sup>[120, 121]</sup>.

La meilleure activité catalytique pour le reformage du méthane a été obtenue pour les compositions contenant 30% mol de Sr et 5% mol de Ni ou de Ru. A 850°C, la conductivité électrique de la composition La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Cr<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O<sub>3-δ</sub> est stable jusqu'à des pressions partielles d'oxygène de 10<sup>-7</sup> atm ( $\sigma = 3,2$  S/cm) puis diminue pour des pressions plus faibles (à pO<sub>2</sub>=10<sup>-20</sup> atm,  $\sigma = 0,2$  S/cm).

Les oxydes à base de titane, La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> sont des matériaux d'anode performants. Leur conductivité électrique augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. A 1000°C et pour pO<sub>2</sub>=10<sup>-20</sup> atm, la conductivité électrique de la composition La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> frittée sous air à 1000°C est de 25 S/cm <sup>[122]</sup>. Le coefficient d'expansion thermique des oxydes à base de titane, compris entre 11 et 12.10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, est proche de celui de l'apatite ou YSZ et n'évolue pas avec la pression partielle d'oxygène.

Les oxydes à base de niobium, de composition Sr<sub>0,6-x</sub>Ba<sub>x</sub>Ti<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>, sont stables chimiquement sous conditions réductrices (Ar-5%H<sub>2</sub>) à 1000°C. La composition Sr<sub>0,2</sub>Ba<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> est la plus intéressante et présente une conductivité électrique de 3,2 S/cm à 930°C sous une pression partielle d'oxygène de 10<sup>-20</sup> bar <sup>[123]</sup>. La conductivité électrique diminue lorsque pO<sub>2</sub> augmente. Aucune réactivité chimique n'a été observée avec l'électrolyte en zirconie yttrée après calcination d'un mélange de poudre Sr<sub>0,2</sub>Ba<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,2</sub>Nb<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> et YSZ à 1000°C pendant 72h. Le remplacement du titane par de l'indium ou du magnésium ne permet pas d'améliorer la conductivité de ces matériaux <sup>[124]</sup>.

### 3. Conclusion

Les oxydes conducteurs mixtes semblent prometteurs en tant que matériau d'anode pour pile SOFC, tant pour leur activité catalytique élevée pour le reformage du méthane, sans dépôt de carbone, que pour leur stabilité chimique sous conditions réductrices. La conductivité électrique de ces composés reste cependant inférieure à ce qui est prévu dans le cahier des charges d'une anode ( $\sigma$  compris entre 10 et 100 S/cm).

Les cermets céramique/métal présentent quant à eux l'avantage d'accommoder directement les coefficients de dilatation thermique et la compatibilité chimique entre l'électrolyte et l'anode. Leurs microstructures doivent être soigneusement contrôlées de manière à ce que leurs performances électrochimiques ne se dégradent pas pendant le fonctionnement de la pile sous atmosphère réductrice.

Dans le cadre de notre étude, le cermet Ni/La<sub>9</sub>Sr<sub>1</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,5</sub> sera élaboré à partir d'une poudre composite préparée par mélange d'une suspension apatite et d'une solution de précurseur de Ni. Cette technique présente l'avantage d'enrober finement les particules d'apatite par des particules nanométriques de Ni, produisant un mélange homogène des deux phases en présence dans le matériau d'anode [105, 113, 125].

## IV. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un état de l'art sur les différents matériaux d'électrolyte et d'électrodes utilisés dans le cadre d'un fonctionnement de la pile à 700°C.

Notre électrolyte est un oxyde de structure apatite, de composition La<sub>9</sub>Sr<sub>1</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26,5</sub>. Ce matériau présente une conductivité purement ionique du même ordre de grandeur que la zircone yttrée (à 700°C) et son coefficient de dilatation est de  $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Le matériau de cathode retenu est une pérovskite de composition La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> . Malgré une conductivité ionique relativement faible, de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S/cm}$  à 800°C, le coefficient de dilatation de ce matériau est proche de celui de l'apatite. Enfin, le matériau d'anode est un cermet Ni-apatite. La poudre synthétisée consistera en un enrobage non étanche de particules nanométriques de nickel sur des particules micrométriques d'apatite.

## V. Bibliographie

- [1] Minh N.Q, Solid oxide fuel cell technology--features and applications, Solid State Ionics, 2004, 174, 1-4, p. 271-277.
- [2] Arachi Y, Sakai H, Yamamoto O, et al., Electrical conductivity of the ZrO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=lanthanides) system, Solid State Ionics, 1999, 121, 1-4, p. 133-139.

- [3] Badwal S and Ciacchi F, Oxygen ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Ionics*, 2000, 6, p. 1-21.
- [4] Kharton V.V, Marques F.M.B and Atkinson A, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 2004, 174, 1-4, p. 135-149.
- [5] Mori T, Drennan J, Lee J-H, et al., Improving the ionic conductivity of yttria-stabilised zirconia electrolyte materials, *Solid State Ionics*, 2002, 154-155, p. 529-533.
- [6] Lee J and Yoshimura M, Phase stability and electrical conductivity of the  $Zr_{0.5}Y_{0.5}O_{1.75}-Y_{0.75}Nb_{0.25}O_{1.75}$  system, *Solid State Ionics*, 1999, 124, 1-2, p. 185-191.
- [7] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, et al.,  $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Sm$  and  $Gd$ ) as the cathode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, 118, 3-4, p. 187-194.
- [8] Mizusaki J, Yonemura Y, Kamata H, et al., Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 167-180.
- [9] Jiang S.P, A comparison of  $O_2$  reduction reactions on porous  $(La,Sr)MnO_3$  and  $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$  electrodes, *Solid State Ionics*, 2002, 146, 1-2, p. 1-22.
- [10] Godickemeier M, Sasaki K, Gauckler L.J, et al., Perovskite cathodes for solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 691-701.
- [11] Siebert E, Hammouche A and Kleitz M, Impedance spectroscopy analysis of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics, *Electrochimica Acta*, 1995, 40, 11, p. 1741-1753.
- [12] Hammouche A, Siebert E and Hammou A, Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  for high temperature solid electrolyte fuel cells, *Materials Research Bulletin*, 1989, 24, 3, p. 367-380.
- [13] Kim J-D, Kim G-D, Moon J-W, et al., Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*, 2001, 143, 3-4, p. 379-389.
- [14] Tsai T and Barnett S.A, Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance, *Solid State Ionics*, 1997, 93, 3-4, p. 207-217.
- [15] Mitterdorfer A and Gauckler L.J,  $La_2Zr_2O_7$  formation and oxygen reduction kinetics of the  $La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO_3, O_2(g)YSZ$  system, *Solid State Ionics*, 1998, 111, 3-4, p. 185-218.
- [16] Liu M, Dong D, Chen L, et al., Synthesis and electrochemical properties of  $(Pr-Nd)_{1-y}Sr_yMnO_{3-\delta}$  and  $(Pr_{1-x}Nd_x)_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$  as cathode materials for IT-SOFC, *Journal of Power Sources*, 2008, 176, 1, p. 107-111.
- [17] Goodenough J.B and Huang Y-H, Alternative anode materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 173, 1, p. 1-10.
- [18] Mogensen M and Skaarup S, Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 1151-1160.
- [19] Yamamoto O, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, p. 2423.
- [20] Inaba H and Tagawa H, Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 1996, 83, 1-2, p. 1-16.
- [21] Mori T, Drennan J, Lee J-H, et al., Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped  $CeO_2$ -based systems, *Solid State Ionics*, 2002, 154-155, p. 461-466.
- [22] Hatchwell C, Sammes N.M and Brown I.W.M, Fabrication and properties of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  electrolyte-based tubular solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 3-4, p. 201-208.
- [23] Steele B.C.H, Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at  $500^\circ C$ , *Solid State Ionics*, 2000, 129, 1-4, p. 95-110.
- [24] Steele B.C.H, Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?, *Solid State Ionics*, 2000, 134, 1-2, p. 3-20.
- [25] Matsui T, Inaba M, Mineshige A, et al., Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 2005, 176, 7-8, p. 647-654.



- [26] Badwal S.P.S, Ciacchi F.T and Drennan J, Investigation of the stability of ceria-gadolinia electrolytes in solid oxide fuel cell environments, *Solid State Ionics*, 1999, 121, 1-4, p. 253-262.
- [27] Hayashi H, Kanoh M, Quan C.J, et al., Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria, *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 227-233.
- [28] Sammes N.M, Tompsett G.A, Nafe H, et al., Bismuth based oxide electrolytes- structure and ionic conductivity, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19, 10, p. 1801-1826.
- [29] Shuk P, Wiemhofer H.D, Guth U, et al., Oxide ion conducting solid electrolytes based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1996, 89, 3-4, p. 179-196.
- [30] Marrero-Lopez D, Pena-Martinez J, Ruiz-Morales J.C, et al., Applicability of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_y\text{W}_y\text{O}_9$  materials as solid electrolyte for SOFCs, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 23-24, p. 1366-1378.
- [31] Pinet P, Fouletier J and Georges S, Conductivity of reduced  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  based oxides: The effect of tungsten substitution, *Materials Research Bulletin*, 2007, 42, 5, p. 935-942.
- [32] Corbel G and Lacorre P, Compatibility evaluation between  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor and Ni-based materials, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179, 5, p. 1339-1344.
- [33] Huang K and Goodenough J.B, A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer, *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303-304, p. 454-464.
- [34] Kim J-H and Yoo H-I, Partial electronic conductivity and electrolytic domain of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 2001, 140, 1-2, p. 105-113.
- [35] Ahmad-Khanlou A, Tietz F and Stover D, Material properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.9+x}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as a function of Ga content, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 543-547.
- [36] Kurumada M, Hara H, Munakata F, et al., Electric conduction in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*, 2005, 176, 3-4, p. 245-251.
- [37] Yao T, Uchimoto Y, Kinuhata M, et al., Crystal structure of Ga-doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  and its oxide ion conductivity, *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 189-198.
- [38] Yoshinaga M, Yamaguchi M, Furuya T, et al., The electrical conductivity and structural phase transitions of cation-substituted  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 2004, 169, 1-4, p. 9-13.
- [39] Goodenough J.B, Ceramic solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 1997, 94, 1-4, p. 17-25.
- [40] Zhang G.B and Smyth D.M, Protonic conduction in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1995, 82, 3-4, p. 153-160.
- [41] Fischer W, Reck G and Schober T, Structural transformation of the oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  in humid air: an in-situ X-ray powder diffraction study, *Solid State Ionics*, 1999, 116, 3-4, p. 211-215.
- [42] Fisher C.A.J and Islam M.S, Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , *Solid State Ionics*, 1999, 118, 3-4, p. 355-363.
- [43] Schober T and Friedrich J, The oxygen and proton conductor  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ : Thermogravimetry of proton uptake, *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, p. 369-375.
- [44] Wuensch B.J, Eberman K.W, Heremans C, et al., Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature, *Solid State Ionics*, 2000, 129, 1-4, p. 111-133.
- [45] Pirzada M, Grimes R W and Maguire J F, Incorporation of divalent ions in  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlores, *Solid State Ionics*, 2003, 161, 1-2, p. 81-91.
- [46] Pirzada M, Grimes R.W, Minervini L, et al., Oxygen migration in  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlores, *Solid State Ionics*, 2001, 140, 3-4, p. 201-208.



- [47] Kumar M, Kulandainathan M.A, Raj I.A, et al., Electrical and sintering behaviour of  $Y_2Zr_2O_7$  (YZ) pyrochlore-based materials--the influence of bismuth, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92, 2-3, p. 295-302.
- [48] Kumar M, Kulandainathan M.A, Raj I.A, et al., Electrical and sintering behaviour of  $Y_2Zr_2O_7$  (YZ) pyrochlore based materials: the influence of bismuth, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92, 2-3, p. 303-309.
- [49] Kramer S.A and Tuller H.L, A novel titanate-based oxygen ion conductor:  $Gd_2Ti_2O_7$ , *Solid State Ionics*, 1995, 82, 1-2, p. 15-23.
- [50] Yamaguchi S, Kobayashi K, Abe K, et al., Electrical conductivity and thermoelectric power measurements of  $Y_2Ti_2O_7$ , *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, p. 393-402.
- [51] Nakayama S, Kageyama T, Aono H, et al., Ionic conductivity of lanthanoid silicates,  $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$  (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb), *Journal of Materials Chemistry*, 1995, 5, 11, p. 1801-1805.
- [52] Sansom J.E.H, Hildebrandt L and Slater P R, An investigation of the synthesis and conductivities of La-Ge-O based systems, *Ionics*, 2002, 8, p. 155-160.
- [53] Abram E.J, Kirk C.A, Sinclair D.C, et al., Synthesis and characterisation of lanthanum germanate-based apatite phases, *Solid State Ionics*, 2005, 176, 23-24, p. 1941-1947.
- [54] Nakayama S and Sakamoto M, Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $RE_{10}Si_6O_{27}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18, 10, p. 1413-1418.
- [55] Panteix P.J, Julien I, Bernache-Assollant D, et al., Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC, *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 95, 2-3, p. 313-320.
- [56] Tao S.W and Irvine J.T.S, Synthesis and ionic conduction of apatite-type materials, *Ionics*, 2000, 6, p. 389-396.
- [57] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.
- [58] Brisse A, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour pile à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse de doctorat, 2006, Université Joseph Fourier de Grenoble.
- [59] Celerier S, Laberty C, Ansart F, et al., New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite  $La_{9.33}Si_6O_{26}$ , *Ceramics International*, 2006, 32, 3, p. 271-276.
- [60] Tao S and Irvine J.T.S, Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process, *Materials Research Bulletin*, 2001, 36, 7-8, p. 1245-1258.
- [61] Masubuchi Y, Higuchi M, Takeda T, et al., Oxide ion conduction mechanism in  $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  and  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  (RE = La, Nd) from neutron powder diffraction, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 3-4, p. 263-268.
- [62] Nakayama S, Sakamoto M, Higuchi M, et al., Ionic conductivities of apatite type  $Nd_x(SiO_4)_6O_{1.5x-12}$  (x=9.20 and 9.33) single crystals, *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19, p. 91-93.
- [63] Masubuchi Y, Higuchi M, Katase H, et al., Oxide ion conduction in  $Nd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  and  $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  single crystals grown by floating zone method, *Solid State Ionics*, 2004, 166, 1-2, p. 213--217.
- [64] Masubuchi Y, Higuchi M, Kikkawa S, et al., Single crystal growth and oxide ion conductivity of oxyapatite type Sr-bearing neodymium silicate, *Solid State Ionics*, 2004, 175, 1-4, p. 357--360.
- [65] Chesnaud A, Bogicevic C, Karolak F, et al., Preparation of transparent oxyapatite ceramics by combined use of freeze-drying and spark-plasma sintering, *Chem.Communication*, 2007, p. 1550-1552.

- [66] Slater P.R and Sansom J.E.H, The synthesis and characterisation of new apatite-type oxide ion conductors, *Solid State Phenomena*, 2003, 90-91, p. 195-200.
- [67] Islam M.S, Tolchard J.R and Slater P.R, An apatite for fast oxide ion conduction, *ChemComm*, 2003, p. 1486-1487.
- [68] Sansom J.E.H, Tolchart J.R, Islam M.S, et al., Solid state  $^{29}\text{Si}$  NMR studies of apatite-type oxide ion conductors, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16, p. 1410-1413.
- [69] Sansom J.E.H, Richings D and Slater P.R, A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , *Solid State Ionics*, 2001, 139, 3-4, p. 205-210.
- [70] Panteix P.J, Julien I, Abelard P, et al., Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, 4, p. 821-828.
- [71] Panteix P.J, Bechade E, Julien I, et al., Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites, *Materials Research Bulletin*, In Press, Corrected Proof, p.
- [72] Beaudet-Savignat S, Vincent A, Lambert S, et al., Oxide ion conduction in Ba, Ca and Sr doped apatite-type lanthanum silicates, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, p. 2078-2087.
- [73] Yoshioka H, Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408-412, p. 649-652.
- [74] Lambert S, Vincent A, Bruneton E, et al., Structural investigation of  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ - and  $\text{La}_9\text{AESi}_6\text{O}_{26+\delta}$ -doped apatites-type lanthanum silicate (AE=Ba, Sr and Ca) by neutron powder diffraction, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179, 8, p. 2602-2608.
- [75] Brisse A, Sauvet A.L, Barthet C, et al., Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ , *Solid State Ionics*, 2007, 178, 23-24, p. 1337-1343.
- [76] Leon-Reina L, Losilla E.R, Martinez-Lara M, et al., Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 14, p. 1142-1149.
- [77] Tolchard J.R, Islam M.S and Slater P.R, Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13, p. 1956-1961.
- [78] Kendrick E, Islam M S and Slater P R, Developing apatites for solid oxides fuel cells: insight into structural, transport and doping properties, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, p. 3104-3111.
- [79] Toporov N A and Bondar I A, *Uch.Zap.Kazan.Gos.Univ.*, 1961, 5, p. 739-744.
- [80] Wen T-L, Tu H, Xu Z, et al., A study of  $(\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm})_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  cathode materials for solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics*, 1999, 121, 1-4, p. 25-30.
- [81] Petrov A.N, Kononchuk O.F, Andreev A.V, et al., Crystal structure, electrical and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ , *Solid State Ionics*, 1995, 80, 3-4, p. 189-199.
- [82] Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, et al., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 1-2, p. 79-90.
- [83] Takeda Y, Ueno H, Imanishi N, et al.,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  for the electrode of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 1187-1190.
- [84] Wang S, Zheng R, Suzuki A, et al., Preparation, thermal expansion and electrical conductivity of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.0-0.4$ ) as a new cathode material of SOFC, *Solid State Ionics*, 2004, 174, 1-4, p. 157-162.
- [85] Petric A, Huang P and Tietz F, Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 719-725.

- [86] Tai L.W, Nasrallah M.M, Anderson H.U, et al., Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 1. The system  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1995, 76, 3-4, p. 259-271.
- [87] Tai L.W, Nasrallah M.M, Anderson H.U, et al., Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 2. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1995, 76, 3-4, p. 273-283.
- [88] Wei B, Lu Z, Huang X, et al., Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.3 \leq x \leq 0.7$ ), *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 13, p. 2827-2832.
- [89] Lim Y.H, Lee J, Yoon J.S, et al., Electrochemical performance of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2-0.8$ ) cathode on a ScSZ electrolyte for intermediate temperature SOFCs, *Journal of Power Sources*, 2007, 171, 1, p. 79-85.
- [90] Kammer K, Studies of Fe-Co based perovskite cathodes with different A-site cations, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 11-12, p. 1047-1051.
- [91] Dyck C.R, Yu Z.B.H and Krstic V.D, Thermal expansion matching of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  composite cathodes to  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  IT-SOFC electrolytes, *Solid State Ionics*, 2004, 171, 1-2, p. 17-23.
- [92] Qiu L, Ichikawa T, Hirano A, et al.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Gd}$ ;  $x=0.2, 0.3$ ) for the electrodes of solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2003, 158, 1-2, p. 55-65.
- [93] Yasuda I, Ogasawara K, Hishinuma M, et al., Oxygen tracer diffusion coefficient of  $(\text{La, Sr})\text{MnO}_{3\pm\delta}$ , *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, p. 1197-1201.
- [94] Aruna S.T, Muthuraman M and Patil K.C, Studies on strontium substituted rare earth manganites, *Solid State Ionics*, 1999, 120, 1-4, p. 275-280.
- [95] Chen W, Wen T, Nie H, et al., Study of  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Gd, Sm or Nd}$ ) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC, *Materials Research Bulletin*, 2003, 38, 8, p. 1319-1328.
- [96] Ivers-Tiffée E, Weber A and Herbstritt D, Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21, 10-11, p. 1805-1811.
- [97] Weber A and Ivers-Tiffée E, Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications, *Journal of Power Sources*, 2004, 127, 1-2, p. 273-283.
- [98] Petrov A.N, Voronin V.I, Norby T, et al., Crystal Structure of the Mixed Oxides  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_{3+/-y}$  ( $0 \leq z \leq 1$ ), *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 143, 1, p. 52-57.
- [99] De Souza R.A and Kilner J.A, Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+/-\delta}$  perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion, *Solid State Ionics*, 1998, 106, 3-4, p. 175-187.
- [100] De Souza R.A and Kilner J.A, Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+/-\delta}$  perovskites: Part II. Oxygen surface exchange, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 1-2, p. 153-161.
- [101] Aruna S.T, Muthuraman M and Patil K.C, Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1998, 111, 1-2, p. 45-51.
- [102] Ringuede A, Labrincha J A and Frade J R, A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, 2001, 141-142, p. 549-557.
- [103] Li Y, Xie Y, Gong J, et al., Preparation of Ni/YSZ materials for SOFC anodes by buffer-solution method, *Materials Science and Engineering B*, 2001, 86, 2, p. 119-122.
- [104] Marinsek M, Zupan K and Maek J, Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis, *Journal of Power Sources*, 2002, 106, 1-2, p. 178-188.
- [105] Esposito V, de Florio D Z, Fonseca F C, et al., Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 12, p. 2637-2641.
- [106] Vielstich W, Lamm A and Gasteiger H, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications, Volume 4, Fuel Cell Technology and Applications, Part 2, p.

- [107] Corbin S.F and Qiao X, Development of solid oxide fuel cell anodes using metal-coated pore-forming agents, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86, 3, p. 401-406.
- [108] Marinsek M, Zupan K and Macek J, Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method, *Journal of Power Sources*, 2000, 86, 1-2, p. 383-389.
- [109] Simwonis D, Tietz F and Stover D, Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2000, 132, 3-4, p. 241-251.
- [110] Badwal S.P.S, Stability of solid oxide fuel cell components, *Solid State Ionics*, 2001, 143, 1, p. 39-46.
- [111] Iwata T, Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the electrochemical society*, 1996, 143, 5, p. 1521-1525.
- [112] Petrovsky V, Anderson H and Varvak P, Net-shape processed cermet electrodes for SOFCs, *Proceeding 7th European SOFC forum*, 2006, p.
- [113] Moon J.W, Lee H.L, Kim J.D, et al., Preparation of ZrO<sub>2</sub>-coated NiO powder using surface-induced coating, *Materials Letters*, 1999, 38, 3, p. 214-220.
- [114] Toebes M.L, Bitter J.H, van Dillen A.J, et al., Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers, *Catalysis Today*, 2002, 76, 1, p. 33-42.
- [115] He H.P, Wood A, Steedman D, et al., Sulphur tolerant shift reaction catalysts for nickel-based SOFC anode, *Solid State Ionics*, In Press, Corrected Proof, p.
- [116] Zhu W, Xia C, Fan J, et al., Ceria coated Ni as anodes for direct utilization of methane in low-temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2006, 160, 2, p. 897-902.
- [117] Qiao J, Sun K, Zhang N, et al., Ni/YSZ and Ni-CeO<sub>2</sub>/YSZ anodes prepared by impregnation for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 169, 2, p. 253-258.
- [118] Takeguchi T, Kikuchi R, Yano T, et al., Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH<sub>4</sub> and electrochemical activity as SOFC anode, *Catalysis Today*, 2003, 84, 3-4, p. 217-222.
- [119] Sauvet A.L, Fouletier J, Gaillard F, et al., Surface Properties and Physicochemical Characterizations of a New Type of Anode Material, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>, for a Solid Oxide Fuel Cell under Methane at Intermediate Temperature, *Journal of Catalysis*, 2002, 209, 1, p. 25-34.
- [120] Sauvet A.L and Irvine J.T.S, Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>, *Solid State Ionics*, 2004, 167, 1-2, p. 1-8.
- [121] Sauvet A L and Fouletier J, Electrochemical properties of a new type of anode material La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> for SOFC under hydrogen and methane at intermediate temperatures, *Electrochimica Acta*, 2001, 47, 6, p. 987-995.
- [122] Marina O.A, Canfield N.L and Stevenson J.W, Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate, *Solid State Ionics*, 2002, 149, 1-2, p. 21-28.
- [123] Slater P.R and Irvine J.T.S, Niobium based tetragonal tungsten bronzes as potential anodes for solid oxide fuel cells: synthesis and electrical characterisation, *Solid State Ionics*, 1999, 120, 1-4, p. 125-134.
- [124] Slater P.R and Irvine J.T.S, Synthesis and electrical characterisation of the tetragonal tungsten bronze type phases, (Ba/Sr/Ca/La)<sub>0.6</sub>M<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn): evaluation as potential anode materials for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 1999, 124, 1-2, p. 61-72.
- [125] Esfakur Rahman A.H.M, Kim J-H, Lee K-H, et al., Microstructure characterization and electrical conductivity of electroless nano Ni coated 8YSZ cermets, *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202, 10, p. 2182-2188.

# Partie II – L'électrolyte de la pile à combustible SOFC

L'électrolyte, situé entre les deux électrodes, permet d'acheminer les ions oxyde de la cathode vers l'anode. Ce matériau doit être dense de manière à éviter tout court circuit dans la cellule. Le matériau d'électrolyte retenu dans le cadre de cette étude est un oxyde de structure apatitique, de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ . Différentes études effectuées sur ce matériau (thèse d'Adrien Vincent <sup>[1]</sup> et d'Annabelle Brisse <sup>[2]</sup>) ont montré que l'apatite était un conducteur purement ionique dans un domaine de pression partielle variant de  $10^{-25}$  à 0,21 atm. Sa conductivité ionique, de l'ordre de  $10^{-2}$  S/cm à 700°C est favorisée par sa structure cristalline anisotrope et est complètement stable dans le temps.

Ce chapitre présente les résultats des études complémentaires réalisées sur l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ . La première partie traite de la synthèse de la poudre apatite par réaction à l'état solide et de la mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande et frittage sous air. Etant intéressant de contrôler la microstructure du matériau d'électrolyte en adaptant les conditions de frittage, la deuxième partie s'appuie sur une étude de frittage du matériau apatite. Cette étude nous permettra non seulement de déterminer les mécanismes de frittage (densification et grossissement granulaire) de l'apatite mais également de tracer sa carte de frittage.

Enfin, les propriétés électriques du matériau d'électrolyte sont déterminées par spectroscopie d'impédance dans la dernière partie de ce chapitre.

[1] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.

[2] Brisse A, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour pile à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse de doctorat, 2006, Université Joseph Fourier de Grenoble.



# Chapitre 1

## Mise en forme de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

<b>I. Introduction</b>	<b>37</b>
<b>II. Synthèse de la poudre</b>	<b>37</b>
<b>A. Les précurseurs</b>	<b>37</b>
<b>B. Réaction à l'état solide</b>	<b>38</b>
<b>C. Les différentes étapes de la synthèse</b>	<b>39</b>
<b>D. Caractérisation de la poudre d'apatite synthétisée</b>	<b>42</b>
1. Composition chimique élémentaire	42
2. Morphologie de la poudre	42
<b>III. Mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande</b>	<b>43</b>
<b>A. Suspension de coulage</b>	<b>43</b>
<b>B. Procédé de coulage en bande</b>	<b>46</b>
<b>C. Découpe et thermocompression</b>	<b>47</b>
<b>D. Déliantage</b>	<b>48</b>
<b>E. Frittage</b>	<b>48</b>
<b>IV. Conclusion</b>	<b>50</b>
<b>V. Bibliographie</b>	<b>51</b>



## I. Introduction

Cette partie du manuscrit a pour objectif de présenter les différentes étapes nécessaires à la mise en forme de l'électrolyte. Dans un premier temps, la poudre apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été synthétisée par réaction à l'état solide. A partir de cette poudre, le procédé de fabrication de l'électrolyte retenu est le coulage en bande d'une suspension céramique, déliantage et frittage.

## II. Synthèse de la poudre

### A. Les précurseurs

La poudre apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été synthétisée par réaction à l'état solide de précurseurs pulvérulents. Cette voie de synthèse permet de fabriquer de grandes quantités de poudre (100 à 200g).

Les précurseurs retenus pour la synthèse sont l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , la silice  $\text{SiO}_2$  et le carbonate de strontium  $\text{SrCO}_3$ . Ce dernier a été préféré à l'oxyde de strontium car il est instable en présence d'eau. Le Tableau II-1-1 regroupe les principales caractéristiques des trois précurseurs.

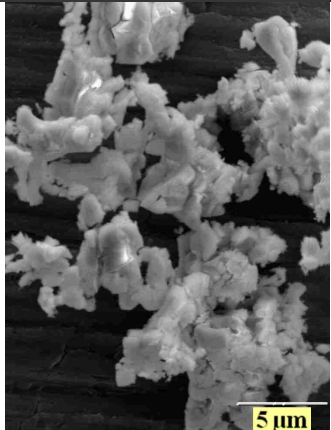
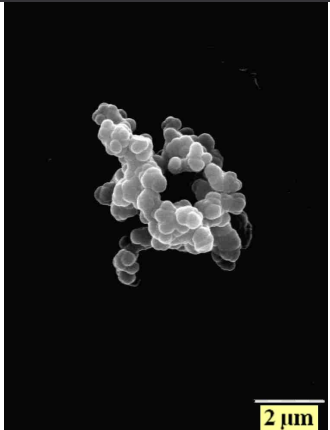
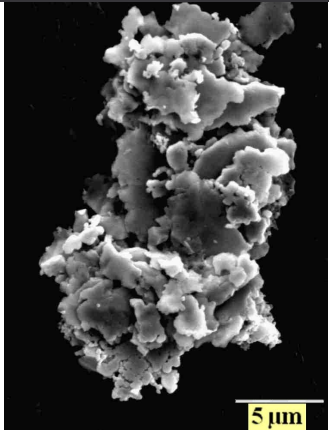
	Oxyde de lanthane $\text{La}_2\text{O}_3$	Silice $\text{SiO}_2$	Carbonate de Strontium $\text{SrCO}_3$
<b>Fabricant</b>	Ampère Industrie	Cerac	Alfa Aesar
<b>Pureté</b>	99,99%	99,99%	99,99 %
<b>Densité pycnométrique</b>	6,48	2,12	3,85
<b>Granulométrie d50 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,5	16,8	4,3
<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	4,55	4,00	1,65
<b>Micrographie MEB</b>			

Tableau II-1-1 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ .

Les micrographies MEB mettent en évidence un état fortement aggloméré des trois poudres.

### B. Réaction à l'état solide

Le diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Figure II-1-1) montre que les apatites ne sont pas les phases les plus stables thermodynamiquement en dessous de  $1600^\circ\text{C}$ . Les auteurs proposent un domaine d'existence de l'apatite de composition  $\text{La}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$  ( $2 \text{La}_2\text{O}_3 + 3 \text{SiO}_2$ ). Cette composition est présente au dessus de  $1600^\circ\text{C}$  mais toujours avec une phase secondaire :  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  dans le domaine situé entre 1 : 1 et 2 : 3 et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dans le domaine situé entre 2 : 3 et 1 : 2. En dessous de  $1600^\circ\text{C}$ , l'apatite se décompose en ces deux phases secondaires.

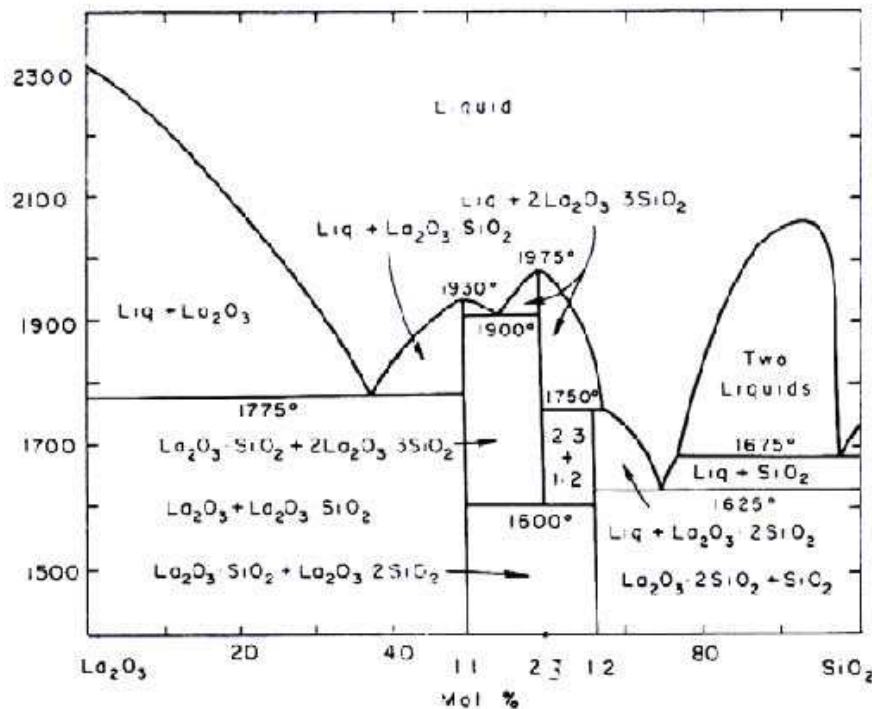


Figure II-1-1: Diagramme de phase  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  [1]

Dans le cadre de notre étude, le lanthane a été dopé avec 10% mol de strontium et la réaction globale de synthèse s'écrit :



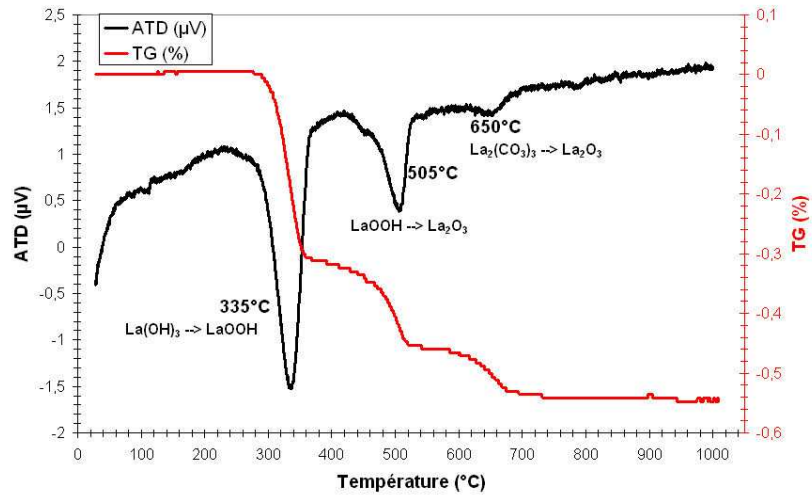
La formation de la phase apatite sera donc le résultat d'un échange d'espèces entre les grains voisins des composés précurseurs.

La réaction de formation de l'apatite s'accompagne d'une perte de masse causée par la décomposition du carbonate survenant à partir de  $850^\circ\text{C}$  (Figure II-1-2c)).

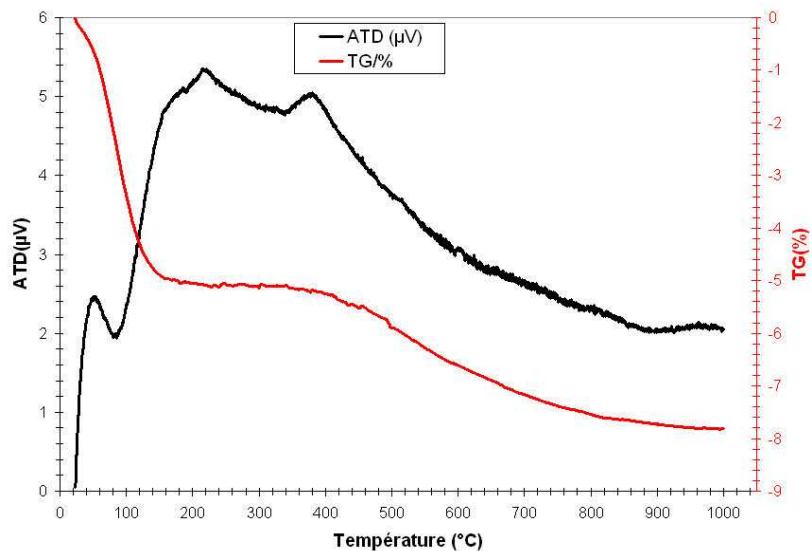
### C. Les différentes étapes de la synthèse

Les deux précurseurs  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  sont fortement hygroscopiques. Une analyse thermogravimétrique de ces deux précurseurs permet de déterminer la température optimale de traitement thermique de perte au feu (Figure II-1-2).

(a)  
Oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$



(b)  
Silice  $\text{SiO}_2$



(c)  
Carbonate de  
strontium  $\text{SrCO}_3$

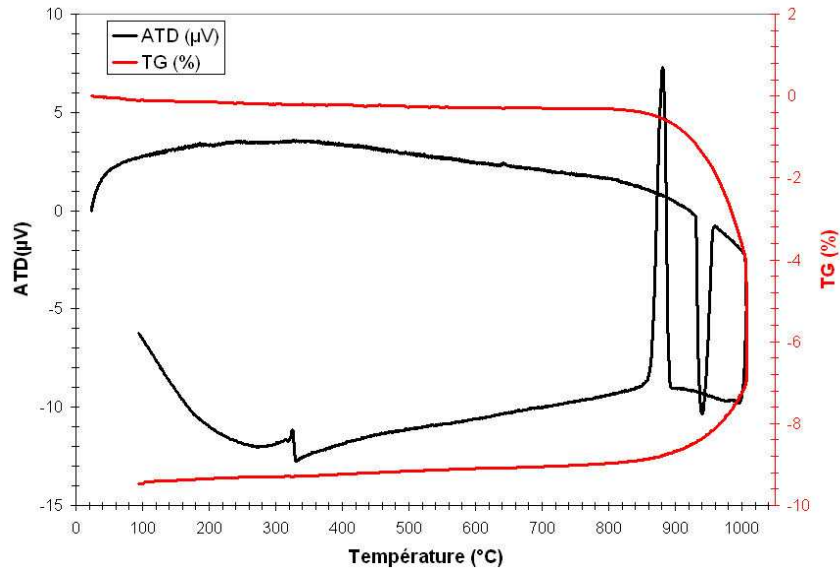


Figure II-1-2 : Analyses ATD/TG sous air des poudres (a) d'oxyde de lanthane, (b) de silice et (c) de carbonate de strontium.

L'analyse thermogravimétrique de l'oxyde de lanthane montre trois pertes successives à 335°C, 505°C et 650°C. Les deux premières pertes de masse correspondent à des pertes d'eau. La troisième perte de masse, quant à elle, correspond à un départ d'espèces carbonées adsorbées par la poudre.

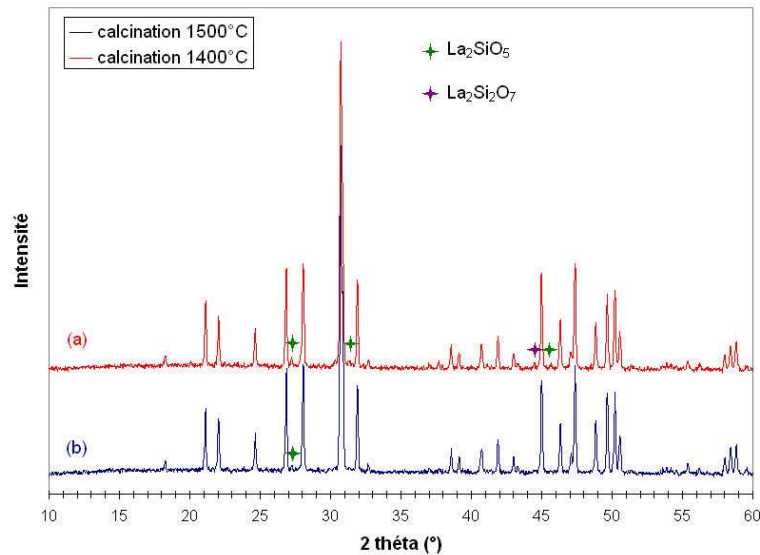
Concernant la silice, la perte de masse est immédiate lors de la montée en température. Deux pertes de masse successives ont été enregistrées.

Finalement, un traitement thermique à 800°C pendant 2h permet de déshydrater correctement  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ .

La pesée des trois précurseurs dans des proportions stœchiométriques est réalisée immédiatement après le traitement thermique de perte au feu de manière à garantir le respect de formulation de l'apatite.

Le mélange des précurseurs est ensuite homogénéisé mécaniquement dans une jarre d'attrition en présence de billes sphériques de zircone et d'eau osmosée. L'attrition est menée jusqu'à atteindre un diamètre moyen de grains centré sur 1  $\mu\text{m}$ , de manière à assurer une réactivité suffisante des précurseurs lors de la calcination. La suspension est ensuite séparée des billes d'attrition par tamisage et le solvant est évaporé rapidement dans une étuve ventilée pour conserver l'homogénéité du mélange.

Le mélange de précurseurs attrité est ensuite calciné dans le but de former la phase apatite. L'influence de la température de calcination sur la formation de cette phase a été vérifiée par diffraction des RX (Figure II-1-3).



**Figure II-1-3 : Diffractogramme de la poudre apatite calcinée à 1400°C pendant 4h (a) et 1500°C pendant 2h (b).**

Après calcination à 1400°C pendant 4h, la phase apatite est formée (les intensités et les positions des pics du diffractogramme ont été comparées à celles de la fiche JCPDS n° 49-0443 correspondant au composé  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ). Aucune phase secondaire contenant l'élément strontium n'a été détectée par diffraction des RX, confirmant l'incorporation de  $\text{Sr}^{2+}$  dans la maille apatite. En revanche, il subsiste deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en faible quantité. La présence de ces phases implique une modification de la stœchiométrie du matériau par rapport à ce qui était attendu. L'intensité de ces phases secondaires diminue lorsque la poudre est calcinée à 1500°C. Cependant, cette température de calcination entraîne un début de frittage des grains d'apatite, rendant difficile l'utilisation ultérieure de la poudre. Le compromis retenu entre formation de la phase apatite et frittage des grains est une calcination à 1400°C pendant 4h.

Après calcination, la poudre est agglomérée. Sa densité, mesurée par pycnométrie à hélium est égale à 5,44.

Un broyage par attrition de la poudre calcinée permet d'adapter ses caractéristiques physiques au procédé de coulage en bande. Une attrition de 2h30 dans un solvant organique (éthanol) en présence de dispersant (ester phosphorique CP213) a été ainsi effectuée pour obtenir une poudre d'apatite avec une granulométrie monomodale centrée sur 0,75  $\mu\text{m}$  et avec une surface spécifique voisine de 5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## D. Caractérisation de la poudre d'apatite synthétisée

### 1. Composition chimique élémentaire

La stœchiométrie de la poudre apatite synthétisée a été vérifiée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES. La dissolution de la poudre par micro-onde dans des acides tels que l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique est incomplète. La poudre apatite a alors été mélangée avec un fondant, le tétraborate de lithium  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (dans un rapport massique  $\frac{1}{4}$ ) puis calcinée à  $1100^\circ\text{C}$  dans un creuset en platine. Le verre formé est dissous à  $150^\circ\text{C}$  dans l'acide chlorhydrique. Puis la solution est récupérée intégralement et diluée avant d'être introduite dans le système de mesure. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le Tableau II-1-2.

Elément	% massique dans $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	% massique mesuré
La	83,00	84,57
Sr	5,82	5,48
Si	11,19	9,94

Tableau II-1-2 : Analyses ICP de la poudre apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  synthétisée et comparaison avec les valeurs attendues.

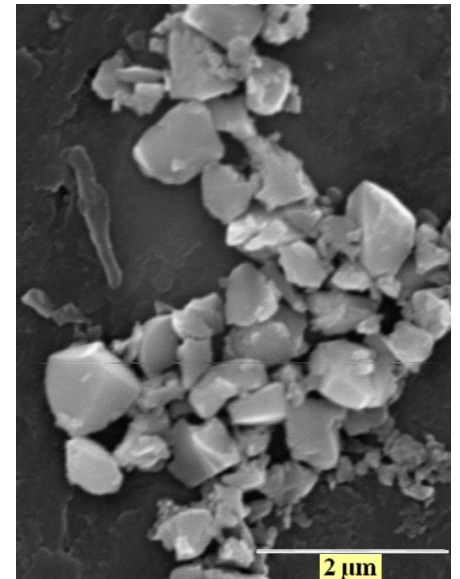
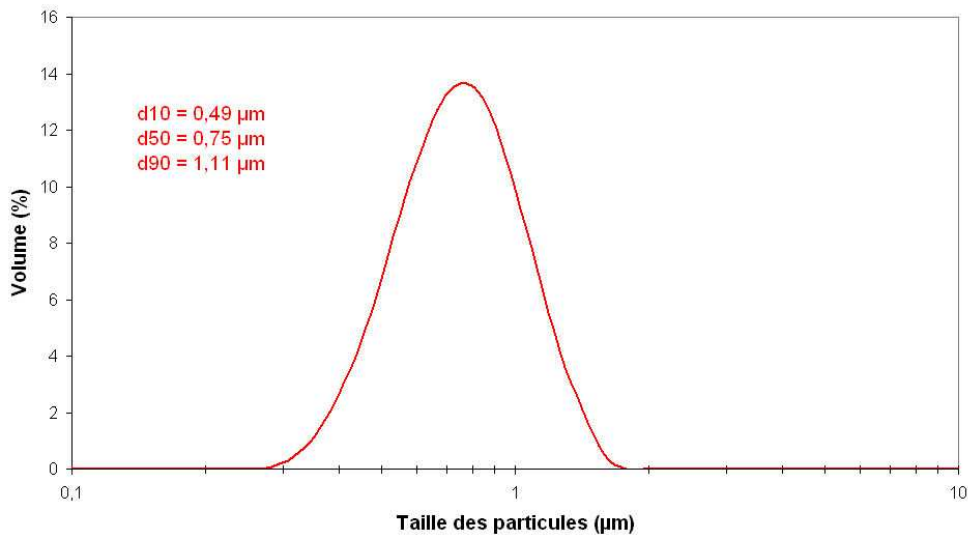
L'écart entre les pourcentages massiques mesurés et théoriques est relativement important, notamment pour le lanthane et le silicium. Le rapport expérimental du nombre de moles de strontium sur celui du silicium est égal à 5,66 contre une valeur de 6 théoriquement.

Cette différence peut être attribuée à l'imprécision des mesures ou bien à une dissolution incomplète de l'apatite.

L'ICP nous a également permis de déterminer de manière quantitative la pollution de la poudre apatite par les billes de zircone au cours des deux attritions. La quantité de  $\text{ZrO}_2$  présente dans la poudre a été mesurée à 1200 ppm.

### 2. Morphologie de la poudre

A l'issue de la synthèse et après broyage, la poudre apatite présente une répartition monomodale centrée sur  $0,75\ \mu\text{m}$  et des grains équiaxes (Figure II-1-4).



(a)

(b)

Figure II-1-4 : Caractéristiques morphologiques de la poudre apatite attritée 2h30 : (a) distribution granulométrique et (b) micrographie par Microscopie Electronique à Balayage.

### III. Mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande

Le coulage en bande permet d'obtenir des bandes céramiques manipulables de faible épaisseur (de 25  $\mu\text{m}$  à 2 mm) et de grande surface. Il consiste en la préparation d'une suspension stable composée de la poudre céramique, d'un solvant (aqueux ou organique), d'un dispersant, d'un liant et d'un plastifiant. Cette suspension est ensuite étalée sur un support à l'aide d'un couteau (méthode du « Doctor Blade »). L'évaporation du solvant conduit à une bande crue avec une cohésion mécanique et une flexibilité permettant sa manipulation. Une fois les composés organiques éliminés, les échantillons crus sont frittés.

Ce procédé trouve son origine dans la fabrication de substrats pour la technologie hybride ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ ) et de condensateurs multicouches (à base de  $\text{BaTiO}_3$ ). Il permet aussi de fabriquer des structures multicouches composées d'un empilement de feuillets céramiques de différentes natures (cœurs de piles à combustibles SOFC, réacteurs membranaires pour la production de gaz de synthèse, composites lamellaires) [2].

#### A. Suspension de coulage

La mise en forme de l'électrolyte par coulage en bande implique une étape de préparation d'une suspension. Le contrôle et l'optimisation d'une suspension de coulage nécessitent la compréhension de la fonction de chaque composant, leurs interactions respectives et l'influence de ces interactions sur le procédé [3-5].



La première étape dans la réalisation d'une suspension de coulage est la désagglomération et la dispersion de la poudre apatite dans le solvant avec l'aide du dispersant.

**Le solvant** permet de dissoudre tous les composants organiques (dispersant, liant, plastifiant) pour conduire à une suspension homogène. Deux types de solvants sont utilisés : aqueux et organique. Ce sont les solvants organiques qui sont le plus souvent employés du fait de leur faible viscosité, de leur faible température d'ébullition et de leur pression de vapeur élevée. La cinétique d'évaporation est plus rapide que celle de l'eau. Des solvants volatils tels que la méthyle éthyle cétone (MEK) sont utilisés généralement pour l'élaboration de bandes de faible épaisseur. Les faibles tensions de surface des solvants organiques permettent un meilleur mouillage des particules céramiques que l'eau. Un mélange de solvants organiques, particulièrement un mélange binaire, est généralement utilisé pour des raisons de solubilité. Le mélange binaire azéotrope (évaporation à composition constante) MEK/EtOH (60%/40%) est le plus courant.

**Le dispersant** est nécessaire pour obtenir une désagglomération correcte et un bon état de dispersion des particules céramiques dans le solvant. Une dispersion stable de particules désagglomérées est nécessaire à l'obtention d'une microstructure homogène de la bande. La nature et la quantité optimale de dispersant peuvent être déterminées par des mesures de viscosité (l'état de dispersion optimum correspond à la viscosité de la suspension minimale) et/ou de sédimentation. Deux mécanismes peuvent agir pour favoriser la répulsion entre deux particules : stabilisations électrostatique et stérique. La répulsion électrostatique est due à la formation, dans un solvant polaire, d'une double couche électrique autour de chaque particule. La stabilisation stérique, quant à elle, est assurée par l'adsorption de chaînes polymériques sur la surface des particules. Une combinaison des répulsions électrostatique et stérique (électrostérique) conduit à une bonne stabilisation du système.

La seconde étape de préparation de la suspension est l'introduction du liant et du plastifiant.

**Le liant** confère la cohésion à la bande crue après l'évaporation du solvant et permet une manipulation facile de celle-ci. Des liants organiques sont généralement employés. Les molécules polymériques s'adsorbent sur la surface des particules et forment des ponts organiques entre elles. La plupart des liants nécessite l'addition de **plastifiants** pour améliorer la flexibilité et la manipulation de la bande crue. Les plastifiants sont des espèces de faible poids moléculaire qui réduisent la température de transition vitreuse du liant, entraînant une meilleure flexibilité de la bande. L'addition du plastifiant modifie néanmoins les propriétés

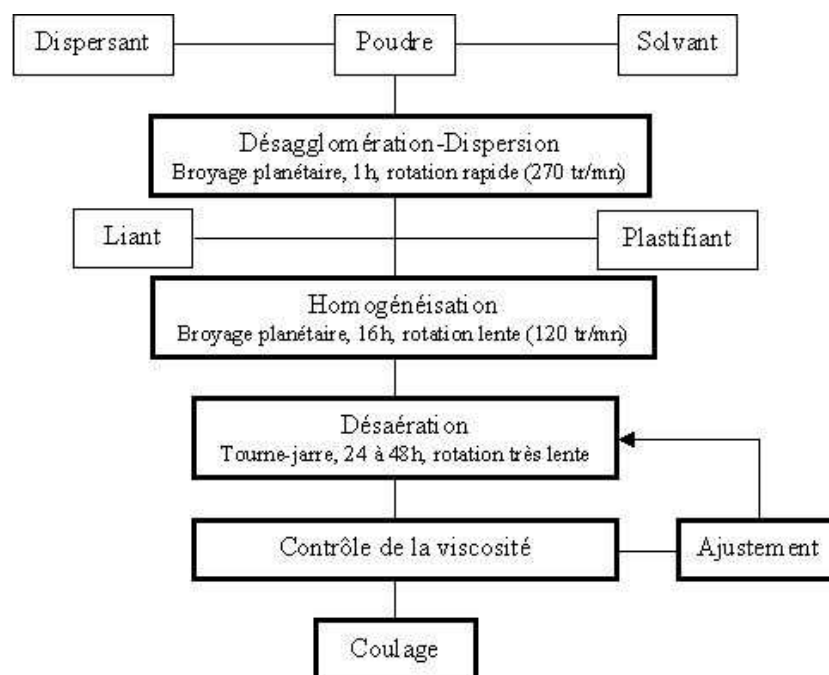
mécaniques de la bande crue (augmentation de la déformation à la rupture mais diminution de la contrainte à la rupture).

La composition de la suspension optimisée est présentée dans le Tableau II-1-3.

Type	référence	Nature	Caractéristiques	% volumique
Poudre		Apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	$d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ $S_{\text{BET}} = 5 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5,44$	30,5
Solvant		MEK/Ethanol absolu	$d = 0,8$	43,7
Dispersant	CP213	Ester phosphorique	$d = 1,05$	2,2
Liant	Degalan® LP51/03	Résine méthylméthacrylate	$T_g = 121^\circ\text{C}$ $M_w = 200000 \text{ g/mol}$ $d = 1,15$	10,1
Plastifiant		Dibutylphthalate	$T_f = -35^\circ\text{C}$ $d = 1,04$	13,5

**Tableau II-1-3 : Composition de la suspension de coulage en bande ( $d$ =densité ;  $d_{50}$ =taille moyenne des grains ;  $S_{\text{BET}}$ =surface spécifique ;  $T_g$ =température de transition vitreuse ;  $M_w$ =masse moléculaire ;  $T_f$ =température de fusion).**

Le protocole de préparation de la suspension est présenté Figure II-1-5.



**Figure II-1-5 : Protocole d'élaboration des suspensions de coulage en bande.**

Le rapport inorganique/organique (liant, plastifiant, dispersant) ainsi que le rapport liant/plastifiant constituent des paramètres clés de l'évolution de la microstructure de la bande pendant le séchage mais également des propriétés de la bande crue (distribution de la phase

organique, densité et sensibilité à la fissuration pendant le séchage). Par exemple, une quantité excessive de matière organique procure une résistance à la fissuration plus élevée mais diminue la densité en cru de la bande. Ou encore, une densité apparente élevée nécessite un faible rapport liant/plastifiant.

### B. Procédé de coulage en bande

La méthode de coulage utilisée est du type « Doctor Blade » (Figure II-1-6). Elle utilise un sabot de coulage mobile constitué d'un réservoir dans lequel on introduit la suspension et de deux couteaux dont les hauteurs sont réglables. La suspension est cisailée entre les couteaux mobiles et le support fixe. Le support fixe est constitué d'une plaque de verre revêtue d'un film mylar® siliconé afin de faciliter le décollement de la bande.

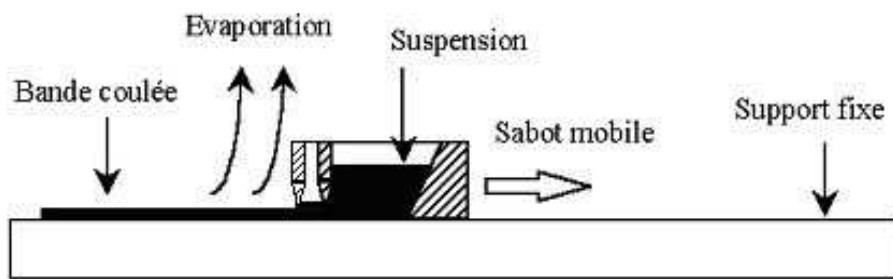


Figure II-1-6 : Dispositif de coulage en bande non continu <sup>[6]</sup>.

La caractéristique la plus importante d'une suspension est son comportement rhéologique. Un comportement rhéofluidifiant est recherché. Ce comportement est caractérisé par une diminution de la viscosité sous l'effet d'un gradient de cisaillement. C'est principalement le liant qui confère ce comportement à la suspension. Lors du cisaillement de la suspension, les chaînes de polymère de liant s'orientent et la viscosité apparente diminue. Immédiatement après le coulage, la viscosité de la suspension s'élève à nouveau, permettant de réduire la mobilité des différents constituants et d'éviter la sédimentation des particules dans l'épaisseur de la bande, donc d'obtenir une bande crue homogène.

La viscosité de la suspension est ajustée autour de 1 Pa.s au gradient de vitesse imposé lors du coulage, à l'aide de la quantité de solvant (Figure II-1-7).

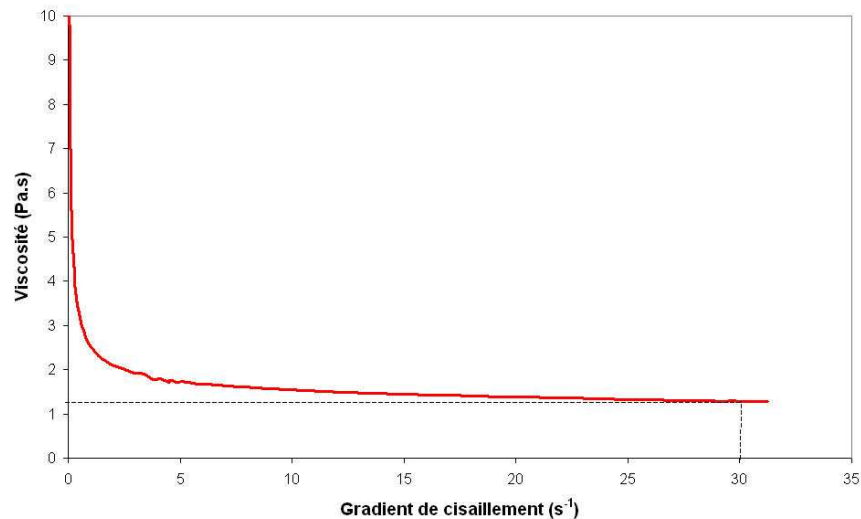


Figure II-1-7 : Rhéogramme de la suspension de coulage.

Pour une suspension donnée, la vitesse du sabot ( $v$  en  $\text{m.mn}^{-1}$ ) et la hauteur des couteaux ( $e$  en  $\text{m}$ ) vont déterminer l'épaisseur de la bande en cru. Dans le cas de l'électrolyte, les bandes crues ont une épaisseur d'environ  $250 \mu\text{m}$ . La vitesse de déplacement du sabot est réglée afin de soumettre la suspension à un gradient de cisaillement  $\gamma$  ( $\text{s}^{-1}$ ) équivalent à une viscosité de l'ordre de  $1 \text{ Pa.s}$ , telle que :

$$\gamma = \frac{v}{e}$$

soit une vitesse de  $1,1 \text{ m.mn}^{-1}$  pour une hauteur des couteaux de  $0,6 \text{ mm}$  et un gradient de cisaillement de  $30 \text{ s}^{-1}$ .

Le séchage de la bande est réalisé en conditions isothermes et en atmosphère confinée et saturée en solvant, de manière à contrôler l'évaporation du solvant <sup>[5]</sup>.

Le retrait du matériau pendant le séchage s'effectue principalement perpendiculairement à la surface. Après séchage, la valeur de densité en cru de la bande d'électrolyte est en moyenne de 52% de la densité théorique.

### C. Découpe et thermocompression

Les bandes séchées sont poinçonnées en pastilles à l'aide d'un emporte-pièce d'un diamètre de  $30 \text{ mm}$ . Plusieurs pastilles, provenant soit de la même bande soit d'une bande différente, sont ensuite empilées en fonction de l'architecture finale désirée. L'empilement de pastilles est placé dans une matrice de pressage puis est thermocompressé. La température de thermocompression doit être légèrement supérieure à la température de transition vitreuse de

la phase organique pour faciliter la mobilité des particules et relaxer les contraintes apparues lors du séchage de la bande. La thermocompression conduit à un empilement cohésif des feuillets. Une température de 75°C et une pression de 40 MPa appliquée pendant 5 mn sur l'empilement des pastilles d'électrolyte permet d'augmenter le taux de compaction de l'échantillon cru à 54%.

#### D. Déliantage

L'étape de déliantage est nécessaire avant la densification du matériau. C'est cette étape qui permet d'éliminer tous les composés organiques nécessaires à l'élaboration des bandes. Elle doit être parfaitement contrôlée de manière à conserver l'intégrité de la pièce et à ce qu'aucun résidu carboné ne subsiste, ce qui pourrait nuire aux propriétés finales du matériau. La vitesse de montée en température jusqu'à 400°C (température à laquelle le liant et le plastifiant sont entièrement dégradés) est très lente (0,2°C/mn) de façon à réduire les gradients thermiques au sein de la pièce et à équilibrer les cinétiques de dégradation des organiques et de diffusion des espèces volatiles vers la surface.

#### E. Frittage

Le frittage est un traitement thermique permettant de densifier un compact granulaire sans atteindre son point de fusion.

Au cours du frittage, il y a évolution des interfaces solide/gaz vers des interfaces solide/solide qui constituent un état thermodynamiquement plus stable. La température permet d'activer le ou les mécanismes permettant les transferts de matière. Dans notre cas, seul le frittage par voie solide est utilisé.

Une étude préliminaire par dilatométrie a été menée sur le matériau d'électrolyte de manière à évaluer son retrait au cours du frittage (Figure II-1-8).

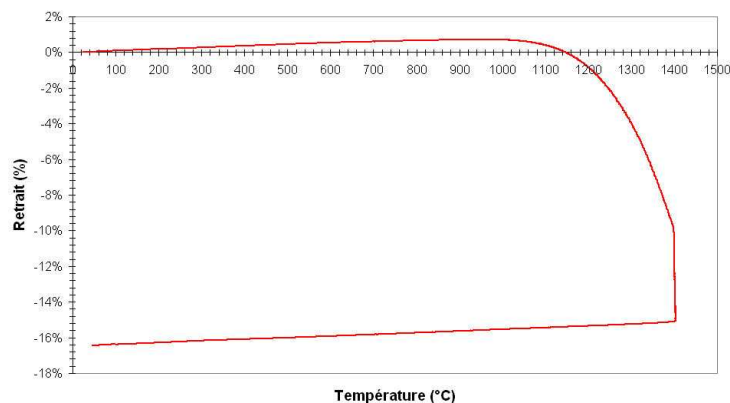
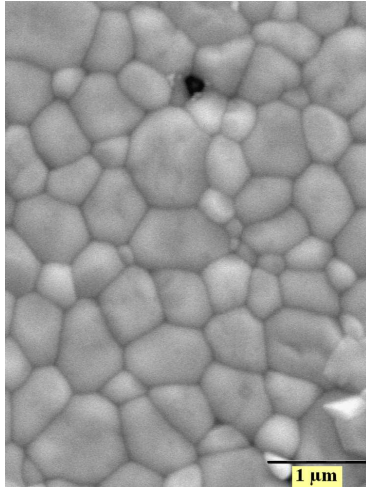
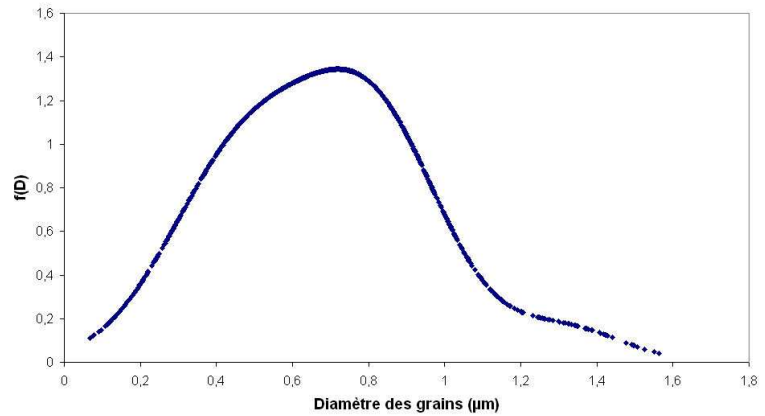


Figure II-1-8 : Analyse dilatométrique effectuée à 1400°C pendant 2h sur un échantillon apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ ) thermocompressé et délianté.

Le frittage de l'électrolyte à 1400°C pendant 2h conduit à un retrait linéaire d'environ 16% et à une densité relative du matériau de 98,2% (Figure II-1-9 (a)). La répartition granulométrique du matériau fritté, déterminée par analyse d'images (logiciel Aphelion) sur environ 1000 grains (Figure II-1-9(b)), est centrée sur 0,7 µm. Il n'y a donc pas de grossissement de grains dans ces conditions de frittage.



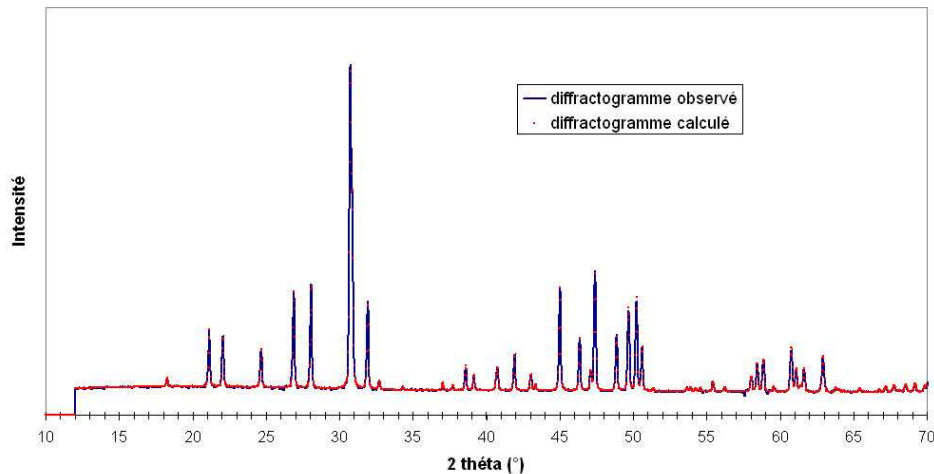
(a)



(b)

**Figure II-1-9 : Echantillon apatite fritté à 1400°C pendant 2h (a) Micrographie MEB et (b) distribution granulométrique.**

Les paramètres de maille de l'apatite ont été calculés à partir du diagramme de diffraction de la poudre frittée à 1400°C pendant 2h sous air (Figure II-1-10 et Tableau II-1-4). La substitution du lanthane par du strontium entraîne une augmentation du paramètre de maille  $c$  et une diminution des paramètres  $a$  et  $b$  par rapport au composé non substitué  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ( $a=b=9,7282 \text{ \AA}$ ,  $c=7,1867 \text{ \AA}$ )<sup>[7]</sup>. Le volume de la maille, quant à lui, est très peu affecté par la substitution ( $V_{\text{La}_{9,33}} = 587 \text{ \AA}^3$ ). L'augmentation du paramètre  $c$  peut être expliquée par la taille plus élevée du rayon ionique de  $\text{Sr}^{2+}$  par rapport à celui de  $\text{La}^{3+}$  (1,28 Å pour  $\text{Sr}^{2+}$  et 1,20 Å pour  $\text{La}^{3+}$ ). Etant donné que le volume de la maille n'est pas modifié par la substitution, un phénomène de compensation se produit expliquant la diminution des paramètres  $a$  et  $b$ .



**Figure II-1-10 :**  
**Diffraction**  
**de la poudre apatite**  
 $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$   
 frittée à 1400°C  
 pendant 2h

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille				
		a = b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	P6 <sub>3</sub>	9,7004	7,2076	90	120	587,35

**Tableau II-1-4 :**  
**Paramètres de**  
**maille mesurés sur**  
**la poudre apatite**  
 $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$   
 frittée à 1400°C  
 pendant 2h.

Après un frittage de la poudre apatite à 1400°C pendant 2h sous air, les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ne sont plus visibles dans la limite de détection de la diffraction des RX. En réalité, une étude par microscopie électronique en transmission sur le matériau fritté a montré qu'elles étaient toujours présentes sous forme de cristaux dispersés dans le volume de l'échantillon (cf chapitre 3, partie II).

#### IV. Conclusion

La poudre apatite a été synthétisée par voie solide. Le protocole de synthèse optimisé ne permet pas d'obtenir une phase pure après calcination à 1400°C pendant 4h avec la subsistance de deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La présence de ces phases secondaires est inhérente au protocole de synthèse par réaction à l'état solide, qui ne permet pas une parfaite homogénéisation des précurseurs. Néanmoins, un frittage de la poudre à 1400°C pendant 2h permet une dissolution partielle de ces phases dans la matrice apatite.

A partir de la poudre apatite synthétisée, la formulation de la suspension de coulage en bande a été ajustée de sorte que la bande d'électrolyte présente une cohésion, une plasticité et une aptitude à la thermocompression satisfaisantes.

L'utilisation de l'apatite en tant qu'électrolyte de pile à combustible SOFC requiert de remplir différentes conditions notamment une densité élevée du matériau et une microstructure adaptée pour conférer une tenue mécanique suffisante et un flux d'oxygène satisfaisant lors du fonctionnement de la pile. Une étude préliminaire a montré qu'un électrolyte dense, avec des



grains de taille centrée sur 0,7  $\mu\text{m}$ , pouvait être réalisé par coulage en bande d'une suspension de poudre apatite et frittage sous air à 1400°C pendant 2h.

Il est intéressant de pouvoir maîtriser la densification et le grossissement des grains du matériau apatite de manière à choisir la microstructure finale que l'on veut conférer au matériau, pour atteindre les performances optimales, notamment de conductivité. Une étude de frittage a donc été menée sur le matériau apatite dans le but, d'une part de tracer sa carte de frittage et, d'autre part de déterminer les mécanismes de densification et de grossissement des grains de ce matériau. C'est à partir de celle-ci que l'on pourra définir les conditions de traitement thermique conduisant à la microstructure désirée. Cette étude fait l'objet du chapitre 2.

## V. Bibliographie

- [1] Toporov N.A and Bondar I.A, Uch.Zap.Kazan.Gos.Univ., 1961, 5, p. 739-744.
- [2] Chartier T, The Encyclopedia of Advanced Materials, Tape Casting, 1994,
- [3] Moreno R, The role of slip additives in tape casting technology, Part I, American Ceramic Society Bulletin, 1992, 71, 10, p. 1521-1531.
- [4] Moreno R, The role of slip additives in tape casting technology, Part II, American Ceramic Society Bulletin, 1992, 71, 11, p. 1647-1657.
- [5] Descamps M, Le coulage en bande et ses applications-influence des caractéristiques granulaires des poudres céramiques sur les propriétés des bandes, Thèse de doctorat, 1996, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis.
- [6] Chartier T, Procédés de mise en forme des céramiques, Matériaux et processus céramiques, 2001.
- [7] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.

## Chapitre 2

# Etude du comportement au frittage de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

<b>I. Aspects théoriques relatifs au frittage</b>	<b>53</b>
<b>A. Stade initial du frittage</b> <sup>[1]</sup>	<b>54</b>
1. Construction des ponts	54
2. Grossissement des grains	57
<b>B. Stade intermédiaire et dernier stade du frittage</b>	<b>58</b>
1. Densification	58
2. Grossissement des grains	60
<b>C. Conclusion</b>	<b>64</b>
<b>II. Etude isotherme du frittage de l'apatite</b>	<b>64</b>
<b>A. Protocole opératoire</b>	<b>64</b>
1. Mise en forme des échantillons	64
2. Dispositif de frittage	65
3. Révélation des microstructures	65
<b>B. Traitement des images</b>	<b>66</b>
<b>C. Résultats de l'étude de frittage sur le matériau apatite</b>	<b>70</b>
1. Carte de frittage du matériau apatite	70
2. Etude cinétique de la densification du matériau apatite	73
3. La croissance granulaire	75
<b>III. Conclusion</b>	<b>75</b>
<b>IV. Bibliographie</b>	<b>76</b>
<b>V. Glossaire des paramètres entrant dans les lois de densification et de grossissement granulaire</b>	<b>76</b>
<b>A. Stade initial du frittage</b>	<b>76</b>
<b>B. Stade intermédiaire du frittage</b>	<b>76</b>

## I. Aspects théoriques relatifs au frittage

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent, sous l'action de la chaleur. Le traitement thermique permet de développer des liaisons solides entre les grains du matériau pulvérulent par des mécanismes mettant en œuvre le transport d'espèces (atomes ou ions). Lors du traitement thermique, il n'y a jamais fusion totale de l'échantillon. Selon le mécanisme de croissance des liaisons, le frittage conduira à une simple consolidation granulaire (avec diminution de la surface spécifique) ou à une consolidation accompagnée d'une densification mise en évidence par un retrait volumique du matériau.

Le moteur du frittage réside dans la tendance d'un système dispersé à diminuer son énergie superficielle. Pour y parvenir, le système peut évoluer dans deux directions (Figure II-2-1) :

- diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz par la diminution du nombre de grains, ce qui correspond à un mûrissement d'Ostwald (chemin 1),

- diminution de l'aire des interfaces solide-gaz au profit d'interfaces solide-solide moins énergétiques par le pontage de deux grains (chemin 2). La cohésion du matériau augmente lors de ce pontage ; c'est le frittage. Les joints de grain formés représentent encore un excès d'énergie que le système peut éliminer en faisant grossir ses grains par le déplacement des joints de grains.

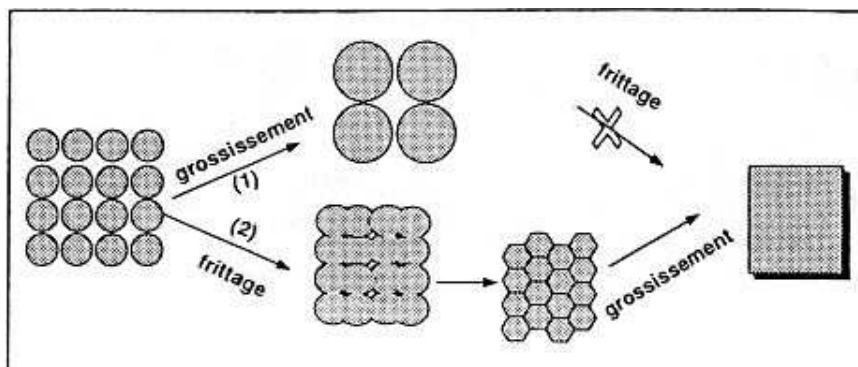


Figure II-2-1 : Les différentes évolutions morphologiques correspondant à une réduction de l'énergie superficielle <sup>[1]</sup>.

Le frittage en phase solide peut être décomposé en trois stades (Figure II-2-2).

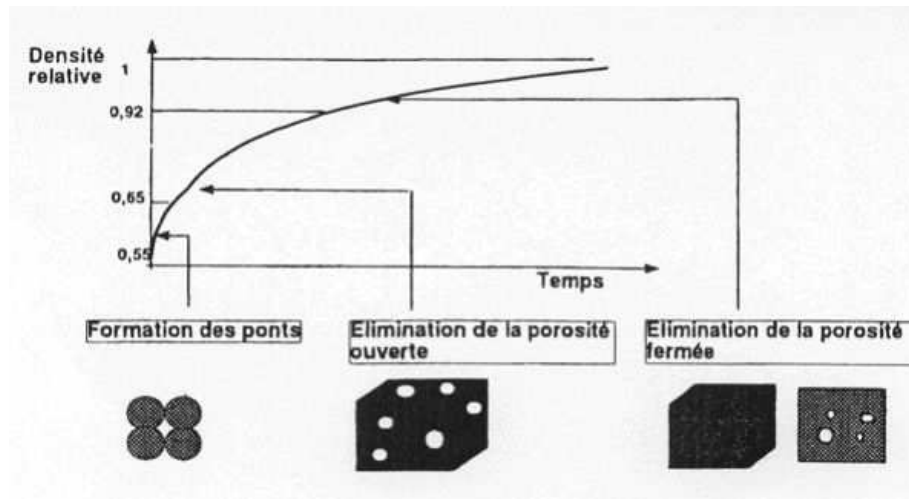


Figure II-2-2 : Les différents stades du frittage en phase solide.

Après mise en forme du matériau céramique et élimination des composés organiques, l'échantillon cru contient typiquement entre 45 et 50% de porosité. L'opération de frittage a pour but de faire évoluer la densité relative du matériau vers la densité théorique.

Le premier stade du frittage correspond à la formation de liaisons (joints de grains) entre les grains. On estime que cette étape se poursuit jusqu'à une densité relative du matériau de 65%. Celui-ci présente alors une certaine tenue mécanique.

Le second stade du frittage correspond à l'élimination de la porosité ouverte. La porosité interconnectée et ouverte sur l'extérieur diminue peu à peu ; cette étape se termine pour une densité relative voisine de 92%.

Enfin, le dernier stade correspond à l'élimination de la porosité fermée avec des pores isolés dans la matrice devenue très cohésive.

Les trois étapes peuvent être recouvrantes et au cours de celles-ci, un grossissement des grains est généralement observé ; celui-ci est activé par la courbure des joints de grains provoquée par une hétérogénéité dans la taille des grains.

## A. Stade initial du frittage <sup>[1]</sup>

### 1. Construction des ponts

On peut représenter deux grains en contact par des sphères identiques de rayon  $r$ , liées entre elles par un tore cylindrique comportant deux rayons de courbure : le premier  $x$  est positif et le second  $\alpha$  est négatif (Figure II-2-3).

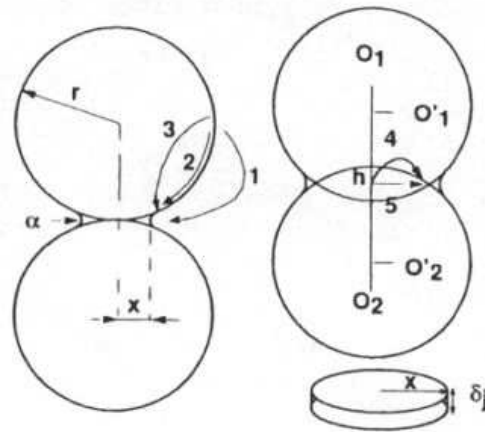


Figure II-2-3 : Représentation schématique de deux grains soudés ( $h$  correspond à la distance de rapprochement du centre des grains et  $\delta_j$  est l'épaisseur d'un joint de grain).

La présence de différents rayons de courbure sur les grains et au niveau des ponts formés induit des gradients de contrainte dans le solide et des gradients de pression dans la phase gazeuse environnante. Ces gradients conduisent à la diffusion de la matière vers la surface concave extérieure du pont (zone de contact entre deux grains). La matière peut provenir de deux sources : la surface des grains ou le centre du joint de grain. Pour chacune de ces sources, différents chemins de diffusion sont envisageables :

- à partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse selon un processus d'évaporation-diffusion-condensation (chemin 1). Lorsque la matière diffuse le long de la surface du matériau, on parle de diffusion superficielle (chemin 2) et lorsqu'elle diffuse dans le volume du grain, on parle de diffusion volumique (chemin 3).
- A partir du centre du joint de grain, la matière peut diffuser le long du joint de grain (chemin 5) ou dans le volume du grain (chemin 4).

Ces processus de diffusion de la matière n'auront pas les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure du matériau. En effet, la diffusion de la matière par les chemins 1, 2 ou 3 conduit à une simple consolidation du matériau (formation des joints de grains), sans que celui-ci ne change de dimension. On parle de coalescence à densité constante. En revanche, si la matière diffuse par les chemins 4 et 5, le matériau se consolide et se densifie avec un rapprochement des centres des grains.

La cinétique de croissance des joints de grains peut être déterminée en émettant l'hypothèse que les grains sont sphériques, de même taille, seulement en contact dans le cas de mécanismes non densifiants ou interpénétrants dans le cas de mécanismes densifiants.

La vitesse d'élaboration d'un joint de grain (mécanismes 1, 2 ou 3 non densifiants) peut être calculée en suivant l'évolution d'une grandeur sans dimension  $\lambda=x/r$ . En supposant que c'est la diffusion de matière qui contrôle la cinétique de croissance du pont, la loi de vitesse pour la construction du joint de grain peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = k_i \frac{D_i t}{r^m} \quad \text{Équation II-2-1}$$

$x$  est le rayon de courbure du tore cylindrique ou le rayon du joint de grains et  $r$  est le rayon du grain.

La constante  $k_i$  prend en compte le volume molaire du solide  $\Omega$  et la tension superficielle  $\gamma_{sg}$ .  $D_i$  correspond au coefficient de diffusion de l'espèce qui contrôle le mécanisme de formation des ponts,  $D_i = D_{0i} e^{-E_i/RT}$ . Le coefficient préexponentiel  $D_{0i}$  et l'énergie d'activation  $E_i$  sont définis par rapport à un chemin de diffusion  $i$ . Les valeurs de  $m$  et de  $n$  dépendent du mécanisme de construction des ponts.

En ce qui concerne les mécanismes 4 et 5 (diffusion volumique et diffusion aux joints de grains), la construction du pont s'accompagne d'un rapprochement du centre des grains d'une valeur de  $2h$  (Figure II-2-3). Le retrait linéaire relatif  $\Delta L/L_0$  est donné par le rapport  $h/r$ ,  $h$  étant relié à  $x$  par la relation  $h=x^2/4r$  :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n = k_i \frac{D_i t}{r^m} \quad \text{Équation II-2-2}$$

Cette loi n'est applicable qu'au début du frittage, pour un retrait volumique inférieur à 10%.

Le Tableau II-2-1 regroupe les valeurs des exposants  $m$  et  $n$  pour les lois de croissance des ponts sans retrait (C) et avec retrait (R).

Mécanisme	Source de matière	n		m	
		C	R	C	R
Transport gazeux (1) Diffusion gazeuse Evaporation-Condensation	Surface des grains				
		5		3	
		3		2	
Diffusion superficielle (2)	Surface des grains	7		4	
Diffusion en volume (3)	Surface des grains	5		3	
Diffusion en volume (4)	Joint de grain	4	2	3	3
Diffusion aux joints de grains (5)	Joint de grain	6	3	4	4

**Tableau II-2-1 : Lois de croissance des ponts sans retrait (C) et avec retrait (R),  $\lambda^n = k t r^{-m}$ . L'avancement relatif  $\lambda$  est égal à  $x/r$  pour la croissance des ponts et à  $\Delta L/L_0$  pour le retrait.**

D'un point de vue cinétique, tous ces mécanismes peuvent intervenir simultanément et donc être responsables de la consolidation et/ou de la densification d'un matériau. La vitesse globale d'élaboration d'un pont sera limitée par la cinétique la plus rapide. Chaque vitesse dépendant de la dimension des grains et de la température, dans certaines conditions de température et de granulométrie, un mécanisme pourra devenir prédominant : en général, la diffusion superficielle (chemin 2) sera favorisée aux faibles granulométries (surfaces spécifiques élevées) et aux faibles températures. Ce résultat impose, pour une microstructure donnée, le choix du cycle de température en fonction de la microstructure que l'on veut obtenir.

Les lois citées précédemment (équations II-2-1 et II-2-2) sont soumises à de nombreuses hypothèses faites, en particuliers sur la forme des grains, la forme des ponts et la nature des chemins de diffusion. Les coefficients obtenus sont donc dépendants de ces hypothèses et n'ont que des valeurs indicatives.

Par ailleurs, l'exploitation de ces lois est délicate car des erreurs expérimentales sur l'instant  $t=0$  peuvent traduire d'importantes variations sur la valeur des coefficients  $n$  et  $m$ . Enfin, ces lois de retrait supposent que les grains ne grossissent pas, ce qui est rarement le cas, même lors du premier stade du frittage.

Les mécanismes de frittage seront donc déterminés en utilisant des lois de vitesse fonctions de la température et du rayon des grains (partie I-B-1).

## 2. Grossissement des grains

Lorsque la poudre de départ est composée de grains de taille variable, les joints de grains présentent une certaine courbure, qui implique une mise en compression de la matière du côté du petit grain et une mise en tension du côté du gros grain. Ce gradient de contrainte provoque une diffusion de matière depuis les parties en compression vers les parties en tension, c'est-à-dire un déplacement du joint de grain vers son centre de courbure. La microstructure est alors composée d'un réseau en chaîne très poreux (Figure II-2-4). A ce niveau, la coalescence de petits grains peut diminuer l'aptitude au frittage du matériau ; en effet, la vitesse de croissance des ponts est inversement proportionnelle à la taille des particules (équation II-2-1).



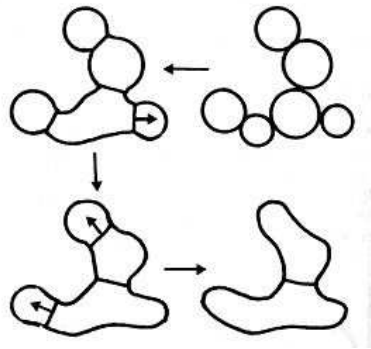


Figure II-2-4 : Structure en chaîne résultant du grossissement des grains en début de frittage.

### B. Stade intermédiaire et dernier stade du frittage

On considère que le stade intermédiaire est associé à une diminution significative de la porosité totale. La porosité est ouverte et interconnectée. Lorsque la teneur en porosité atteint une valeur inférieure à 8%, celle-ci est fermée et le dernier stade du frittage est atteint. Le grossissement granulaire devient alors prépondérant en terme de cinétique par rapport à la densification.

#### 1. Densification

Lorsque les ponts sont édifiés, le squelette constitué par les grains soudés contient environ 30% de porosité. Une grande partie de la densification a lieu au cours du stade intermédiaire de frittage.

Pour modéliser l'empilement de grains lors de l'élimination de la porosité, Coble a utilisé un empilement de polyèdres à 14 faces, appelés aussi cuboctaèdres <sup>[2]</sup> (Figure II-2-5).

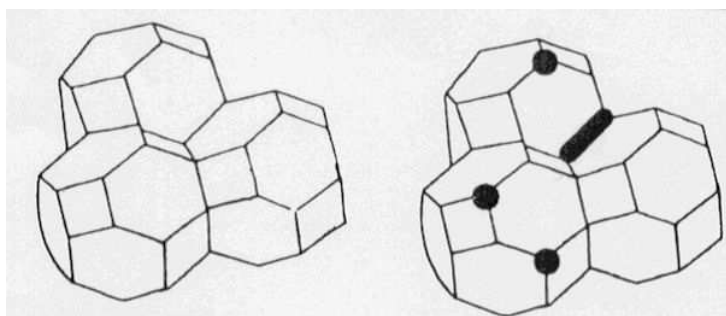


Figure II-2-5 : Modélisation de Coble montrant un empilement compact de cuboctaèdres tronqués.

Les pores sont ici modélisés par des cylindres centrés sur les arêtes de l'octaèdre (pores communs à trois grains) tant que la porosité est ouverte. Peu à peu, ces pores vont diminuer de volume et resteront concentrés au niveau des points triples. Les pores isolés sont ainsi représentés par des sphères centrées sur les sommets des octaèdres (pores communs à quatre grains) lorsque la porosité est fermée.

Lors de l'élimination de la porosité ouverte, la matière qui provient du centre des faces aboutit aux pores centrés sur les arêtes ; le chemin de diffusion est alors le joint de grain (diffusion aux joints de grains) ou le volume de l'un des deux grains (diffusion en volume).

Pour l'élimination de la porosité fermée, seule la densification par diffusion en volume a été modélisé par Coble [2].

La cinétique de densification dans le cas de l'élimination de la porosité ouverte a été modélisée par Coble et Gupta [2, 3] (équation II-2-3).

$$\frac{d\rho}{dt} = C \frac{D\gamma\Omega}{k_B T G^n} \quad \text{Équation II-2-3}$$

En intégrant cette expression, on obtient une forme intégrée du type :

$$f(p) = C' \frac{D\gamma\Omega}{k_B T G^n} (t_f - t) \quad \text{Équation II-2-4}$$

Cette équation est valable dans l'hypothèse d'un régime isotherme où le grossissement des grains n'intervient pas.

$f(p)$  est une fonction de la porosité (Tableau II-2-2)

$t_f$  et  $t$  sont les valeurs de temps entre lesquelles on intègre  $f(p)$

$D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce limitante :  $D_v$  pour la diffusion en volume et  $D_{jg}$  pour la diffusion aux joints de grains.

$\gamma$  est l'énergie libre de surface

$\Omega$  est le volume molaire associé au transfert d'un atome de l'espèce limitante

$k_B$  est la constante de Boltzmann

$T$  est la température absolue

$G$  correspond au rayon moyen des grains

$n$  est une caractéristique du mécanisme de diffusion contrôlant le frittage (Tableau II-2-2)

$C$  et  $C'$  sont des constantes.

Chemin de diffusion de la matière	$f(p)$	$n$
Joints de grains	$p^{3/2} - p_0^{3/2}$	4
Volume	$p - p_0$	3

**Tableau II-2-2 : Modélisation de la cinétique de densification au cours de l'élimination de la porosité ouverte : expressions de  $f(p)$  et valeurs de  $n$  dans l'équation II-2-4.  $p_0$  représente la valeur de la porosité lorsque les pores deviennent isolés.**

Coble a ensuite établi la loi d'élimination de la porosité fermée par un mécanisme de diffusion en volume. Dans ce cas, la fonction  $f(p)$  et la valeur du coefficient  $n$  sont identiques à ce qui avait été établi lors de l'élimination de la porosité ouverte par une diffusion de la matière en volume (Tableau II-2-2). Cependant, cette loi a été établie en supposant que la porosité est inférieure à 5% et qu'il n'y a pas de grossissement de grains simultané. Le dernier postulat est souvent faux car un grossissement important des grains se produit généralement durant le dernier stade du frittage.

En tenant compte du grossissement des grains lors de l'élimination de la porosité fermée, Coble a corrigé la loi cinétique de densification au cours du dernier stade du frittage (équation II-2-5). Pour cela, il a adopté une loi de croissance normale,  $G^3 = kt$  (dans le cas où  $G_0 \ll G$ , avec  $G_0$  la taille des grains à l'instant  $t=0$  et  $G$  la taille des grains à l'instant  $t$ ).

$$p - p_0 = C'' \frac{D\gamma\Omega}{k_B T G^3} \ln \frac{t}{t_0} \quad \text{Équation II-2-5}$$

$C''$  est une constante.  $t_0$  est l'instant pour lequel tous les pores deviennent sphériques.

## 2. Grossissement des grains

Bien que le grossissement des grains intervienne dès le premier stade du frittage, c'est au cours du dernier stade qu'il est le plus important.

La microstructure est alors formée par des grains reliés par des joints de grains à l'intérieur desquels subsistent des pores de petites dimensions par rapport à celles des grains.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le grossissement des grains était induit par une hétérogénéité dans la taille des grains, ce qui impliquait une certaine courbure des joints de grains et une mise en compression de la matière du côté des petits grains accompagnée par une mise en tension du côté des gros grains. Ce gradient de contraintes induit un flux de matière des grains les plus petits vers les grains les plus gros et donc un déplacement des joints de grains vers leur centre de courbure.

Le grossissement des grains sera fortement dépendant de la mobilité relative des pores et des joints de grains. En effet, dans le cas où les pores et les joints de grains se déplacent à la même vitesse, leur mouvement est coopératif et on parle de grossissement normal des grains. Dans le cas où les joints de grains se déplacent plus vite que les pores, il y a séparation et on parle de grossissement anormal des grains.

## a) Grossissement normal des grains

Un pore, lorsqu'il est localisé dans un joint de grain, exerce sur celui-ci une force de freinage  $F_p$ . Par ailleurs, la mobilité d'un pore dépend de sa dimension ; elle sera d'autant plus grande que le pore sera de petite taille.

Lorsque les pores sont peu mobiles, soit donc de taille élevée, leur force de freinage est importante et ce sont eux qui imposent la loi de croissance au couple pore - joint de grain ; on parle alors de croissance contrôlée par les pores. Le déplacement des pores résulte d'un transport de matière par diffusion à la surface des pores (2), en volume (3) ou bien par diffusion dans la phase gazeuse (1) (Figure II-2-6).

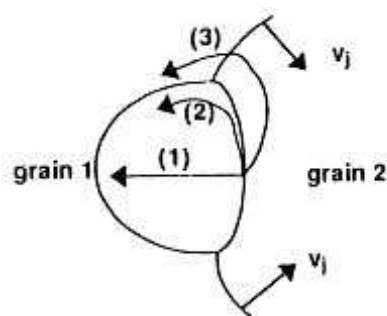


Figure II-2-6 : Déplacement d'un pore en fin de frittage.

Par contre, si la mobilité des pores est grande, la force de freinage correspondante peut être négligée, ils se déplacent à la même vitesse que les joints de grains. On parle de croissance contrôlée par les joints de grains. Dans ce cas, les pores peuvent fusionner les uns avec les autres lors du déplacement des joints de grains (Figure II-2-7). A un grossissement des grains correspond donc un grossissement des pores et on assiste simplement à un changement d'échelle de la microstructure.

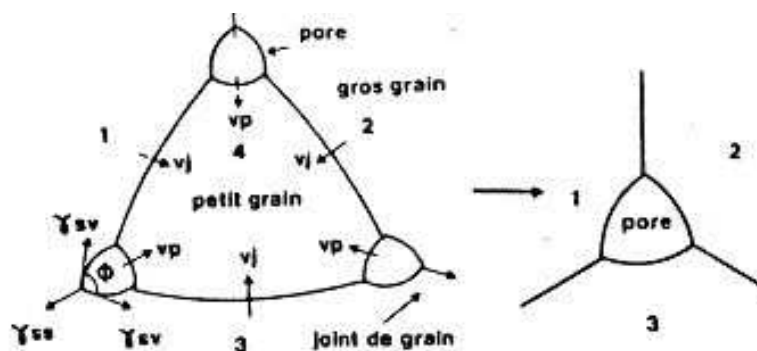


Figure II-2-7 : Grossissement normal des grains dans une céramique poreuse.

La loi cinétique de croissance des grains prend la forme suivante <sup>[4]</sup> :

$$G^n - G_0^n = Kt \quad \text{Équation II-2-6}$$

où K est une constante.

Les valeurs de n dépendent du mécanisme qui contrôle la croissance des grains : déplacement des joints de grains ou déplacement des pores (et dans ce cas, la nature de la diffusion qui provoque le déplacement du pore). Le Tableau II-2-3 regroupe les différentes lois de croissance des grains dans une céramique poreuse.

Croissance contrôlée par les pores	<b>n</b>
Diffusion superficielle	4
Diffusion volumique	3
Diffusion gazeuse (vapeur saturante ; gaz inerte)	3 ; 2
Evaporation-condensation dans le pore	2
Croissance contrôlée par les joints de grains	
Matériau sans phase secondaire, diffusion à travers le joint de grain	2
Matériau contenant des phases secondaires	
- diffusion à travers cette seconde phase	3
- coalescence de cette phase par diffusion en volume	3
- coalescence de cette phase par diffusion aux joints de grains	4
- freinage par dissolution préférentielle :	
- solubilité forte	3
- solubilité faible	2

**Tableau II-2-3 : Lois de croissance des grains lors de l'élimination de la porosité.**

#### b) Grossissement anormal des grains

Dans le cas d'un grossissement anormal des grains, les joints de grains se déplacent plus vite que les pores, il y a alors séparation. Celle-ci sera néfaste au frittage car la porosité passe en position intragranulaire (Figure II-2-8-b) et il est alors plus difficile, voire impossible, de la résorber par diffusion de la matière en volume. Par ailleurs, cette séparation augmente la vitesse de croissance des grains puisque aucune force de freinage n'est désormais exercée sur les joints de grains. Si la distribution granulométrique est très dissymétrique, on pourra assister à une croissance exagérée de certains gros grains au détriment des plus petits. La densification sera alors quasiment stoppée.

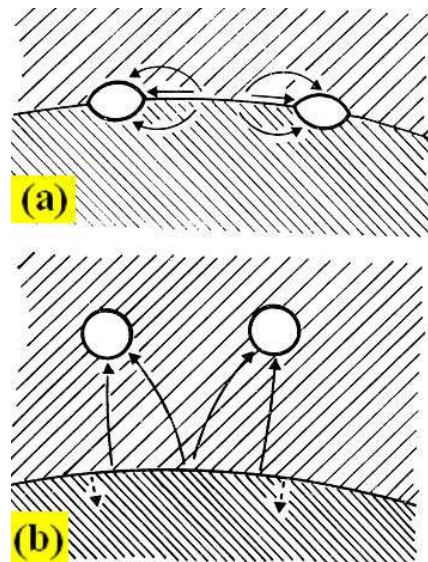


Figure II-2-8 : (a) Elimination de pores liés aux joints de grains dans le cas d'un grossissement normal des grains et (b) élimination des pores séparés des joints de grains dans le cas d'un grossissement anormal des grains.

### c) Carte de frittage d'une céramique

Dans une représentation taille des grains en fonction de la densité relative, on peut tracer différentes trajectoires de frittage (Figure II-2-9).

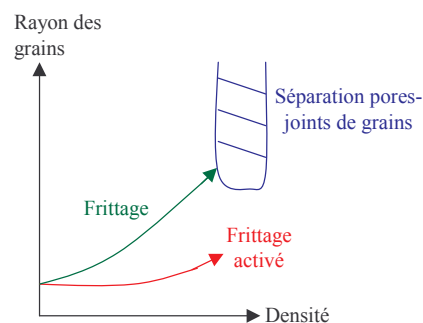


Figure II-2-9 : Carte de frittage d'une céramique.

Le maintien d'une frittabilité élevée consiste à augmenter la vitesse de densification, mais également à minimiser la vitesse de croissance des grains. Il faut donc maîtriser le rapport  $\tau$  entre ces deux vitesses.

$$\tau = \text{vitesse de densification} / \text{vitesse de grossissement des grains} \quad \text{Équation II-2-7}$$

L'augmentation du rapport  $\tau$  permet de maintenir une trajectoire horizontale (courbe rouge). Si un grossissement des grains se produit, la trajectoire est incurvée vers le haut (courbe verte).

Sur ce graphe, apparaît un domaine dans lequel il peut y avoir séparation des pores et des joints de grains (courbe bleue). Ce domaine correspond donc à un processus de croissance granulaire anormale ou exagérée. Il peut avoir une forme et une étendue différentes suivant le mécanisme qui contrôle le grossissement des grains. Dans tous les cas, cette zone est à éviter.

### **C. Conclusion**

Le frittage est un processus complexe qui peut se décomposer en trois étapes. Dans la première étape, la pièce se consolide sous l'effet de la formation des joints de grains ; une légère densification peut se produire selon le mode de diffusion de la matière. Les lois cinétiques correspondants à cette étape sont soumises à de nombreuses hypothèses, leur interprétation est donc délicate.

Les deuxième et dernière étapes du frittage correspondent à l'élimination de la porosité. La diminution du volume poreux du matériau est souvent couplée à une croissance granulaire, en particulier lors du dernier stade du frittage. Les cinétiques de densification et de grossissement granulaire ont été respectivement étudiées et modélisées par Coble et Brook <sup>[3, 4]</sup>. L'interprétation de ces lois permet d'identifier les mécanismes qui régissent le frittage d'un matériau céramique dans les conditions isothermes.

L'étude du frittage d'un matériau de type apatite est nécessaire car elle doit permettre de déterminer les conditions de traitement thermique adaptées à l'obtention de pièces de densité et de microstructure contrôlées.

## **II. Etude isotherme du frittage de l'apatite**

### **A. Protocole opératoire**

#### **1. Mise en forme des échantillons**

Le comportement au frittage d'un matériau est sensible aux caractéristiques morphologiques de la poudre (granulométrie, forme des particules, surface spécifique). La poudre apatite synthétisée par voie solide présente les caractéristiques décrites dans le chapitre précédent (une répartition monomodale des particules centrée sur 0,75  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique de 5  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Le comportement au frittage est également fortement dépendant des caractéristiques de l'empilement granulaire (coordinence des particules, compacité, ...) qui est fixé par le procédé de mise en forme. Le matériau apatite a donc été mis en forme par coulage en bande, procédé utilisé pour la réalisation du cœur de pile. Plusieurs pastilles provenant de la même



bande ont été empilées et thermocompressées, puis déliantées. Les compacts finaux de poudre présentent une densité en cru de 54% par rapport à la densité théorique.

## 2. Dispositif de frittage

Pour cette étude, le dispositif de frittage comprend un four électrique composé d'éléments chauffants en « Super Kanthal » (disiliciure de molybdène). Le thermocouple (de type S) utilisé pour la lecture de la température réelle de l'échantillon est protégé par une gaine en alumine. Il est placé juste au dessus des échantillons. Le support réfractaire sur lequel est posé l'échantillon est mobile et toujours placé au centre du four lors des paliers isothermes.

Pour chaque palier isotherme, le four est préchauffé à la température désirée. Puis l'échantillon est introduit au centre du four pendant la durée du palier isotherme. En fin de palier, on effectue une trempe à l'air de l'échantillon en le sortant rapidement du four.

Ce système de trempe présente l'avantage de ne pas modifier la microstructure des échantillons lors de la montée et de la descente en température et ainsi de ne prendre en compte que le palier isotherme lors de l'établissement des cinétiques de densification et grossissement granulaire.

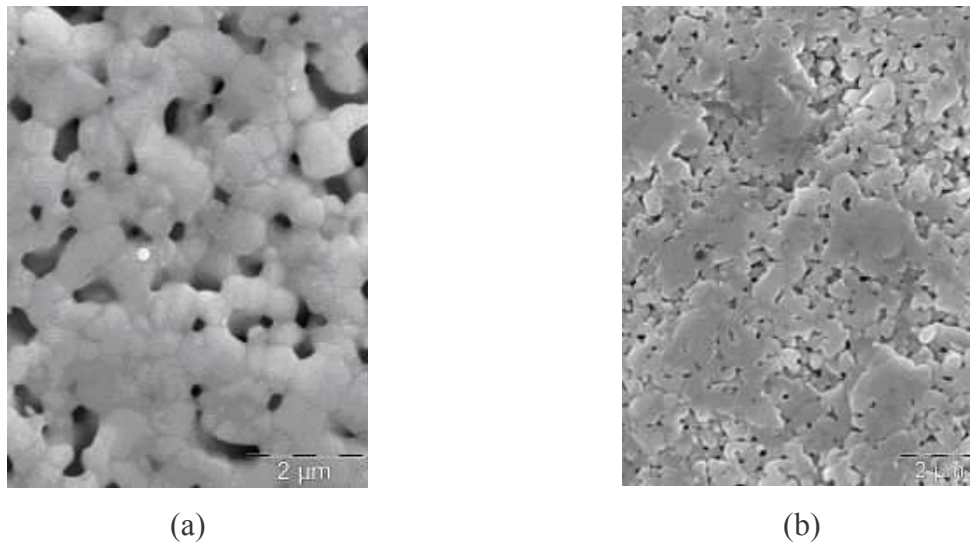
Le traitement thermique des matériaux crus a été effectué à 1250, 1350, 1400, 1450 et 1550°C pour des temps de palier variant de 5 mn à 10h (Annexe 1).

## 3. Révélation des microstructures

Dans un premier temps, la densité des échantillons frittés est mesurée par poussée d'Archimède. Le taux de densification pour chaque condition de frittage est alors déterminé, connaissant la densité théorique du matériau. Ces résultats permettent de suivre l'évolution du taux de densification de l'apatite en fonction du temps de palier pour différentes températures. Dans un second temps, les échantillons frittés sont découpés avec une scie diamantée puis enrobés dans de la résine pour être polis. Deux types de disques abrasifs ont été utilisés : des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) dont le grade varie de 120 à 1200 (Reflex concept, Presi, France) et des feutres imprégnés d'une suspension d'alumine de granulométrie décroissante de 12 à 1 $\mu$ m (Buehler, USA).

A ce stade, l'observation métallographique ne révèle qu'une surface réfléchissante.

Le gravage thermique<sup>[5, 6]</sup>, étape préliminaire à toute analyse de la taille des grains, permet de révéler correctement les joints de grains du matériau apatite à partir du moment où le taux de densification de l'échantillon est supérieur à 75% (Figure II-2-10).



**Figure II-2-10 : Micrographies MEB d'un échantillon apatite contenant (a) un taux de porosité de 21% et (b) un taux de porosité de 31%. Dans les deux cas, les joints de grains ont été révélés par gravage thermique.**

Pour les échantillons frittés pendant des temps de traitement supérieurs ou égaux à 2h, l'attaque thermique a été réalisée dans un four Super Kanthal à une température inférieure de 50°C à la température de frittage, pendant 12 mn. Cette durée courte par rapport au palier de frittage et les rampes de montée et de descente en température suffisamment rapides (40°C/mn) évitent une modification de la microstructure de l'échantillon durant le gravage.

Lorsque les échantillons sont frittés pendant des temps inférieurs à 2h, la durée de l'attaque thermique est réduite à 1 mn.

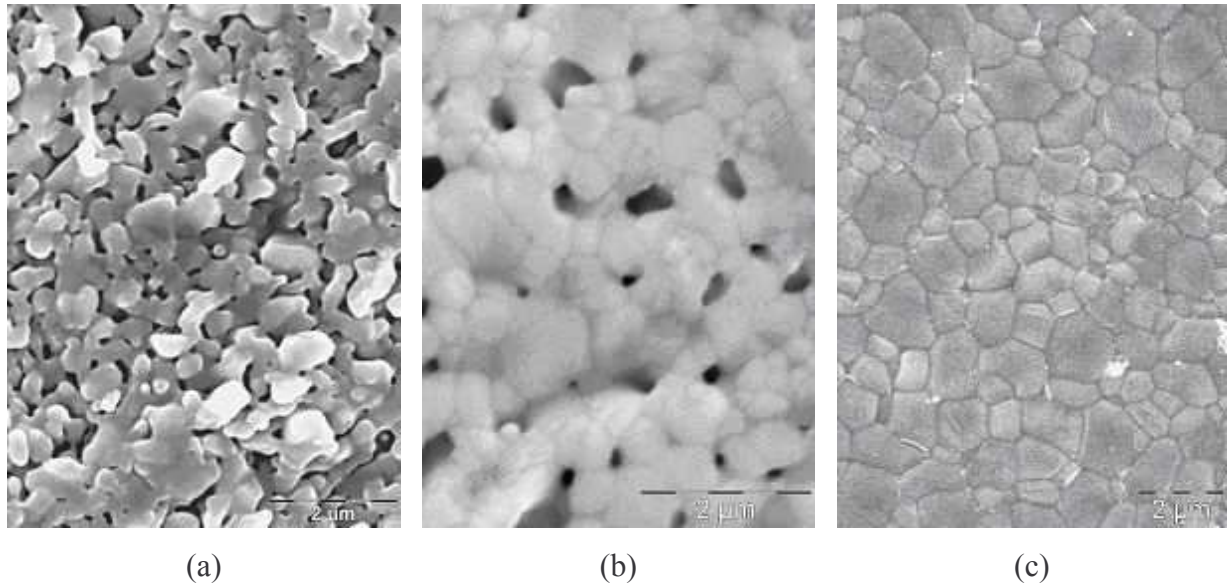
Les observations microstructurales ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires à 20 kV. Les micrographies des matériaux que nous avons élaborés sont regroupées dans l'annexe 1.

### **B. Traitement des images**

La première étape dans le traitement des images consiste à segmenter l'image de manière à en extraire les différents objets (grains, joints de grains, porosité). Ceci permettra de réaliser les mesures granulométriques sur les différentes microstructures.

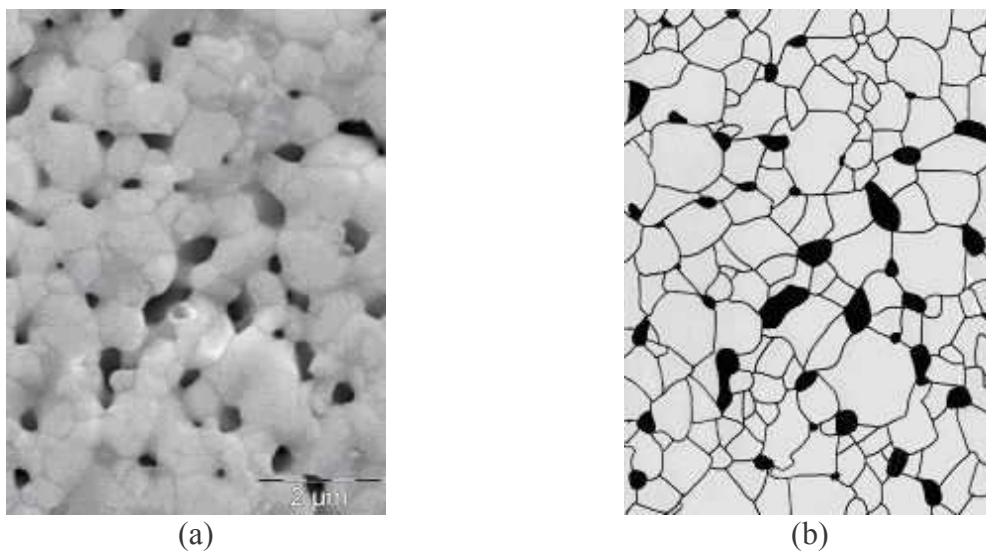
Lorsque les échantillons sont très poreux (Figure II-2-11 (a)), l'image est de mauvaise qualité et présente une grande variété de niveaux de gris à cause de la profondeur de champ importante. Compte tenu de la porosité, toutes les surfaces solides visibles ne sont pas dans le même plan focal et celles qui se trouvent en dehors apparaissent plus sombres. Ce type d'image peut être binarisée en utilisant des filtres <sup>[5]</sup>.

La qualité de l'image s'améliore lorsque le taux de densification augmente. Néanmoins, il reste difficile de séparer correctement les joints de grains (Figure II-2-11 (b)).



**Figure II-2-11 : Exemple de microstructures pour des échantillons d'apatite frittés à (a) 1350°C pendant 5mn, (b) 1350°C pendant 70mn et (c) 1450°C pendant 2h.**

Pour remédier à ces problèmes, les joints de grains et les pores ont été reproduits manuellement sur un calque. Le calque est ensuite numérisé permettant d'obtenir une image en niveaux de gris (Figure II-2-12).



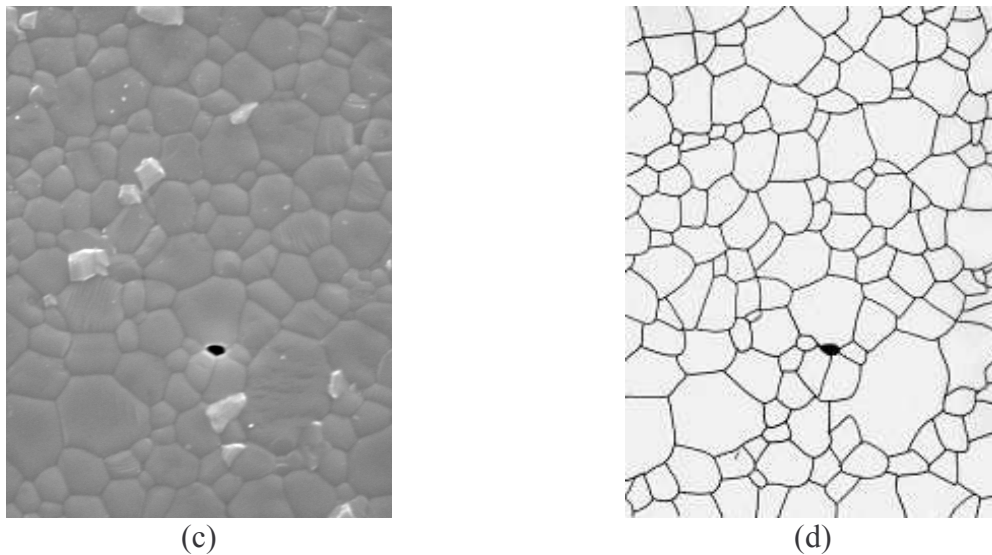


Figure II-2-12 : Microstructures d'échantillons apatite frittés (a) et (c) et leurs images numérisées correspondantes (b) et (d).

Une fois que les images sont numérisées, un pré-traitement permet d'améliorer leur qualité, en diminuant notamment le bruit de l'image. Le pré-traitement est effectué par un filtre linéaire passe-bas 7x7 (Figure II-2-13 (c)).

L'image est ensuite seuillée de manière à obtenir une image binaire (Figure II-2-13 (d)).

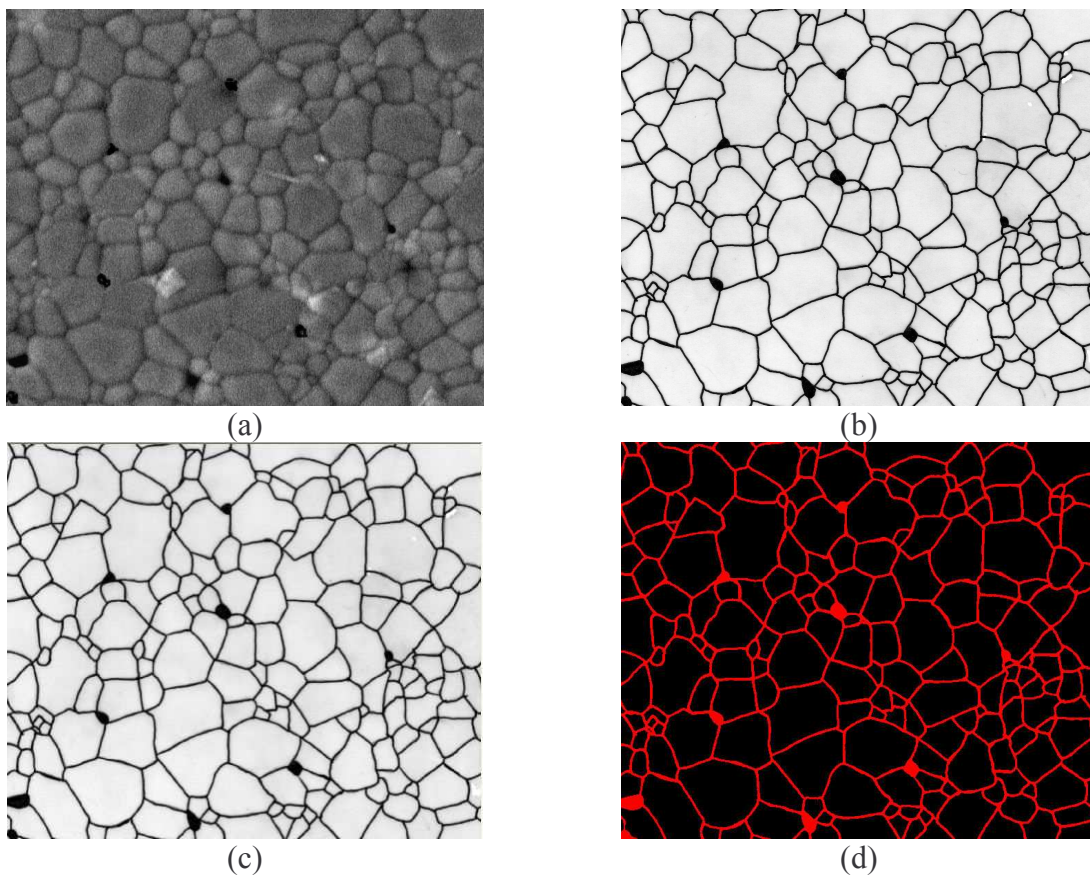
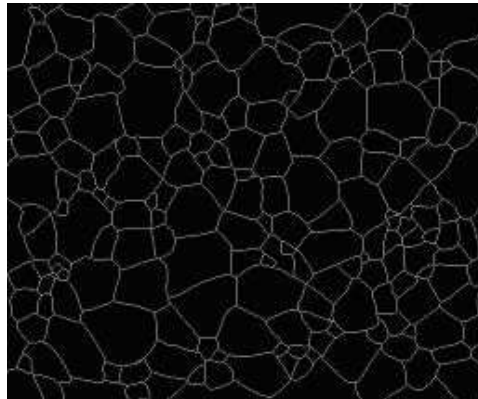


Figure II-2-13 : (a) Image initiale, (b) image initiale numérisée en niveaux de gris, (c) image numérisée filtrée par un filtre passe-bas et (d) seuillage de l'image filtrée.



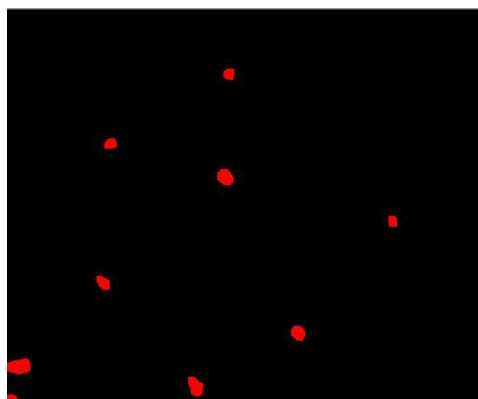
L'image binaire obtenue n'est pas encore adaptée à l'analyse automatique. L'épaisseur des joints de grains est ensuite réduite à 1 pixel (Figure II-2-14). L'algorithme utilisé est un squelette par zones d'influence (SKIZ).



**Figure II-2-14 : Image obtenue après réduction de l'épaisseur des joints de grains à 1 pixel. L'image a ici été inversée.**

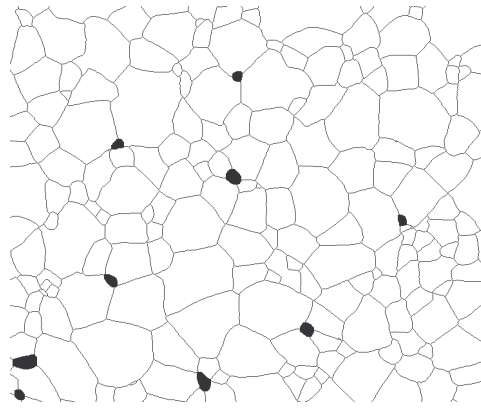
Nous obtenons à ce stade l'image des joints de grains.

L'étape suivante consiste à extraire la porosité de l'image seuillée (Figure II-2-15). Pour cela, on réalise une ouverture de l'image seuillée par un élément structurant de forme carrée. L'ouverture consiste à appliquer à l'image binaire une érosion d'une profondeur donnée suivie d'une dilatation de profondeur identique. L'érosion va permettre d'éliminer les structures isolées (dans notre cas ce sera les joints de grains) et ne laisser subsister que la porosité. L'érosion a cependant réduit le volume de la porosité. La dilatation permet donc de retrouver les dimensions initiales des pores<sup>[7]</sup>.



**Figure II-2-15 : Image de la porosité obtenue par ouverture de l'image seuillée.**

La superposition de l'image des joints de grains et de l'image de la porosité permet alors d'obtenir l'image finale sur laquelle sera effectuée l'analyse (Figure II-2-16).



**Figure II-2-16 : Image finale obtenue par la superposition de l'image de la porosité et de l'image des joints de grains.**

Les différentes microstructures obtenues à l'issue du traitement des images ont été traitées par des méthodes d'analyse morphologique, présentées en annexe 2.

### **C. Résultats de l'étude de frittage sur le matériau apatite**

Le frittage en phase solide d'un compact céramique repose sur deux processus : la densification et le grossissement granulaire. Ces deux phénomènes se produisent généralement en même temps, mais la connaissance des mécanismes de densification et de croissance granulaire nécessite un traitement analytique séparé.

Les méthodes d'analyse morphologique décrites en annexe 2 ainsi que la poussée d'Archimède permettent d'avoir accès à la taille des grains et à la densité relative des matériaux frittés. L'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température de frittage et du temps de palier nous servira à tracer la carte de frittage du matériau apatite ainsi qu'à déterminer les mécanismes (densification et croissance granulaire) régissant le frittage de ce matériau.

#### **1. Carte de frittage du matériau apatite**

Les cartes de frittage permettent de suivre l'évolution de la taille des grains en fonction du taux de densification des échantillons (Figure II-2-17).

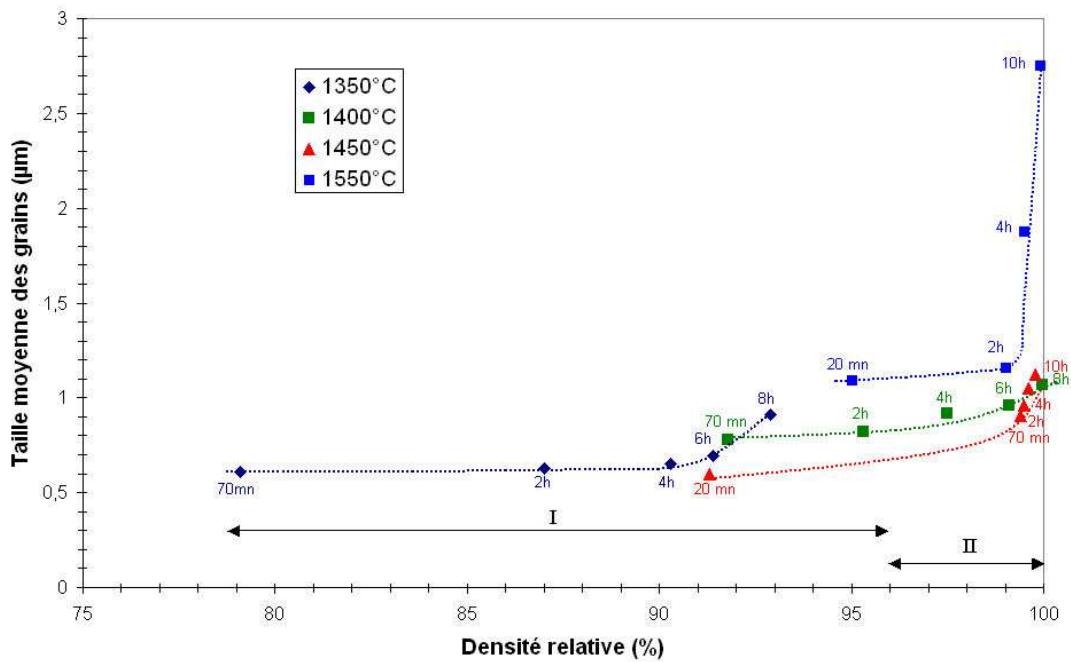


Figure II-2-17 : Carte de frittage des échantillons apatite frittés à différentes températures (région I = densification sans croissance granulaire, région II = fin de densification + croissance granulaire).

Deux types de microstructures sont obtenues en fonction de la densité relative du matériau apatite :

- Lorsque la densité relative est inférieure à 96% (région I), la densification du matériau apatite est le mécanisme prédominant et le grossissement granulaire est faible. La microstructure des échantillons frittés à 1400 et 1450°C est formée de grains de taille submicronique.
- Lorsque la densité relative est supérieure à 96% (région II), les grains commencent à grossir et la microstructure des échantillons frittés est formée de grains microniques.

Un grossissement exagéré des grains est observé pour l'échantillon fritté à 1550°C.

La croissance granulaire anormale à 1550°C, expliquée par une séparation des pores et des joints de grains, est confirmée par la Figure II-2-18 qui montre que la distribution normalisée de la taille des grains du matériau apatite ne se conserve pas en fonction du temps de palier isotherme [8].



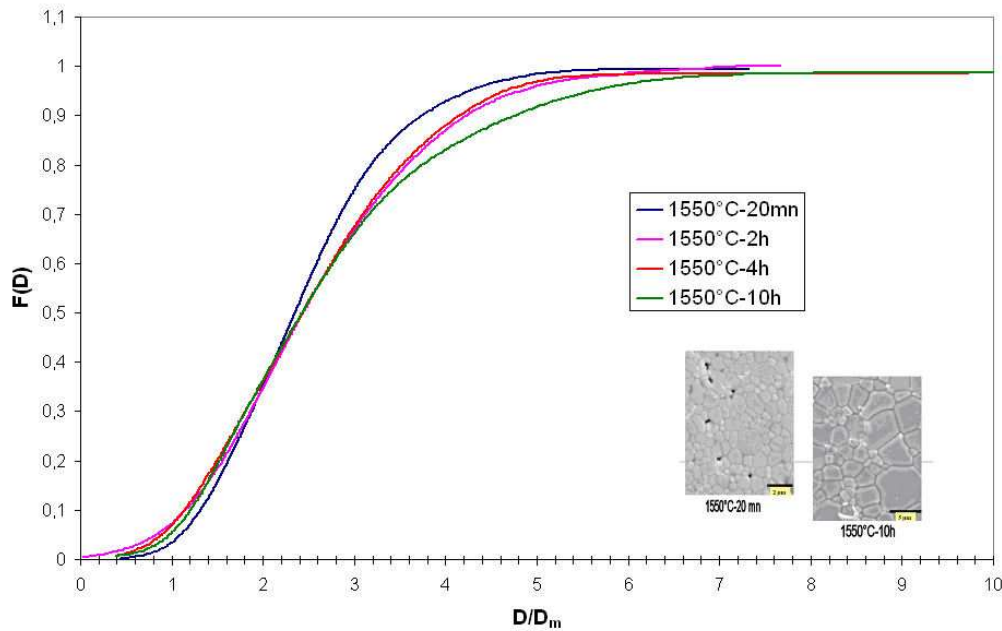


Figure II-2-18 : Evolution de la distribution normalisée de la taille des grains du matériau apatite en fonction du temps de palier à 1550°C.

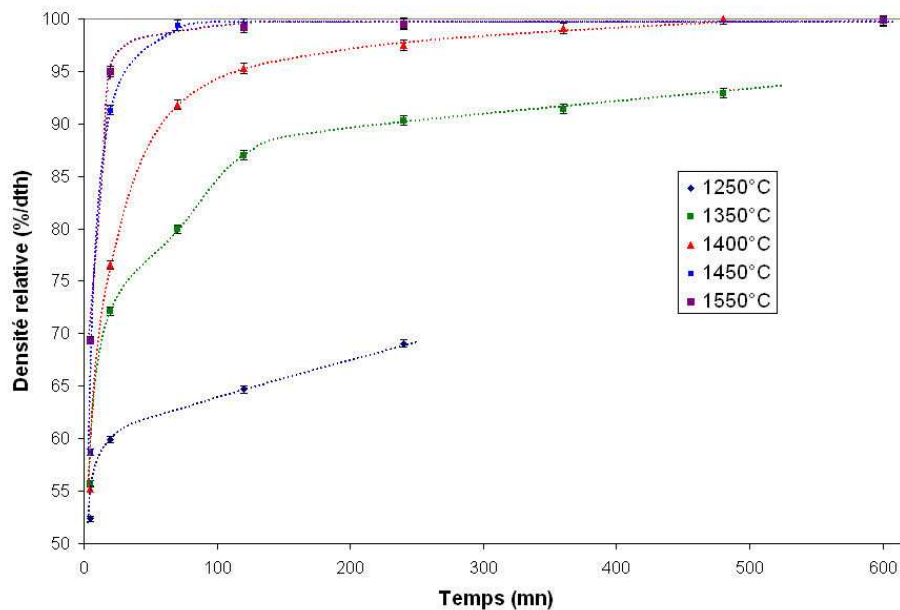
A 1400°C, deux phases secondaires de type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sont présentes sous forme d'inclusions dans la matrice apatite (chapitre 3, partie II). Ces phases peuvent freiner le déplacement des joints de grains et ainsi expliquer la croissance limitée des grains pour des températures de frittage allant jusqu'à 1450°C. Les deux phases disparaissent à partir d'un frittage à 1500°C. A 1550°C, les joints de grains ne seraient soumis à aucune force de freinage par les phases secondaires et pourraient donc se déplacer librement dans la matrice apatite.

La trajectoire de frittage du matériau fritté à 1350°C montre que le grossissement granulaire débute même si le matériau n'est pas totalement densifié. Un temps de palier important pourrait peut être favoriser une séparation des pores et des joints de grains, induisant un grossissement anormal des grains.

La carte de frittage du matériau apatite étant maintenant établie, les données cinétiques concernant la densification et le grossissement granulaire de ce matériau (évolution de la densité relative et de la taille des grains en fonction du temps de palier isotherme) permettront de traiter les modèles analytiques de densification et de croissance granulaire, à partir desquels pourront être déterminés les mécanismes de frittage.

## 2. Etude cinétique de la densification du matériau apatite

Les cinétiques isothermes de densification de l'apatite sont portées sur la Figure II-2-19. Une densité relative de 79,1% est obtenue pour un palier de 70 mn à 1350°C alors que la densité relative du matériau apatite atteint 99,4% à 1450°C pour la même durée, ce qui confirme que la cinétique de densification est thermiquement activée. Pour des températures supérieures à 1400°C, les cinétiques de densification deviennent très rapides puisque des densités relatives de 95% sont obtenues dès 20 mn à 1550°C.



**Figure II-2-19 : Densité relative du matériau apatite en fonction du temps de palier isotherme à 1250, 1350, 1400, 1450 et 1550°C.**

Dans la suite de l'étude, les évolutions du diamètre moyen des grains et de la densité relative du matériau apatite en fonction des conditions de frittage nous ont permis de déterminer les mécanismes de transport de matière par diffusion, à l'origine de la densification de l'apatite.

D'après Coble et Gupta <sup>[2, 3]</sup>, la vitesse de densification s'exprime en fonction de la température  $T$ , de la taille moyenne des grains  $G$  et d'une variable  $A$  qui dépend du coefficient de diffusion de l'espèce limitante ( $D$ ), de l'énergie de surface  $\gamma_{sg}$ , et du volume molaire de l'apatite ( $\Omega$ ).

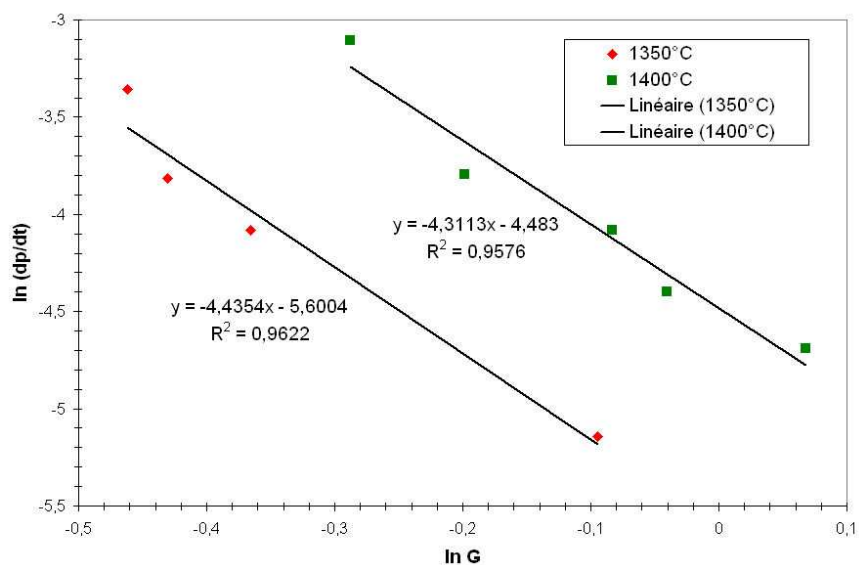
$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{A}{TG^n} \quad \text{Équation II-2-8}$$

Dans cette relation, l'exposant  $n$  rend compte du mécanisme de diffusion de la matière ;  $n$  est égal à 3 dans le cas d'une diffusion en volume et à 4 dans le cas d'une diffusion aux joints de

grains. Cette relation est valable dans le cas d'un seul mécanisme limitant et d'un faible grossissement granulaire.

La densification est très rapide lorsque la température de frittage dépasse 1400°C. En effet, les échantillons frittés à 1450 et 1550°C ont une densité relative supérieure à 99% dès lors que la durée du palier dépasse 70 mn. Ne disposant que de très peu de valeurs intermédiaires de densité, les vitesses de densification seront déterminées dans le cas du frittage du matériau apatite à 1350 et 1400°C. Il est à noter que pour le domaine de densité relative retenue (de 87 à 99%), le grossissement granulaire reste limité (Figure II-2-17), permettant l'application de l'équation II-2-8. Les données cinétiques de densification (Figure II-2-19) ont été interpolées avec une fonction spline cubique (logiciel Scilab 4.1.2).

La Figure II-2-20 présente l'évolution, en coordonnées logarithmiques, de la vitesse de densification en fonction de la taille moyenne des grains. La valeur de l'exposant  $n$  est déduite de la pente de la droite.



**Figure II-2-20 : Evolution, en coordonnées logarithmiques, de la vitesse de densification  $dp/dt$  en fonction du diamètre moyen des grains du matériau apatite  $G$ , à 1350 et 1400°C.**

La valeur de l'exposant  $n$  est proche de 4, ce qui suggère que la densification de l'apatite est contrôlée par la diffusion aux joints de grains de l'espèce ionique la plus lente.

Dans le but de mieux comprendre le comportement au frittage du matériau apatite, l'étude de la cinétique de croissance granulaire a été menée en parallèle.

### 3. La croissance granulaire

La cinétique de croissance granulaire est étudiée en fonction de la température de frittage et du temps de palier isotherme (Figure II-2-21 et annexe 1).

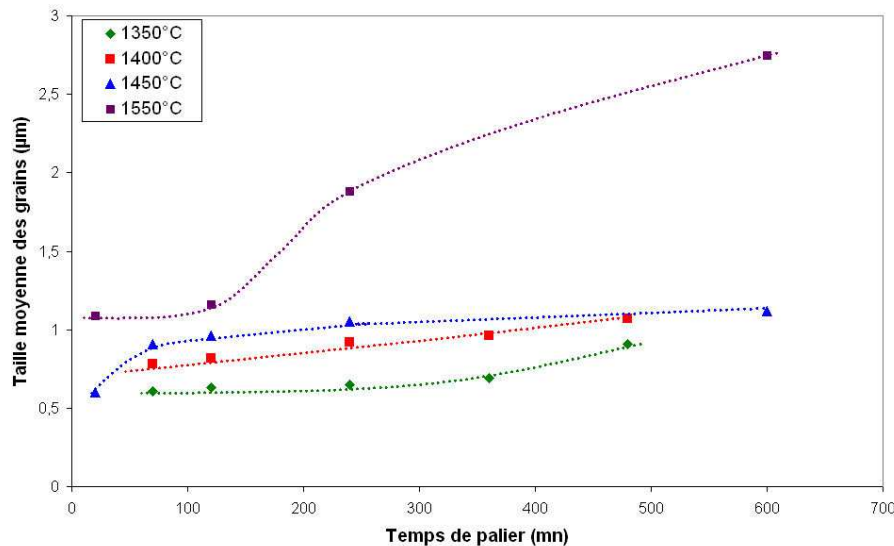


Figure II-2-21 : Taille moyenne des grains du matériau apatite en fonction du temps de palier isotherme à 1350, 1400, 1450 et 1550°C.

L'augmentation de la taille des grains est limitée pour des températures de frittage inférieures à 1550°C. Par ailleurs, à 1550°C, la croissance granulaire devient anormale, comme le montre la carte de frittage établie Figure II-2-17. C'est pourquoi, la loi proposée par Brook et al <sup>[4]</sup> (équation II-2-6) ne sera pas applicable dans le cadre de notre étude et le mécanisme responsable du grossissement granulaire ne pourra être déterminé.

### III. Conclusion

L'étude isotherme du frittage de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  nous a permis de tracer la carte de frittage de ce matériau et ainsi d'apporter des informations qui nous permettront d'élaborer des matériaux denses avec des tailles de grains variant typiquement de 0,7 à 3 µm en adaptant les conditions de traitement thermique. Pour des températures de frittage inférieures ou égales à 1450°C, la croissance des grains est limitée par la présence de phases secondaires qui créent une force de freinage sur les joints de grains. A partir de 1500°C, ces phases secondaires disparaissent et la croissance des grains devient alors exagérée : il y a séparation des pores et des joints de grains. Le traitement analytique des données cinétiques de densification a montré que cette dernière était gouvernée par la diffusion de l'espèce limitante aux joints de grains.

## IV. Bibliographie

- [1] Bernache-Assolant D, Chimie-physique du frittage, Paris, Hermes, 1993.
- [2] Coble R.L, Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models, J.Appl.Phys, 1961, 32, 5, p. 787-792.
- [3] Coble R.L and Gupta T.K, Intermediate stage sintering, Sintering and related phenomena, ed. Kuczynski G.C., Gordon and Breach, Science Publishers, New York, 1967, p. 423-444.
- [4] Brook R.J Controlled grain growth, Treatise on Materials Science and Technology, Ceramic fabrication processes, New York. 1976, pp. 331-364.
- [5] Arnould.X, Granulométrie et modélisation de céramiques, Thèse de doctorat, 2002, Université de Caen/Basse Normandie.
- [6] Brégiroux D, Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite. Applications au conditionnement des actinides mineurs, Thèse de doctorat, 2005, Université de Limoges.
- [7] Coster M and Chermant J L, Précis d'analyse d'images, Paris, 1989.

## V. Glossaire des paramètres entrant dans les lois de densification et de grossissement granulaire

### A. Stade initial du frittage

$x$  = rayon de courbure du tore cylindrique

$r$  = rayon du grain

$D_i$  = coefficient de diffusion d'une espèce par un mécanisme  $i$

$k_i$  = constante

$\Omega$  = volume molaire du solide

$\gamma_{sg}$  = tension superficielle solide-gaz

$m$  et  $n$  = coefficients dépendant du mécanisme de construction des ponts

$\Delta L/L_0$  = retrait linéaire relatif

$t$  = temps

### B. Stade intermédiaire du frittage

$\rho$  = densité du matériau céramique

$p$  = porosité,  $p_0$  = porosité lorsque les pores deviennent isolés

$C, C', C'', K$  = constantes

$D$  = coefficient de diffusion de l'espèce limitante

$\gamma$  = énergie libre de surface

$\Omega$  = volume molaire associé au transfert d'un atome de l'espèce limitante

$k_B$  = constante de Boltzmann

T = température absolue

G = rayon moyen des grains

n = mécanisme de diffusion qui contrôle le frittage ou la croissance des grains

# Chapitre 3

## Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte apatite $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$

<i>I. Introduction</i>	79
<i>II. La spectroscopie d'impédance</i>	79
A. Principe	79
B. Appareil de mesure et dispositif expérimental	80
C. Interprétation des diagrammes d'impédance	81
<i>III. Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance</i>	83
A. Propriétés électriques de $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$	83
B. Influence de la microstructure de l'apatite sur les propriétés de conduction	88
C. Influence de l'atmosphère de frittage sur la conductivité ionique de l'apatite	93
D. Vieillissement du matériau apatite sous air à 700°C	96
<i>IV. Conclusion</i>	96
<i>V. Bibliographie</i>	97



## I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de caractériser les propriétés électrochimiques de l'électrolyte apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  par spectroscopie d'impédance. Dans un premier temps, la conductivité ionique sera mesurée sur un échantillon fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h. Puis, l'influence de la taille des grains sur la conduction ionique du matériau apatite sera évaluée.

## II. La spectroscopie d'impédance

### A. Principe

La spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique couramment utilisée pour l'étude des propriétés électriques des matériaux céramiques et des interfaces entre un électrolyte et une électrode.

Cette technique consiste à appliquer une tension sinusoïdale d'amplitude constante (de 20 à 100 mV) et à mesurer le courant résultant. En mode potentiostatique, une tension d'entrée  $U(\omega)$  sinusoïdale et de faible amplitude est appliquée au système étudié. Le signal de sortie est un courant  $I(\omega)$  alternatif qui peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée. L'amplitude du courant est fonction de l'impédance du système selon la relation :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(-j\varphi) \quad \text{Équation II-3-1}$$

Où  $|Z|$  est le module et  $\varphi$  le déphasage.

Pour décrire les différents paramètres de l'impédance (partie réelle et partie imaginaire ou module et phase), plusieurs types de représentations peuvent être utilisées : représentation de Nyquist, représentation de Bode, représentation de Cole-Cole.

Dans cette étude, nous utiliserons la représentation de Nyquist des électrochimistes dans laquelle l'impédance est représentée dans un repère orthonormé cartésien (Figure II-3-1). L'axe des abscisses représente la partie réelle de  $Z$  (nommée  $Z'$  ou  $\text{Re}(Z)$ ) et l'axe des ordonnées représente la partie imaginaire de  $Z$  (nommée  $Z''$  ou  $-\text{Im}(Z)$ ). Le logarithme des fréquences sera toujours indiqué sur les diagrammes d'impédance.

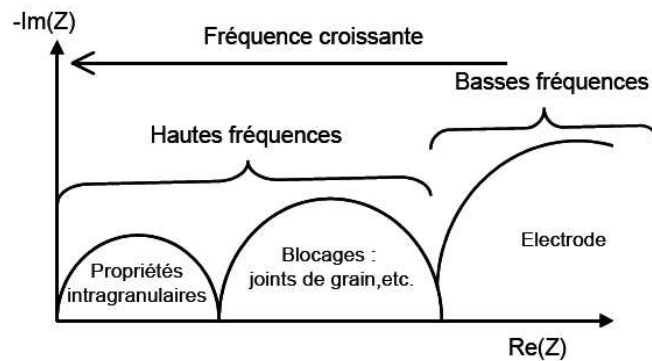


Figure II-3-1 : Diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

Le diagramme d'impédance peut se décomposer en deux parties selon le domaine de fréquences considéré. Le domaine hautes fréquences est généralement constitué de deux arcs de cercles caractéristiques de l'électrolyte : propriétés intragranulaires du matériau et présence d'éléments bloquant la conduction (joints de grains, pores, phases secondaires, fissures, ...). Le domaine basses fréquences correspond aux phénomènes électrochimiques (transfert de charges, adsorption, diffusion, ...) se produisant à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode.

### B. Appareil de mesure et dispositif expérimental

Les mesures électrochimiques sur l'électrolyte ont été réalisées sous air avec un impédancemètre SOLARTRON 1260. La fréquence balayée est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^6$  Hz. Les mesures ont été réalisées à l'abandon ( $I=0$  A) avec une tension alternative de 30 mV.

Les différentes études électrochimiques ont été effectuées avec une cellule à deux électrodes : une électrode de travail et une contre électrode (Figure II-3-2). Les deux électrodes sont des dépôts de platine réalisés soit à partir d'une laque de platine commerciale (6929 Engelhard) et recuits une demi heure à  $900^{\circ}\text{C}$  sous air, soit par pulvérisation cathodique. Les résultats d'impédance ne sont pas influencés par le choix de la méthode de dépôt <sup>[1]</sup>.

Le collectage du courant est ici assuré par une grille de platine maintenue par pression mécanique sur chaque face de la pastille.

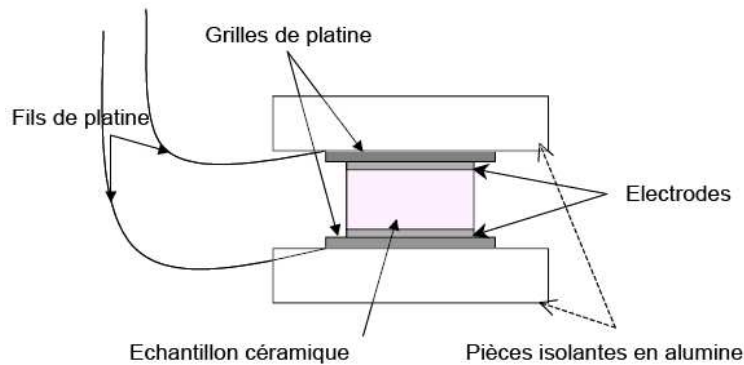


Figure II-3-2 : Schéma de montage de la cellule électrochimique.

### C. Interprétation des diagrammes d'impédance

Comme le montre la Figure II-3-1, les diagrammes d'impédance sont constitués d'une succession d'arcs de cercles qu'il est plus ou moins facile de séparer. Expérimentalement, ces arcs de cercle peuvent être décentrés par rapport à l'axe des réels (Figure II-3-3). La décomposition de ces diagrammes est réalisée à l'aide du logiciel Zview<sup>[2]</sup>.

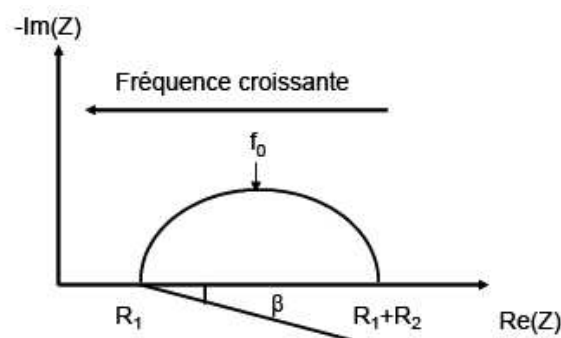


Figure II-3-3 : Diagramme d'impédance caractéristique dans la représentation de Nyquist des électrochimistes.

La distribution en fréquence des impédances de chaque arc de cercle obéit à l'équation II-3-2.

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{\left[1 + j \frac{f}{f_0}\right]^{1-\frac{2\beta}{\pi}}} \quad \text{Équation II-3-2}$$

$R_1$  est le point d'intersection haute fréquence de l'arc de cercle avec l'axe des réels,  $R_2$  est la différence entre le point d'intersection basse fréquence et  $R_1$ ,  $f$  est la fréquence du signal de mesure alternatif,  $f_0$  est la fréquence de relaxation et  $\beta$  représente le paramètre angulaire de décentrage de l'arc de cercle.

Chaque arc de cercle observé est associé à plusieurs paramètres caractéristiques :

✓ **la résistance R :**

La résistance R est obtenue en additionnant les deux contributions  $R_1$  et  $R_2$ . A partir de cette valeur, il est possible de calculer la conductivité de l'électrolyte (équation II-3-3).

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} \quad \text{Équation II-3-3}$$

$l$  est l'épaisseur de l'échantillon (cm) et  $S$  sa surface ( $\text{cm}^2$ ). Le rapport ( $l/S$ ) constitue le facteur géométrique de l'échantillon.

✓ **la fréquence de relaxation  $f_0$  :**

La fréquence de relaxation  $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ , où  $\omega_0$  représente la pulsation de résonance, est déterminée au sommet de l'arc de cercle considéré. Cette fréquence est propre à chaque phénomène électrochimique (grains, joints de grains, ...) [3].

✓ **la capacité moyenne  $C_0$  :**

Elle peut être déduite des deux paramètres précédents par la relation :

$$RC_0f_02\pi = 1 \quad \text{Équation II-3-4}$$

Il est important de calculer ce paramètre dans l'exploitation des diagrammes d'impédance car il permet d'identifier les phénomènes analysés. La capacité spécifique moyenne des grains du matériau,  $C$ , peut être déduite selon l'équation II-3-5 :

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{l} \quad \text{Équation II-3-5}$$

$\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $S$  et  $l$  représentent respectivement la permittivité du matériau, la permittivité du vide ( $8,8542 \cdot 10^{-14}$  F/cm), la surface ( $\text{cm}^2$ ) et l'épaisseur de l'échantillon (cm).

✓ **l'angle de décentrage  $\beta$  :**

Cet angle mesure le décentrage de l'arc de cercle sur le diagramme d'impédance. Ce paramètre traduit le comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée. Il est lié à l'hétérogénéité du matériau céramique.

Le circuit électrique équivalent caractéristique du diagramme d'impédance de la Figure II-3-3 est obtenu par le logiciel Zview (Figure II-3-4).

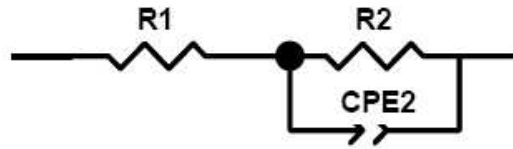


Figure II-3-4 : Circuit électrique équivalent à l'arc de cercle décentré (Figure II-3-3).

Selon cette représentation électrique, les paramètres caractéristiques obtenus par le logiciel Zview sont  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $CPE_2$  et  $n$ .  $n$  représente le facteur de décentrage et est relié à  $\beta$  par la relation suivante :  $\beta = (1 - n) \frac{\pi}{2}$  (Équation II-3-6).

Le dipôle schématisé par CPE (élément à phase constante) est caractéristique du comportement non idéal des composantes résistives et/ou capacitives de la relaxation considérée.

L'impédance  $Z$  est alors définie comme suit :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 CPE_2 (j\omega)^n} \quad \text{Équation II-3-7}$$

$C_0$  et  $f_0$  peuvent être calculées à partir des expressions suivantes :

$$C_0 = R_2^{\frac{1-n}{n}} CPE_2^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation II-3-8}$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi (R_2 CPE_2)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Équation II-3-9}$$

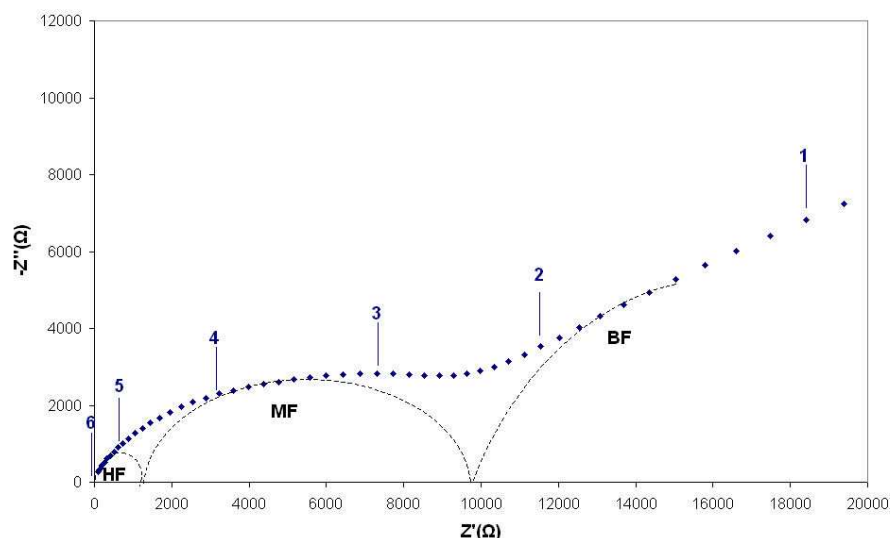
Le tracé des diagrammes d'Arrhénius (logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température) permettra de calculer les énergies d'activation des mécanismes de conduction des ions au sein du matériau d'électrolyte.

### III. Caractérisations électrochimiques de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance

#### A. Propriétés électriques de $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur l'électrolyte apatite de composition  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$ , fritté sous air à 1400°C pendant 2h. A cette température, le matériau est dense ( $dr=98,2\%/dth$ ) et sa taille moyenne des grains est centrée sur 0,7 $\mu m$  (cf chapitre 1, partie II).

La Figure II-3-5 présente le diagramme de Nyquist d'un échantillon apatite, mesuré à 300°C.



**Figure II-3-5 : Diagramme de Nyquist à 300°C de l'échantillon apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  fritté à 1400°C pendant 2h.**

A 300°C, la réponse électrochimique de l'électrolyte peut se décomposer en trois arcs de cercles :

- un arc de cercle à haute fréquence ( $10^5$ - $10^6$  Hz),
- un arc de cercle, large et décentré à moyenne fréquence ( $5 \cdot 10^3$ - $10^5$  Hz),
- un arc de cercle à plus basse fréquence ( $10^{-2}$ - $5 \cdot 10^3$  Hz), dont on ne voit que le début sur la Figure II-3-5.

La contribution à BF est attribuée à la réponse électrochimique des électrodes de platine car sa capacité calculée à partir de  $Z_{\text{view}}$  est de l'ordre de  $10^{-6}$  F/cm<sup>2</sup> [4].

A haute et moyenne fréquences, les contributions se séparent avec difficulté. Nous considérerons alors une seule contribution correspondant à la réponse électrochimique globale de l'électrolyte. La capacité moyenne calculée est de l'ordre de  $10^{-9}$  F/cm<sup>2</sup> et la gamme de fréquence est comprise entre  $5 \cdot 10^3$  et  $10^6$  Hz. Néanmoins, par analogie avec les travaux de A.Brisse [4], la contribution haute fréquence (HF) peut être attribuée à la réponse des grains et celle à moyenne fréquence (MF) pourrait correspondre à la réponse des joints de grains mais également à la présence d'une seconde phase.

Le circuit électrique équivalent à la réponse en impédance du matériau est composé de deux circuits R//CPE en série (Figure II-3-6).

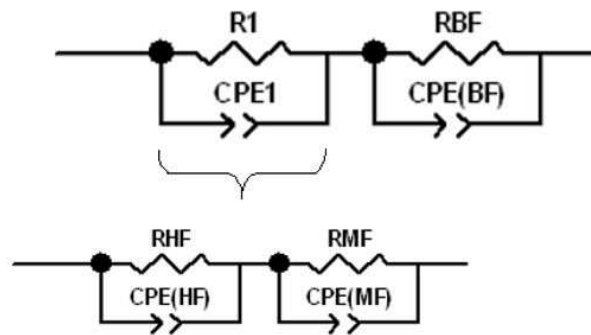


Figure II-3-6 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon apatite à 300°C.

$R_1$  et  $CPE_1$  regroupent les contributions haute et moyenne fréquences de l'électrolyte ( $R_{HF}$ ,  $CPE_{HF}$  et  $R_{MF}$ ,  $CPE_{MF}$ ).  $R_{BF}$  et  $CPE_{BF}$  correspondent à la réponse électrochimique des électrodes.

A partir de 600°C, dans la gamme de fréquence étudiée, l'arc de cercle à moyenne fréquence ne passe plus par l'origine. La conductivité des grains est suffisamment élevée pour se traduire par une résistance pure  $R_{HF}$  (Figure II-3-7 et Figure II-3-8).

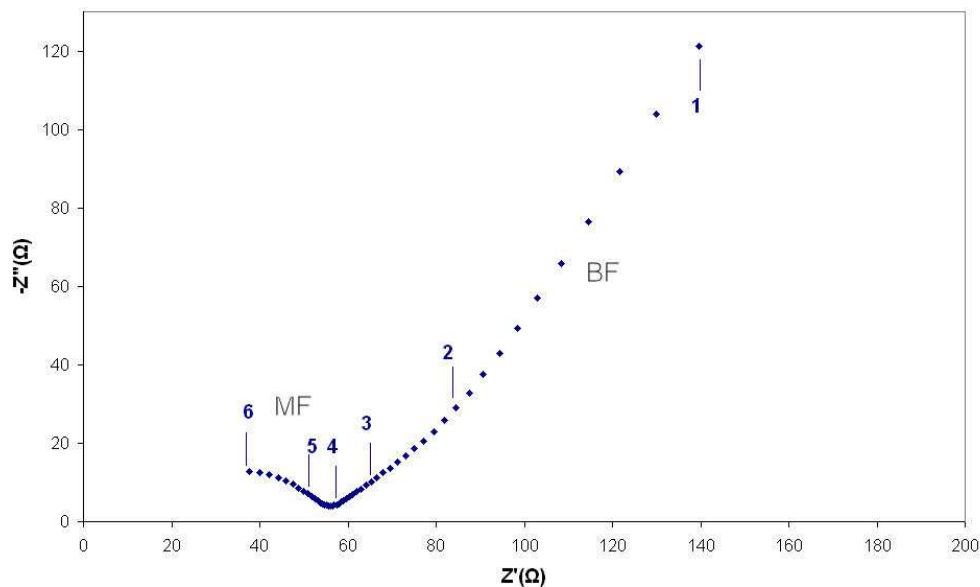


Figure II-3-7 : Diagramme de Nyquist à 600°C de l'échantillon apatite  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$  fritté à 1400°C pendant 2h.

La contribution des joints de grains s'exprime sous la forme d'une résistance  $R_{MF}$  en parallèle avec une capacité  $CPE_{MF}$ . La réponse électrochimique de l'électrode ( $R_{BF}/CPE_{BF}$ ) est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^4$  Hz.



Le circuit électrique équivalent est présenté sur la Figure II-3-8.

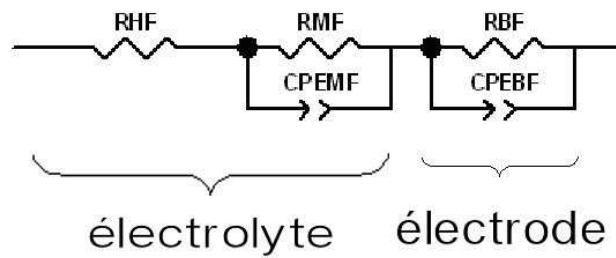


Figure II-3-8 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon apatite à 600°C.

A partir de 800°C, seule la contribution de l'électrode est observable, la résistance de l'électrolyte sera déduite de l'intersection du diagramme d'impédance avec l'axe des réels à haute fréquence (Figure II-3-9).

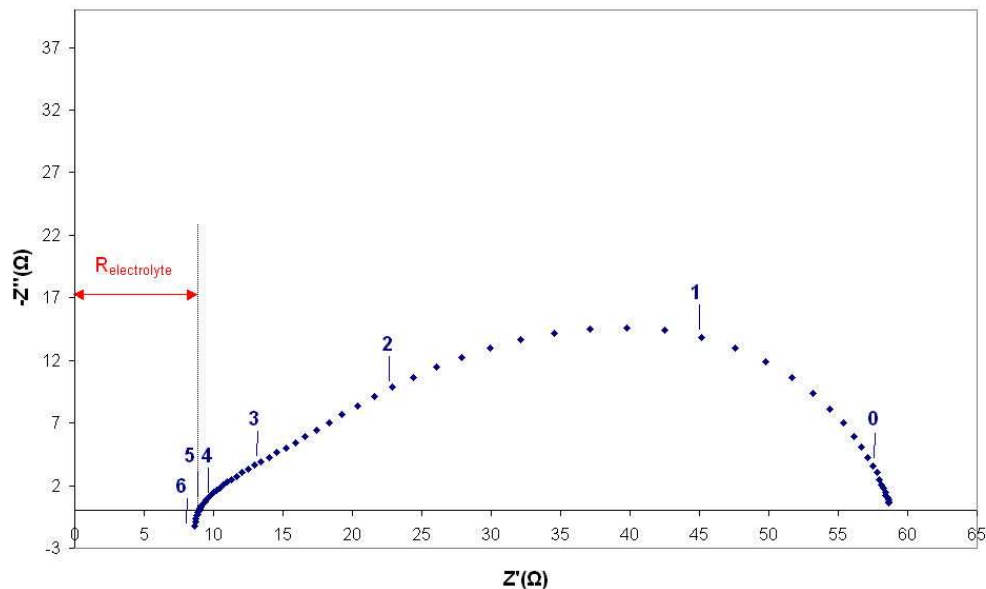


Figure II-3-9 : Diagramme de Nyquist à 800°C de l'échantillon apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  fritté à 1400°C pendant 2h.

Le circuit équivalent sera donc constitué d'une résistance pure correspondant à la contribution de l'électrolyte (grains + joints de grains), associée en série avec la contribution basse fréquence de l'électrode (Figure II-3-10).

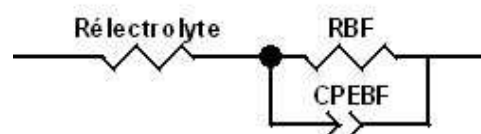


Figure II-3-10 : Circuit électrique équivalent correspondant à la réponse électrochimique de l'échantillon apatite à 800°C.

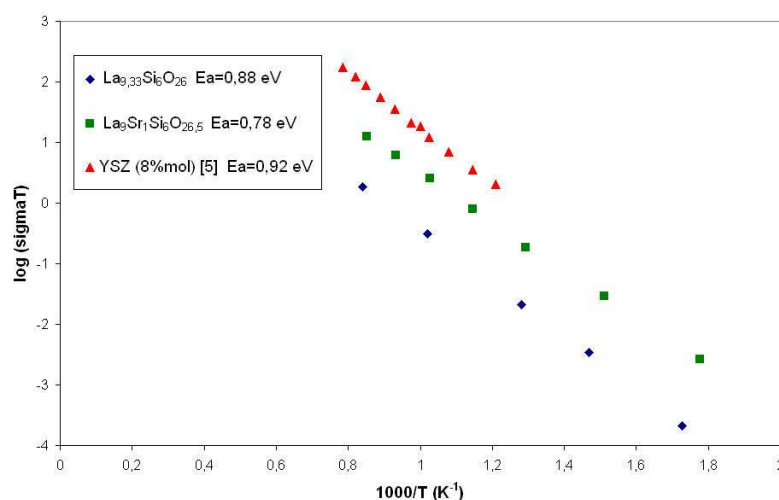
Dans tous les cas, la conductivité du matériau apatite sera assimilée à l'inverse de la somme des résistances des grains et des joints de grains.

Le Tableau II-3-1 regroupe les valeurs de résistances et de conductivités mesurées entre 300 et 900°C sur l'échantillon apatite fritté à 1400°C pendant 2h. La conductivité est calculée à partir des valeurs de résistance selon l'équation II-3-3.

T(°C)	R (Ω)	$\sigma$ (S/cm)
300	10640	$4,7 \cdot 10^{-6}$
400	1140	$4,4 \cdot 10^{-5}$
500	210	$2,4 \cdot 10^{-4}$
600	56	$9,0 \cdot 10^{-4}$
700	19	$2,6 \cdot 10^{-3}$
800	9	$5,7 \cdot 10^{-3}$
900	5	$1,0 \cdot 10^{-2}$

**Tableau II-3-1 : Résistances (grains + joints de grains) et conductivités mesurées sur un échantillon apatite fritté sous air à 1400°C pendant 2h.**

La variation de la conductivité totale de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , comparée à celle du composé non substitué  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [1] et à celle de l'électrolyte traditionnel YSZ (8% mol) [5], est présentée sur la Figure II-3-11.



**Figure II-3-11 : Diagramme d'Arrhénius de la conductivité totale de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , comparé à celui de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  et YSZ (8% mol).**

La substitution du lanthane par du strontium entraîne une augmentation de la conductivité de l'apatite. A 700°C, la conductivité de  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est de  $2,6 \cdot 10^{-3}$  S/cm tandis que celle de  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  est de  $3,3 \cdot 10^{-4}$  S/cm. L'énergie d'activation du composé substitué est légèrement plus faible ( $E_a = 0,78$  eV) que celle du composé non substitué ( $E_a = 0,88$  eV).

En revanche, la conductivité de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est plus faible que celle du composé YSZ, bien que les deux matériaux frittés aient des tailles de grains identiques ( $d_{50} = 0,7$  μm). A

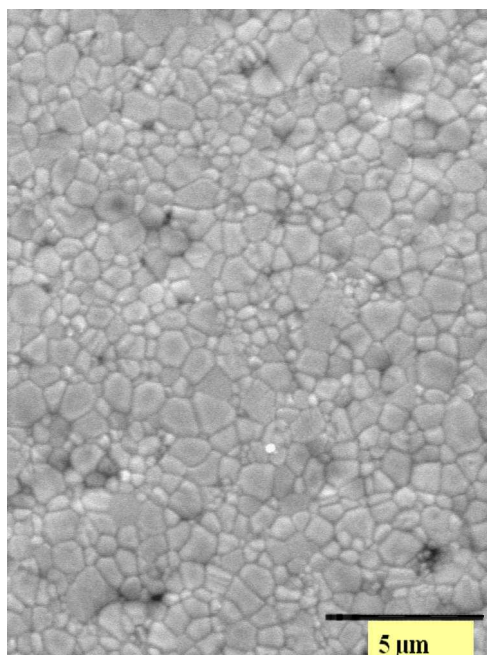
700°C, la conductivité de YSZ est de  $1,1 \cdot 10^{-2}$  S/cm. Néanmoins, son énergie d'activation est plus élevée ( $E_a=0,92$  eV) que celle de l'apatite.

Finalement, bien que les valeurs de conductivité de l'apatite dopée strontium soient plus faibles que celles de YSZ, elles restent en accord avec les performances recherchées pour un électrolyte dans la gamme de température recherchée (650-700°C).

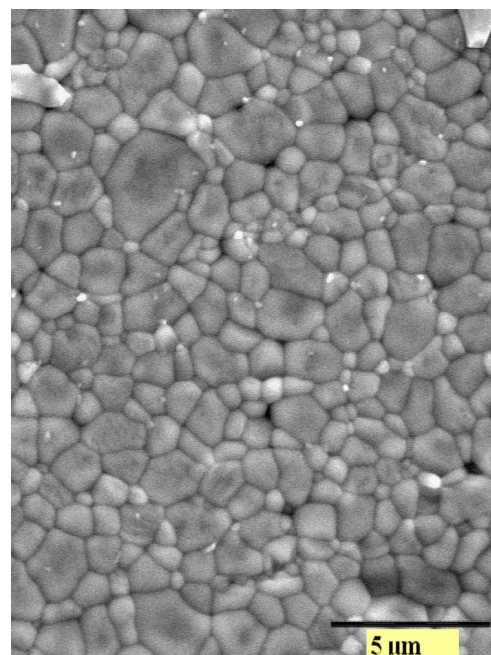
Des mesures de semi-perméabilité ont été effectuées sur le matériau apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  [6] de manière à déterminer son nombre de transport électronique. Une valeur proche de  $5 \cdot 10^{-5}$  a été trouvée entre 700 et 1000°C. L'apatite de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  pourra donc être considérée comme un conducteur purement ionique.

### B. Influence de la microstructure de l'apatite sur les propriétés de conduction

De manière à faire croître la taille des grains, l'électrolyte a été fritté à 1400°C pendant 6h et 10h et à 1500°C pendant 8h. Les microstructures correspondantes à ces températures de frittage sont présentées Figure II-3-12.



(a)



(b)

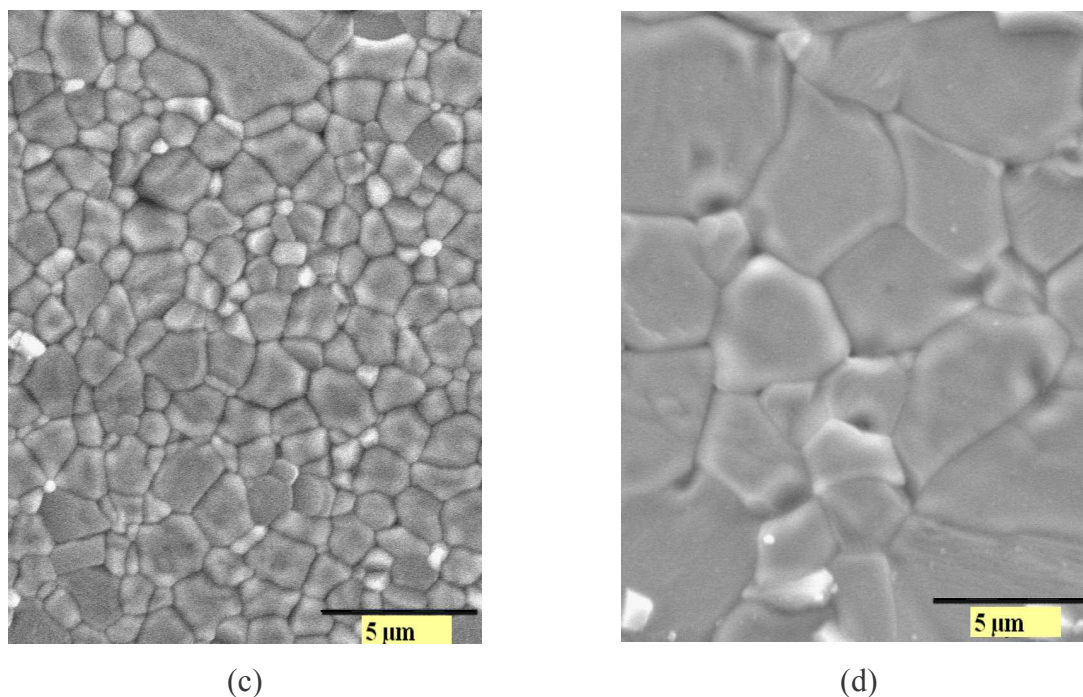


Figure II-3-12 : Micrographies MEB des échantillons d'électrolyte frittés sous air à (a) 1400°C-2h, (b) 1400°C-6h, (c) 1400°C-10h et (d) 1500°C-8h.

L'augmentation du temps de palier à 1400°C ainsi que de la température de frittage du matériau apatite à 1500°C permet de faire croître la taille des grains, sans diminution de la densité relative des échantillons (Tableau II-3-2).

Conditions de frittage	Densité relative (%)	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )	Densité de joints de grains ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ )
1400°C-2h	98,2	0,7	3,98
1400°C-6h	99,0	0,8	3,24
1400°C-10h	99,4	1,5	1,57
1500°C-8h	99,4	3,9	0,61

Tableau II-3-2 : Influence des conditions de frittage sur la microstructure des échantillons apatite.

La taille moyenne des grains ainsi que la densité de joints de grains par unité de surface ont été déterminées par analyse d'image, à partir du logiciel Aphélon (chapitre 2, partie II).

Ces matériaux ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance. La Figure II-3-13 présente les diagrammes de Nyquist à 300°C des échantillons apatite frittés sous ces différentes conditions.

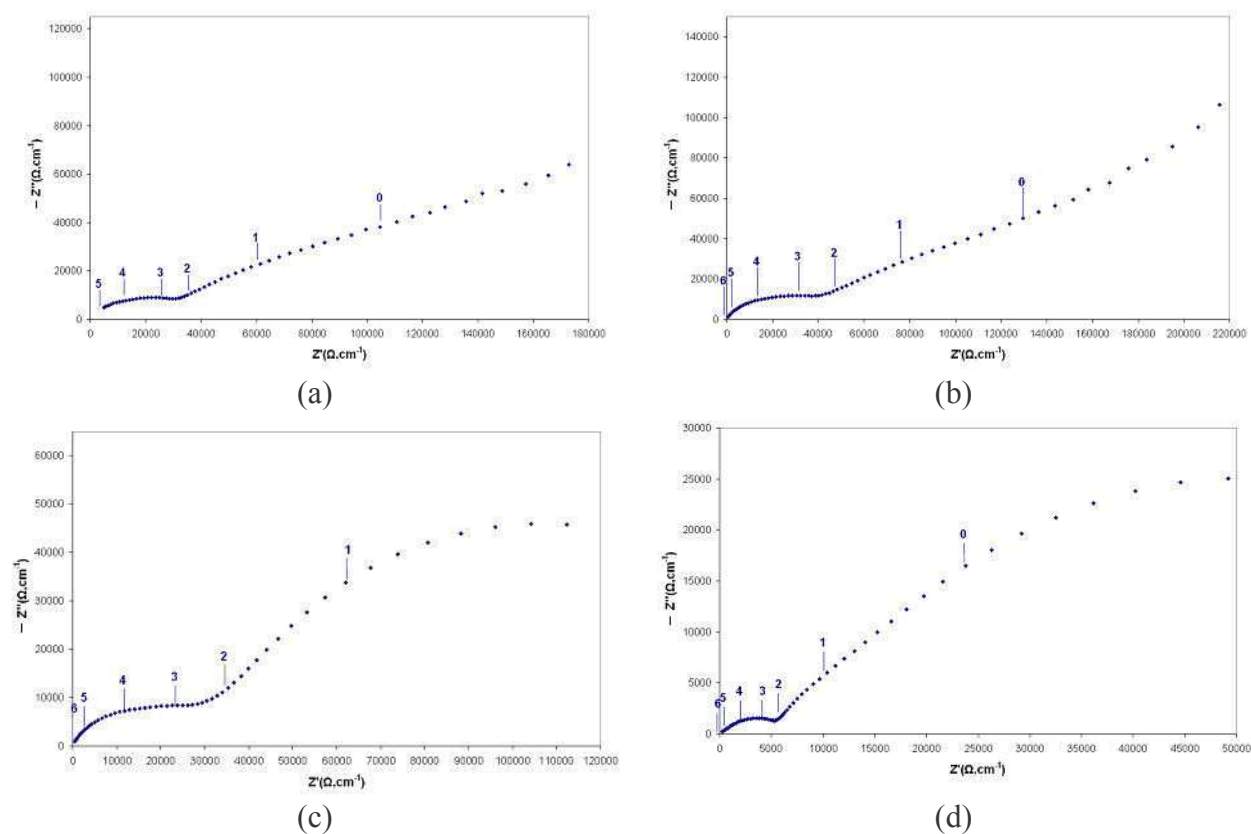


Figure II-3-13 : Diagrammes de Nyquist à 300°C des échantillons frittés à (a) 1400°C-2h, (b) 1400°C-6h, (c) 1400°C-10h et (d) 1500°C-8h.

La distribution en fréquence des matériaux apatites frittés sous différentes conditions est sensiblement la même. La déconvolution des spectres est ici encore assez délicate. Nous considérerons alors une seule contribution dans la gamme de fréquence  $10^2$ - $10^6$  Hz qui regroupe la contribution intragranulaire à haute fréquence ( $10^6$ - $10^5$  Hz) et la contribution des joints de grains à moyenne fréquence ( $10^5$ - $10^2$  Hz).

Les diagrammes d'Arrhénius représentant l'évolution de la conductivité des matériaux en fonction de la température sont présentés Figure II-3-14.

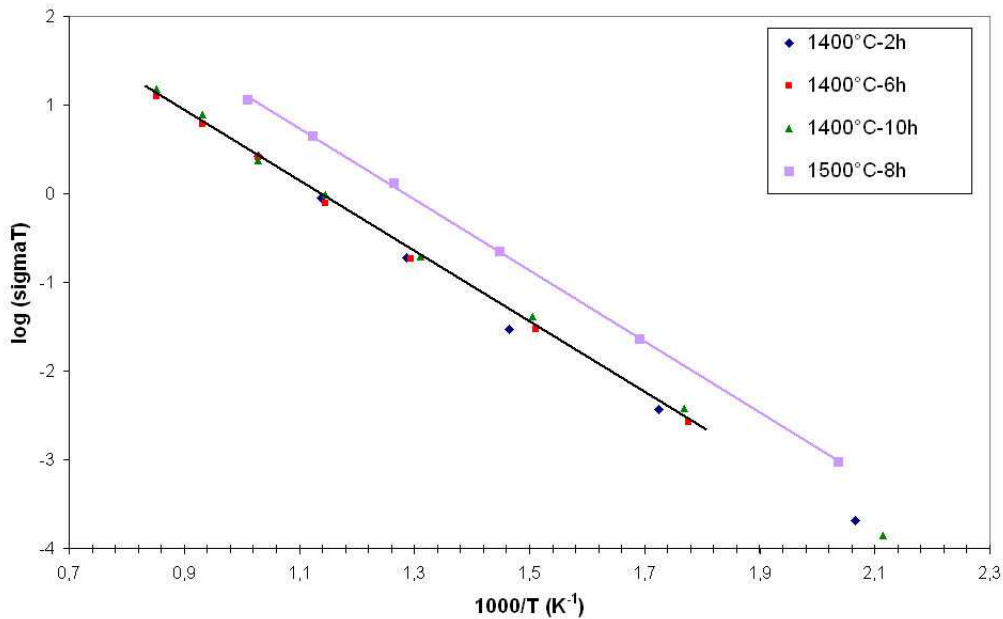


Figure II-3-14 : Diagramme d'Arrhénius des matériaux apatites frittés à 1400°C pendant 2,6 et 10h et à 1500°C pendant 8h.

Conditions de frittage	Conductivité ionique à 700°C (S/cm)	Energie d'activation (eV)
1400°C-2h	$2,60 \cdot 10^{-3}$	0,78
1400°C-6h	$2,40 \cdot 10^{-3}$	0,79
1400°C-10h	$2,51 \cdot 10^{-3}$	0,78
1500°C-8h	$1,16 \cdot 10^{-2}$	0,79

Tableau II-3-3 : Valeurs de conductivités ioniques et d'énergies d'activation des composés apatites frittés sous différentes conditions.

La conductivité ionique du matériau apatite ne varie pas avec la durée du palier à 1400°C (Tableau II-3-), alors que la taille des grains de ce matériau augmente et que la densité des joints de grains diminue (Tableau II-3-2). En revanche, un saut de conductivité est observé lorsque le matériau est fritté à 1500°C pendant 8h. La conductivité devient alors très proche de celle de l'électrolyte YSZ <sup>[5]</sup>. Les énergies d'activation des matériaux frittés à 1400 et 1500°C sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que les mécanismes de conduction sont les mêmes à ces températures.

A ce stade de l'étude, nous ne savons pas si la diminution de la conductivité du matériau apatite fritté à 1400°C est provoquée par une forte densité de joints de grains ou par la nature des joints de grains.



La présence éventuelle de phases secondaires, formées à l'issue de la synthèse de la poudre apatite (i.e  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), a été étudiée par diffraction des RX sur les matériaux apatite frittés à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h et à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h (Figure II-3-15).

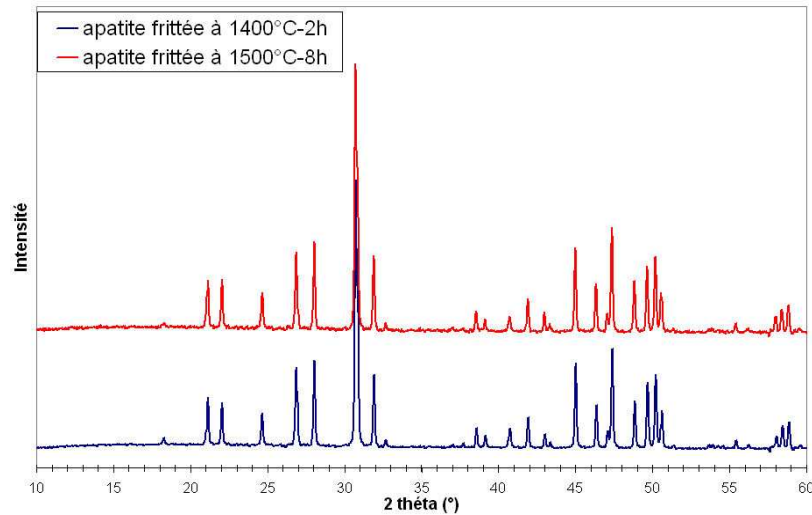


Figure II-3-15 : Diffractogrammes de l'apatite frittée à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h et à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h.

Aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des RX, quelles que soient les conditions de frittage. Cependant, la limite de détection de la diffraction des RX est estimée à 2%. Une observation par microscopie électronique en transmission a donc été effectuée sur ces échantillons. Elle devrait permettre non seulement de localiser les éventuelles phases secondaires dans le matériau apatite mais également de vérifier la « propreté » des joints de grains (Figure II-3-16).

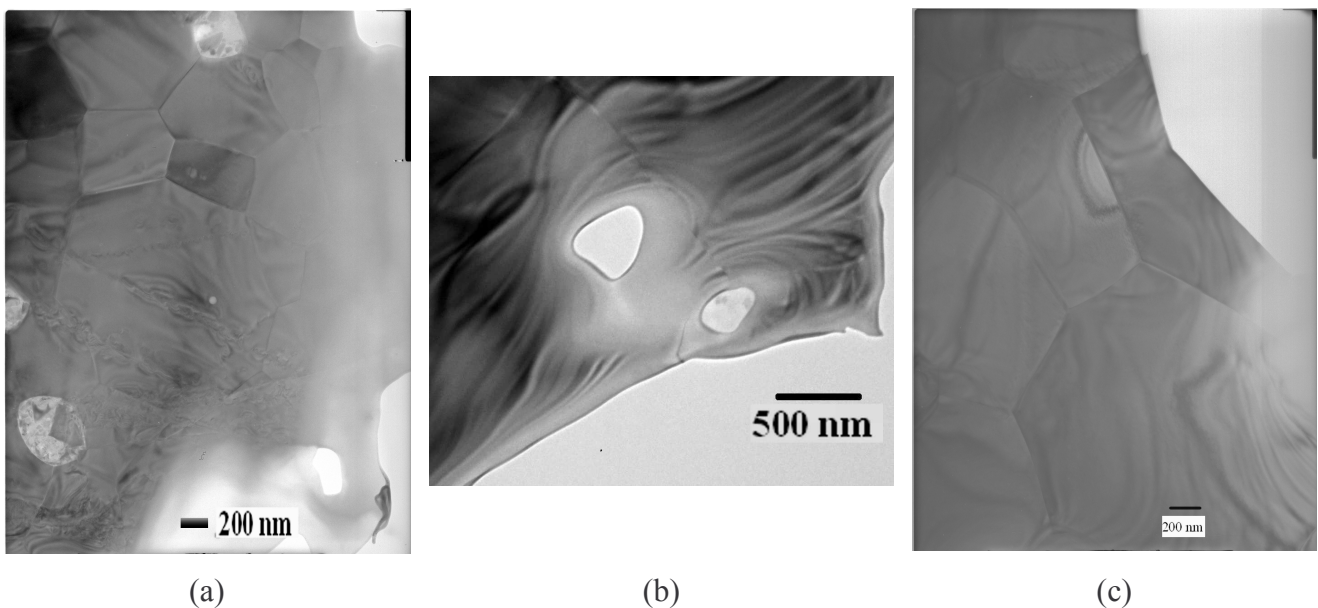


Figure II-3-16 : Images de microscopie électronique en transmission sur les matériaux apatites frittés à  $1400^\circ\text{C}$  pendant (a) 2h, (b) 10h et (c) à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 8h.



Dans les trois conditions de frittage, les joints de grains et les points triples sont propres et exempts de phases secondaires. En revanche, des cristaux blancs apparaissent dans les matériaux frittés à 1400°C. Des analyses EDS effectuées sur ces cristaux n'ont pas révélé la présence de strontium. Ils pourraient donc correspondre à des phases secondaires du type  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  ou  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Ces cristaux disparaissent lorsque le matériau apatite est fritté à 1500°C pendant 8h.

Aucune mesure de conductivité n'a été réalisée sur ces phases secondaires dans la littérature mais par analogie avec la phase isolante  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [7-9], la phase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  pourrait être considérée comme peu conductrice des ions  $\text{O}^{2-}$ . Nous n'avons aucune donnée concernant la phase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ .

La présence de ces deux phases dans le matériau apatite fritté à 1400°C pourrait expliquer les valeurs de conductivité plus faibles par rapport au matériau fritté à 1500°C. Ainsi, à 1400°C, nous ne pouvons pas connaître la contribution positive ou négative des joints de grains sur la conduction du matériau apatite. En revanche, lorsque le matériau est fritté à 1500°C, l'absence de phases secondaires et une faible densité de joints de grains semble pouvoir expliquer l'augmentation de la conductivité ionique par rapport au matériau fritté à 1400°C.

### C. Influence de l'atmosphère de frittage sur la conductivité ionique de l'apatite

L'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été frittée à 1400°C pendant 2h sous balayage d'azote ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-5}$  MPa) avec pour objectif d'éliminer la présence des phases secondaires. La microstructure du matériau est légèrement modifiée par rapport à un frittage sous air : les grains ont sensiblement grossi, leur taille moyenne est centrée sur 0,83  $\mu\text{m}$  et la densité relative du matériau est de 97,4% (Figure II-3-17).

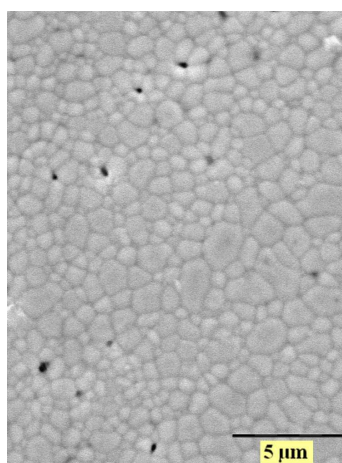


Figure II-3-17 : Micrographie MEB d'un échantillon apatite fritté sous azote à 1400°C pendant 2h.

La conductivité ionique de ce matériau a été mesurée par spectroscopie d'impédance (Figure II-3-18).

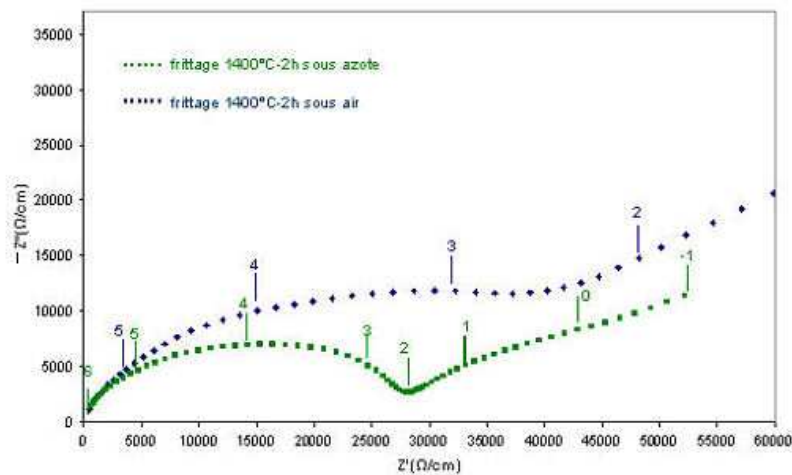


Figure II-3-18 : Diagrammes d'impédance à 300°C des échantillons apatite frittés sous air et sous azote à 1400°C pendant 2h.

A 300°C, la répartition en fréquence des deux diagrammes des matériaux frittés sous air et sous azote est similaire. La résistance de l'apatite frittée sous azote est plus faible que celle de l'apatite frittée sous air.

De la même manière que précédemment, nous considérerons que la contribution comprise entre  $10^6$  et  $10^2$  Hz correspond à celle de l'électrolyte et regroupe les contributions des grains et des joints de grains, qu'il est difficile de séparer. Les conductivités des matériaux ont donc été calculées à partir de la somme des résistances des contributions grains+joints de grains (Figure II-3-19 et Tableau II-3-6).

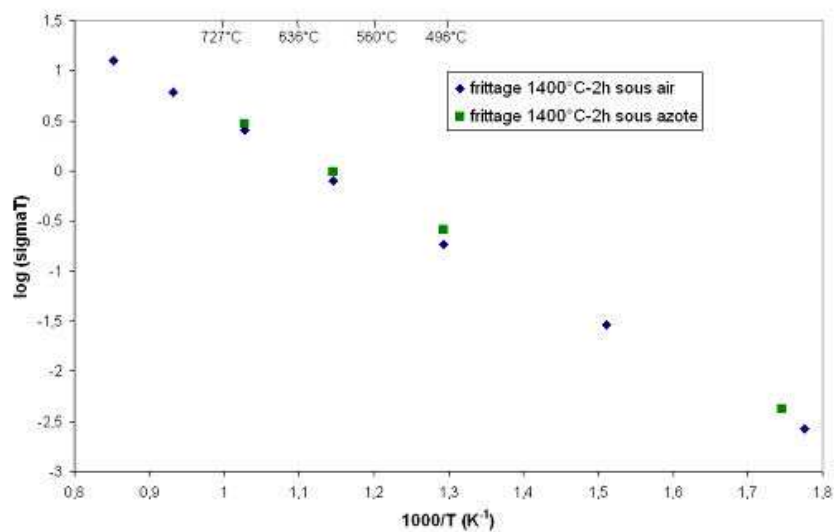


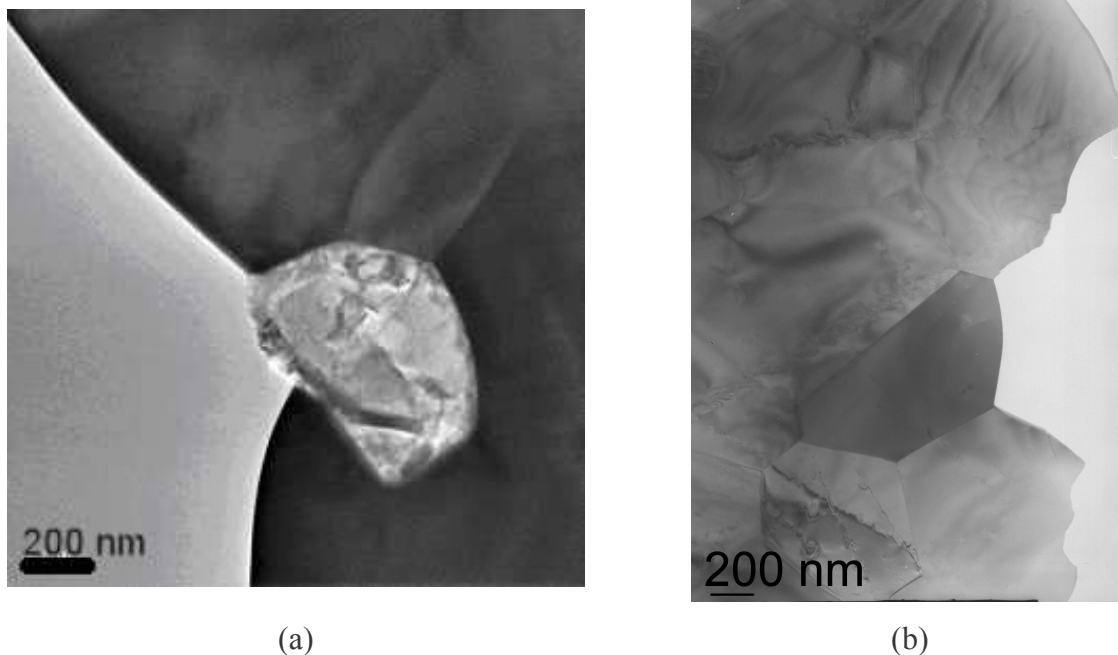
Figure II-3-19 : Diagrammes d'Arrhénius des matériaux apatites frittés à 1400°C pendant 2h sous air et sous azote.

Conditions de frittage	Conductivité ionique à 700°C (S/cm)	Energie d'activation (eV)
1400°C-2h sous air	$2,50 \cdot 10^{-3}$	0,78
1400°C-2h sous azote	$3,02 \cdot 10^{-3}$	0,77

**Tableau II-3-4 : Valeurs des conductivités ioniques et des énergies d'activation des composés apatites frittés sous air et sous azote à 1400°C pendant 2h.**

A 700°C, la conductivité de l'apatite frittée sous azote est sensiblement supérieure à celle de l'apatite frittée sous air. Les énergies d'activation sont identiques. Il y a donc peu d'évolution de la conductivité ionique lorsque le matériau est fritté sous conditions moins oxydantes que l'air.

Comme le montrent les clichés MET de la Figure II-3-20, les phases secondaires sont encore présentes sous forme de cristaux blancs dans le matériau fritté sous azote (a). L'atmosphère de frittage n'est peut être pas suffisamment réductrice pour permettre une dissolution totale de ces phases dans la matrice apatite. Les joints de grains et les points triples restent exempts de phases secondaires (b).



**Figure II-3-20 : Images de microscopie électronique en transmission sur le matériau apatite fritté à 1400°C pendant 2h sous azote.**

Finalement, il semblerait que ces phases secondaires constituent un frein pour la circulation des ions  $O^{2-}$  au sein du matériau apatite, en raison de la réduction de la section de passage des ions oxyde par une phase isolante et/ou de la variation de stœchiométrie de l'apatite. La présence des phases secondaires à 1400°C ne semble pas aberrante en se référant au diagramme de phase  $La_2O_3/SiO_2$ . Celui ci montre que la phase apatite n'est

thermodynamiquement pas la plus stable en dessous de 1600°C puisque les deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sont présentes.

Pour des raisons de mise en forme des éléments de la pile par co-frittage, la température de frittage de l'électrolyte sera fixée à 1400°C, malgré la présence des phases secondaires. Nous avons vérifié la stabilité des propriétés de conduction de l'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  à 700°C pendant 100h.

#### D. Vieillessement du matériau apatite sous air à 700°C

Le matériau apatite a été fritté sous air à 1400°C pendant 2h. Le Tableau II-3- représente l'évolution de la conductivité ionique du matériau apatite en fonction du temps, sous air à 700°C.

Temps (h)	0	1	17	20	23	25	100
$\sigma$ (S/cm)	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

**Tableau II-3-5 : Variation de la conductivité du matériau apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  fritté sous air à 1400°C pendant 2h, en fonction du temps à 700°C.**

La conductivité du matériau apatite est stable pendant 100h à 700°C. Les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ne semblent donc pas croître dans ce matériau pendant le fonctionnement à 700°C.

## IV. Conclusion

L'électrolyte apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  est un conducteur purement ionique, ce qui est un avantage important par rapport à d'autres matériaux d'électrolytes qui présentent souvent un part de conduction électronique sous faible pression partielle d'oxygène. La conductivité de l'apatite frittée à 1400°C pendant 2h est de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm à 700°C. Elle n'évolue pas avec la durée du palier à 1400°C, bien qu'une légère croissance granulaire ait été observée (la taille moyenne des grains des matériaux frittés à 1400°C pendant 2h et 10h évolue de 0,7 à 1,5  $\mu\text{m}$ ). Des observations par Microscopie Electronique en Transmission ont montré la présence de deux phases secondaires isolantes lorsque le matériau est fritté à 1400°C. Ces phases constituent un frein à la conduction de l'apatite et leur présence ne permet donc pas de connaître l'influence de la taille des grains sur la conduction du matériau apatite à 1400°C. Une atmosphère de frittage moins oxydante ne permet pas de faire disparaître les phases secondaires. Néanmoins, elles ne semblent pas croître sous air à 700°C, puisque la conductivité ionique de l'apatite est stable au moins une centaine d'heures. Une augmentation de la température de frittage de l'électrolyte à 1500°C permet de faire croître les grains et de

résorber les deux phases secondaires. Ainsi, la conductivité du matériau apatite à 700°C passe de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  S/cm pour un frittage à 1400°C pendant 2h à  $1,2 \cdot 10^{-2}$  S/cm pour un frittage à 1500°C pendant 8h.

La mise en forme de la pile par co-frittage impose une température de frittage de l'électrolyte de 1400°C, favorisant la présence des phases secondaires qui réduisent la conduction du matériau apatite. Malgré cela, à cette température, l'apatite possède les principales caractéristiques requises pour un électrolyte de pile SOFC fonctionnant à 700°C (densité élevée, conduction purement ionique, stabilité chimique et électrochimique).

## V. Bibliographie

- [1] Vincent A, Etude de nouveaux électrolytes pour des applications aux piles à combustible de type SOFC, Thèse de doctorat, 2006, Université François Rabelais de Tours.
- [2] Zview for Windows: Impedance/Gain Phase Graphing and Analysis Software-Operating Manual, Version 2.1, Scribner Associates, Southern Pines, NC, USA, 1998.
- [3] Schouler E, Fouletier J, Duclot M, et al., Rev. int. hautes Températ. Réfract., 1979, 16, p. 39.
- [4] Brisse A, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour pile à combustibles SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse de doctorat, 2006, Université Joseph Fourier de Grenoble.
- [5] Han M, Tang X, Yin H, et al., Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs, Journal of Power Sources, 2007, 165, 2, p. 757-763.
- [6] Brisse A, Sauvet A.L, Barthet C, et al., Microstructural and electrochemical characterizations of an electrolyte with an apatite structure,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ , Solid State Ionics, 2007, 178, 23-24, p. 1337-1343.
- [7] Qiu L, Ichikawa T, Hirano A, et al.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 2003, 158, 1-2, p. 55-65.
- [8] Takeda Y, Ueno H, Imanishi N, et al.,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  for the electrode of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 1996, 86-88, Part 2, p. 1187-1190.
- [9] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, et al.,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 1999, 118, 3-4, p. 187-194.

# Partie III

## La cathode de la pile à combustible SOFC

<b><i>I. Introduction</i></b>	<b>99</b>
<b><i>II. Mise en forme de la cathode</i></b>	<b>99</b>
<b>A. La poudre pérovskite</b>	<b>99</b>
<b>B. Mise en forme de la cathode par coulage en bande</b>	<b>101</b>
1. Caractérisation d'agents porogènes adaptés à la réalisation de matériaux poreux	101
2. Suspensions de coulage	102
3. Coulage en bande, découpe et thermocompression	103
4. Déliantage	103
5. Frittage	104
6. Conclusion	105
<b>C. Adaptation du comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode</b>	<b>106</b>
<b>D. Elaboration de matériaux poreux à porosité contrôlée par coulage en bande de suspensions pérovskite chargées en amidon de maïs</b>	<b>108</b>
<b>E. Co-frittage de l'électrolyte et de la cathode</b>	<b>109</b>
<b>F. Conclusion</b>	<b>111</b>
<b><i>III. Perméabilité gazeuse d'un support poreux</i></b>	<b>112</b>
<b>A. Introduction</b>	<b>112</b>
<b>B. Diffusion du gaz à travers un support poreux, loi de Darcy</b>	<b>112</b>
<b>C. Conclusion</b>	<b>116</b>
<b><i>IV. Propriétés électriques de la cathode</i></b>	<b>116</b>
<b>A. Influence du taux de porosité de la cathode</b>	<b>116</b>
<b>Conclusions</b>	<b>122</b>
<b>B. Matériau de cathode composite</b>	<b>123</b>
<b>C. Couche cathodique supplémentaire</b>	<b>131</b>
<b>D. Réduction de l'épaisseur de la cathode</b>	<b>134</b>
<b><i>V. Conclusion</i></b>	<b>135</b>
<b><i>VI. Bibliographie</i></b>	<b>136</b>

## I. Introduction

Un des éléments constitutifs de la pile à combustible SOFC est le matériau de cathode, catalyseur de la réduction de l'oxygène gazeux en ions  $O^{2-}$  diffusant dans l'électrolyte solide. Un bon matériau de cathode doit d'une part présenter une conductivité électrique supérieure à 50 S/cm ainsi que de bonnes propriétés électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et, d'autre part, être perméable au gaz ce qui requiert une porosité ouverte supérieure à 30% en volume. Le matériau de cathode doit également être compatible avec l'électrolyte : la réactivité chimique entre les deux matériaux ainsi que l'écart des coefficients de dilatation doivent être minimisés.

Basé sur ces critères, notre choix s'est porté sur un matériau de cathode pérovskite de composition  $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ . Ce matériau est mis en forme par coulage en bande, thermocompressé avec l'électrolyte puis co-fritté.

Ce chapitre est scindé en trois parties : la première partie traite de la mise en forme de la cathode poreuse par coulage en bande et de l'adaptation du comportement au frittage du matériau de cathode avec celui de l'électrolyte en vue de leur co-frittage. La deuxième partie traite de la perméabilité aux gaz du matériau de cathode. Enfin, dans une dernière partie, les performances électrochimiques du matériau de cathode ont été évaluées par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. Les influences du taux de porosité de la cathode, de sa nature chimique mais également de son épaisseur sur les performances ont été évaluées.

## II. Mise en forme de la cathode

### A. La poudre pérovskite

La poudre pérovskite, de composition  $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  est une poudre commerciale fournie par Praxair. Cette poudre a été synthétisée par spray pyrolyse et est constituée d'agglomérats de nanoparticules d'environ 200 nm de diamètre (Figure III-1).

Sa densité est de 6 et sa surface spécifique est de 5,2 m<sup>2</sup>/g.



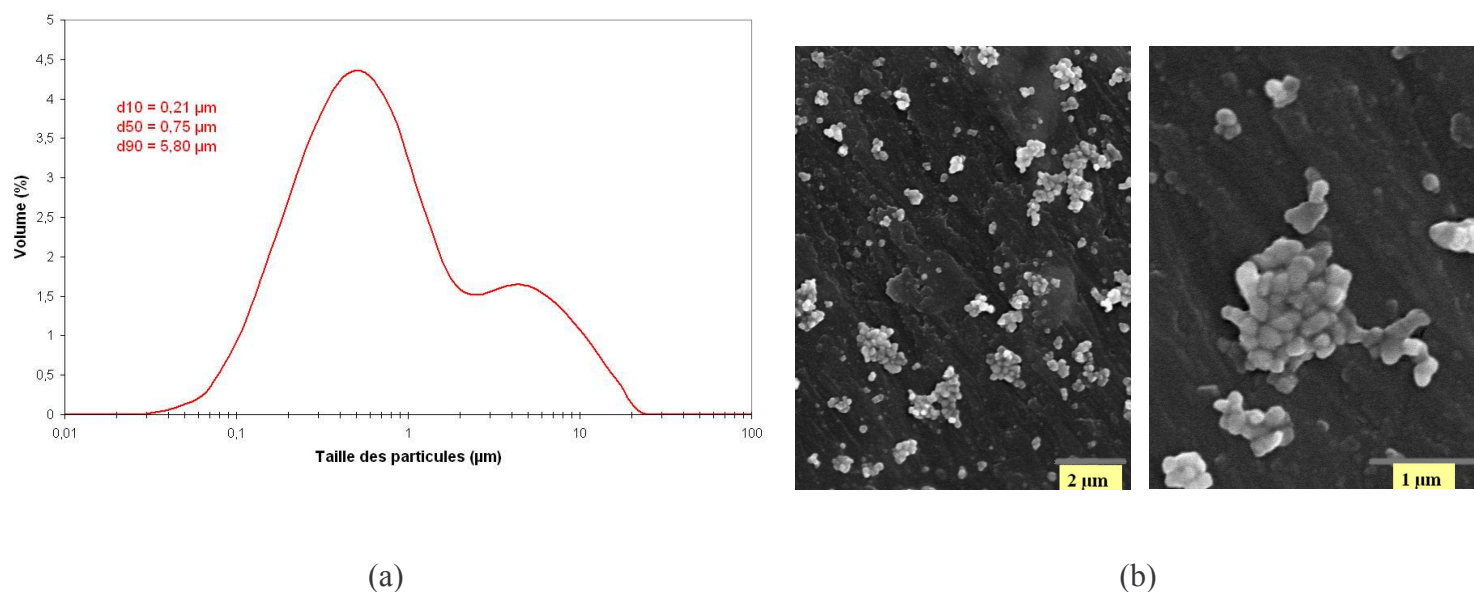


Figure III-1 : Caractéristiques morphologiques de la poudre pérovskite : (a) distribution granulométrique et (b) micrographies par Microscopie Electronique à Balayage.

Aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des RX sur cette poudre (Figure III-2).

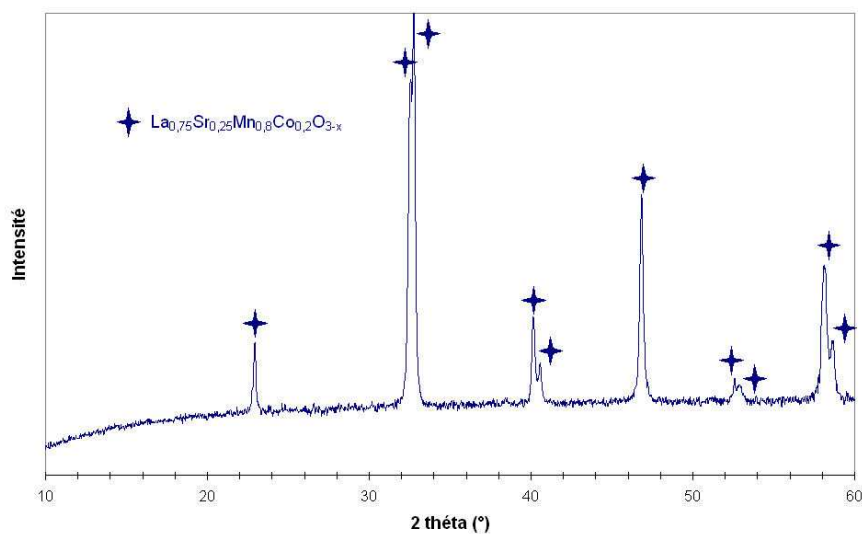


Figure III-2 : Diffractogramme de la poudre pérovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  fournie par Praxair.

La stœchiométrie de la poudre pérovskite a été vérifiée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES, après sa dissolution par micro-ondes dans un mélange d'acides constitué d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide phosphorique. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le Tableau III-1.

Elément	% massique théorique dans $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	% massique mesuré
La	57,30	55,62
Sr	12,05	12,95
Mn	24,17	24,84
Co	6,48	6,59

**Tableau III-1 : Analyses ICP de la poudre pérovskite fournie par Praxair et comparaison avec les valeurs attendues.**

Les écarts à la stœchiométrie recherchée sont relativement faibles pour le Sr, le Mn et le Co ; en revanche, cet écart est plus important pour le La, probablement à cause d'une mauvaise dissolution de cet élément chimique dans les acides.

### **B. Mise en forme de la cathode par coulage en bande**

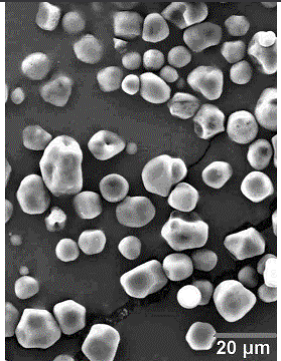
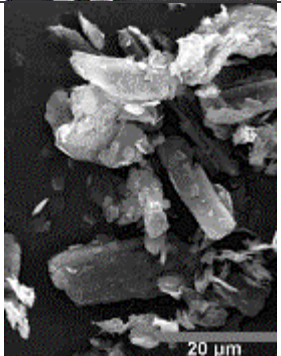
La cathode doit présenter une porosité ouverte d'au moins 30% en volume de manière à permettre la diffusion du gaz à travers l'épaisseur de ce matériau. La porosité doit avoir une taille minimale de quelques microns pour faciliter la diffusion du gaz. Différentes méthodes d'élaboration de matériaux poreux sont citées dans la littérature, parmi lesquelles nous retiendrons l'infiltration d'une mousse organique par une suspension céramique, le sous-frittage d'un matériau, des techniques colloïdales <sup>[1]</sup> ou encore l'introduction d'agents porogènes dans la suspension de coulage en bande <sup>[2-6]</sup>. Nous avons retenu cette dernière méthode car elle permet de créer des pores de taille et de forme variables selon le porogène utilisé et favorise également l'interconnexion du réseau poreux.

#### 1. Caractérisation d'agents porogènes adaptés à la réalisation de matériaux poreux

Un agent porogène est un composé pyrolysable, permettant de générer une porosité thermodynamiquement stable lors du frittage si le diamètre des pores est suffisamment important par rapport à la taille des grains de poudre. En général, les particules de porogène ont une taille supérieure à celle des grains de poudre d'au moins un ordre de grandeur, soit une taille d'une dizaine de microns dans notre cas. Ces pores de grande taille ne seront pas résorbés lors du frittage. La quantité de porosité créée dans le matériau dépendra directement de la quantité d'agent porogène introduit dans la suspension. La porosité d'un matériau devient interconnectée pour une teneur en agent porogène comprise entre 15 et 30% en volume, dépendant de sa taille et de sa forme <sup>[7]</sup>.

Deux natures d'agents porogènes ont été utilisées dans ce travail : la première est une poudre d'amidon de maïs <sup>[5, 8]</sup> et la seconde est une poudre de graphite <sup>[9-11]</sup>. Ces porogènes ne sont

pas solubles dans le solvant (MEK/EtOH) et ne présentent pas ou peu d'interactions avec les espèces organiques. Leurs caractéristiques sont données dans le Tableau III-2.

Porogène	Origine	Granulométrie	Densité	Micrographie
Amidon de maïs	Roquette Frères	$d_{50} = 15 \mu\text{m}$	1,51	
Graphite	Timcal Graphite & Carbon	$d_{50} = 10 \mu\text{m}$	2,20	

**Tableau III-2 : Caractéristiques des deux agents porogènes utilisés dans les suspensions de coulage.**

La morphologie des deux agents porogènes est totalement différente : celle de l'amidon de maïs est relativement sphérique et homogène alors que celle du graphite est sous forme de plaquettes. La forme des pores résultante après frittage du matériau de cathode dépendra donc directement du type d'agent porogène utilisé.

## 2. Suspensions de coulage

La préparation d'une suspension de coulage diffère légèrement par rapport à un matériau dense (chapitre 1, partie II). L'agent porogène est ajouté après l'étape d'homogénéisation finale de la suspension avec une étape supplémentaire de mélange pendant 3h pour atteindre une distribution uniforme du porogène dans la suspension. L'amidon de maïs, étant un composé hygroscopique, est étuvé à 100°C avant son incorporation dans la suspension de coulage.

Deux proportions différentes d'amidon de maïs et de graphite ont été ajoutées à la suspension de pérovskite. La composition des suspensions optimisées est donnée dans le Tableau III-3.

		1	2
% volumique	Pérovskite	21,4	13,4
	Solvant	45,6	65,3
	Phase organique	17,5	10,9
	Amidon de maïs	15,5	--
	Graphite	--	10,4
$f_V^{AP} = \frac{V_{AP}}{V_{AP} + V_{céramique}} (\%)$		42,2	43,8

**Tableau III-3 : Composition des suspensions de coulage en bande ;  $f_V^{AP}$  = fraction volumique d'agent porogène introduit dans la suspension de coulage,  $V_{AP}$  = volume d'agent porogène,  $V_{céramique}$  = volume de poudre pérovskite.**

L'introduction d'un agent porogène dans une suspension de coulage en bande impose généralement une augmentation de la teneur en liant et en plastifiant par rapport à une suspension pérovskite dense, de manière à assurer une tenue mécanique et une flexibilité de la bande crue satisfaisantes. Le taux de charge de la suspension est également réduit en raison de l'augmentation de viscosité résultant de l'ajout de l'agent porogène.

### 3. Coulage en bande, découpe et thermocompression

Après coulage de la suspension selon le protocole établi dans le chapitre 1 de la partie II et séchage de la bande, celle-ci est poinçonnée en pastilles de 30 mm de diamètre. Une bande crue a une épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Plusieurs pastilles d'une même bande sont ensuite empilées puis thermocompressées à une température de 85°C et sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn. Le taux de compaction (inorganique uniquement) varie de 47,3% pour le graphite à 53% pour l'amidon de maïs. Les pastilles sont conservées en milieu anhydre pour éviter toute reprise d'eau et gonflement des particules d'amidon de maïs.

### 4. Déliantage

Le cycle thermique de déliantage d'un matériau de cathode contenant un agent porogène diffère de celui d'un matériau n'en contenant pas, mais diffère également selon le type d'agent porogène utilisé (Figure III-3). En effet, la pyrolyse de l'amidon de maïs est réalisée à plus faible température (de l'ordre de 600°C) que celle du graphite (de l'ordre de 900°C).

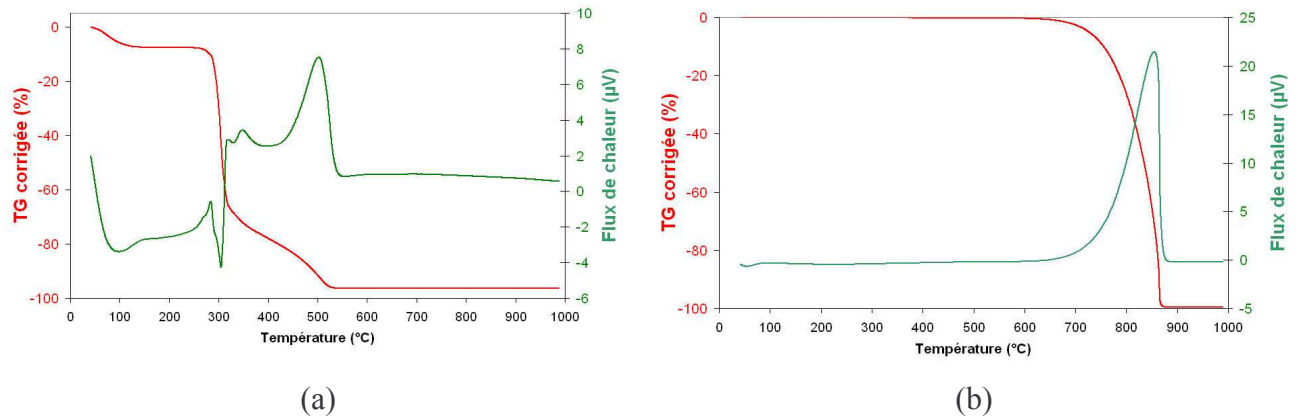


Figure III-3 : ATD-TG de l'amidon de maïs (a) et du graphite (b) réalisées sous air à 1000°C, avec une rampe de montée en température de 5°C/mn.

Le cycle thermique de déliantage des échantillons de cathode contenant un agent porogène est résumé dans le Tableau III-4 :

Agent porogène	Rampe 1	Palier	Rampe 2
Amidon de maïs	0,2°C/mn	600°C-2h	5°C/mn → Tamb
Graphite	0,2°C/mn	900°C-2h	5°C/mn → Tamb

Tableau III-4 : Cycle thermique de déliantage sous air des échantillons de cathode contenant un agent porogène.

### 5. Frittage

Une analyse dilatométrique a été réalisée sur un matériau de cathode poreux (amidon de maïs,  $f_v^{AP}=42,2\%$ ), de manière à évaluer son retrait au cours du frittage sous air à 1400°C pendant 2h (Figure III-4).

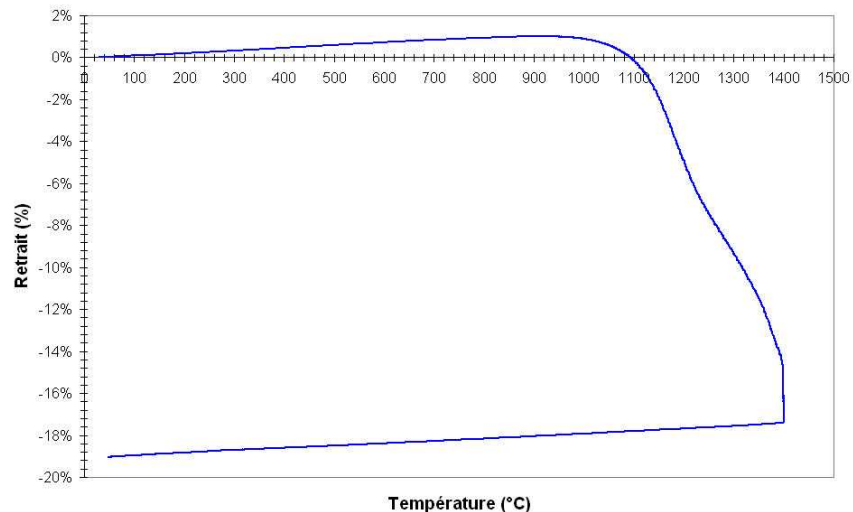
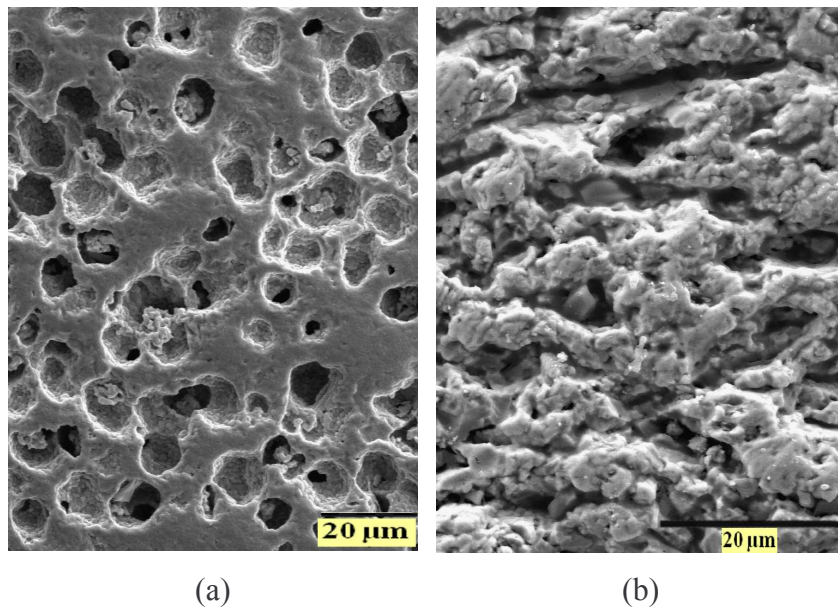


Figure III-4 : Analyse dilatométrique effectuée à 1400°C pendant 2h sur un échantillon pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ ) poreux (amidon de maïs,  $f_v^{AP} = 42,2\%$ ) thermocompressé et délianté.

Le frittage de ce matériau sous air à 1400°C pendant 2h conduit à un retrait linéaire de 19% et à une densité relative de 66,5% (Figure III-5 (a)).

Quant au matériau de cathode poreux élaboré en utilisant le graphite, la porosité, de l'ordre de 30,5%, est lamellaire et orientée parallèlement au sens du coulage. Les ligaments sont relativement denses (Figure III-5 (b)). Cependant, la porosité est majoritairement fermée, ce qui est évidemment à proscrire pour un matériau de cathode. A la vue de ces résultats, l'utilisation du graphite sera abandonnée et dans la suite de l'étude, seul l'amidon de maïs sera employé en tant qu'agent porogène.



**Figure III-5 : Micrographies MEB d'une coupe d'un échantillon de cathode fritté sous air à 1400°C pendant 2h, (a) amidon de maïs et (b) graphite.**

## 6. Conclusion

Il est possible d'élaborer un matériau de cathode poreux par incorporation d'un agent porogène dans la suspension de coulage en bande. L'amidon de maïs constituera notre référence dans la suite de l'étude étant donné que le graphite conduit à une porosité plus faible et essentiellement fermée.

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'un cœur de pile constitué d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode, par coulage en bande et co-frittage. Le succès du co-frittage des trois matériaux réside en partie dans une adaptation de leurs comportements au frittage.

A ce stade, le frittage de l'électrolyte et de la cathode est relativement différent, d'un point de vue de la température de début de densification mais aussi du retrait final (Figure III-6). Dans la suite de l'étude, nous nous attacherons donc à ajuster le comportement au frittage de ces deux matériaux de manière à éviter toute formation de fissures, de délamination ou de déformations pendant l'étape de co-frittage.



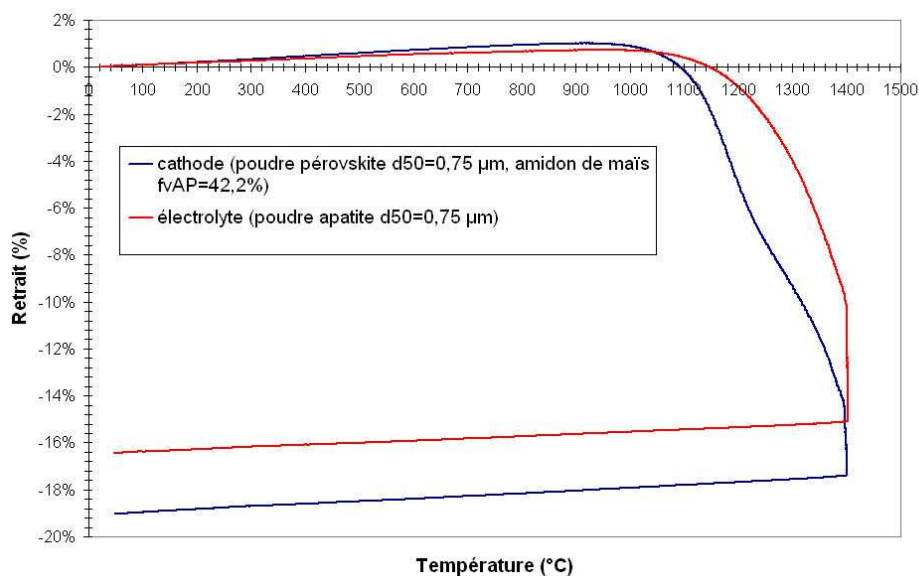


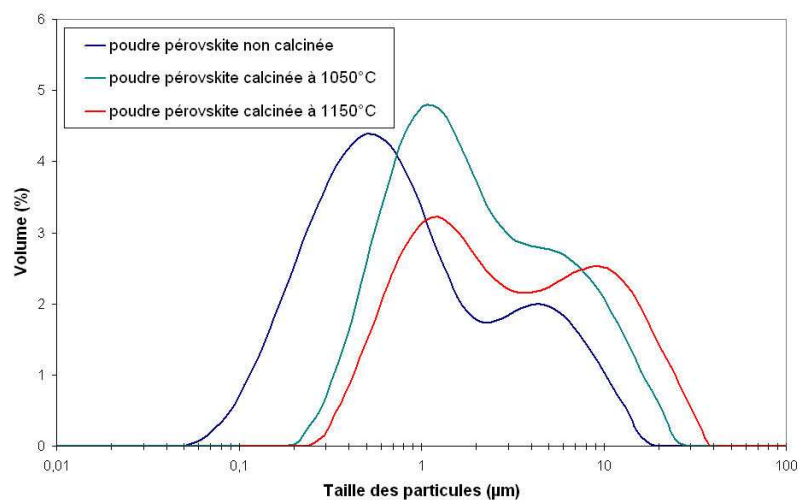
Figure III-6 : Comportement au frittage de l'électrolyte apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ ) et de la cathode pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $d_{50}=0,75\mu\text{m}$ , amidon de maïs  $f_v^{AP}=42,2\%$ ).

### C. Adaptation du comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode

La poudre apatite présente une répartition granulométrique monomodale centrée sur  $0,75\mu\text{m}$  et le frittage du matériau d'électrolyte à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h conduit à un matériau dense ( $d_r = 98,2\%/d_{th}$ ). L'adéquation entre les températures de début de densification des matériaux d'électrolyte et de cathode a été réalisée grâce à une diminution de la réactivité au frittage de la poudre pérovskite. Les retraits finaux des deux matériaux, quant à eux, ont été ajustés en modifiant les taux de compaction en cru. Ces derniers sont adaptés en modifiant la teneur en organiques introduits dans les suspensions de coulage ainsi que le rapport volumique liant sur plastifiant.

De manière à diminuer sa réactivité au frittage, la poudre pérovskite a été calcinée à  $1050$  et  $1150^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure III-7 et Tableau III-5).





**Figure III-7 : Répartition granulométrique des poudres pérovskites calcinées à différentes températures.**

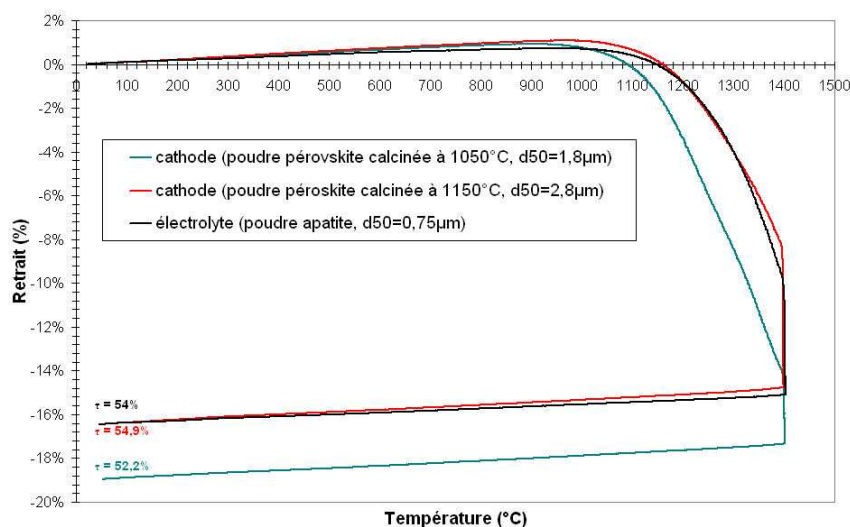
La calcination de la poudre pérovskite à différentes températures conserve la répartition bimodale de la distribution granulométrique.

Température de calcination (°C)	$d_{50}$ (µm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
Non calcinée	0,75	5,2
1050	1,84	2,7
1150	2,84	2,1

**Tableau III-5 : Influence de la température de calcination de la poudre pérovskite sur ses paramètres physico-chimiques (granulométrie et surface spécifique).**

La surface spécifique de la poudre diminue avec l'augmentation de la température de calcination. L'objectif consistant à diminuer la réactivité de la poudre pérovskite est ici atteint.

A partir des poudres pérovskite calcinées, deux échantillons poreux ont été réalisés par coulage en bande de suspensions. Dans les deux cas, la fraction volumique d'amidon de maïs incorporé a été fixée à 42,2%. Une analyse dilatométrique a ensuite été effectuée sur chaque échantillon délianté (Figure III-8). Le comportement dilatométrique de l'électrolyte est reporté sur la figure de manière à le comparer avec celui des cathodes.



**Figure III-8 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'électrolyte avec celui des matériaux de cathode élaborés à partir de poudres pérovskite calcinées à 1050 et 1150°C.  $\tau$  représente le taux de compaction des échantillons déliantés.**

La calcination de la poudre pérovskite à 1150°C pendant 2h permet de faire concorder les températures de début de frittage de l'électrolyte et de la cathode. Les retraits obtenus après frittage sont identiques. A 1050°C, la diminution du taux de compaction par rapport à l'électrolyte a pour conséquence une augmentation du retrait au frittage de 3% et la température de début de densification reste inférieure à celle de l'électrolyte.

#### **D. Elaboration de matériaux poreux à porosité contrôlée par coulage en bande de suspensions pérovskite chargées en amidon de maïs**

Dans la suite de l'étude, la poudre pérovskite a été calcinée sous air à 1150°C pendant 2h. Deux proportions différentes d'amidon de maïs ont été incorporées dans les suspensions de coulage. Les teneurs en porosité résultantes des cathodes frittées sous air à 1400°C pendant 2h varient de 35,8% à 42,7% (Tableau III-6 et Figure III-9).

Fraction volumique de porogène (%)	Taux de porosité (%)
49,7	42,7
42,2	35,8

**Tableau III-6 : Correspondance entre la fraction volumique de porogène introduite dans la suspension de coulage en bande et le taux de porosité de la cathode mesuré par poussée d'Archimède.**

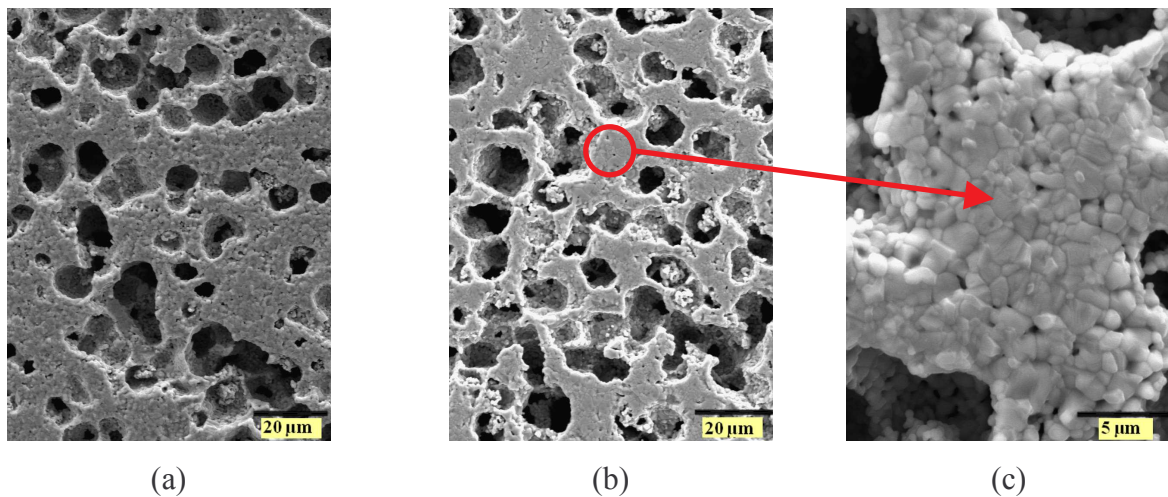


Figure III-9 : Microstructures des échantillons de cathode frittés contenant (a) un taux de porosité de 35,8% et (b) de 42,7% ; (c) zoom sur un ligament.

Dans les deux cas, la porosité est interconnectée et débouchante en surface. Les ligaments sont relativement denses, avec une taille moyenne des grains de 1,5  $\mu\text{m}$ .

La teneur en amidon de maïs dans la suspension de coulage influence peu le retrait que prend la cathode au cours de son frittage (Figure III-10) : la différence de retrait entre les cathodes contenant respectivement 42,2% et 49,7% d'agent porogène est de 1,3%.

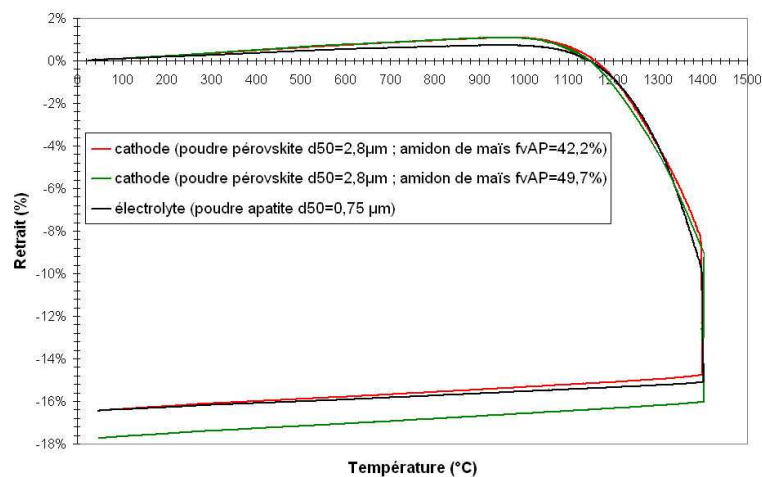
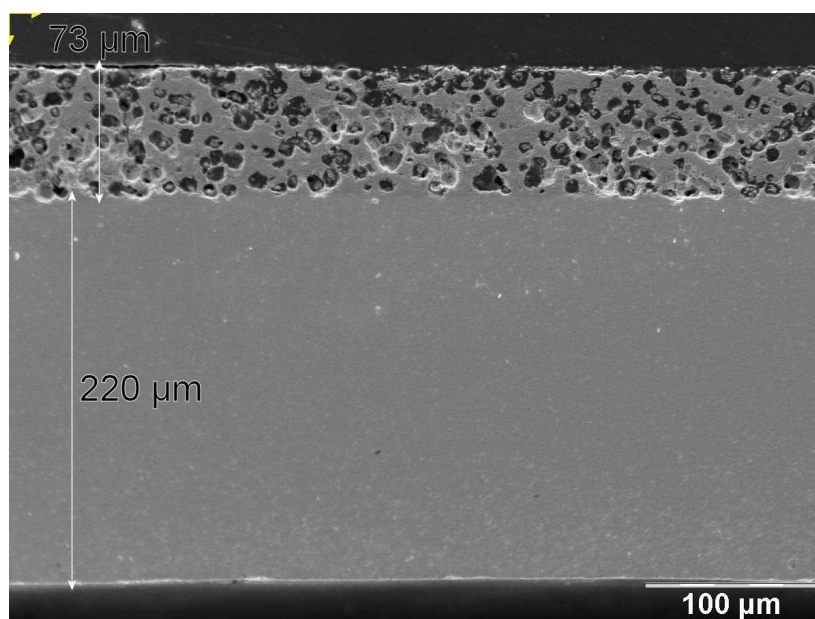


Figure III-10 : Influence de la teneur en porogène sur le retrait au frittage du matériau de cathode.

### E. Co-frittage de l'électrolyte et de la cathode

La demi cellule électrolyte-cathode a été élaborée en empilant une pastille d'électrolyte (poudre apatite,  $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ ) et une pastille de cathode poreuse (poudre pérovskite,  $d_{50} = 2,8 \mu\text{m}$  ; amidon de maïs,  $f_v^{AP} = 42,2\%$  ou  $49,7\%$ ). L'empilement a ensuite été thermocompressé à  $85^\circ\text{C}$  et sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure III-11).



**Figure III-11 : Micrographie MEB de la demi-cellule électrolyte-cathode co-frittée sous air à 1400°C pendant 2h ( $f_v^{AP}$  cathode = 42,2%).**

La demi-cellule est plane. Aucune délamination n'a été observée entre les deux matériaux. L'électrolyte dense et la cathode poreuse ont des épaisseurs respectivement égales à 220 μm et 73 μm. La porosité de la cathode semble interconnectée et ouverte avec une taille de pores d'environ 15 μm. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur des cathodes massives (Figure III-9).

Des analyses EDS réalisées à l'interface entre l'électrolyte et la cathode et dans l'électrolyte à 2 μm de l'interface ont montré l'absence de diffusion des éléments de la pérovskite (Mn, Co) dans l'apatite (Figure III-12 (a)). De plus, aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des RX sur un mélange de poudres apatite et pérovskite fritté à 1400°C pendant 2h puis vieilli à 700°C pendant 48h (Figure III-12 (b)). Ces analyses permettent de montrer que les matériaux d'électrolyte et de cathode sont stables chimiquement pendant le frittage et le fonctionnement de la pile à 700°C.

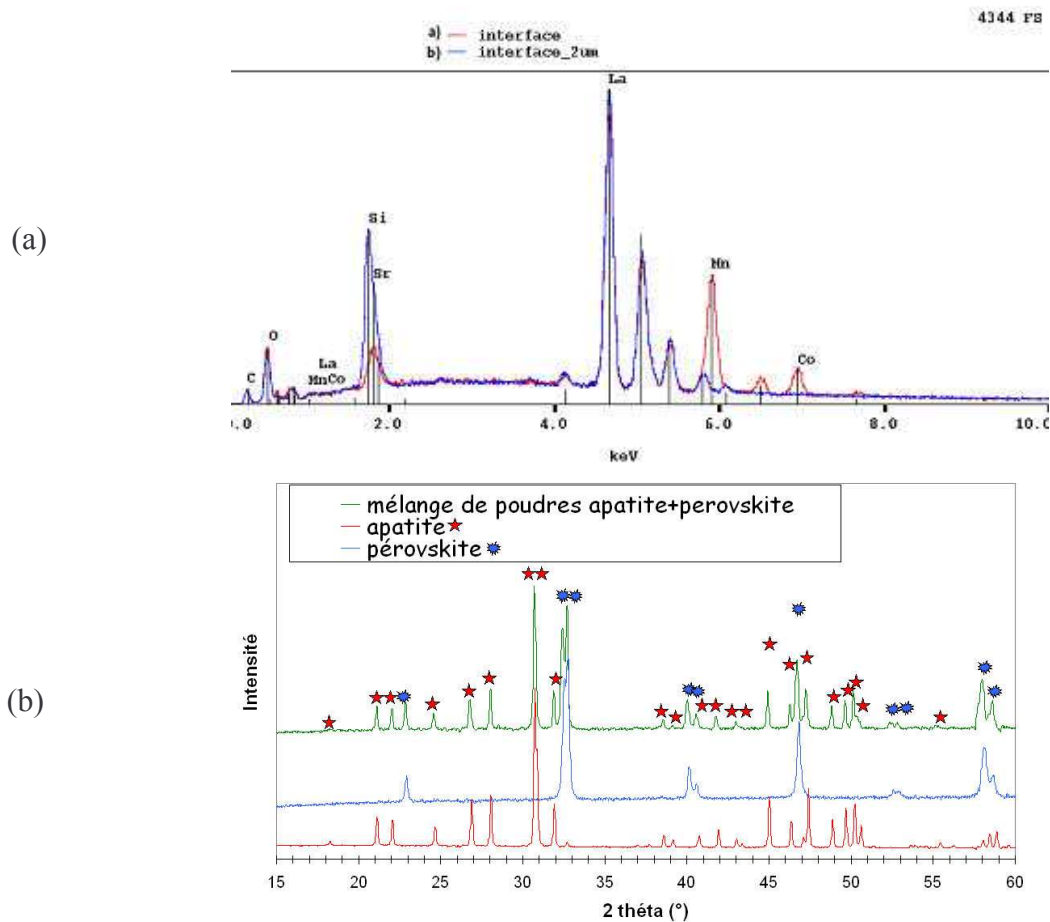


Figure III-12 : (a) Analyses EDS effectuées à l'interface entre l'électrolyte (apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ) et la cathode (pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) et dans le matériau d'électrolyte à 2  $\mu\text{m}$  de l'interface et (b) diffractogramme effectué sur un mélange de poudres apatite+pérovskite (50/50 vol) fritté sous air à 1400°C pendant 2h et vieilli sous air à 700°C pendant 48h.

## F. Conclusion

Des matériaux poreux ( $35,8\% < \text{porosité interconnectée} < 42,7\%$ ) ont été élaborés par coulage en bande de suspensions de pérovskite contenant un agent porogène (amidon de maïs et graphite). Le graphite a été abandonné car il ne permet pas d'obtenir une porosité débouchante en surface suffisante après frittage. En revanche, l'incorporation de l'amidon de maïs dans une suspension de coulage conduit à des matériaux dont la porosité est ouverte et interconnectée. Ces paramètres sont importants car ils vont contrôler la diffusion du gaz à travers l'épaisseur du matériau de cathode depuis sa surface jusqu'à l'interface avec l'électrolyte. Le flux de gaz traversant un matériau poreux est directement relié à l'interconnexion du réseau poreux. Il nous a donc semblé intéressant de mesurer la perméabilité du support poreux en fonction du taux de porosité de la cathode (partie III).

Les cinétiques de frittage et les retraits de l'électrolyte et de la cathode ont été ajustés et le co-frittage des deux matériaux à 1400°C pendant 2h permet d'obtenir une demi cellule plane sans délamination ni réactivité chimique entre l'apatite et la pérovskite.

### III. Perméabilité gazeuse d'un support poreux

#### A. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de mesurer un flux de gaz (azote) traversant une membrane poreuse élaborée par coulage en bande d'une suspension pérovskite contenant de l'amidon de maïs et frittée sous air à 1400°C pendant 2h. Deux membranes, d'une épaisseur de 1,2 mm, contenant des taux de porosité de 35,8 à 42,7% ont été testées.

Les mesures sont effectuées à température ambiante.

Une des faces du support poreux est soumise à un débit d'azote croissant, alors que l'autre face reste à la pression atmosphérique. La différence de pression entre les deux faces du support est mesurée par un capteur de pression différentiel et le débit d'azote est contrôlé par un débitmètre gazeux (Figure III-13).

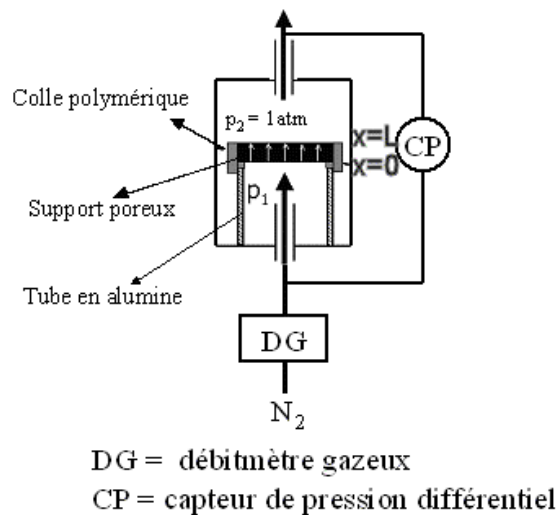


Figure III-13 : Schéma du montage de mesure de la perméabilité gazeuse de supports poreux.

#### B. Diffusion du gaz à travers un support poreux, loi de Darcy

La circulation d'un gaz à travers un support poreux dépend de la taille et de la morphologie des pores constitutifs du réseau poreux et de la tortuosité des pores.

La tortuosité  $\tau$  de la porosité peut être définie comme le carré du rapport de la distance parcourue par le fluide,  $L_e$  sur la distance effective de déplacement,  $L$  <sup>[12]</sup> (équation III-1).

$$\tau = \left( \frac{L_e}{L} \right)^2 \quad \text{Équation III-1}$$

Avec  $L_e$  = longueur effective du déplacement du fluide, c'est-à-dire longueur moyenne des lignes de courant du fluide traversant l'échantillon,



$L$  = distance parcourue par le fluide, c'est-à-dire longueur de l'échantillon poreux dans la direction de l'écoulement.

Lorsqu'une structure poreuse est soumise à un flux de gaz, deux types d'écoulements peuvent être observés : un écoulement visqueux (flux de Poiseuille) et un écoulement non visqueux (flux de Knudsen et flux de glissement).

Le flux total de gaz à travers la membrane poreuse est donc défini comme étant la somme des trois contributions :

$$Q = Q_{\text{Knudsen}} + Q_{\text{glissement}} + Q_{\text{Poiseuille}} \quad \text{Équation III-2}$$

Le flux dominant parmi ces trois contributions dépendra du nombre de Knudsen ( $Kn$ ) défini comme étant le rapport du rayon moyen d'interconnexion des pores,  $r_p$  sur le libre parcours moyen des molécules de gaz,  $\lambda$ . Dans le cas d'un flux d'azote,  $\lambda = 65$  nm.

Pour des pores de petite taille où le rapport  $2r_p/\lambda$  est très inférieur à 1, le flux de Knudsen est le mécanisme de transport du gaz dominant. Lorsque le rapport est compris entre 1 et 10, le flux de glissement apporte une contribution dominante sur le flux total, bien que le flux visqueux de Poiseuille et le flux de Knudsen soient aussi présents. Enfin, pour des pores de plus grandes dimensions où le rapport est largement supérieur à 10, le flux de Poiseuille domine bien qu'une contribution de flux par glissement ne soit pas négligeable <sup>[13]</sup>.

La perméabilité apparente  $k_A$  au gaz relative à l'écoulement visqueux dans un support poreux peut être calculée à partir du débit volumique de gaz traversant l'échantillon ( $D_v$ ,  $m^3/s$ ), par application directe de la loi de Darcy <sup>[14-16]</sup> :

$$D_v = -\frac{k_A}{\mu} S \frac{dP}{dx} \quad \text{Équation III-3}$$

$\mu$  représente la viscosité du gaz ( $\mu_{\text{azote}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$  Pa.s),  $S$  est la section de passage du gaz ( $m^2$ ) et  $dP/dx$  représente le gradient de pression dans le pore.

L'intégration de cette équation sur la longueur de l'échantillon traversé par le gaz (de  $x=0$  à  $x=L$ , avec  $P=P_1$  pour  $x=0$  et  $P=P_2$  pour  $x=L$ ) conduit à l'équation III-4 :

$$P_2 D_v L = -\frac{k_A}{\mu} S \frac{(P_2^2 - P_1^2)}{2} = +\frac{k_A}{\mu} S \Delta P \times P_m \quad \text{Équation III-4}$$



Avec  $\Delta P = P_1 - P_2$ , la différence de pression mesurée par le capteur de pression différentiel

et  $P_m = \frac{P_1 + P_2}{2}$ , la pression moyenne du gaz au sein de l'échantillon.

L'équation III-4 peut également s'écrire :

$$\frac{P_2 D_{v2}}{RTS\Delta P} = + \frac{k_A}{RT\mu L} P_m \quad \text{Équation III-5}$$

R est la constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et T est la température (K).

En exprimant le débit volumique  $D_{v2}$  en mol/s, la loi de Darcy se met sous la forme :

$$\frac{D_{v2}}{S\Delta P} = + \frac{k_A}{RT\mu L} P_m \quad \text{Équation III-6}$$

L'expression de la loi de Darcy (équation III.6) n'est pas rigoureusement exacte car cette loi ne tient compte que de l'écoulement visqueux d'un gaz. Or, l'écoulement gazeux n'est pas purement visqueux et la contribution d'un flux de glissement doit être prise en compte<sup>[15, 16]</sup>.

Il existe différentes méthodes permettant d'isoler la part des écoulements visqueux des écoulements non visqueux. L'approche de Carman<sup>[12]</sup> permet à partir des mesures de  $\frac{D_{v2}}{S\Delta P}$ , de définir les perméabilités intrinsèques  $k_v$  et  $k_{gl}$  relatives aux écoulements visqueux et aux écoulements par glissement (équation III-7).

$$\frac{D_{v2}}{S\Delta P} = AP_m + B \quad \text{Équation III-7}$$

Carman considère dans cette expression que le flux est laminaire et que la pression est suffisamment élevée pour que le flux non visqueux de Knudsen puisse être considéré comme négligeable par rapport aux flux de glissement et de Poiseuille. La vérification du caractère laminaire du flux d'azote au sein du matériau poreux sera effectuée en calculant le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho V d}{\mu} \quad \text{Équation III.8}$$

$\rho$  est la masse volumique de l'azote ( $\text{kg.m}^{-3}$ ), V est la vitesse du gaz à travers les pores (m/s), d est le diamètre moyen des pores (m) et  $\mu$  est la viscosité du gaz (Pa.s).

Le tracé de  $\frac{D_{v2}}{S\Delta P}$  en fonction de la pression moyenne (équation III-7) est une droite de pente A et d'ordonnée à l'origine B (Figure III-14). Le premier terme A (équation III-9) est relatif à l'écoulement visqueux de Poiseuille et permet d'avoir accès à la perméabilité intrinsèque  $k_v$  ;

le second terme B (équation III-10) correspond à l'écoulement par glissement et permet de déterminer  $k_{gl}$ .

$$A = \frac{k_v}{RT\mu L} \text{ avec } k_v = \frac{\varepsilon_p r_p^2}{\tau} \quad \text{Équation III-9}$$

$$B = \frac{4}{3} \frac{k_{gl}}{RTL} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \text{ avec } k_{gl} = \frac{\varepsilon_p r_p}{\tau} \quad \text{Équation III-10}$$

M est la masse molaire du gaz ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$\varepsilon_p$  est le taux de porosité de l'échantillon (%),  $r_p$  est le rayon moyen d'interconnexion des pores (m) et  $\tau$  représente la tortuosité de la porosité.

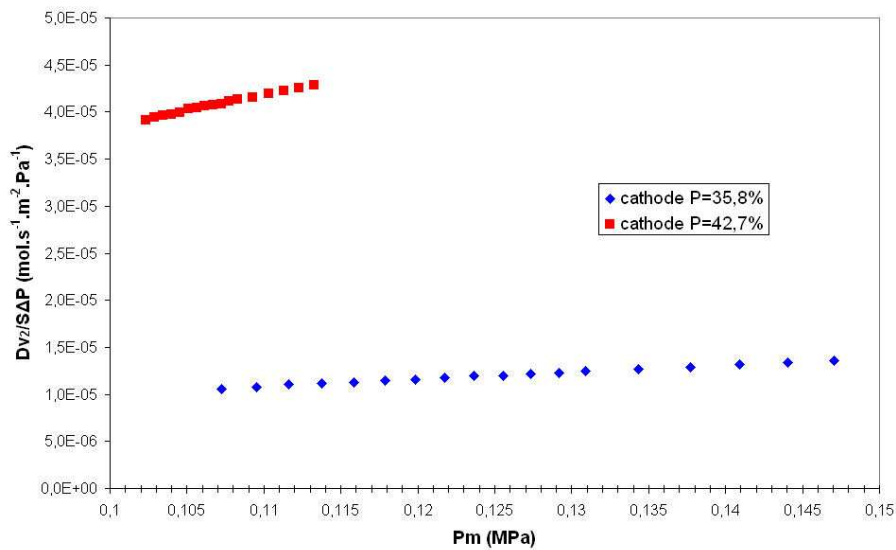


Figure III-14 : Evolution du flux d'azote traversant une membrane poreuse pour deux taux de porosité.

Le flux d'azote traversant la membrane poreuse augmente avec le taux de porosité.

Le rapport A/B est couramment utilisé pour déterminer le rayon moyen d'interconnexion des pores  $r_p$  ainsi que la tortuosité de la porosité  $\tau$  [17, 18] (équations III-11 et III-12) :

$$r_p = \frac{16A\mu}{3B} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Équation III-11}$$

$$\tau = \frac{256\varepsilon_p A\mu}{9B^2\pi ML} \quad \text{Équation III-12}$$

Les diamètres d'interconnexion des pores, calculés à partir de l'équation III-11, sont respectivement de 2,5 et 6,2  $\mu\text{m}$  pour des membranes dont le taux de porosité est de 35,8 et 42,7%.

Le nombre de Reynolds est inférieur à  $10^2$  permettant de considérer un flux laminaire.

Le nombre de Knudsen a été calculé à partir des résultats et est dans les deux cas largement supérieur à 10, ce qui signifie que l'écoulement gazeux à travers la membrane est majoritairement visqueux.

A la vue des résultats présentés Figure III-14, l'augmentation du diamètre d'interconnexion des pores avec la porosité est bénéfique pour la diffusion du gaz dans le support poreux. Néanmoins, la tortuosité de la porosité est un paramètre important dans le cadre de notre application car une porosité très tortueuse est certainement bénéfique à un plus grand échange de l'oxygène gazeux avec le matériau de cathode conducteur mixte. Ainsi, la tortuosité de la porosité, calculée à partir de l'équation III-12, varie de 18,4 à 30,1 lorsque le taux de porosité de la cathode passe de 35,8% à 42,7%.

### C. Conclusion

Une membrane est d'autant plus perméable aux gaz qu'elle est poreuse. De plus, le diamètre moyen d'interconnexion des pores ainsi que la tortuosité de la porosité augmentent avec le taux de porosité de la membrane dans la gamme de porosité testée. L'influence de l'évolution de ces paramètres sur les performances électriques du matériau de cathode sera évaluée dans le chapitre suivant.

## IV. Propriétés électriques de la cathode

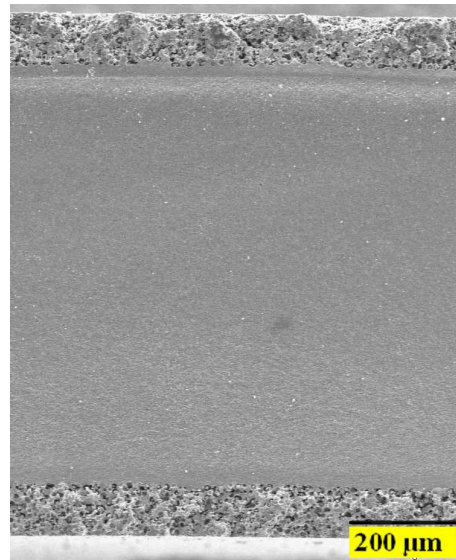
Les performances électrochimiques du matériau de cathode ont été évaluées, par spectroscopie d'impédance, sur des cellules symétriques - cathode,  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  /électrolyte,  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ /cathode - réalisées par coulage en bande et co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h.

Nous avons ici évalué l'influence du taux de porosité de la cathode, de son épaisseur ainsi que de sa composition chimique sur la résistance d'électrode.

Les mesures d'impédance ont été réalisées de 300 à 900°C avec une tension alternative de 30 mV, à l'OCV et pour une gamme de fréquence allant de  $10^{-3}$  à  $10^6$  Hz.

### A. Influence du taux de porosité de la cathode

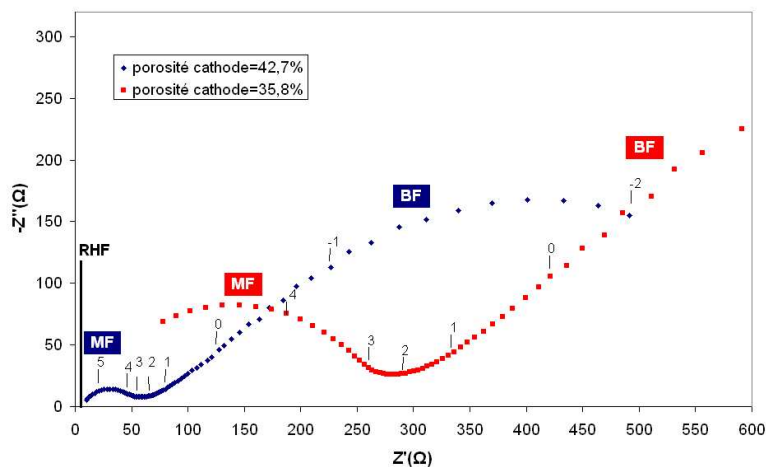
Deux fractions volumiques d'amidon de maïs, respectivement égales à 42,2% et 49,7% ont été introduites dans les suspensions de coulage des cathodes. Les cellules symétriques ont été élaborées en empilant 5 pastilles d'électrolyte (poudre apatite,  $d_{50}=0,75 \mu\text{m}$ ,  $e_{\text{crué}}=250 \mu\text{m}$ ) et deux pastilles poreuses de cathode (poudre pérovskite calcinée à 1150°C,  $e_{\text{crué}}=95 \mu\text{m}$ ) de chaque côté de l'électrolyte. L'empilement a ensuite été thermocompressé à 85°C sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h (Figure III-15).



**Figure III-15 : Micrographie MEB d'une cellule symétrique cathode/électrolyte/cathode frittée sous air à 1400°C pendant 2h ; la porosité de la cathode est ici de 35,8%.**

L'épaisseur est d'environ 790  $\mu\text{m}$  pour l'électrolyte dense et 92  $\mu\text{m}$  pour la cathode poreuse. La diminution significative de l'épaisseur des matériaux frittés est due en partie au retrait pris par ces matériaux lors du frittage mais aussi à un fluage important des matériaux lors de la thermocompression, réduisant l'épaisseur des matériaux crus.

La Figure III-16 présente les diagrammes de Nyquist à 700°C sous air des cellules symétriques dont les cathodes ont respectivement une porosité de 35,8 et 42,7%.

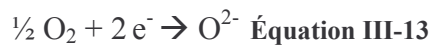


**Figure III-16 : Diagrammes de Nyquist à 700°C sous air des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode frittées à 1400°C pendant 2h. Le logarithme des fréquences de relaxation est indiqué sur les diagrammes.**

L'allure des diagrammes de Nyquist est identique pour les deux échantillons avec une répartition en fréquence similaire. Par contre, la résistance globale du système

(RHF+RMF+RBF) diminue lorsque la porosité de la cathode augmente. Ainsi, la résistance globale la plus faible est obtenue avec la cellule symétrique dont la cathode contient un taux de porosité de 42,7% ( $R_{\text{tot}} = 680 \Omega$ ).

La cinétique de réduction de l'oxygène dans une électrode conductrice mixte peut être explicitée par le modèle ALS (Adler, Lane, Steele)<sup>[19-21]</sup> dans lequel la réaction d'électrode



est assimilée à la conversion d'un courant électronique en un courant ionique à travers l'épaisseur du matériau d'électrode (Figure III-17). Dans le modèle ALS, l'impédance d'une cellule symétrique (cathode/électrolyte/cathode) s'exprime comme étant la somme de plusieurs contributions (équation III-14).

$$Z = R_{\text{électrolyte}} + Z_{\text{interfaces}} + Z_{\text{chem}} \quad \text{Équation III-14}$$

$R_{\text{électrolyte}}$  correspond à la résistance de l'électrolyte,

$Z_{\text{interfaces}}$  correspond à l'impédance du mécanisme de transfert d'électrons se produisant à l'interface entre la cathode et l'interconnecteur, et du mécanisme de transfert des ions  $\text{O}^{2-}$  à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode,

$Z_{\text{chem}}$  regroupe plusieurs mécanismes se produisant au sein du matériau d'électrode : diffusion du gaz  $\text{O}_2$  dans les pores du matériau d'électrode, adsorption de l'oxygène gazeux à la surface de l'électrode, dissociation de l'oxygène gazeux en espèces atomiques, transfert de charge à la surface de l'électrode et formation d'ions oxyde, diffusion des ions oxyde dans le réseau pérovskite par lacunes jusqu'à l'interface.

La résistance d'électrode est ici constituée de deux arcs de cercle, un à moyenne fréquence (MF) et l'autre à basse fréquence (BF) (Figure III-16).

Dans la suite de l'étude, nous allons vérifier si ces arcs de cercle correspondent aux contributions proposées par le modèle ALS ( $Z_{\text{interfaces}}$  et  $Z_{\text{chem}}$ ). Pour cela, nous comparerons les valeurs de capacités de chaque contribution à celles de systèmes connus.

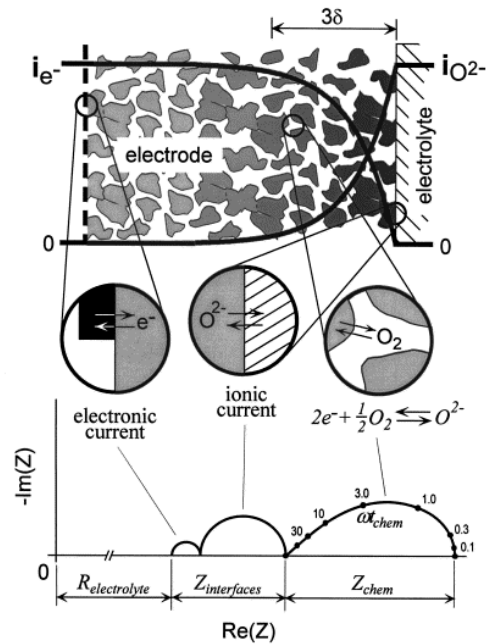


Figure III-17 : Représentation schématique du modèle proposé par Adler-Lane-Steele <sup>[21]</sup>.

D'après le modèle ALS, l'intersection à haute fréquence, notée RHF (Figure III-16), doit théoriquement correspondre à la chute ohmique de l'électrolyte. La Figure III-18 représente l'évolution de la conductivité calculée à partir de RHF (équation III-15) pour les deux cellules symétriques (porosité cathode = 35,8% et 42,7%), comparée à celle de l'électrolyte seul.

$$\sigma = (1/RHF) * (l/S) \quad \text{Équation III-15}$$

$l$  correspond à l'épaisseur de l'électrolyte (cm) et  $S$  est la surface géométrique de la cellule ( $\text{cm}^2$ ).

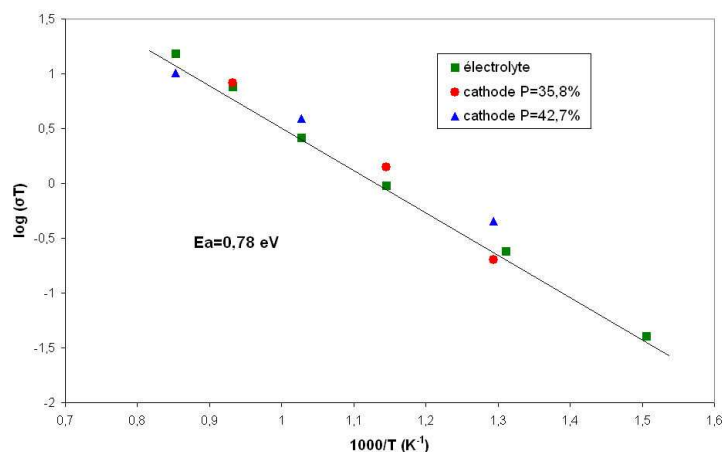
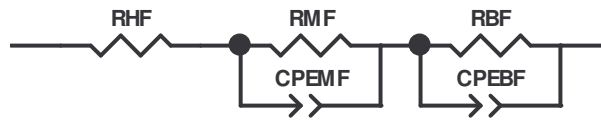


Figure III-18: Variation de la conductivité calculée à partir de RHF pour les cellules symétriques  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}/\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}/\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  frittées pendant 2 heures sous air à  $1400^\circ\text{C}$ . Les valeurs de conductivité de l'électrolyte apatite en fonction de la température sont également reportées.

Les valeurs de conductivité des cellules calculées à partir de RHF ainsi que les énergies d'activation sont quasiment identiques à celles de l'électrolyte seul. La résistance RHF semble ainsi correspondre à la chute ohmique de l'électrolyte.

A 700°C, la réponse électrochimique de l'électrode est comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^6$  Hz pour les cathodes contenant respectivement 35,8% et 42,7% de porosité (Figure III-16). Elle peut être représentée par deux contributions R//CPE ( $R_{MF}$ // $CPE_{MF}$  et  $R_{BF}$ // $CPE_{BF}$ , Figure III-19). Nous avons vu que RHF correspondait à la chute ohmique de l'électrolyte.

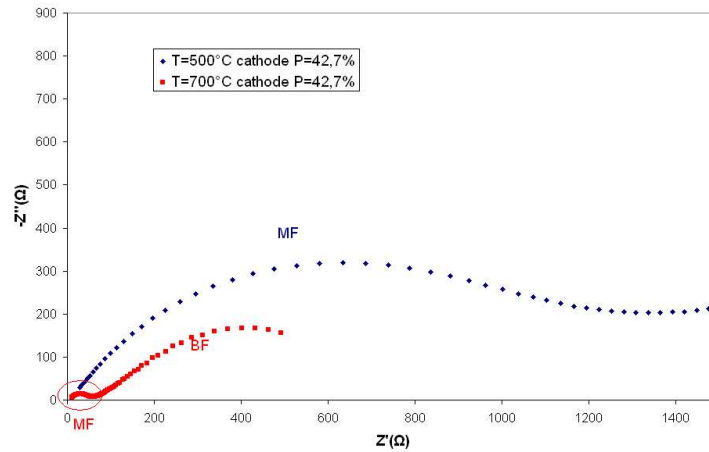


**Figure III-19 : Circuit électrique équivalent représentant la réponse électrochimique des cellules symétriques à 700°C.**

La contribution à moyenne fréquence ( $10^3$  Hz  $<$   $f$   $<$   $10^6$  Hz) a une capacité moyenne de l'ordre de  $10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup> pour les cathodes contenant 35,8% et 42,7% de porosité. Dans le système Nd<sub>1,95</sub>NiO<sub>4</sub>/YSZ/Nd<sub>1,95</sub>NiO<sub>4</sub>, Mauvy et al.<sup>[22]</sup> ont mesuré une capacité de l'ordre de  $10^{-7}$  F/cm<sup>2</sup> pour la contribution à MF et attribuent cette contribution au transfert d'ions oxygènes se produisant à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Nos valeurs de capacité étant proches, la contribution MF pourrait correspondre au transfert de charge à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode.

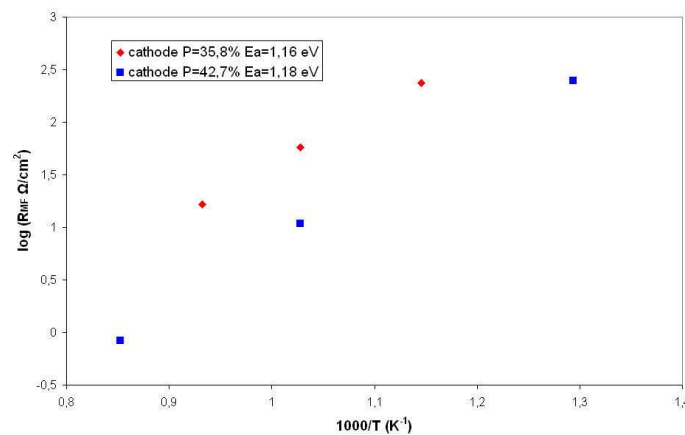
L'amplitude des arcs de cercle de cette contribution diminue avec la température (Figure III-20). Le transfert ionique est donc un processus thermiquement activé.





**Figure III-20 : Evolution de la contribution MF avec la température pour une cathode contenant 42,7% de porosité.**

La Figure III-21 représente la variation de la résistance de la contribution moyenne fréquence pour les deux cellules.



**Figure III-21 : Evolution de la résistance de la contribution moyenne fréquence en fonction de la température pour les cellules symétriques dont la cathode contient 35,8 et 42,7% de porosité (la résistance a été normalisée par rapport à la surface de l'électrode).**

Les résistances obéissent à une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation est de l'ordre de 1,2 eV. La résistance de la cathode diminue avec l'augmentation du taux de porosité.

La contribution basse fréquence BF de résistance  $R_{BF}$  ( $10^{-1} < f < 10^3$  Hz) avec une capacité de l'ordre de  $10^{-2}$  F/cm<sup>2</sup>, pourrait correspondre au procédé nommé  $Z_{chem}$  dans le modèle ALS [19]. Dans ce cas, la capacité n'a pas pu être calculée pour des températures inférieures à 700°C car cette contribution n'a pu être clairement identifiée (Figure III-16). Néanmoins, le diagramme de Nyquist montre que la résistance à basse fréquence diminue lorsque le taux de porosité de la cathode augmente.

La résistance BF est supérieure à la résistance MF. La contribution à basse fréquence semble donc être l'étape limitant la cinétique de réaction d'électrode. Cette contribution semble être attribuée à la diffusion du gaz dans le matériau d'électrode ou l'adsorption d'oxygène sur la surface de l'électrode [21, 23].

Il serait désormais intéressant de corrélérer les valeurs des résistances d'électrode obtenues par spectroscopie d'impédance avec les valeurs de la tortuosité de la porosité calculées dans le paragraphe précédent. Ces valeurs sont rappelées dans le Tableau III-7.

	Taux de porosité (%)	Tortuosité	Diamètre moyen d'interconnexion des pores ( $\mu\text{m}$ )	Résistance d'électrode ( $\Omega$ )
Cathode 1	35,8	18,4	2,5	1700
Cathode 2	42,7	30,1	6,2	680

**Tableau III-7 : Evolution de la tortuosité de la porosité ainsi que du diamètre moyen d'interconnexion des pores en fonction du taux de porosité des électrodes massives.**

L'augmentation de la porosité de l'électrode induit une augmentation de la tortuosité ainsi que du rayon moyen d'interconnexion des pores. D'après les résultats d'impédance, il apparaît qu'une augmentation de la tortuosité dans la cathode poreuse soit bénéfique pour les propriétés électriques de ce matériau ; en effet, plus la porosité d'un matériau sera tortueuse, meilleure sera l'adsorption des molécules de gaz sur sa surface et par conséquent meilleure sera l'activité catalytique de l'électrode pour la réduction de l'oxygène.

### Conclusions

La diminution de la résistance d'électrode, lorsque le taux de porosité de la cathode augmente, implique un meilleur apport du gaz oxygène avec une augmentation de la surface d'échange de l'oxygène avec la cathode. Le matériau de cathode étant un conducteur mixte, le nombre de points triples ( $\text{O}_2$ ,  $e^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) localisés dans l'électrode est accru et la résistance de transfert de charge s'en trouve diminuée.

Des améliorations peuvent être apportées pour diminuer la valeur de la résistance d'électrode qui reste néanmoins assez élevée ( $R_e = 130,5 \Omega/\text{cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{cathode}} = 42,7\%$ ). Plusieurs possibilités sont proposées pour augmenter l'activité catalytique de la cathode pour la réduction de l'oxygène et ainsi améliorer les performances électrochimiques. La première voie est d'augmenter la teneur en Co dans le matériau pérovskite choisi de manière à augmenter la conduction ionique de celui-ci. Néanmoins, cette solution ne sera pas retenue car il a été montré que l'augmentation de la teneur en Co induisait une forte augmentation du

coefficient d'expansion thermique des pérovskites <sup>[24]</sup>. L'écart entre les coefficients d'expansion thermique de l'apatite et de la pérovskite augmenterait, ce qui induirait des problèmes de délaminations entre les composants de la pile lors du co-frittage et lors de son fonctionnement.

Une seconde voie est d'optimiser la microstructure de la cathode de manière à augmenter la surface d'échange de l'oxygène avec le matériau de cathode. Cette voie a été abordée précédemment avec l'augmentation du taux de porosité de la cathode. Elle s'est révélée efficace puisqu'elle a conduit à des résistances de polarisation plus faibles. La diminution de la taille des particules de la cathode pourrait également être une solution pour diminuer la résistance d'électrode. En effet, certains auteurs ont montré que la diminution de la taille des particules du matériau de cathode augmentait la densité de points triples dans le matériau et donc induisait des valeurs de résistance plus faibles <sup>[22]</sup>.

Le matériau pérovskite retenu  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  est un conducteur mixte ; cependant, sa conductivité ionique est relativement faible ( $3,1 \cdot 10^{-5}$  S/cm à  $700^\circ\text{C}$  <sup>[24]</sup>). De ce fait, une troisième voie pour améliorer les performances électrochimiques est l'addition d'un conducteur ionique dans la pérovskite, ce qui permet d'accroître la densité de points triples et ainsi d'étendre la réaction de réduction de l'oxygène à tout le matériau de cathode <sup>[25-27]</sup>. Ce type de matériau est appelé composite. Il a été montré, par exemple, que l'addition de 50% vol d'une phase conductrice ionique YSZ dans la cathode de composition LSM permettait de diminuer la résistance de polarisation de 25% par rapport à sa valeur originale <sup>[28]</sup>.

A ce titre, la deuxième partie de ce paragraphe est consacrée à la caractérisation électrochimique d'une cellule symétrique dont la cathode est un matériau composite.

### B. Matériau de cathode composite

Le matériau de cathode composite considéré consiste en un mélange d'une phase apatite conductrice ionique et d'une phase pérovskite conductrice mixte (Figure III-22).

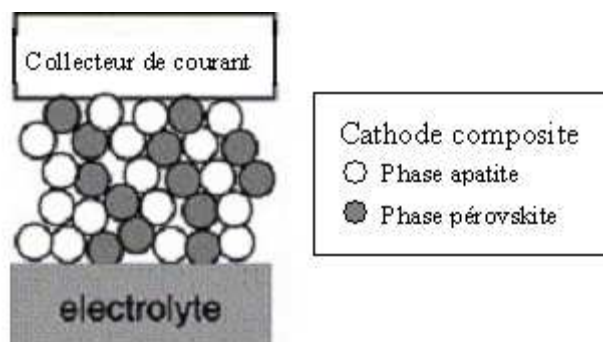


Figure III-22 : Schéma représentant la microstructure d'un matériau de cathode composite.

Le rôle de la phase pérovskite est de fournir des chemins de conduction électronique et de catalyser la formation des ions oxyde. Ces ions circulent alors dans les particules d'apatite qui, dans le cas où celles-ci percolent, transportent le flux ionique jusqu'à l'interface entre l'électrolyte et la cathode <sup>[29]</sup>.

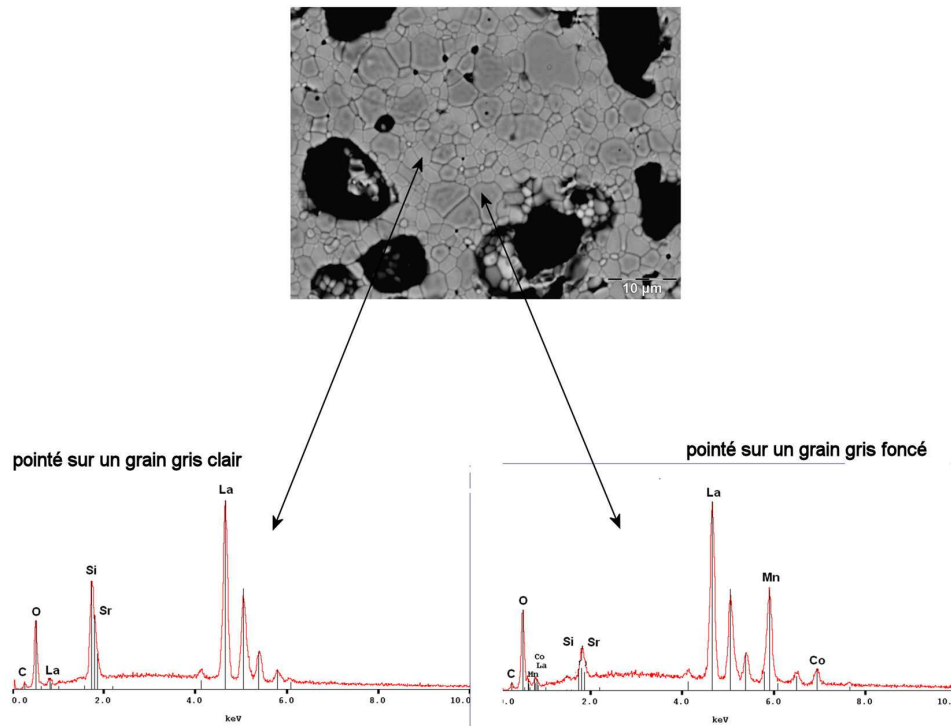
Le rapport phase apatite/phase pérovskite doit être choisi de manière à établir des chemins de conduction parallèles pour les ions et les électrons dans le matériau de cathode. La percolation des particules d'apatite et de pérovskite doit être assurée de manière à ce que les courants de conceptions ioniques et électroniques soient continus dans l'épaisseur du matériau <sup>[30]</sup>.

L'utilisation d'un matériau de cathode composite présente plusieurs avantages : tout d'abord, la compatibilité chimique entre le matériau de cathode et le matériau d'électrolyte sera accrue. Ensuite, la différence entre les coefficients de dilatation de l'électrolyte et de la cathode sera diminuée. Ces deux paramètres vont améliorer la rigidité de l'interface et réduire les risques de délamination entre les deux matériaux pendant le fonctionnement de la pile <sup>[23, 31, 32]</sup>.

Pour réaliser le matériau de cathode composite, les poudres d'apatite et de pérovskite ont été dispersées dans une suspension. Le rapport volumique apatite/pérovskite du matériau de cathode composite a été fixé à 50/50 et la fraction volumique de porogène a été choisie à 49,7%.

La cellule symétrique a été élaborée par coulage en bande et co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h.

La Figure III-23 représente une micrographie MEB du matériau de cathode composite contenant une porosité de 42,7%, corrélée à des analyses EDS effectuées sur deux grains différents.



**Figure III-23 : Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un matériau de cathode composite contenant une porosité de 42,7%, corrélée à des analyses EDS effectuées sur (a) un grain gris clair et (b) un grain gris foncé.**

Des contrastes chimiques différents sont visibles sur cette micrographie MEB. D'après les pointés EDS, les grains en gris clairs sont des grains d'apatite alors que les grains en gris foncés sont des grains de pérovskite. La cartographie effectuée sur le matériau composite (Figure III-24) révèle à la fois la présence de chemins de conduction ionique par les grains d'apatite (Si sur la cartographie) et électroniques par les grains de pérovskite (Mn et Co sur la cartographie).

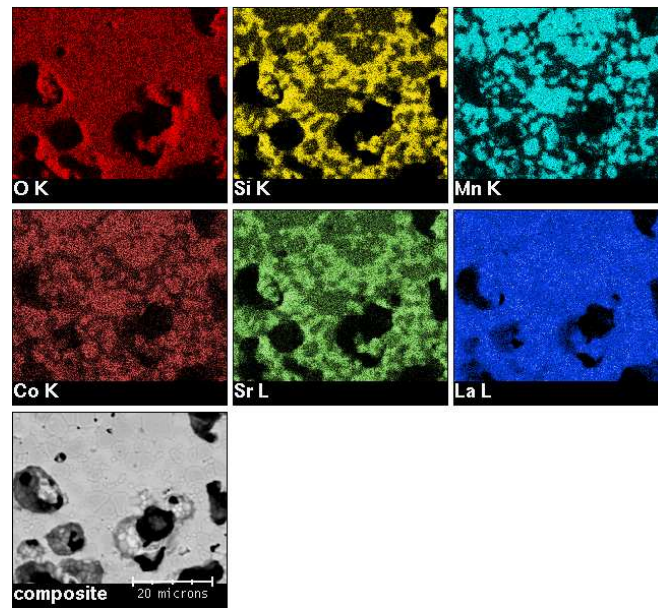


Figure III-24 : Cartographie effectuée sur le matériau de cathode composite contenant une porosité de 42,7%.

L'utilisation d'une cathode composite permet de réduire la résistance globale du système d'un facteur 3. En effet, à 700°C, celle-ci passe de 620  $\Omega$  avec une cathode pérovskite à 200  $\Omega$  pour une cathode composite contenant 42,7% de porosité (Figure III-25). L'objectif initial consistant à diminuer la résistance de l'électrode est donc ici atteint.

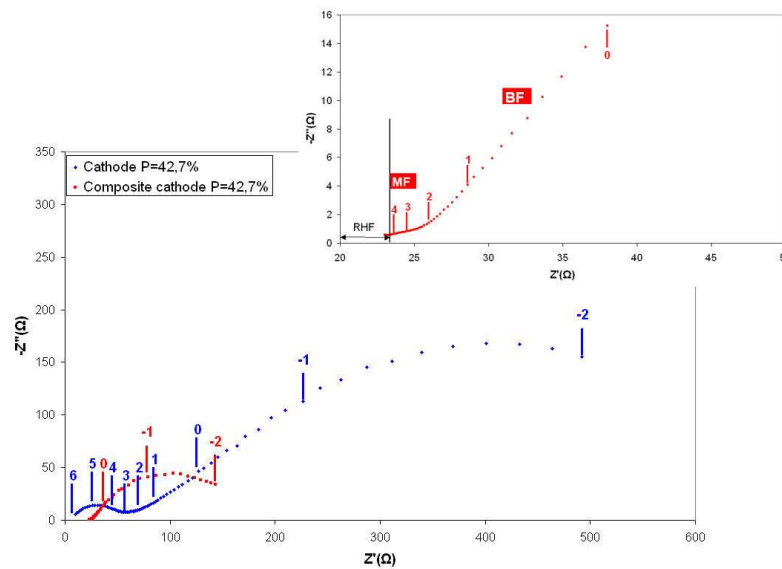
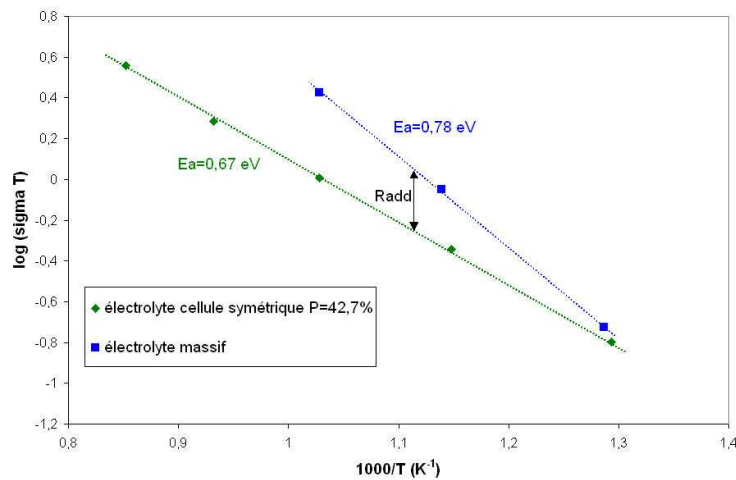


Figure III-25 : Diagrammes de Nyquist à 700°C comparant deux cellules symétriques contenant respectivement une cathode composite et une cathode pérovskite, toutes deux ayant un taux de porosité de 42,7%.

Les valeurs de conductivité des cellules symétriques calculées à partir de RHF, ainsi que les énergies d'activation sont légèrement inférieures à celles de l'électrolyte (Figure III-26). Cela

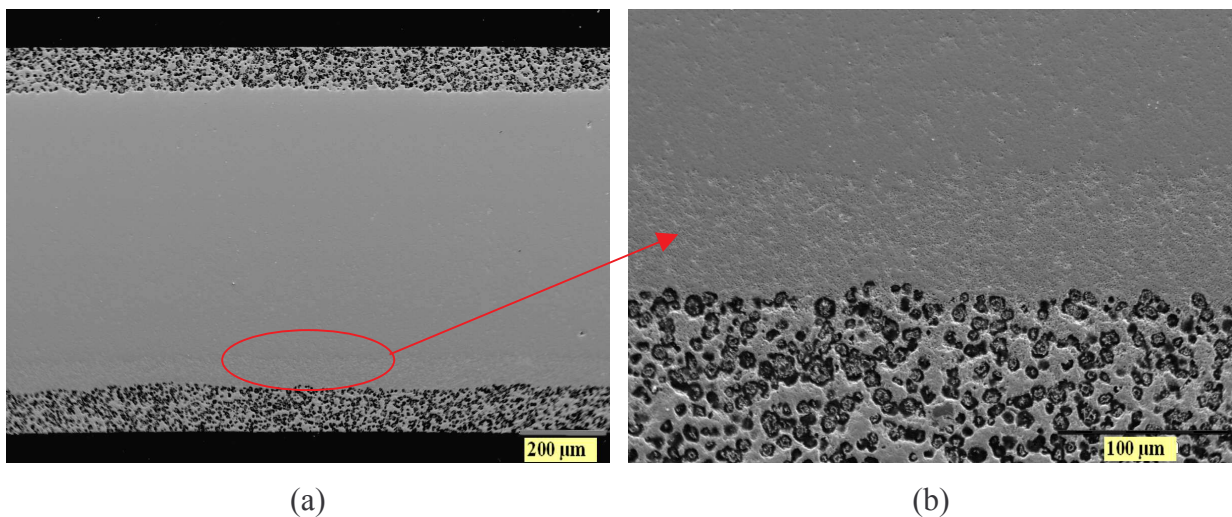


signifie que la résistance RHF n'est plus égale à la chute ohmique de l'électrolyte mais à la somme de la résistance d'électrolyte et d'une résistance additionnelle Radd.



**Figure III-26 :** Variation de la conductivité calculée à partir de RHF pour la cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite frittée pendant 2 heures sous air à 1400°C. Les valeurs de conductivité de l'électrolyte apatite en fonction de la température sont également reportées.

Pour essayer d'identifier l'origine de la résistance additionnelle, des observations MEB ont été effectuées sur la cellule symétrique contenant une cathode composite avec un taux de porosité de 42,7% (Figure III-27).



**Figure III-27 :** Micrographies MEB (a) d'une cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite frittée à 1400°C pendant 2h sous air et (b) de l'interface entre l'électrolyte et la cathode.

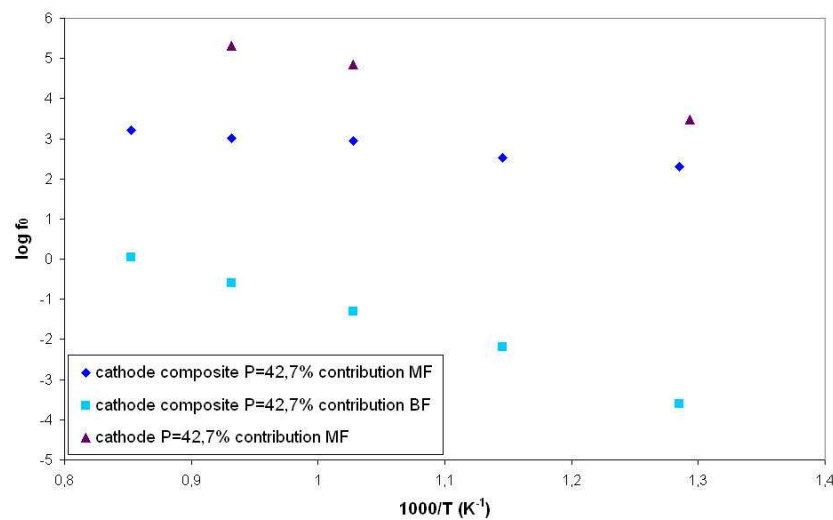
Aucune délamination n'a été observée à l'interface entre l'électrolyte et la cathode composite (Figure III-27 (b)). De plus, des analyses EDS réalisées dans l'électrolyte à 2 µm de l'interface n'ont révélées aucune diffusion des éléments chimiques de la pérovskite dans l'apatite. En revanche, une bande continue poreuse dans l'électrolyte est observée à proximité de l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Cette bande pourrait être attribuée à un frittage



contraint entre l'électrolyte et la cathode lors du co-frittage de la cellule symétrique à 1400°C pendant 2h, résultant en une mise en tension de l'électrolyte. La présence de cette bande poreuse pourrait expliquer l'origine de la résistance additionnelle et ainsi diminuer la conductivité de l'électrolyte (Figure III-26).

La réponse en impédance de l'électrode composite (P = 42,7%) est comprise entre  $10^{-2}$  et  $2,5 \cdot 10^4$  Hz. A 700°C, le circuit électrique équivalent représentant la réponse électrochimique de la cellule symétrique est identique à celui de la Figure III-19. Il est constitué d'une résistance RHF regroupant la résistance de l'électrolyte et la résistance additionnelle Radd. Les contributions à moyenne fréquence et à basse fréquence sont constituées d'une résistance en parallèle avec un élément à phase constante (CPE).

Schouler <sup>[33]</sup> a montré que le diagramme d'Arrhénius des fréquences de relaxation  $f_0$  constituait une sorte de signature d'identification des phénomènes mesurés car ces fréquences de relaxation ne dépendaient pas des caractéristiques géométriques de l'échantillon. La Figure III-28 présente le diagramme de Schouler des différentes contributions identifiables sur les diagrammes de Nyquist (Figure III-25) pour les cathodes composite et pérovskite contenant un taux de porosité de 42,7%.



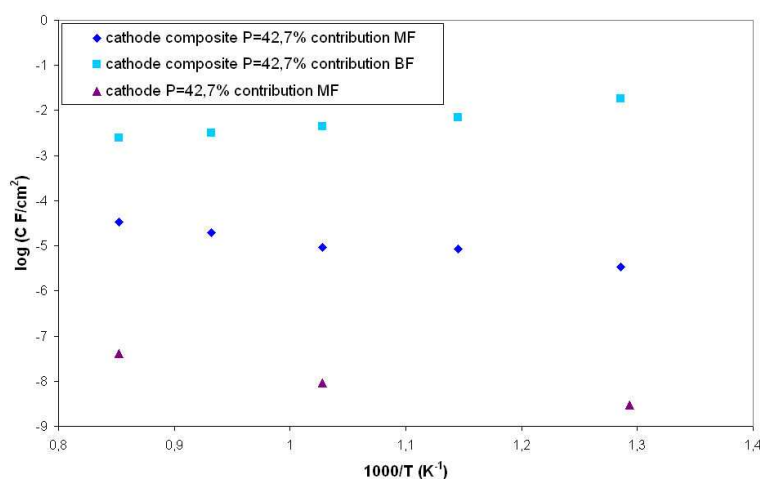
**Figure III-28 : Diagramme de Schouler des contributions MF et BF de l'électrode composite contenant 42,7% de porosité. Le diagramme de Schouler de la contribution MF de l'électrode pérovskite contenant 42,7% de porosité est également reporté pour comparaison.**

Les contributions MF et BF suivent une loi d'Arrhénius. Le domaine de fréquence de la contribution MF de l'électrode composite est moins élevé que celui de l'électrode pérovskite.

Les capacités de la contribution MF de la cathode composite sont de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$  dans une gamme de température variant de 500 à 900°C (Figure III-29). Selon Bebelis et al [34], cette capacité pourrait correspondre à un mécanisme de transfert ionique à l'interface entre l'électrolyte et la cathode.

Les capacités de la contribution MF sont plus élevées lorsque la cathode est un matériau composite.

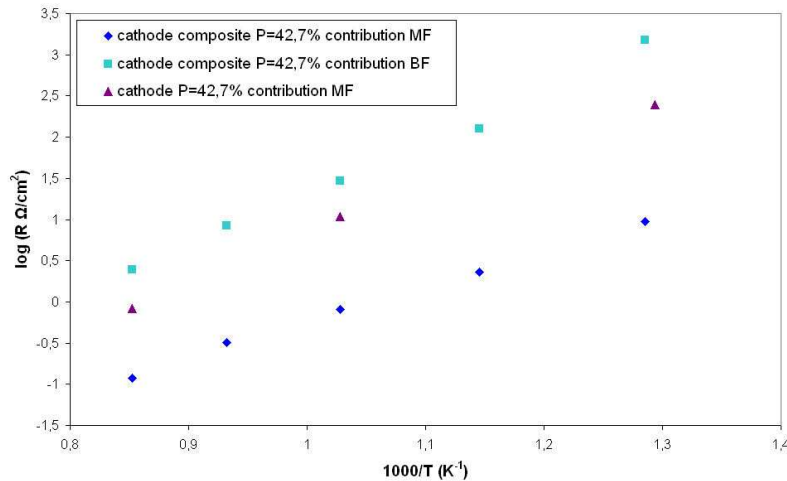
Quant à la contribution BF de la cathode composite, les valeurs de capacité sont de l'ordre de  $10^{-2} \text{ F/cm}^2$  entre 500 et 900°C. D'après Adler [19], les capacités obtenues pour un mécanisme  $Z_{\text{chem}}$  sont comprises entre  $10^{-3}$  et  $10 \text{ F/cm}^2$ . La contribution BF pourrait donc correspondre à ce processus (regroupant la diffusion du gaz, l'adsorption du gaz, sa dissociation, le transfert de charge et la diffusion des ions oxyde).



**Figure III-29 : Evolution des capacités des contributions MF et BF de l'électrode composite contenant 42,7% de porosité et comparaison de la contribution MF de l'électrode composite avec l'électrode pérovskite.**

Les résistances des contributions MF et BF obéissent à une loi d'Arrhénius (Figure III-30). Ces deux contributions sont activées thermiquement avec une énergie d'activation plus faible pour la contribution MF (de l'ordre de 0,95 eV) que pour la contribution BF (de l'ordre de 1,3 eV). Ces énergies d'activation sont caractéristiques d'un mécanisme d'électrode. Des énergies d'activation pour la contribution BF similaires ont été calculées pour une électrode composite LSM-YSZ [35].

La résistance et l'énergie d'activation de la contribution MF sont plus faibles dans le cas de l'utilisation d'une cathode composite, suggérant un transfert ionique à l'interface accru et moins activé par la température, par rapport à une cathode pérovskite.



**Figure III-30 : Evolution de la résistance des contributions MF et BF de l'électrode composite contenant 42,7% de porosité et comparaison de la contribution MF de l'électrode composite avec l'électrode pérovskite.**

Finalement, l'augmentation de la capacité (Figure III-29) ainsi que la diminution de la résistance (Figure III-30) et de la fréquence de relaxation (Figure III-28) à moyenne fréquence dans le cas de l'utilisation d'une cathode composite ( $P = 42,7\%$ ) montre que les phénomènes mis en jeu à l'interface entre un pore et le matériau de cathode sont différents par rapport à une cathode classique. Dans le premier cas, les particules à l'interface entre un pore et le matériau sont à la fois de composition apatite et pérovskite (Figure III-23). Lorsque la molécule de gaz arrive à l'interface, elle se dissocie au contact des électrons provenant de la pérovskite en ions  $\text{O}^{2-}$  qui circuleront à la fois à travers les grains apatite et les grains pérovskite (mais dans une moindre mesure) jusqu'à l'interface électrolyte/cathode. Dans ce cas, l'augmentation de la densité de points triples avec l'utilisation d'une cathode composite permet de diminuer la résistance de transfert de charge à l'interface entre l'électrolyte et la cathode. Par ailleurs, l'augmentation du taux de porosité de la cathode à 42,7% permet un acheminement des molécules de gaz plus aisé, ce qui contribue à la fois à une diminution de la résistance BF mais également de la résistance de transfert de charge. Cependant, il faut veiller à ne pas réduire la densité de points triples en augmentant la porosité d'une manière excessive. Il y a donc certainement un compromis à trouver. Dans notre cas, l'utilisation combinée d'une cathode composite avec une porosité de 42,7% améliore l'activité catalytique de la cathode pour la réduction de l'oxygène.

Il est possible de normaliser la résistance totale de la cathode par rapport à la surface de l'échantillon (ASR pour Area Specific Resistance), selon l'équation III-16 :

$$ASR = \frac{RE \times S}{2} \quad \text{Équation III-16}$$

RE correspond à la résistance d'électrode (en  $\Omega$ ) et S correspond à la surface de l'échantillon (en  $\text{cm}^2$ ). Cette normalisation est réalisée en faisant l'hypothèse que les deux dépôts de cathode dans la cellule symétrique ont une épaisseur identique. Ainsi, à  $700^\circ\text{C}$ , l'ASR de la cellule symétrique contenant une cathode composite avec 42,7% de porosité est de  $379 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (Figure III-31).

Une solution a été envisagée pour réduire cette résistance ; elle consiste à déposer une couche cathodique poreuse conductrice électronique sur le matériau de cathode composite. Cette couche devra contenir une porosité de l'ordre de 50% de manière à ne pas freiner l'acheminement du gaz  $\text{O}_2$  dans la cathode composite. L'intérêt escompté d'un tel dépôt est d'augmenter le collectage du courant.

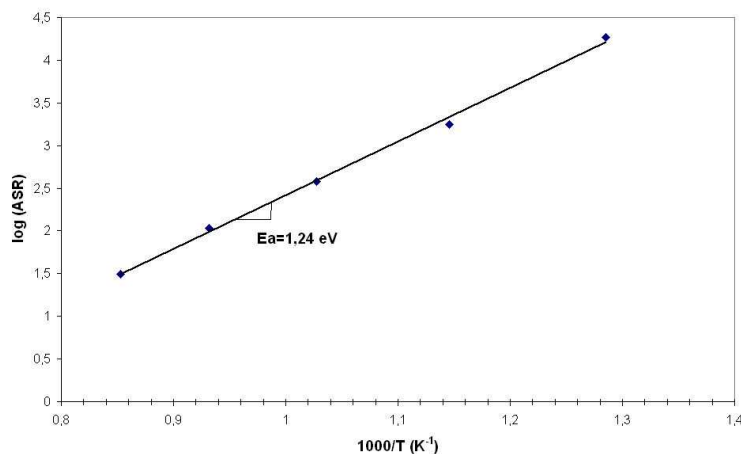
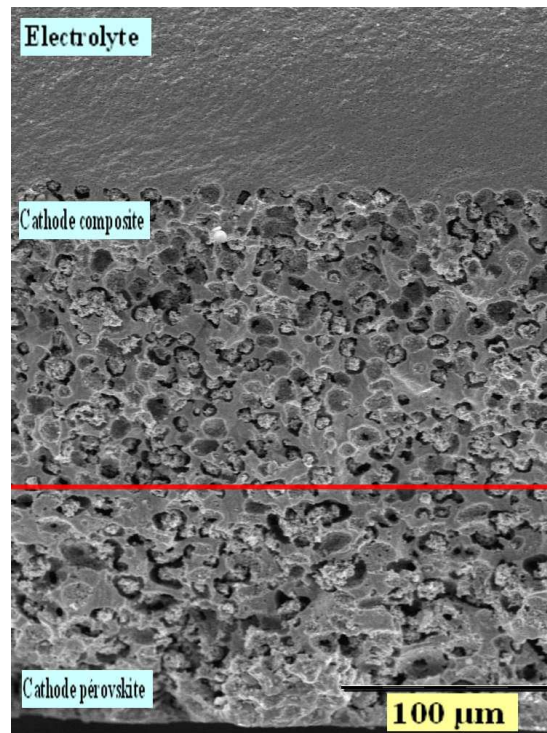


Figure III-31 : Evolution du logarithme de l'ARS en fonction de la température pour une cellule symétrique contenant une cathode composite avec 42,7% de porosité.

### C. Couche cathodique supplémentaire

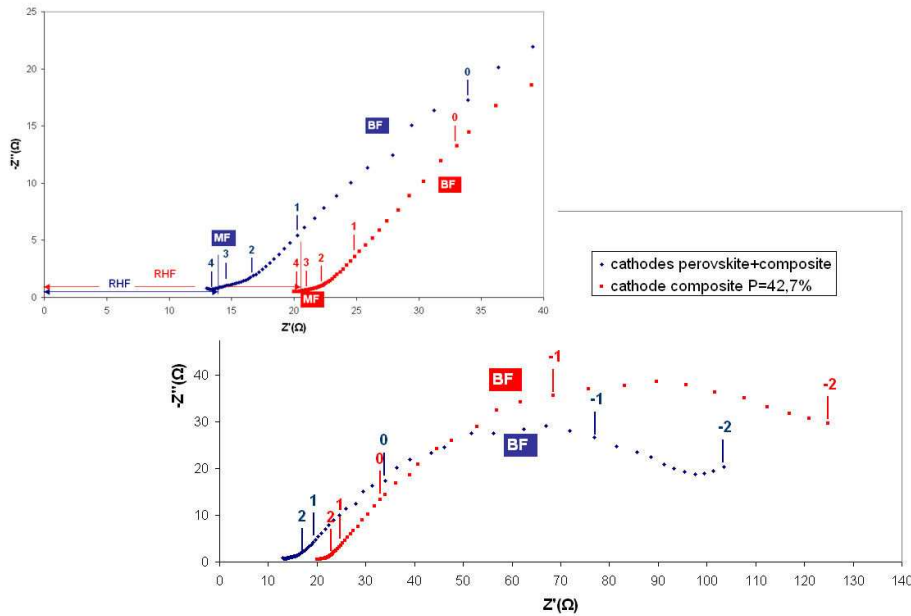
Une couche cathodique non composite supplémentaire a donc été déposée sur la cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite. Cette couche a été élaborée par coulage en bande d'une suspension pérovskite chargée en amidon de maïs ( $f_v^{\text{AP}} = 58,3\%$ ). La cellule symétrique a été réalisée en empilant 5 pastilles d'électrolyte (poudre apatite,  $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ ), deux pastilles de cathode composite (poudre pérovskite calcinée à  $1150^\circ\text{C}$  + poudre apatite,  $f_v^{\text{AP}} = 49,2\%$ ) et une pastille de cathode (poudre pérovskite calcinée à  $1150^\circ\text{C}$ ,  $f_v^{\text{AP}} = 58,3\%$ ) de chaque côté de l'électrolyte. L'empilement a ensuite été thermocompressé à  $85^\circ\text{C}$  et sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h (Figure III-32).



**Figure III-32 :** Micrographie MEB de la cellule symétrique cathode-cathode composite/électrolyte/cathode composite-cathode, frittée sous air à 1400°C pendant 2h. Le trait rouge délimite la cathode composite de la cathode pérovskite contenant un taux de porosité de 47,2%.

La couche cathodique a une épaisseur de 250  $\mu\text{m}$  et est constituée de la cathode composite ( $e=140\mu\text{m}$ ) et de la couche pérovskite ( $e=110\mu\text{m}$ ). Aucune délamination n'a été observée à l'interface entre la cathode et l'électrolyte.

La résistance d'électrode a été mesurée sur cette cellule symétrique par spectroscopie d'impédance (Figure III-33). Le diagramme de Nyquist à 700°C d'une cellule symétrique contenant une cathode composite dont la porosité est de 42,7% est reporté sur cette figure.



**Figure III-33 : Diagramme de Nyquist à 700°C comparant deux cellules symétriques : cathode-cathode composite/électrolyte/cathode composite-cathode et cathode composite/électrolyte/cathode composite (porosité cathode composite = 42,7% et porosité cathode pérovskite = 47,2%).**

L'allure des diagrammes de Nyquist à 700°C est similaire avec une répartition en fréquence proche. La résistance totale diminue lorsque l'on rajoute la couche cathodique collectrice de courant ( $R = 113 \Omega$ , contre  $141 \Omega$  pour la cathode composite seule). Les résultats sont donc légèrement améliorés avec l'addition d'un conducteur électronique supplémentaire. Ces résultats pourraient être encore meilleurs si l'on modifiait la composition de la couche cathodique supplémentaire ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , meilleur conducteur électrique que  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ). Cependant, des problèmes de délaminations liés à la différence de coefficient de dilatation ainsi qu'une réactivité chimique entre la cathode composite et la couche cathodique supplémentaire pourraient apparaître et alors dégrader l'interface.

La résistance haute fréquence (RHF) est la somme de la résistance de l'électrolyte et de la résistance additionnelle  $R_{\text{add}}$ . Le décalage observé à haute fréquence provient de la différence d'épaisseur entre les deux électrolytes des cellules symétriques.

Les capacités des contributions MF et BF sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour une cathode composite : la capacité de la contribution MF évolue avec la température de  $6,4 \cdot 10^{-6}$  à  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$  tandis qu'à basse fréquence, elle passe de  $5,6 \cdot 10^{-3}$  à  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ F/cm}^2$ . Les phénomènes mis en jeu sont donc identiques à ceux exposés dans le paragraphe précédent, à savoir un processus de transfert ionique à l'interface entre

l'électrolyte et la cathode à moyenne fréquence et un mécanisme d'électrode  $Z_{\text{chem}}$  à basse fréquence.

Dans l'étude qui a été menée jusqu'à présent, l'électrode a une épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est importante par rapport à ce qui est rencontré dans la littérature : les électrodes déposées le plus souvent par sérigraphie ou spin coating ont une épaisseur comprise entre 20 et 40  $\mu\text{m}$ . Une cathode d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  pourrait limiter la cinétique de la réaction d'électrode par la diffusion de l'oxygène dans le volume de l'électrode, bien que la porosité soit de 42,7%.

De manière à vérifier l'intérêt d'une cathode de plus faible épaisseur, une cellule symétrique cathode composite/électrolyte/cathode composite, avec une cathode d'épaisseur réduite, a été fabriquée par coulage en bande et co-frittage à 1400°C pendant 2h.

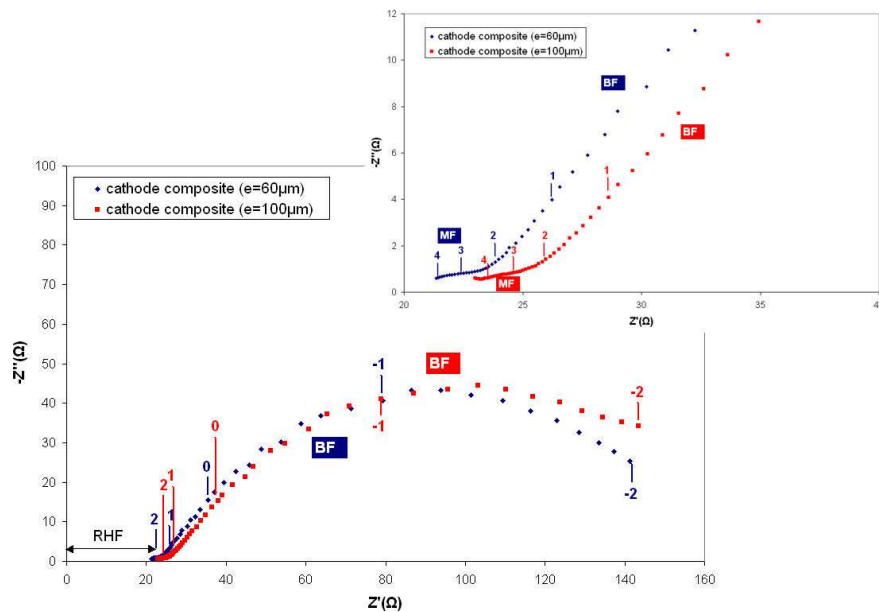
#### **D. Réduction de l'épaisseur de la cathode**

Une cellule symétrique a été réalisée en empilant 5 pastilles d'électrolyte ( $e_{\text{crué}} = 250 \mu\text{m}$ ) et une pastille de cathode composite ( $f_v^{\text{AP}} = 49,7\%$ ,  $e_{\text{crué}} = 80 \mu\text{m}$ ) de chaque côté de l'électrolyte. L'empilement a ensuite été thermocompressé à 85°C et sous 40 MPa avant d'être délianté et co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h.

La couche cathodique a une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ . Aucune délamination n'a été observée entre l'électrolyte et la cathode.

La réponse en impédance de l'électrode composite d'une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$  est comprise entre  $10^4$  et  $10^{-2}$  Hz (Figure III-34). Le diagramme de Nyquist à 700°C de l'électrode composite d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  est reporté sur la figure pour comparaison.





**Figure III-34 : Diagramme de Nyquist à 700°C comparant deux cellules symétriques contenant une cathode composite d'une épaisseur de 60µm et 100µm.**

Les résistances et les capacités associées aux contributions MF et BF sont similaires quelle que soit l'épaisseur de la cathode composite (60 ou 100 µm).

Finalement, la diminution de l'épaisseur de l'électrode de 100 à 60 µm n'améliore pas les propriétés électriques de la cathode composite.

Une épaisseur d'électrode de 60 µm est peut être encore trop importante et une réduction de celle-ci entre 20 et 40 µm pourrait permettre d'abaisser la résistance d'électrode. Cependant, pour atteindre cette épaisseur, l'électrode devra être déposée par sérigraphie ou spin coating, modifiant alors notre technique de mise en forme de la cellule symétrique.

## V. Conclusion

Ce chapitre a montré la faisabilité de la mise en forme d'une cathode poreuse par coulage en bande et frittage à 1400°C pendant 2h. La porosité de la cathode est créée par l'introduction d'un agent porogène (amidon de maïs ou graphite) dans la suspension de coulage. La pyrolyse de l'amidon de maïs laisse une porosité ouverte et interconnectée dans l'épaisseur du matériau de cathode. Ce dernier est d'autant plus perméable aux gaz qu'il est poreux.

Le comportement au frittage de l'électrolyte et de la cathode a été adapté en calcinant la poudre pérovskite à 1150°C et en ajustant la formulation des suspensions de coulage. Ainsi, une demi cellule électrolyte-cathode co-frittée sous air à 1400°C pendant 2h est plane et aucune délamination n'a été observée entre les deux matériaux. L'apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  et la

pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  semblent inertes chimiquement après frittage et vieillissement de la demi-cellule à  $700^\circ\text{C}$  pendant 48h.

Les performances électrochimiques du matériau de cathode ont été évaluées par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. L'utilisation d'un matériau de cathode composite (50%vol apatite/50%vol pérovskite) dont la porosité est de 42,7%, permet de diminuer la résistance d'électrode par rapport à un matériau de cathode classique (100% pérovskite). Cependant, la valeur d'ASR ( $379 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) est encore élevée. Une couche cathodique supplémentaire sur le matériau de cathode composite ou la diminution de l'épaisseur de la couche cathodique (de 100 à 60  $\mu\text{m}$ ) ne permettent pas d'améliorer les résultats.

Afin d'améliorer les performances électrochimique de la cathode, plusieurs solutions sont envisagées :

- ✓ Modification du rapport volumique phase apatite/phase pérovskite. Pour une cathode composite LSCF/CGO ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ), Dusastre et al <sup>[32]</sup> ont déterminé une fraction volumique optimale de CGO dans le composite de 38%, favorisant la percolation ionique des particules de CGO. Au delà de cette valeur, la résistance d'électrode augmente du fait d'une discontinuité partielle de la phase conductrice électronique.
- ✓ Meilleur contrôle de la microstructure de la cathode composite de telle sorte que la surface des points triples soit la plus étendue possible dans l'épaisseur du matériau de cathode. Certains auteurs proposent de synthétiser la poudre composite par spray pyrolyse de manière à former des particules submicroniques avec une faible distribution en taille <sup>[36]</sup>.

## VI. Bibliographie

- [1] Guillotin F, Elaboration de membranes conductrices ioniques pour la séparation électrochimique de l'oxygène, Thèse de doctorat, 2001, Université de Limoges.
- [2] Corbin S and Apté P, Engineered Porosity via Tape Casting, Lamination and the Percolation of Pyrolysable Particulates, Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82, 7, p. 1693-1701.
- [3] Corbin S, Lee J and Qiao X, Influence of Green Formulation and Pyrolysable Particulates on the Porous Microstructure and Sintering Characteristics of Tape Cast Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84, 1, p. 41-47.
- [4] Davis J, Kristoffersson A, Carlström E, et al., Fabrication and Crack Deflection in Ceramic Laminates with Porous Interlayers, Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83, 10, p. 2369-2374.

- [5] Gregorova E, Pabst W and Bohacenko I, Characterization of different starch types for their application in ceramic processing, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 8, p. 1301-1309.
- [6] Reynaud C, Thevenot F and Chartier T, Processing and microstructure of SiC laminar composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2001, 19, 4-6, p. 425-435.
- [7] Mattern A, Huchler B, Staudenecker D, et al., Preparation of interpenetrating ceramic-metal composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24, 12, p. 3399-3408.
- [8] Tariolle S, Reynaud C, Thevenot F, et al., Preparation, microstructure and mechanical properties of SiC-SiC and B<sub>4</sub>C-B<sub>4</sub>C laminates, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177, 2, p. 487-492.
- [9] Reynaud C, Thevenot F, Chartier T, et al., Mechanical properties and mechanical behaviour of SiC dense-porous laminates, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 5, p. 589-597.
- [10] Corbin S and Qiao X, Development of Solid Oxide Fuel Cell Anodes Using Metal-Coated Pore-Forming Agents, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86, 3, p. 401-406.
- [11] Piazza D, Capiani C and Galassi C, Piezoceramic material with anisotropic graded porosity, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 12, p. 3075-3078.
- [12] Carman P, L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux, Saclay, Institut national des Sciences et techniques nucléaires, 1961.
- [13] Yun W and Lombardo S, Permeability of Green Ceramic Tapes as a Function of Binder Loading, *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90, 2, p. 456-461.
- [14] Bouazza A and Vangpaisal T, An apparatus to measure gas permeability of geosynthetic clay liners, *Geotextiles and Geomembranes*, 2003, 21, 2, p. 85-101.
- [15] Picandet V, Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hybride des bétons, Thèse de doctorat, 2001, Université de Nantes.
- [16] Laghcha A, Contribution à l'étude des transferts gazeux et liquide au sein des parois en béton endommagées sous sollicitation thermo-hybride, Thèse de doctorat, 2006, Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [17] Benito J.M, Conesa A, Rubio F, et al., Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 11, p. 1895-1903.
- [18] Etchegoyen G, Chartier T and Del-Gallo P, An architectural approach to the oxygen permeability of a La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite membrane, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 13, p. 2807-2815.
- [19] Adler S.B, Lane J.A and Steele B.C.H, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143, 11, p. 3554-3564.
- [20] Adler S.B, Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> electrodes, *Solid State Ionics*, 1998, 111, 1-2, p. 125-134.
- [21] Adler S.B, Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 603-612.
- [22] Mauvy F, Lalanne C, Bassat J.M, et al., Electrode properties of Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+d</sub> (Ln=La, Nd, Pr) AC impedance and DC Polarization Studies, *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153, 8, p. A1547-A1553.
- [23] Zhu X.D, Sun K.N, Zhang N.Q, et al., Improved electrochemical performance of SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-La<sub>0.45</sub>Ce<sub>0.55</sub>O<sub>2-δ</sub> composite cathodes for IT-SOFC, *Electrochemistry Communications*, 2007, 9, 3, p. 431-435.

- [24] Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, et al., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 1-2, p. 79-90.
- [25] Qiang F, Sun K, Zhang N, et al., Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 2007, 168, 2, p. 338-345.
- [26] Jorgensen M, Primdhal S and Mogensen M, Characterization of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 1999, 44, p. 4195-4201.
- [27] Dyck C.R, Yu Z.B.H and Krstic V.D, Thermal expansion matching of  $Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  composite cathodes to  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.95}$  IT-SOFC electrolytes, *Solid State Ionics*, 2004, 171, 1-2, p. 17-23.
- [28] Hart N.T, Brandon N.P, Day M.J, et al., Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2002, 106, 1-2, p. 42-50.
- [29] Steele B.C.H, Hori K.M and Uchino S, Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, p. 445-450.
- [30] Hagiwara A, Hobera N, Takizawa K, et al., Preparation and evaluation of mechanochemically fabricated LSM/ScSZ composite materials for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 33-34, p. 2967-2977.
- [31] Fu C, Sun K, Zhang N, et al., Electrochemical characteristics of LSCF-SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 13, p. 4589-4594.
- [32] Dusastre V and Kilner J.A, Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 1-2, p. 163-174.
- [33] Schouler E, Fouletier J, Duclot M, et al., *Rev. int. hautes Températ. Réfract.*, 1979, 16, p. 39.
- [34] Bebelis S, Kotsionopoulos N, Mai A, et al., Electrochemical characterization of mixed conducting and composite SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 19-25, p. 1843-1848.
- [35] Takeda Y, Kanno R, Noda M, et al., Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite oxide electrodes with Stabilized Zirconia, *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, 134, p. 2656-2661.
- [36] Hagiwara A, Hobera N, Takizawa K, et al., Microstructure control of SOFC cathodes using the self-organizing behavior of LSM/ScSZ composite powder material prepared by spray pyrolysis, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 15-18, p. 1123-1134.

# Partie IV

## L’anode de la pile à combustible SOFC

<b>I. Introduction</b>	<b>140</b>
<b>II. Synthèse de la poudre composite apatite+NiO</b>	<b>140</b>
<b>A. Voie 1 : le nitrate de Ni</b>	<b>141</b>
1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre	141
2. Caractérisations de la poudre synthétisée	142
3. Conclusion de la voie nitrate	144
<b>B. Voie 2 : l’acétate de Ni</b>	<b>144</b>
1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre	144
2. Caractérisations de la poudre synthétisée	145
3. Conclusion de la voie acétate	147
<b>C. Amélioration du protocole de synthèse</b>	<b>147</b>
<b>D. Conclusion</b>	<b>149</b>
<b>III. Mise en forme de l’anode par coulage en bande</b>	<b>149</b>
<b>A. Préparation d’une suspension de coulage</b>	<b>149</b>
<b>B. Coulage en bande, découpe et thermocompression</b>	<b>150</b>
<b>C. Traitement thermique</b>	<b>150</b>
1. Déliantage	150
2. Frittage et réduction	150
<b>IV. Caractérisations électrochimiques de l’anode</b>	<b>156</b>
<b>V. Co-frittage de l’électrolyte et de l’anode</b>	<b>158</b>
<b>VI. Conclusion</b>	<b>160</b>
<b>VII. Bibliographie</b>	<b>161</b>

## I. Introduction

Le troisième élément de la pile à combustible SOFC est le matériau d'anode, catalyseur de l'oxydation de l'hydrogène en eau grâce aux ions oxyde provenant de l'électrolyte. Ce matériau doit présenter une conductivité électrique de l'ordre de 100 S/cm et une porosité ouverte d'au moins 30% en volume de manière à faciliter l'acheminement du combustible aux points triples de réaction. Le matériau d'anode est un cermet apatite-Ni. La synthèse de la poudre composite apatite+NiO consiste en un enrobage des particules microniques d'apatite par des particules nanométriques de NiO. Le cermet est ensuite élaboré par coulage en bande de la suspension des particules enrobées, frittage et réduction de l'oxyde de nickel sous atmosphère réductrice.

Ce chapitre présente la technique de synthèse de la poudre composite apatite+NiO ainsi que les caractérisations physico-chimiques associées. Le frittage et la réduction du composite seront également présentés dans ce chapitre. Puis, les résultats des mesures électriques, réalisées sur plusieurs échantillons massifs d'anode contenant différentes teneurs en Ni, seront exposés. Enfin, nous aborderons la mise en forme d'une demi-cellule électrolyte-anode par co-frittage sous air.

## II. Synthèse de la poudre composite apatite+NiO

La poudre apatite a été synthétisée selon le protocole décrit dans le chapitre 1, partie II. Après synthèse, cette poudre a une granulométrie monomodale centrée sur 0,75  $\mu\text{m}$  (Figure IV-15). Sa densité est de 5,44.

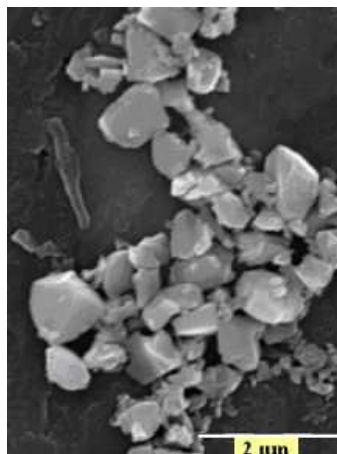


Figure IV-15 : Poudre apatite synthétisée ( $d_{50} = 0,75 \mu\text{m}$ ).

Deux précurseurs de Ni ont été envisagés pour la synthèse du composite apatite+NiO. Il s'agit du nitrate de Ni et de l'acétate de Ni.

Sel de Ni	Fournisseur	Formule chimique	Teneur en Ni
Nitrate de Ni	Alfa Aesar	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,9% massique
Acétate de Ni	Alfa Aesar	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24,3% massique

Tableau IV-1 : Caractéristiques des deux précurseurs de Ni utilisés pour la synthèse du composite apatite+NiO.

### A. Voie 1 : le nitrate de Ni

#### 1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre

Le pourcentage volumique de Ni a été fixé à 23% en volume par rapport à la poudre apatite.

Le protocole opératoire est résumé sur la Figure IV-2.

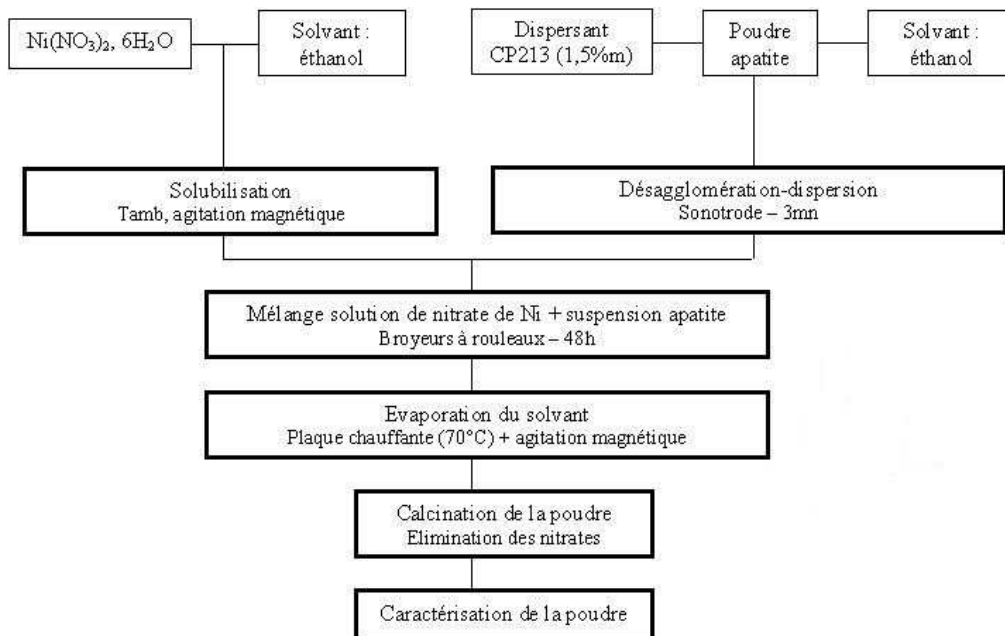
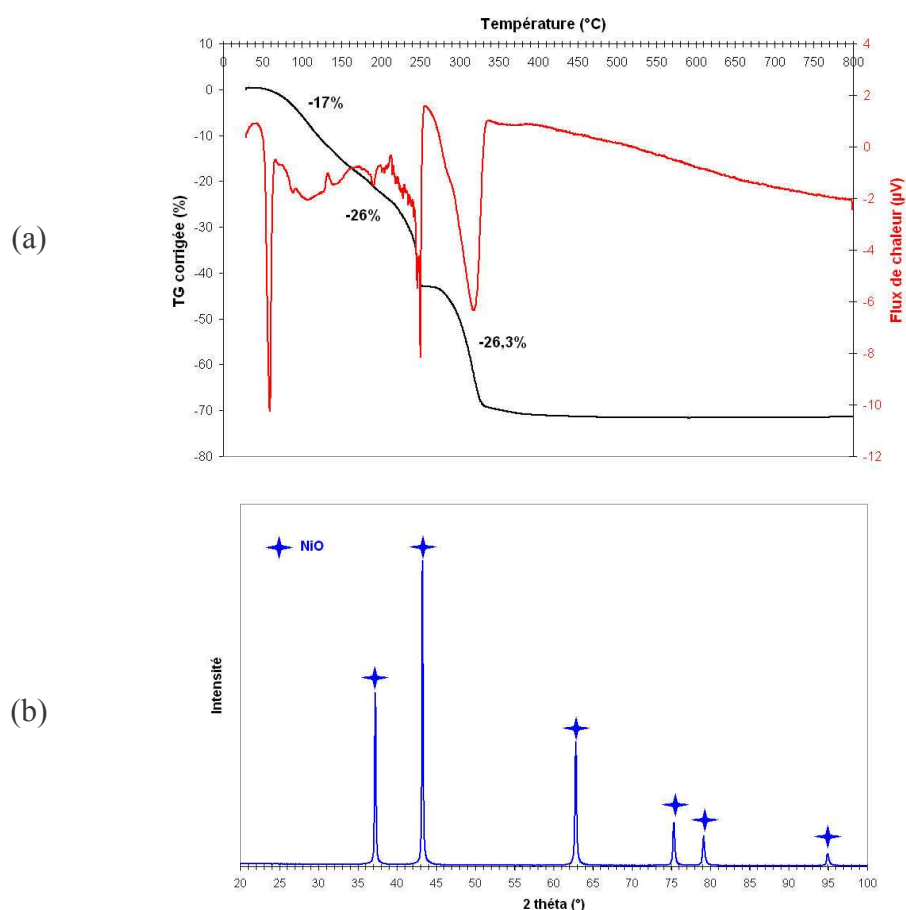


Figure IV-2 : Protocole opératoire de synthèse de la poudre composite apatite+NiO.

Une analyse ATD-TG a été réalisée sous air sur le nitrate de Ni de manière à déterminer sa température de décomposition (Figure IV-3 (a)). Le nitrate de Ni, sous sa forme standard, est hexahydraté. Il commence à se décomposer à partir de 60°C et trois pertes de masses à caractère endothermique successives sont observées. Le nitrate de nickel est totalement décomposé en oxyde de nickel NiO (Figure IV-3 (b)) à partir de 500°C avec une perte de masse finale de l'ordre de 70%.





**Figure IV-3 : (a) Analyse ATD-TG sous air de la poudre de nitrate de nickel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et (b) diffractogramme de la poudre obtenue après calcination du nitrate de Ni sous air à 500°C pendant 2h.**

La poudre apatite+nitrate de Ni issue de la synthèse a donc été calcinée sous air à 500°C pendant 2h de manière à décomposer les nitrates. Il faudra également que le traitement thermique assure l'accroche des particules de NiO à la surface des particules d'apatite.

La vitesse de montée en température du four de 2°C/mn.

## 2. Caractérisations de la poudre synthétisée

### a) Composition chimique élémentaire

La teneur en Ni dans la poudre enrobée et calcinée a été vérifiée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES. La dissolution de la poudre est effectuée par micro-ondes dans un mélange de trois acides (acide fluorhydrique, acide chlorhydrique et acide nitrique). La solution est récupérée puis diluée avant d'être introduite dans le système de mesure. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le Tableau IV-2.

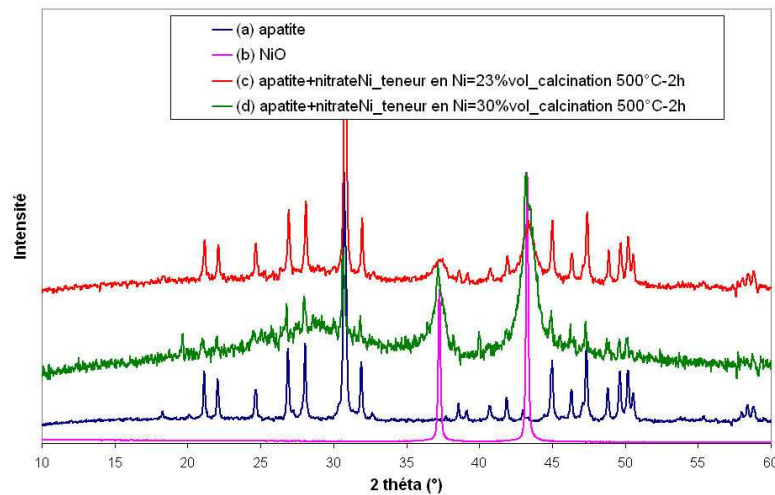
Teneur en Ni introduite	Teneur en Ni mesurée
23%	21,4%

**Tableau IV-2 : Analyse ICP de la poudre calcinée et comparaison avec la valeur théorique.**

La teneur en Ni mesurée par ICP est légèrement inférieure à la teneur introduite, la perte provenant des différentes manipulations effectuées lors de la synthèse de la poudre.

### b) Diffraction des RX

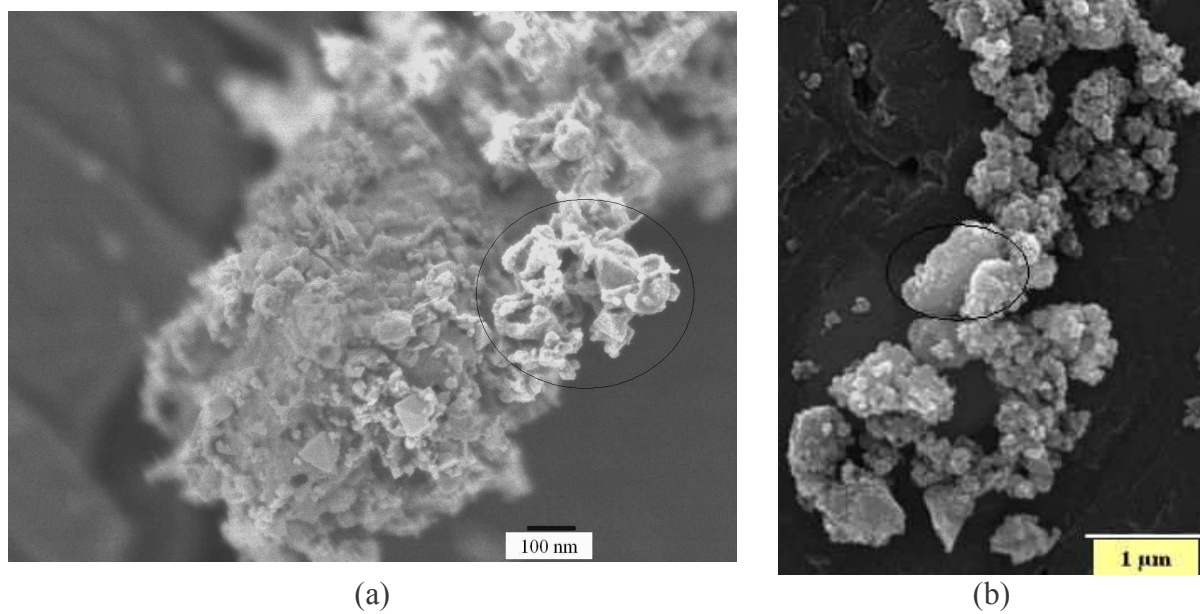
Le diffractogramme effectué sur la poudre calcinée fait apparaître les pics de l'apatite ainsi que les pics de l'oxyde de nickel (Figure IV-4 c)). Ces derniers sont larges, caractéristiques de la formation de particules nanométriques de NiO. En revanche, on peut supposer une décomposition partielle de la poudre apatite dans la solution de nitrate de Ni en raison de la présence d'un dôme amorphe entre 23 et 35° ainsi que de quelques pics supplémentaires ( $2\theta = 19,5^\circ$ ,  $2\theta = 38,5^\circ$  et  $2\theta = 40,2^\circ$ ). Si l'on augmente la teneur en Ni à 30% volumique, les pics principaux de l'apatite disparaissent au profit de larges pics de NiO et le dôme amorphe s'amplifie (Figure IV-4 d)). La poudre apatite ne semblerait donc pas stable dans une solution de nitrate de Ni (pH naturel = 2).



**Figure IV-4 : Diffractogrammes (a) de la poudre apatite, (b) de l'oxyde de Ni, (c) de la poudre apatite+nitrate de Ni avec une teneur en Ni de 23%vol et (d) de la poudre apatite+nitrate de Ni avec une teneur en Ni de 30%vol, calcinées à 500°C pendant 2h.**

### c) Morphologie de la poudre

Après calcination, la poudre a une densité de 5 et une surface spécifique de 17 m<sup>2</sup>/g. La formation de particules nanométriques de NiO à la surface des particules d'apatite est confirmée sur les micrographies MEB-FEG (Figure IV-5). Des agglomérats isolés d'oxyde de nickel sont observés (Figure IV-5 (a)) et certaines particules apatite sont peu recouvertes (Figure IV-5 (b)).



**Figure IV-5 : Micrographies MEB-FEG de la poudre composite synthétisée et calcinée sous air à 500°C pendant 2h.**

### 3. Conclusion de la voie nitrate

Une solution aqueuse de nitrate de nickel a un pH naturel de 2. L'acidité de la solution semble entraîner une décomposition partielle de la poudre apatite, d'autant plus importante que la teneur en Ni est élevée. La synthèse de la poudre composite n'a pas révélé une accroche suffisante et un recouvrement homogène des particules nanométriques de NiO à la surface des particules microniques d'apatite.

A ce stade de l'étude, nous ne savons pas si une teneur en Ni de 23% vol est suffisante pour permettre une percolation des particules de Ni. Des mesures électriques seront nécessaires pour le vérifier. Quoiqu'il en soit, le nitrate de Ni ne permet pas une augmentation de cette teneur et un nouveau précurseur, l'acétate de Ni, va être utilisé pour la synthèse du composite.

## **B. Voie 2 : l'acétate de Ni**

### 1. Protocole opératoire de synthèse de la poudre

Dans ce cas, la teneur en Ni a été augmentée à 30% volumique de manière à assurer la percolation des particules de Ni après frittage du cermet. L'acétate de Ni étant peu soluble dans l'éthanol, l'eau osmosée a été retenue en tant que solvant. La dispersion des particules d'apatite dans la solution d'acétate de Ni a été effectuée par ultrasons.

Le mélange solution d'acétate de Ni-suspension apatite présente un état de dispersion correct sans ajout de dispersant à la suspension apatite, mais sous agitation continue. L'évaporation directe du solvant sous agitation magnétique permet de limiter l'agglomération des particules d'apatite.

La dispersion de l’apatite dans la solution d’acétate de Ni sera précisée dans le paragraphe suivant.

A 500°C, l’acétate de Ni est totalement décomposé en NiO et la perte finale de masse est de l’ordre de 70% (Figure IV-6).

Nous avons choisi d’augmenter la température de calcination à 600°C de manière à favoriser l’accroche des particules de NiO à la surface des particules d’apatite.

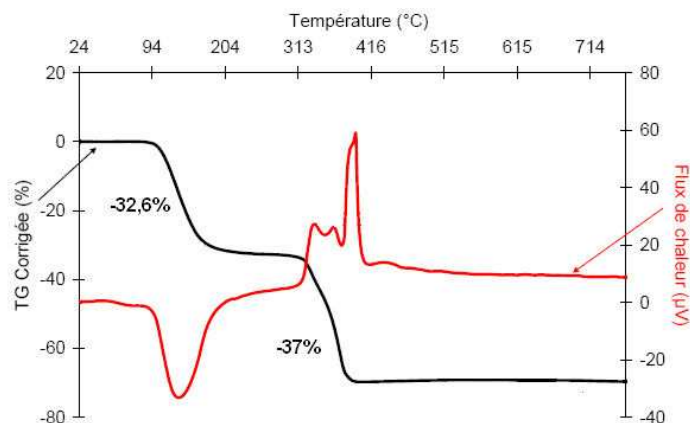


Figure IV-6 : Analyse ATD-TG sous air de la poudre d’acétate de Ni.

Le mélange de poudres apatite+acétate de Ni a été calciné sous air à 600°C pendant 2h avec une vitesse de montée en température du four de 2°C/mn.

## 2. Caractérisations de la poudre synthétisée

### a) Composition chimique élémentaire

Le protocole de dissolution de la poudre enrobée est le même que celui décrit dans le paragraphe II.A.2.a). Les résultats de l’analyse chimique sont donnés dans le Tableau IV-3.

Teneur en Ni introduite	Teneur en Ni mesurée
30%	29,8%

Tableau IV-3 : Analyse ICP de la poudre calcinée et comparaison avec la valeur théorique.

Les deux valeurs sont très proches. Le protocole expérimental de synthèse de la poudre limite ainsi les pertes de Ni.

### b) Diffraction des RX

Le diffractogramme effectué sur la poudre synthétisée montre les pics de l’apatite ainsi que de larges pics d’oxyde de nickel (Figure IV-7). Le dôme amorphe et les phases secondaires ne

sont plus visibles, l'apatite se semble pas s'être décomposée dans la solution aqueuse d'acétate de Ni.

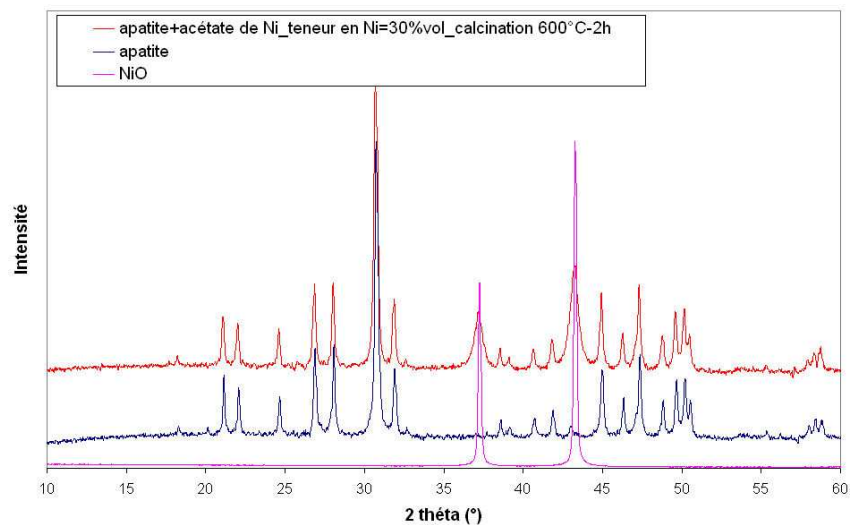
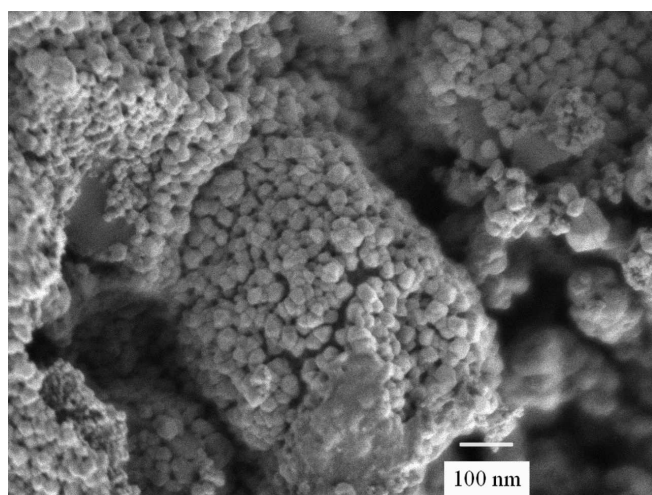


Figure IV-7 : Diffractogramme de la poudre apatite+acétate de Ni calcinée à 600°C pendant 2h, comparé à ceux de l'apatite et de l'oxyde de nickel.

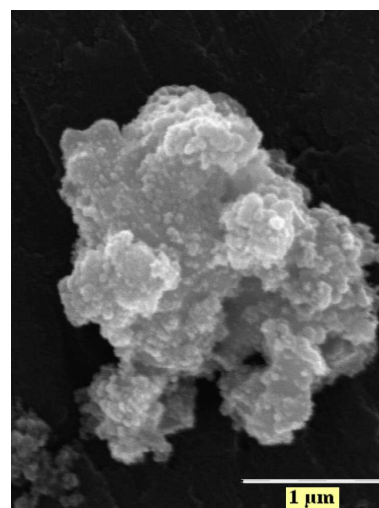
### c) Morphologie de la poudre

La densité de la poudre synthétisée est de 5,87 et sa surface spécifique est de 18,6 m<sup>2</sup>/g.

Les micrographies MEB-FEG révèlent une distribution relativement homogène de particules nanométriques d'oxyde de nickel (taille des cristallites d'une dizaine de nanomètres) à la surface des particules microniques d'apatite (Figure IV-8 a-b-c)). Des agglomérats poreux de NiO sont encore visibles sur ces micrographies (Figure IV-8 d)).



(a)



(b)



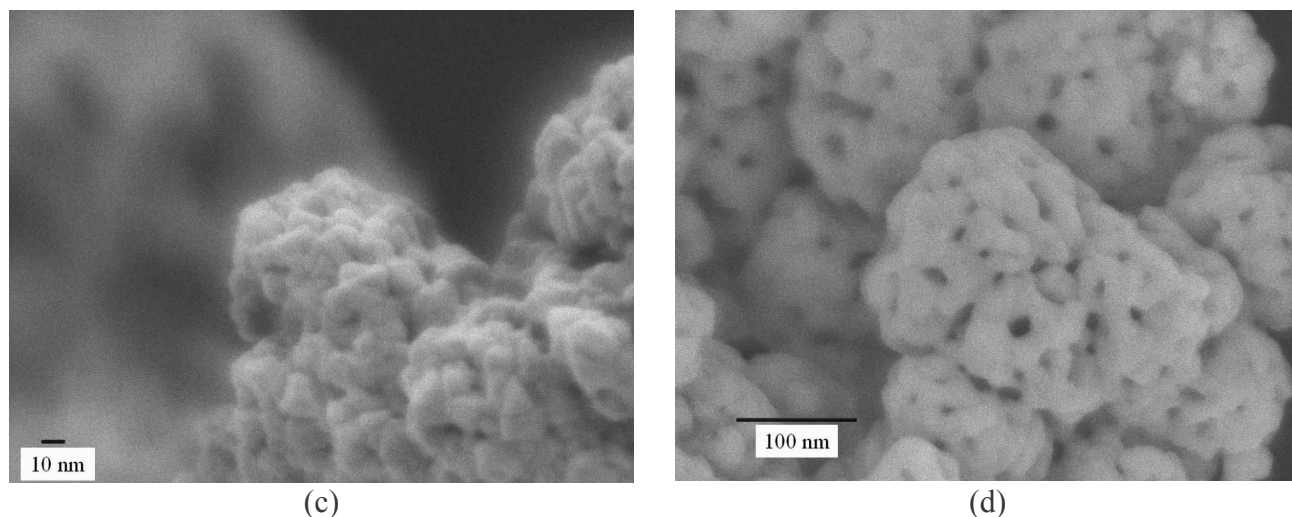


Figure IV-8 : Micrographies MEB-FEG de la poudre composite synthétisée.

### 3. Conclusion de la voie acétate

Une solution aqueuse d'acétate de Ni a un pH naturel de 6, ce qui évite une décomposition de la poudre apatite dans cette solution. Le protocole de synthèse de la poudre composite permet une distribution homogène des particules nanométriques de NiO à la surface des particules apatite. Néanmoins, des agglomérats de NiO subsistent, ce qui nécessite une amélioration du protocole de synthèse. Cette amélioration portera principalement sur la stabilisation de la suspension apatite dans la solution d'acétate de Ni, qui floccule rapidement sans agitation magnétique.

### C. Amélioration du protocole de synthèse

Le point de charge nulle (PCN) des particules d'apatite dans l'eau osmosée sans dispersant est de 8,5 et son pH naturel est de 9,4. L'ajout de la solution aqueuse d'acétate de Ni (35% vol/apatite, pH naturel = 6) à la suspension apatite décale le pH du mélange à 6,3. Le potentiel zéta alors mesuré est de 35 mV (Figure IV-9) et n'est pas suffisant pour éviter l'agglomération et la floculation de l'apatite sans agitation magnétique. Une solution pour éviter une agglomération rapide des particules d'apatite consiste à augmenter le potentiel zéta du mélange suspension apatite+solution d'acétate de Ni en se déplaçant vers les pH basiques avec l'ajout d'une base organique ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,2 mol/L). Lorsque le pH du mélange est de 9, la suspension apatite est totalement stable dans la solution d'acétate de Ni (le potentiel zéta est alors de 52 mV).

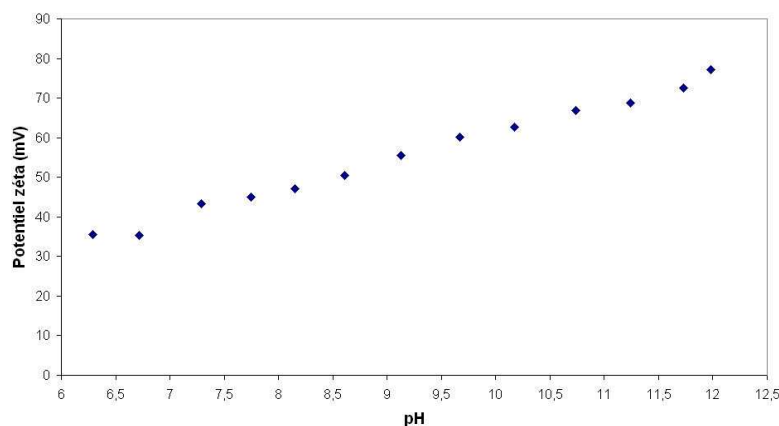


Figure IV-9 : Evolution du potentiel zéta d'un mélange suspension apatite + solution d'acétate de Ni (35% vol/apatite) dans l'eau sans dispersant, en fonction du pH.

Après évaporation du solvant sous agitation magnétique, la poudre est calcinée sous air à 850°C pendant 2h. L'augmentation de la température de calcination de 250°C permet d'abaisser la surface spécifique de la poudre à 12,6 m<sup>2</sup>/g ce qui facilite ensuite la mise en forme du composite par coulage en bande et son co-frittage avec l'électrolyte. L'accroche des particules de NiO sur les grains d'apatite est également favorisée.

La densité de la poudre est de 6.

Le recouvrement des particules d'apatite par NiO semble homogène (Figure IV-10 a)) et la taille des cristallites de NiO augmente avec la température de calcination (Figure IV-10 b)). De ce fait, la largeur des pics d'oxyde de nickel diminue par rapport à la poudre calcinée à 600°C (Figure IV-11).

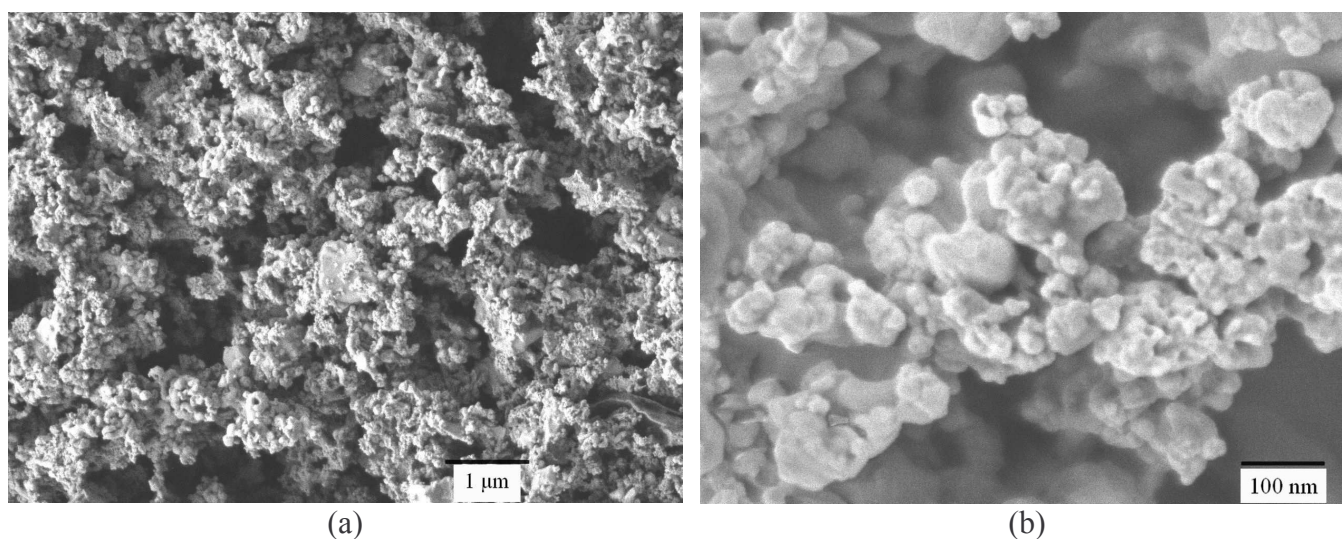


Figure IV-10 : Micrographies MEB-FEG de la poudre apatite+NiO synthétisée.



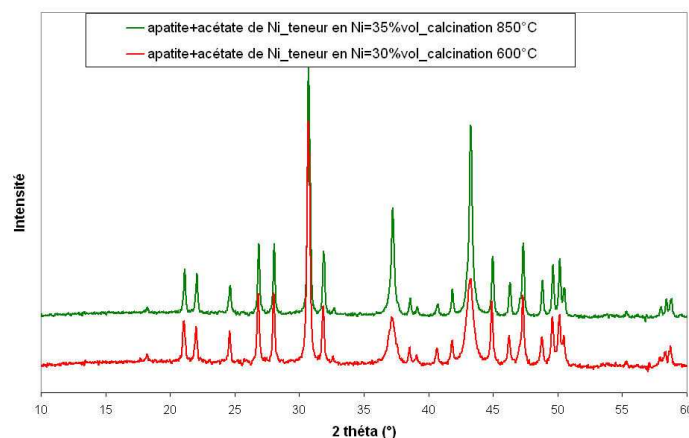


Figure IV-11 : Diffractogramme de la poudre apatite+NiO synthétisée à 850°C, comparé à celui de la poudre synthétisée à 600°C.

## D. Conclusion

La synthèse de la poudre composite (apatite-NiO) consiste en un enrobage de particules d'apatite par des particules nanométriques d'oxyde de nickel. Deux précurseurs de Ni ont été retenus : le nitrate de Ni et l'acétate de Ni.

- La synthèse par voie nitrate entraîne une décomposition partielle de l'apatite dans la solution de nitrate de Ni (pH = 2). La teneur en Ni a été fixée à 23% vol, ce qui ne conduit pas à un recouvrement total des particules d'apatite par l'oxyde de nickel.
- La poudre apatite est chimiquement stable dans une solution d'acétate de Ni (pH = 6). La teneur en Ni a été portée à 35% vol par rapport à la poudre apatite. Le protocole de synthèse par voie acétate permet un recouvrement homogène des particules de NiO sur l'apatite. La taille des particules d'oxyde de nickel varie de 10 à 100 nm selon la température de calcination de la poudre.

La partie suivante traite de la mise en forme de l'anode par coulage en bande de suspensions réalisées à partir des différentes poudres composites synthétisées. L'oxyde de nickel sera réduit en nickel lors du début de fonctionnement de la cellule sous hydrogène.

## III. Mise en forme de l'anode par coulage en bande

### A. Préparation d'une suspension de coulage

A partir des poudres composites synthétisées selon les voies nitrate et acétate, des suspensions de coulage ont été préparées. Aucun agent porogène n'est ajouté à la suspension car la porosité finale du cermet sera créée lors de son frittage et de sa réduction sous H<sub>2</sub> <sup>[1]</sup>. La préparation de la suspension est donc la même que pour l'électrolyte.

La composition des suspensions optimisées est donnée dans le Tableau IV-4.

		Voie nitrate $S_{\text{BET}} \text{ poudre} = 17 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5$	Voie acétate $T_c = 600^\circ\text{C}$ $S_{\text{BET}} \text{ poudre} = 18,6 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 5,9$	Voie acétate $T_c = 850^\circ\text{C}$ $S_{\text{BET}} \text{ poudre} = 12,6 \text{ m}^2/\text{g}$ $d = 6$
Type	Nature	% volumique	% volumique	% volumique
Poudre	Composite NiO-apatite	22,5	22,1	21,4
Solvant	MEK/Ethanol absolu	59,2	59,8	61,1
Dispersant	Ester phosphorique	5,2	7,1	3,7
Liant	Résine méthylméthacrylate	7,5	6,3	7,9
Plastifiant	Dibutylphthalate	5,6	4,7	5,9

**Tableau IV-4 : Composition des suspensions de coulage en bande ( $T_c$ =température de calcination,  $d$ =densité et  $S_{\text{BET}}$ =surface spécifique des poudres).**

Le taux de charge des suspensions est réduit par rapport à l'électrolyte en raison de l'augmentation de la viscosité, résultant de la présence des particules nanométriques de NiO à la surface des particules d'apatite (augmentation de la surface spécifique).

### B. Coulage en bande, découpe et thermocompression

Les suspensions sont coulées sur un banc de coulage, selon la méthode du « Doctor Blade ». Après séchage sous atmosphère contrôlée, les bandes sont poinçonnées en pastilles de 30 mm de diamètre. Plusieurs pastilles d'une même bande sont empilées puis thermocompressées à 100°C sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn.

### C. Traitement thermique

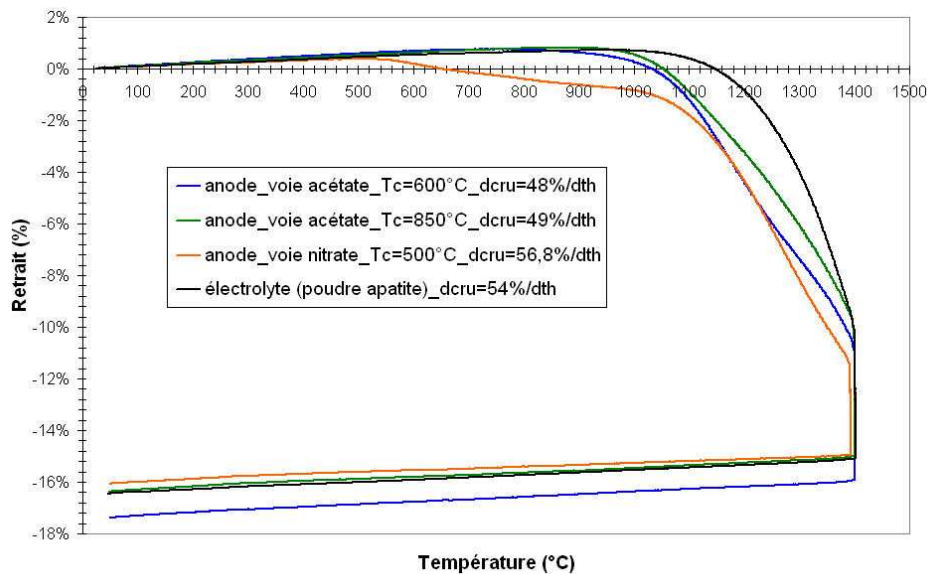
#### 1. Déliantage

Le cycle thermique de déliantage des matériaux d'anode est identique à celui de l'électrolyte : une vitesse de montée en température de 0,2°C/mn jusqu'à 400°C avec un palier de 2 heures à cette température.

#### 2. Frittage et réduction

##### a) Comportement au frittage des matériaux d'anode

Une analyse dilatométrique a été réalisée sous air à 1400°C pendant 2h sur les trois échantillons d'anode déliantés de manière à évaluer leur retrait au cours du frittage (Figure IV-12).



**Figure IV-12 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'électrolyte avec celui des échantillons d'anode élaborés à partir des voies nitrate et acétate (T<sub>c</sub>=température de calcination des composites, dcru=densité en cru des échantillons massifs déliantés).**

Les retraits finaux obtenus après frittage sont les mêmes pour l'électrolyte, l'anode obtenue par la voie acétate (T<sub>c</sub> = 850°C) et l'anode obtenue par la voie nitrate. Le retrait de l'anode obtenue par la voie acétate (T<sub>c</sub> = 600°C) est supérieur à ces derniers, certainement en raison d'une plus faible densité en cru.

Par contre, les températures de début de densification des échantillons d'anode sont inférieures à celle de l'électrolyte, en particulier pour l'anode élaborée par la voie nitrate. La densification rapide des nanoparticules de NiO en surface des particules d'apatite est certainement la principale explication de cette différence de température.

L'augmentation de la température de calcination du composite à 850°C améliore la concordance des cinétiques de densification de l'électrolyte et de l'anode. Leur retrait après frittage sont identiques. Le co-frittage des deux matériaux à 1400°C peut alors être envisagé pour élaborer une demi-cellule plane. Ceci sera décrit dans la partie V de ce chapitre.

Les échantillons massifs déliantés ainsi que les poudres composites apatite+NiO ont été frittés sous air à 1400°C pendant 2h puis réduits sous argon hydrogéné (5% vol d'H<sub>2</sub>) à 700°C pendant 10h.

#### b) Diffraction des RX

Le diffractogramme effectué sur la poudre de cermet Ni-apatite, élaborée par la voie nitrate (Figure IV-13 a)) fait apparaître les pics du Ni ainsi que les pics de l'apatite. Le dôme

amorphe ainsi que les phases secondaires ont disparu, indiquant une recristallisation de l'apatite lors du frittage. Cependant, un zoom entre 25 et 30° montre un décalage des pics vers les angles croissants, signalant une diminution du volume de la maille apatite (Figure IV-14). Le nickel sous sa forme ionique ( $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $r_{\text{Ni}^{2+}}=69\text{pm}$  et  $r_{\text{Ni}^{3+}}=59\text{pm}$ ) pourrait s'insérer dans la maille apatite et substituer les cations  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  plus gros que le nickel ( $r_{\text{La}^{3+}}=106\text{pm}$  et  $r_{\text{Sr}^{2+}}=112\text{pm}$ ). La formation d'une solution solide pourrait expliquer la température de début de densification relativement basse (600°C) observée sur l'analyse dilatométrique (Figure IV-12). Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer ce décalage d'une manière plus précise.

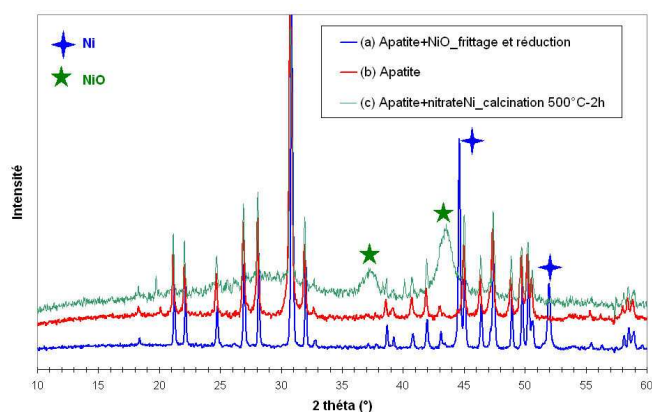


Figure IV-13 : Diffractogrammes (a) de la poudre composite apatite+NiO frittée à 1400°C pendant 2h sous air puis réduite sous Ar- $\text{H}_2$  à 700°C pendant 10h, (b) de la poudre apatite et (c) de la poudre apatite+NiO issue de la synthèse (voie nitrate, 23% vol Ni).

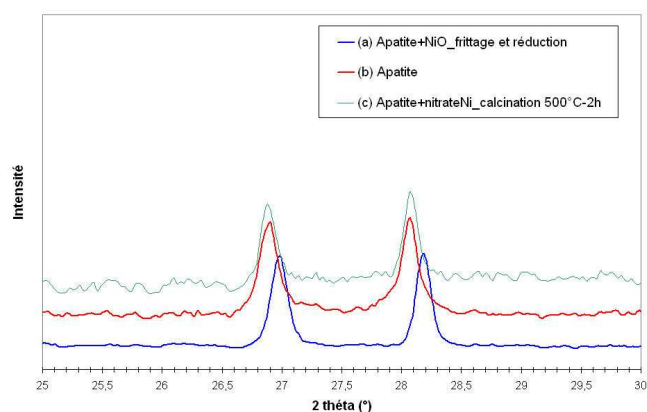


Figure IV-14 : Zoom entre 25 et 30° de la figure IV-13.

Concernant la poudre de cermet élaborée par la voie acétate ( $T_c = 850^\circ\text{C}$ , 35% vol Ni), les pics de Ni sont visibles sur le diffractogramme (Figure IV-15 a)) et aucun décalage des pics n'a été observé (Figure IV-16) ; le nickel semble donc rester en surface des particules d'apatite.

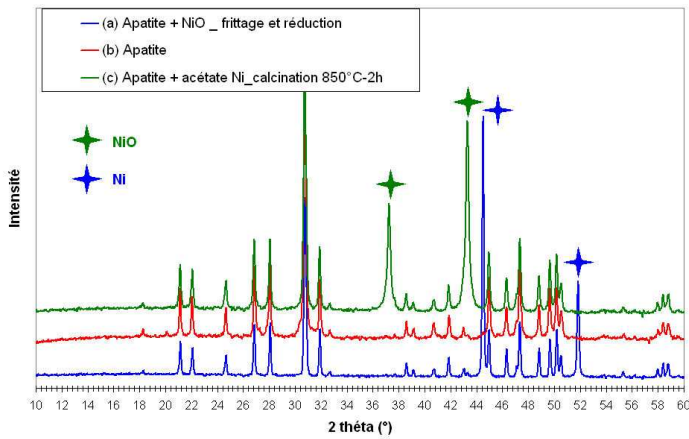


Figure IV-15 : Diffractogrammes (a) de la poudre composite apatite+NiO frittée à 1400°C pendant 2h sous air puis réduite sous Ar-H<sub>2</sub> à 700°C pendant 10h, (b) de la poudre apatite et (c) de la poudre apatite+NiO issue de la synthèse (voie acétate, 35% vol Ni, calcination 850°C).

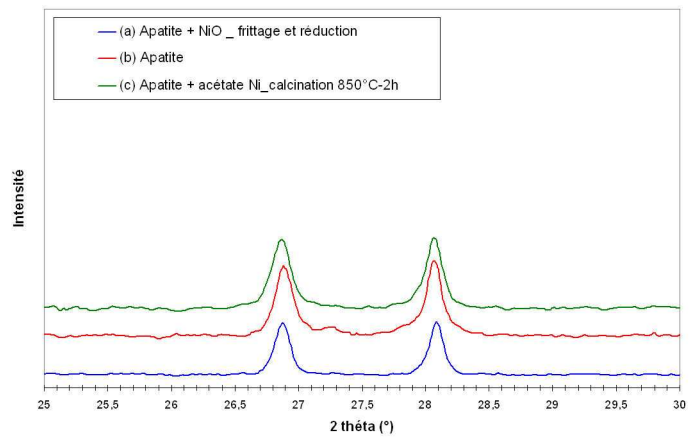


Figure IV-16 : Zoom entre 25 et 30° de la figure IV-15.

c) Morphologie des poudres et des matériaux massifs frittés et réduits

Après frittage et réduction de la poudre élaborée par la voie nitrate, le Ni recouvre partiellement les particules d'apatite (Figure IV-17). Certaines particules d'apatite en sont totalement exemptes (Figure IV-17 b)) alors que d'autres sont recouvertes (Figure IV-17 c)).

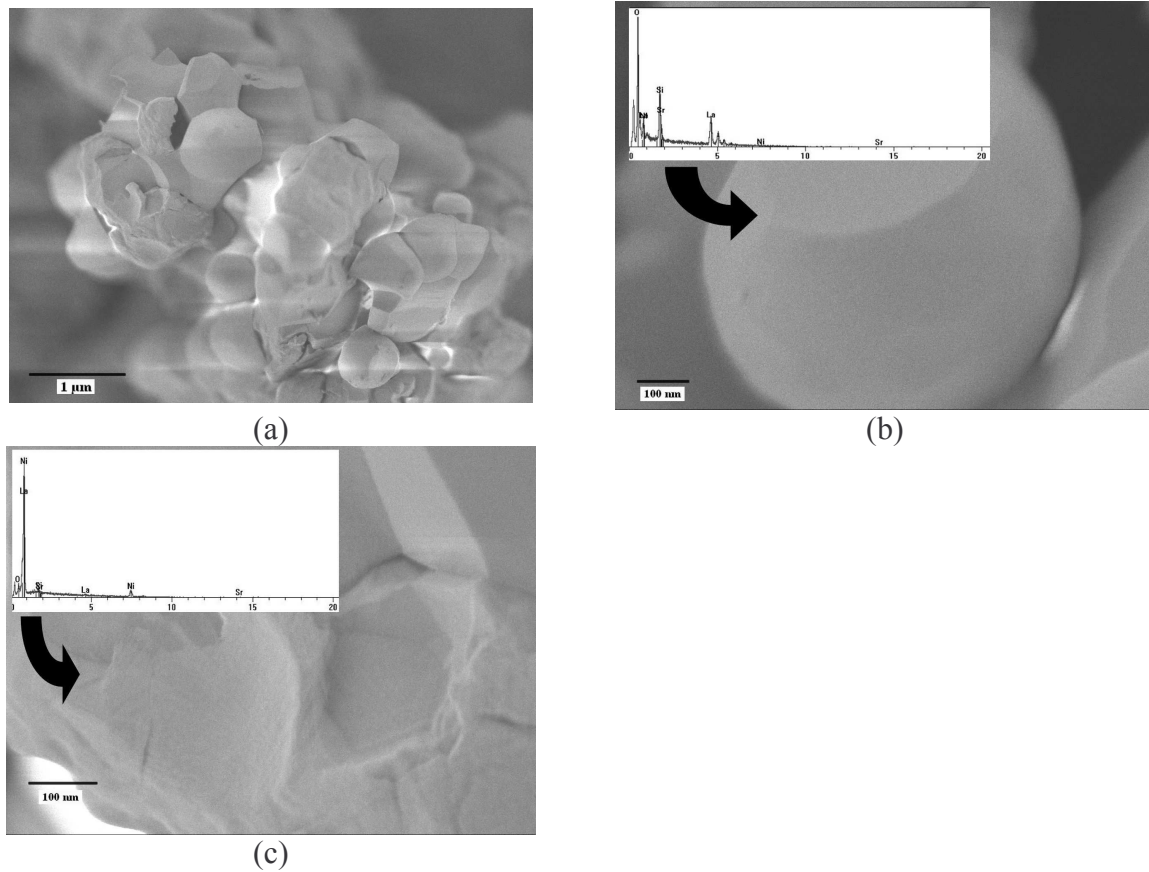


Figure IV-17 : Micrographies MEB-FEG de (a) la poudre apatite+Ni (voie nitrate, 23% vol Ni), (b) d'une particule d'apatite exempte de Ni et (c) d'une particule d'apatite recouverte par du Ni.

Une teneur en Ni de 23% vol ne semble pas suffisante pour permettre une percolation satisfaisante des particules de Ni (Figure IV-18) et donc assurer la conduction électronique recherchée.

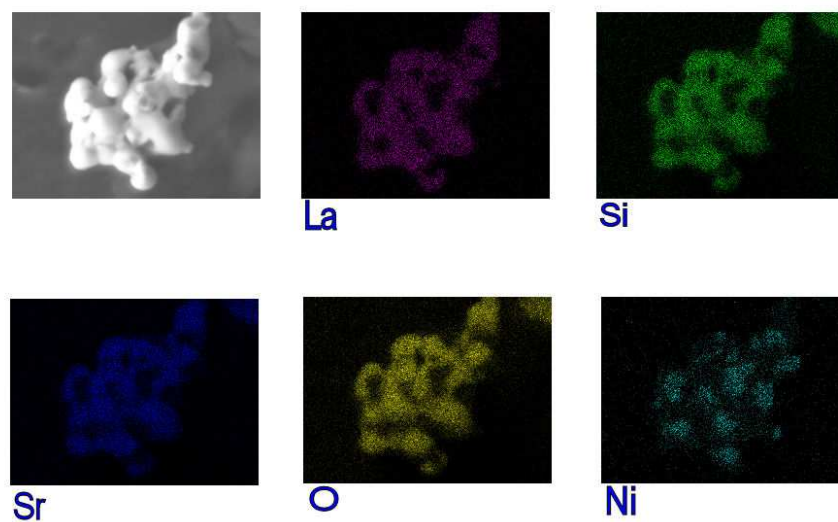


Figure IV-18 : Cartographie effectuée sur la poudre apatite+Ni, élaborée par la voie nitrate.



Lorsque la teneur en Ni est de 30% vol (voie acétate,  $T_c = 600^\circ\text{C}$ ), la percolation des particules de Ni est améliorée mais n'est pas homogène dans tout l'échantillon (Figure IV-19 a)). Certaines particules d'apatite ne sont pas recouvertes par du Ni (Figure IV-19 b)), suggérant une migration du Ni lors du frittage à  $1400^\circ\text{C}$ .

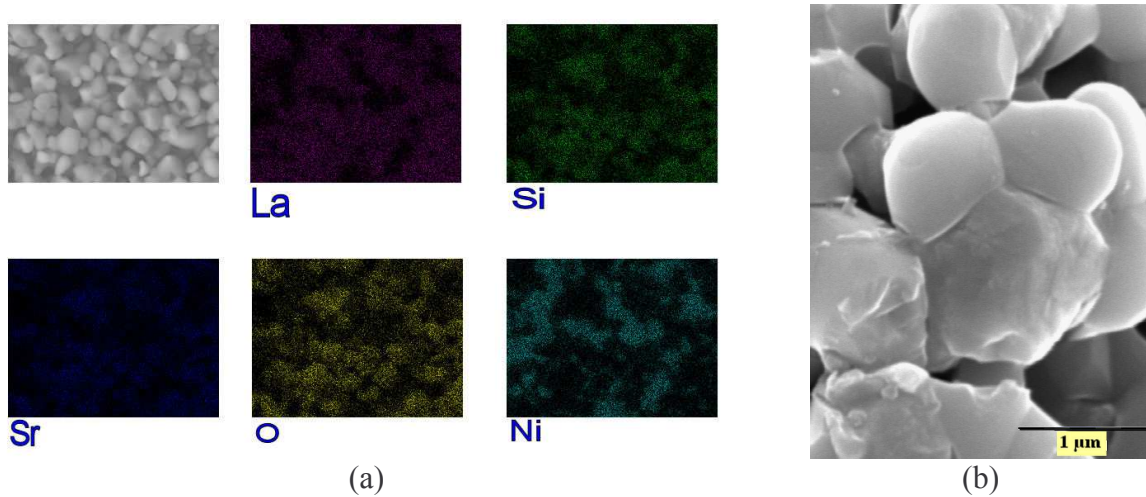
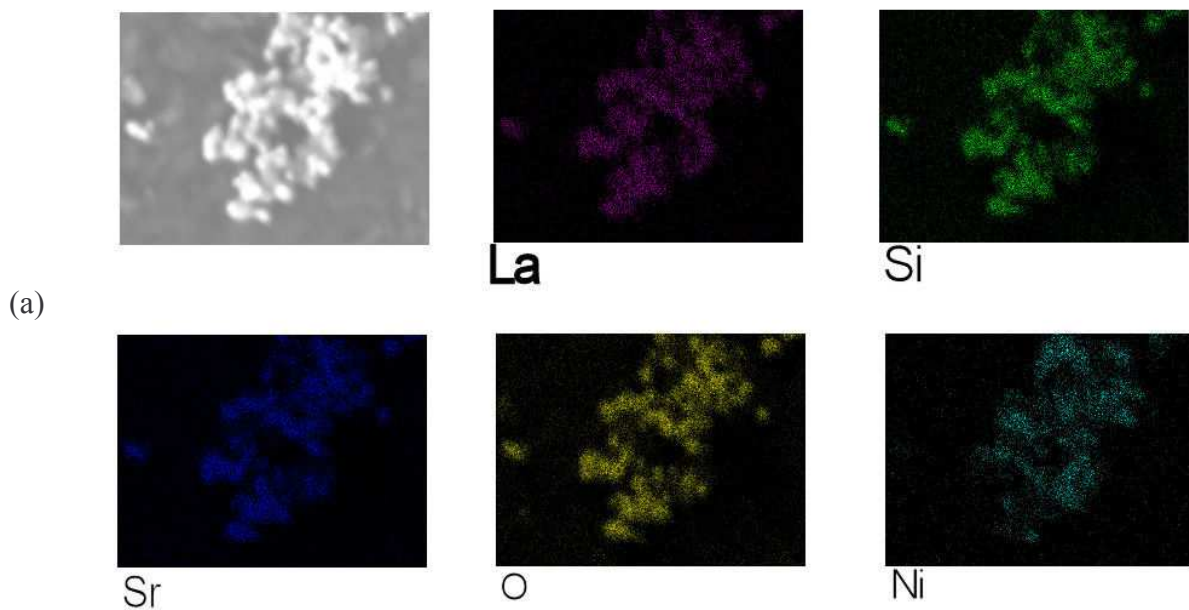


Figure IV-19 : (a) Cartographie effectuée sur la poudre apatite+Ni, élaborée par la voie acétate à  $600^\circ\text{C}$  et (b) micrographie MEB de cette poudre.

L'augmentation de la teneur en Ni à 35% vol améliore la percolation des particules de Ni (Figure IV-20 a)). Le recouvrement des particules apatite par le nickel semble plus homogène par rapport au cas précédent (Figure IV-20 b)). Des chemins de percolation ionique par les particules d'apatite et électronique par les particules de Ni sont visibles sur la micrographie MEB-FEG.





(b)

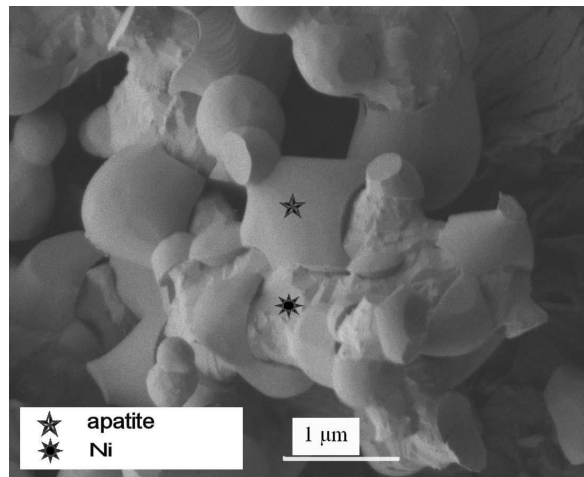


Figure IV-20 : (a) Cartographie effectuée sur la poudre apatite+Ni, élaborée par la voie acétate à 850°C et (b) micrographie MEB-FEG de cette poudre.

L'échantillon massif d'anode, élaboré par la voie acétate ( $T_c = 850^\circ\text{C}$ ), fritté et réduit a un taux de porosité de 40%, essentiellement ouverte et uniformément répartie (Figure IV-21).

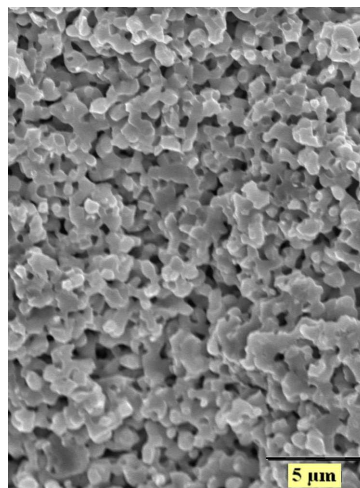


Figure IV-21 : Micrographie MEB d'un échantillon massif d'anode fritté et réduit (voie acétate, 35% vol Ni,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ).

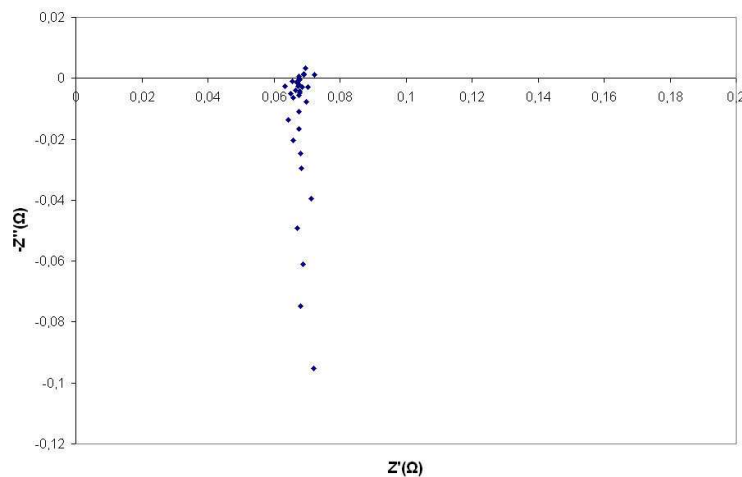
#### IV. Caractérisations électrochimiques de l'anode

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées sur les échantillons massifs d'anode frittés à 1400°C pendant 2h sous air. La réduction de l'oxyde de nickel est effectuée in situ, par un balayage d'Ar-H<sub>2</sub> (5% vol) dans l'enceinte thermique à 700°C pendant une nuit. Les mesures sont réalisées sous Ar-H<sub>2</sub> entre 700 et 900°C, à l'abandon et avec une tension alternative de 30 mV. La fréquence balayée est comprise entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>6</sup> Hz.

A 700°C, la conductivité électrique de l'échantillon d'anode élaboré par la voie nitrate est de  $3.10^{-7}$  S/cm. La mauvaise conduction du matériau est liée à une teneur en Ni insuffisante (23% vol) ne permettant pas d'assurer la percolation des particules de Ni (Figure IV-18).

La conductivité de l'anode augmente lorsque la teneur en Ni est de 30% (voie acétate,  $T_c = 600^\circ\text{C}$ ). A 700°C, elle est de  $1,1.10^{-2}$  S/cm. Cette valeur reste nettement inférieure à ce qui est préconisé dans le cahier des charges d'un matériau d'anode ( $\sigma=100$  S/cm). Lors de la préparation d'une suspension de coulage, l'action mécanique du broyage planétaire peut décrocher les particules de NiO faiblement fixées à la surface des grains d'apatite. De plus, la migration des particules de NiO pendant le frittage de l'échantillon massif pourrait rendre la distribution de ces particules inhomogène dans le matériau d'anode. Les chemins de percolation électronique après réduction seraient alors peu nombreux au sein de l'échantillon, expliquant ces mauvais résultats.

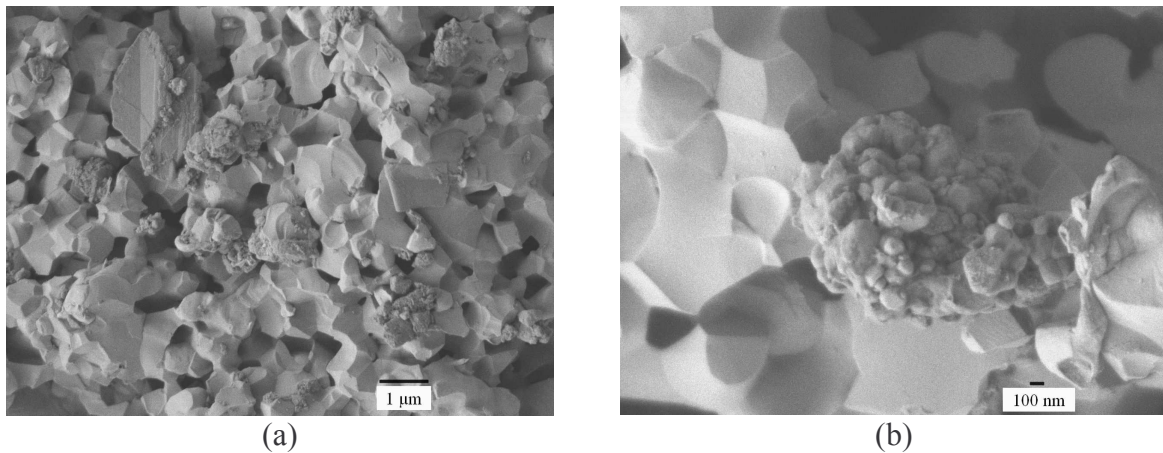
L'augmentation de la teneur en Ni à 35% vol ainsi que l'amélioration du protocole de synthèse du composite apatite+NiO permettent d'augmenter la conductivité du matériau d'anode. A 700°C, elle est de 0,9 S/cm (Figure IV-22). L'augmentation de la conductivité est expliquée par le taux de Ni et par une meilleure conservation des particules de NiO à la surface des grains d'apatite lors de la préparation de la suspension, résultant de l'augmentation de la température de calcination de la poudre apatite+acétate de Ni à 850°C.



**Figure IV-22 : Diagramme de Nyquist à 700°C d'un échantillon massif d'anode ( $e=1,44$  cm,  $\varnothing=1,7$  cm) élaboré par la voie acétate (35% vol Ni,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ).**

Les propriétés électriques de l'anode se dégradent dans le temps puisque la conductivité de ce matériau diminue d'un facteur 6 après une journée à 700°C ( $\sigma=0,15$  S/cm). De manière à

comprendre cette diminution de conductivité, des analyses par microscopie MEB-FEG ont été réalisées sur l'échantillon d'anode (Figure IV-23).



**Figure IV-23 : Fracture d'un échantillon massif d'anode (35%vol de Ni), élaboré par la voie acétate, après le test en impédance.**

Des agglomérats de Ni sont visibles sur ces micrographies. La dégradation des propriétés électrochimiques pourrait être expliquée par l'agglomération du Ni, conduisant à la réduction du nombre de points triples et à la suppression de chemins de percolation électronique dans le matériau.

## V. Co-frittage de l'électrolyte et de l'anode

Une pastille d'électrolyte ( $\varnothing = 30$  mm et  $e = 200$  µm) et une pastille d'anode (composite apatite+NiO élaboré par la voie acétate, 35% vol de Ni,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ,  $\varnothing = 30$ mm et  $e = 100$  µm) ont été empilées puis thermocompressées à  $100^\circ\text{C}$ , sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn. L'empilement a été délianté à  $400^\circ\text{C}$  puis co-fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h sous air (Figure IV-24).

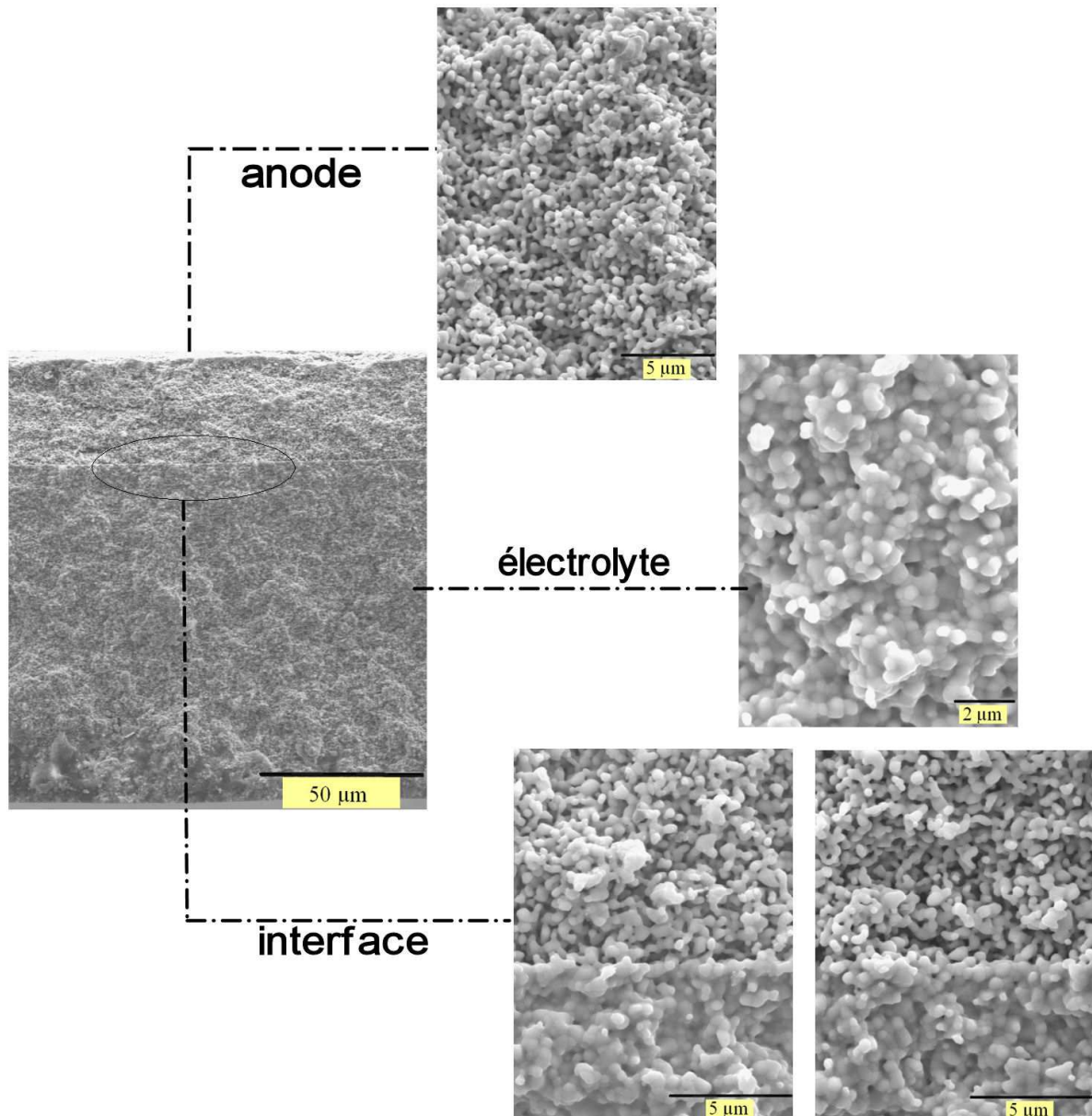


Figure IV-24 : Micrographies MEB d'une demi-cellule électrolyte-anode co-frittée sous air à 1400°C pendant 2h.

Aucune délamination n'est observée à l'interface entre l'électrolyte et l'anode. La porosité de l'anode est uniformément répartie dans le matériau et l'électrolyte est dense.

Des analyses EDS, effectuées dans l'anode et dans l'électrolyte à 2 μm de l'interface entre les deux matériaux, ne révèlent pas de diffusion de l'oxyde de nickel dans le matériau d'électrolyte (Figure IV-25).

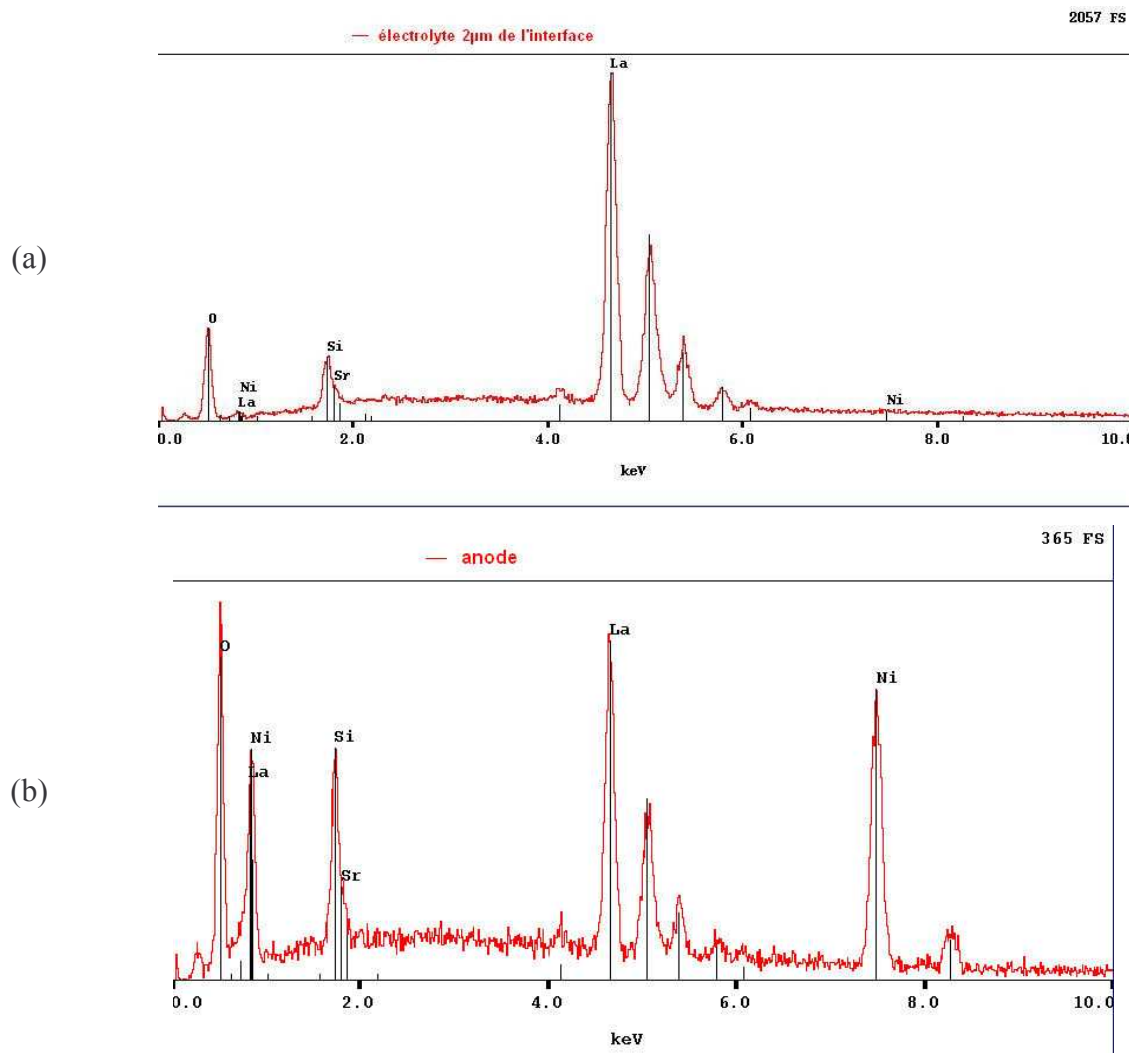


Figure IV-25 : Analyses EDS effectuées (a) dans l'électrolyte à 2µm de l'interface et (b) dans l'anode.

Les matériaux d'électrolyte et d'anode sont donc compatibles chimiquement.

## VI. Conclusion

Ce chapitre a présenté la mise en forme d'un cermet apatite-Ni par coulage en bande d'une suspension composite apatite+NiO, frittage sous air à 1400°C pendant 2h et réduction sous atmosphère réductrice. Plusieurs voies de synthèse de la poudre composite apatite+NiO ont été exposées. Les meilleurs résultats ont été obtenus par voie acétate et pour une teneur en Ni de 35% volumique par rapport à la poudre apatite. La calcination de la poudre à 850°C a favorisé une accroche homogène des particules nanométriques de NiO en surface des grains d'apatite. Le frittage et la réduction de la poudre composite a conduit à la formation de chemins de conduction ionique par les grains d'apatite et électroniques par les grains de Ni. Les mesures électrochimiques sur ce cermet ont permis de calculer une conductivité électrique de l'ordre de 1 S/cm à 700°C, valeur 100 fois inférieure à ce que préconise le cahier

des charges pour une anode. De plus, la conduction de l'anode se dégrade dans le temps, à cause d'une agglomération du Ni provoquant la rupture des chemins de conduction électroniques. Des améliorations devront donc être apportées pour augmenter la conduction de l'anode et éviter l'agglomération du Ni pendant le fonctionnement de la cellule. Elles porteront notamment sur l'accroche des particules de NiO à la surface des grains d'apatite qui devra être renforcée de manière à éviter tout décrochement de ces particules lors de la préparation de la suspension par broyage planétaire.

Le co-frittage d'une demi-cellule anode-électrolyte à 1400°C pendant 2h a conduit à un matériau plan, sans délamination ni réactivité chimique à l'interface entre l'électrolyte et l'anode.

## **VII. Bibliographie**

[1] Minh N, Ceramic fuel cells, Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76, 3, p. 563-588.

## Partie V

# Mise en forme d’un cœur de pile et comportement en température de l’électrolyte et des électrodes

<b><i>I. Introduction</i></b>	<b>163</b>
<b><i>II. Mise en forme d’un cœur de pile</i></b>	<b>164</b>
<b><i>III. Comportement en température de l’électrolyte et des électrodes</i></b>	<b>167</b>
<b>A. Comportement en température de l’électrolyte sous conditions oxydante et réductrice</b>	<b>167</b>
1. Comportement dilatométrique de l’électrolyte	167
2. Diffraction des RX en température	168
<b>B. Comparaison du comportement en température de l’électrolyte et de la cathode sous conditions oxydante</b>	<b>170</b>
<b>C. Comparaison du comportement en température de l’électrolyte et de l’anode sous condition réductrice</b>	<b>172</b>
<b>D. Discussion</b>	<b>173</b>
<b><i>IV. Conclusion</i></b>	<b>174</b>
<b><i>V. Bibliographie</i></b>	<b>174</b>



## I. Introduction

La mise en forme par co-frittage d'un cœur de pile SOFC, constitué d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode impose le contrôle du comportement au frittage des trois matériaux. En effet, l'objectif est d'éviter l'apparition de fissures, de délaminations ou bien d'une courbure des matériaux pendant le co-frittage. Les comportements dilatométriques des trois matériaux (température de début de densification et retrait final) doivent donc être parfaitement ajustés.

Dans un cœur de pile, l'électrolyte est situé entre l'anode et la cathode. Ce matériau est donc exposé à une atmosphère réductrice ( $p_{O_2} = 10^{-20}$  atm) du côté anodique et à une atmosphère oxydante ( $p_{O_2} = 0,21$  atm) du côté cathodique (Figure V-1).

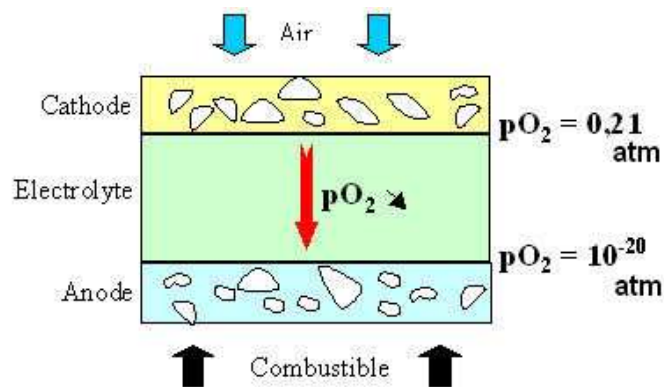


Figure V-1 : Schéma d'une mono cellule SOFC.

Dans cette gamme de pression partielle d'oxygène, le comportement en température de l'électrolyte ne doit pas varier pour limiter l'apparition de contraintes dans le matériau. Dans ce chapitre, nous comparerons le comportement en température de l'apatite  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$  sous conditions oxydante (air,  $p_{O_2} = 0,21$  atm) et réductrice (argon hydrogéné, 3%  $H_2$  ou azote hydrogéné, 5%  $H_2$  ;  $p_{O_2} < 10^{-10}$  atm).

Par ailleurs, les comportements en température des matériaux d'anode (apatite+NiO) et de cathode (composite 50% vol apatite/50% vol pérovskite  $La_{0,75}Sr_{0,25}Mn_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ ) doivent être proches de celui de l'électrolyte de manière à éviter toute délamination des composants de la cellule pendant le fonctionnement de la pile à 700°C. Ainsi, nous comparerons d'une part le comportement en température de l'électrolyte et de la cathode sous air et, d'autre part, le comportement en température de l'électrolyte et de l'anode sous argon hydrogéné.

## II. Mise en forme d'un cœur de pile

Les retraits finaux des matériaux d'électrolyte (apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ), de cathode (composite 50% vol apatite/50% vol pérovskite) et d'anode (apatite+NiO) sont similaires (différence de 1% entre l'électrolyte et la cathode, pas de différence entre l'électrolyte et l'anode). La température de début de densification de l'anode est inférieure de 100°C à celle de l'électrolyte (Figure V-2).

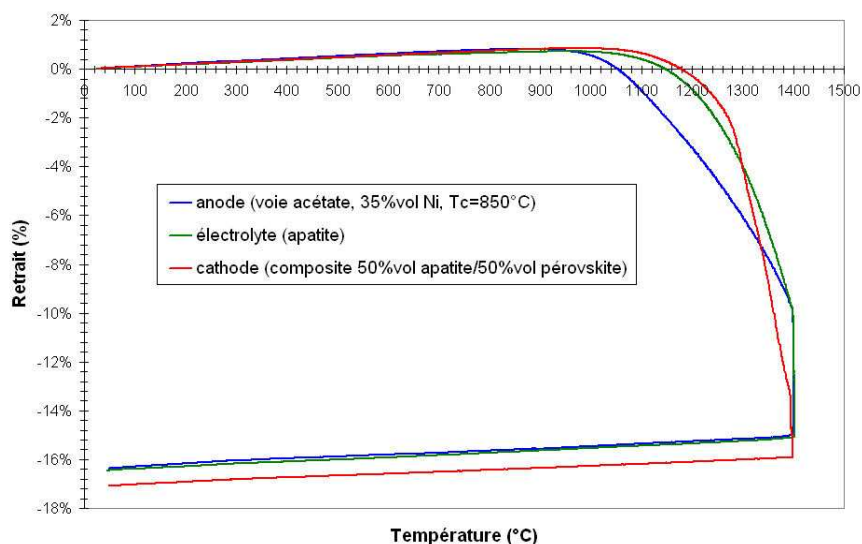


Figure V-2 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'électrolyte et des électrodes (élaborés par coulage en bande et déliantés).

Une pastille d'électrolyte ( $\varnothing = 30$  mm,  $e = 250$   $\mu\text{m}$ ), une pastille d'anode (35% vol Ni, voie acétate,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ,  $\varnothing = 30$  mm,  $e = 70$   $\mu\text{m}$ ) et une pastille de cathode ( $\varnothing = 30$  mm,  $e = 70$   $\mu\text{m}$ ) ont été empilées puis thermocompressées à 100°C, sous une pression de 40 MPa pendant 5 mn. L'empilement a été délianté à 600°C pendant 2h, avant d'être co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h.

Après frittage, le cœur de pile est quasi plan et sans fissures (Figure V-3), résultant d'une adaptation correcte du comportement au frittage des trois matériaux.

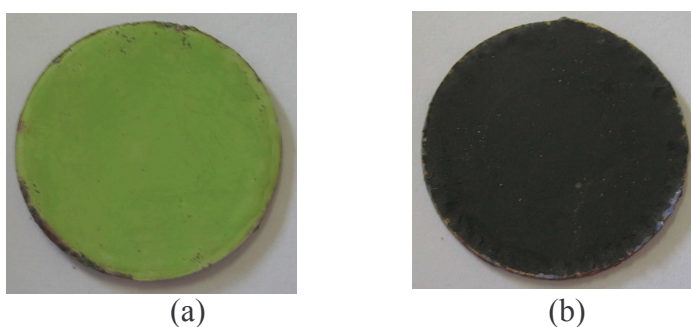
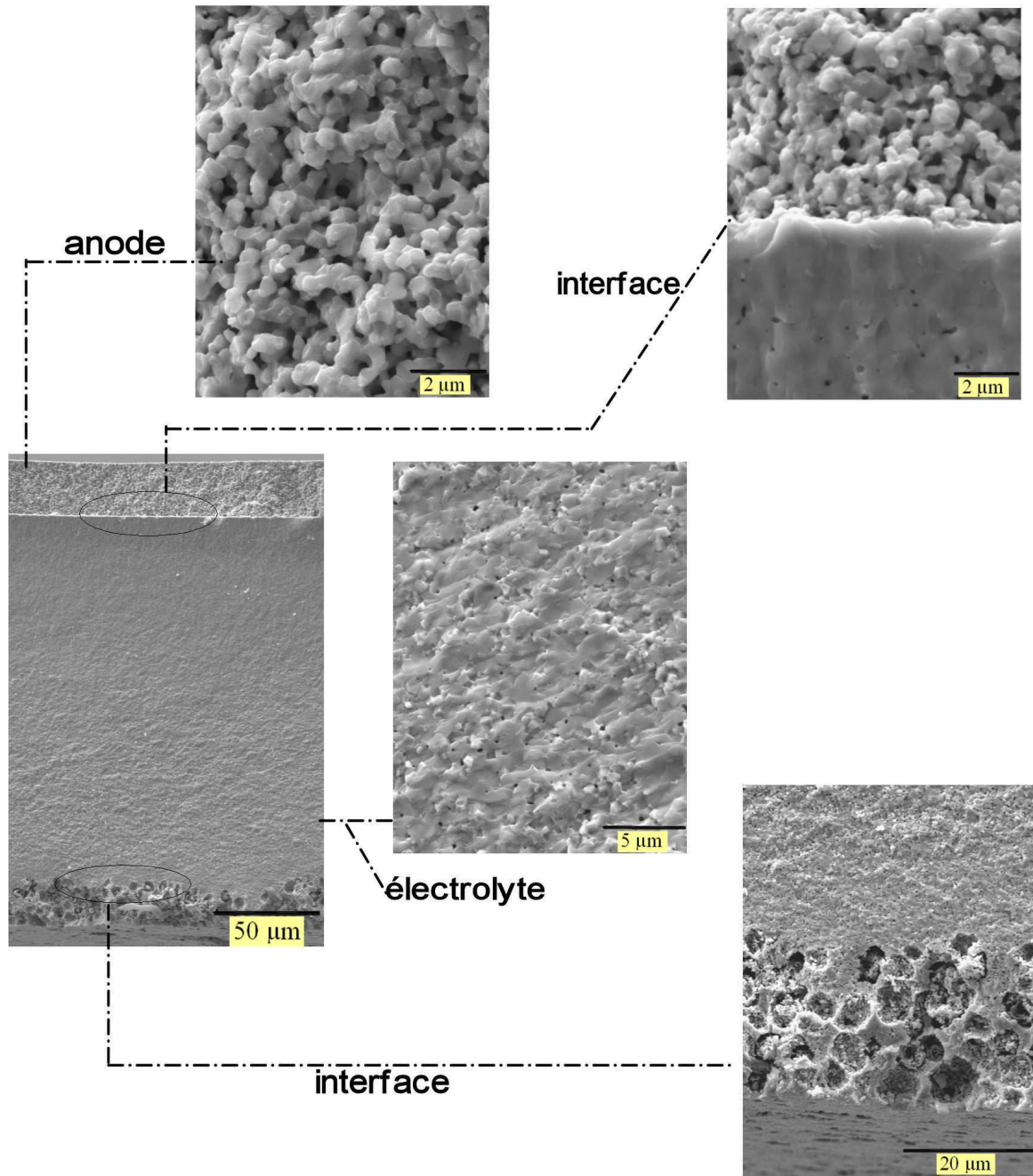


Figure V-3 : Vues (a) de l'anode (composite apatite-NiO) et (b) de la cathode (composite 50% apatite/50% pérovskite) dans un cœur de pile co-fritté.

---

L'épaisseur de l'électrolyte est de 175  $\mu\text{m}$  (Figure V-4). La cathode et l'anode ont une épaisseur respectives de 23 et 24,5  $\mu\text{m}$ . La diminution significative de l'épaisseur des matériaux après frittage est due en partie au retrait pris par ces matériaux lors du frittage (16-17%) mais aussi à un fluage important provoqué par la thermocompression, entraînant une réduction de l'épaisseur des matériaux crus. La porosité de la cathode semble bien interconnectée et ouverte, avec un diamètre des pores d'environ 10  $\mu\text{m}$ . La réduction de l'oxyde de nickel sous hydrogène lors du début de fonctionnement de la pile, conduira à une anode dont la porosité devrait être de l'ordre de 40%. L'électrolyte est dense. Les quelques pores observés sur la micrographie MEB correspondent en réalité à de l'arrachement de grains résultant de la fracture de l'échantillon.

Aucune délamination aux interfaces électrolyte-anode et électrolyte-cathode n'a été observée. De plus, des analyses EDS réalisées aux interfaces ont montré l'absence de réactivité chimique entre les différents éléments constitutifs de l'électrolyte et des électrodes (parties III et IV).



**Figure V-4 : Micrographies MEB d'un cœur de pile anode-électrolyte-cathode co-fritté sous air à 1400°C pendant 2h.**

Outre sa planéité après frittage autorisant l'assemblage de plusieurs cellules élémentaires, l'absence de délaminations et de réactivité chimique entre les différents composants, un cœur de pile doit pouvoir résister aux contraintes thermomécaniques générées par le fonctionnement de la pile à 700°C. A ce titre, le comportement en température de l'électrolyte et des électrodes doit être comparable.

### III. Comportement en température de l’électrolyte et des électrodes

Les matériaux d’électrolyte (apatite  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ), de cathode (composite 50% vol apatite-50% vol pérovskite) et d’anode (NiO-apatite, 35% vol Ni, élaboré par voie acétate,  $T_c = 850^\circ\text{C}$ ) ont été élaborés par coulage en bande et frittés sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h.

#### A. Comportement en température de l’électrolyte sous conditions oxydante et réductrice

##### 1. Comportement dilatométrique de l’électrolyte

La dilatation du matériau d’électrolyte a été mesurée de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ , sous balayages d’air et d’argon hydrogéné (3%  $\text{H}_2$ ,  $p_{\text{O}_2} < 10^{-10}$  atm) (Figure V-5). Elle peut être dissociée en deux domaines linéaires.

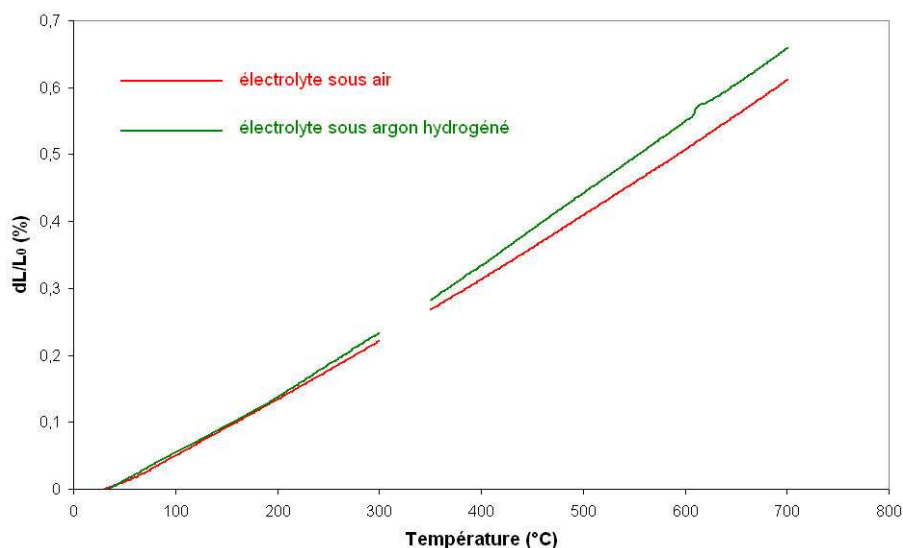


Figure V-5 : Comportement dilatométrique de l’électrolyte, sous air et sous argon hydrogéné de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ .

Les coefficients de dilatation ( $\alpha$ ) de l’électrolyte, calculés à partir des données dilatométriques de la température ambiante jusqu’à  $700^\circ\text{C}$ , sont regroupés dans le Tableau V-1.

Atmosphère	T ( $^\circ\text{C}$ )	$\alpha \times 10^6$ ( $\text{K}^{-1}$ )
Air	Tamb-300	8,3
Air	350-700	9,8
Argon hydrogéné	Tamb-300	8,7
Argon hydrogéné	350-700	10,8

Tableau V-1 : Coefficients de dilatation du matériau d’électrolyte, sous air et sous argon hydrogéné, calculés à partir des données dilatométriques, de la température ambiante à  $700^\circ\text{C}$ .

En dessous de  $300^\circ\text{C}$ , la dilatation de l’électrolyte est purement thermique et est liée aux vibrations du réseau. Au delà de  $350^\circ\text{C}$ , la dilatation du matériau résulte d’un effet combiné

entre la dilatation thermique et une dilatation chimique induite par la mise en équilibre du matériau avec la  $pO_2$  <sup>[1]</sup>.

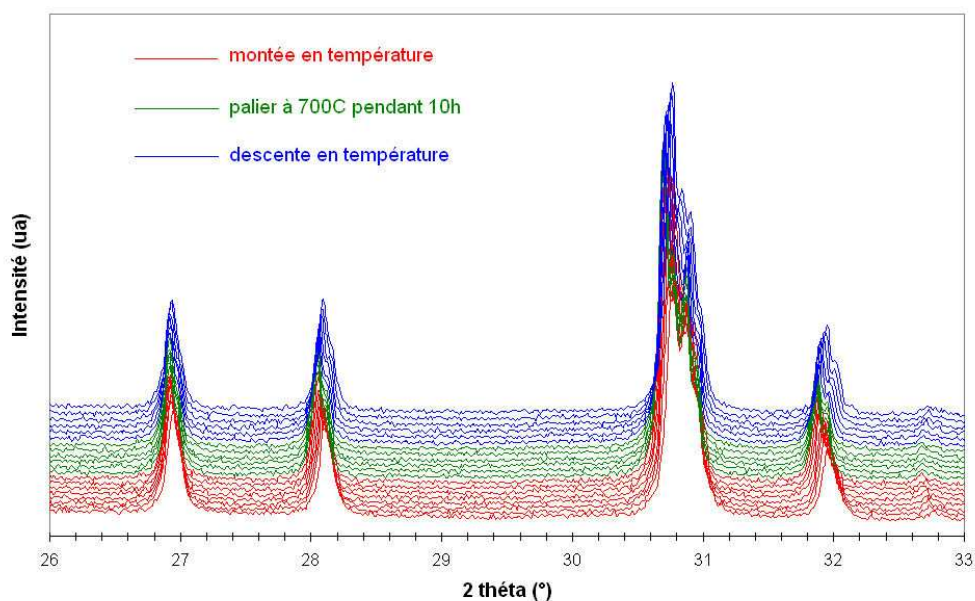
Dans le but de vérifier la stabilité dimensionnelle du matériau d'électrolyte sous conditions oxydante et réductrice, l'évolution des paramètres de maille de l'apatite  $La_9Sr_1Si_6O_{26,5}$  pendant un cycle thermique à 700°C (montée à 700°C, palier de 10h à 700°C, descente à l'ambiante) a été suivie par diffraction des RX en température.

## 2. Diffraction des RX en température

Ces mesures ont été réalisées dans le laboratoire Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à Lille.

Elles ont été effectuées sous condition oxydante (air,  $pO_2 = 0,21$  atm) et sous condition réductrice (azote hydrogéné, 5%  $H_2$ ,  $pO_2 < 10^{-10}$  atm).

La Figure V-6 présente un diffractogramme en température de l'électrolyte sous air. L'allure du diffractogramme sous azote hydrogéné est identique à celui sous air.



**Figure V-6 : Diffractogrammes du matériau apatite sous air pendant le traitement thermique à 700°C pendant 10h.**

Lors de la montée en température, les diffractogrammes sont déplacés vers les faibles angles, indiquant une augmentation du volume de la maille apatite avec la température.

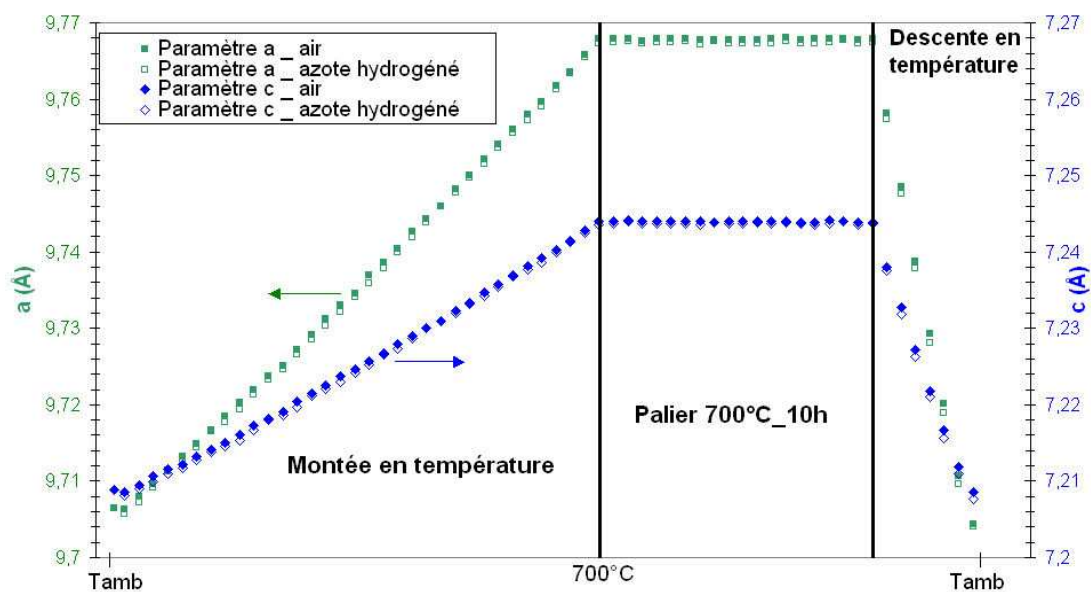
Le volume de la maille n'évolue pas pendant le palier à 700°C car les diffractogrammes sont parfaitement superposables.



Enfin, pendant le retour à la température ambiante, l'évolution des diffractogrammes est inverse à la montée, montrant un comportement tout à fait réversible.

Aucune phase secondaire n'apparaît pendant le traitement thermique, indiquant une stabilité chimique de l'apatite.

L'affinement des diffractogrammes à l'aide du programme FullProf permet de calculer les paramètres de maille de l'apatite et de tracer leur évolution avec la durée du traitement thermique (Figure V-7). L'incertitude absolue sur les paramètres de maille affinés est égale à  $3,06 \cdot 10^{-4}$  Å pour le paramètre a et  $3,3 \cdot 10^{-4}$  Å pour le paramètre c [2].



**Figure V-7 : Evolution des paramètres de maille a et c de l'apatite, sous air et sous azote hydrogéné, pendant le cycle thermique à 700°C (montée à 700°C, palier de 10h à 700°C et descente à l'ambiante).**

Les paramètres de maille a et c de l'apatite sont identiques quelle que soit la pression partielle d'oxygène et ce, pendant toute la durée du traitement thermique. Cela signifie que le matériau apatite présente la même stœchiométrie sous ces deux atmosphères.

Comme pour la dilatation du matériau apatite de la température ambiante à 700°C (Figure V-5), il est possible de dissocier l'évolution des paramètres de maille en deux domaines de température (Figure V-8). La pente de la droite est plus importante de 350 à 700°C, indiquant une dilatation de l'apatite plus élevée dans ce domaine de température. Ces résultats corroborent bien ceux obtenus par dilatométrie.



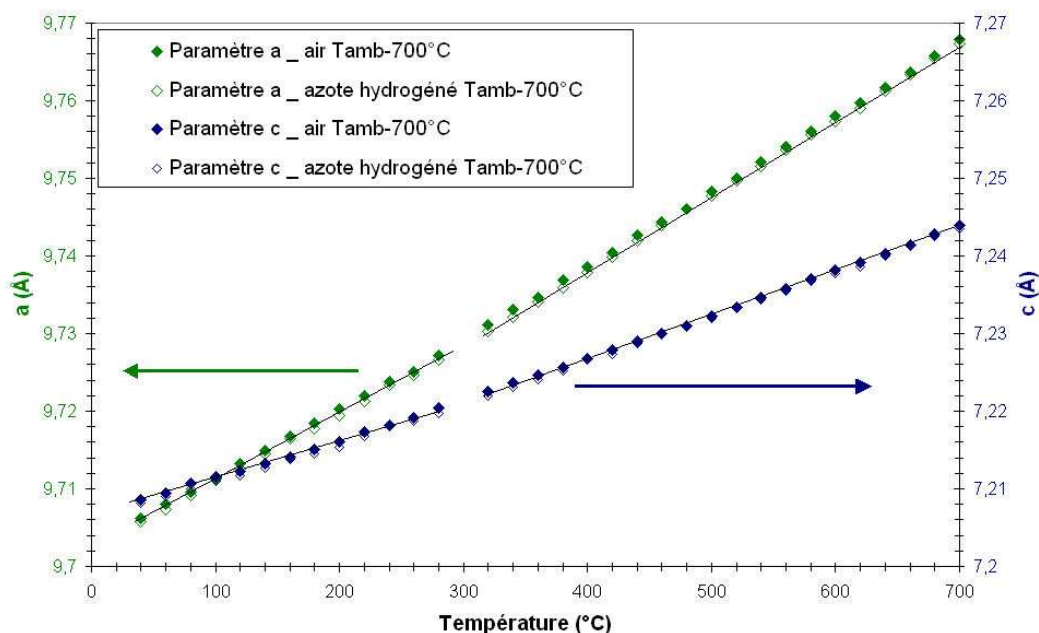


Figure V-8 : Evolution des paramètres de maille de l’apatite sous air et sous azote hydrogéné, de la température ambiante à 700°C.

Le Tableau V-2 compare les paramètres de maille du matériau à température ambiante au début et à la fin du cycle thermique.

		a (Å)	c (Å)
Air	Tamb début de l’expérience	9,7064(3)	7,2089(3)
	Tamb fin de l’expérience	9,7044(3)	7,2085(3)
Azote hydrogéné	Tamb début de l’expérience	9,7057(3)	7,2081(3)
	Tamb fin de l’expérience	9,7040(3)	7,2077(3)

Tableau V-2 : Paramètres de maille de l’apatite au début et à la fin du traitement thermique, sous air et sous azote hydrogéné.

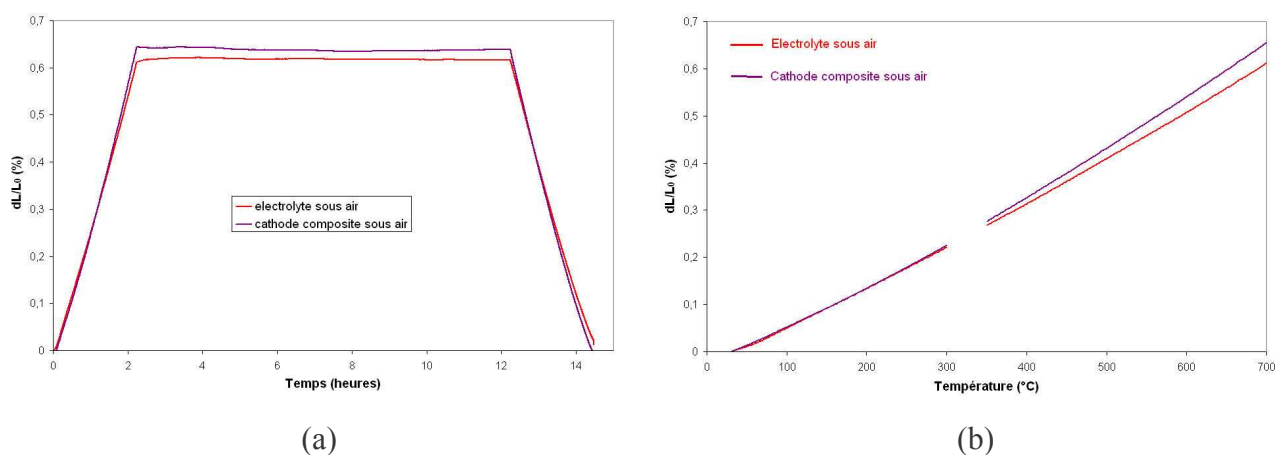
Les paramètres de maille a et c sont peu différents au début et à la fin du traitement thermique, après retour à l’ambiante. La dilatation du matériau d’électrolyte est donc réversible sous balayages d’air et d’azote hydrogéné.

Finalement, ces données montrent que le matériau apatite est stable d’un point de vue dimensionnel, pour une pression partielle d’oxygène variant de  $10^{-10}$  à 0,21 atm.

### B. Comparaison du comportement en température de l’électrolyte et de la cathode sous conditions oxydante

La dilatation du matériau de cathode composite (50% vol apatite/50% vol pérovskite) est proche de celle de l’électrolyte sous air et reste stable pendant le palier à 700°C (Figure V-9

a)). De la température ambiante à 700°C, la dilatation des deux matériaux peut être dissociée en deux domaines linéaires (Figure V-9 b)).



**Figure V-9 : Comportement dilatométrique sous air de l'électrolyte, comparé à celui de la cathode composite (a) pendant le cycle thermique complet (montée à 700°C, palier de 10h et descente à l'ambiante) et (b) de la température ambiante à 700°C.**

Les coefficients de dilatation des deux matériaux ont été calculés à partir des données dilatométriques, de la température ambiante à 700°C (Tableau V-3).

$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Electrolyte sous air	Cathode composite sous air
Tamb-300°C	8,3	8,3
350-700°C	9,8	10,8

**Tableau V-3 : Coefficients de dilatation mesurés sous air de l'électrolyte et de la cathode composite.**

Pour une température inférieure à 300°C, la dilatation du matériau de cathode est purement thermique (vibrations du réseau). Par contre, lorsque la température devient supérieure à 350°C, la dilatation totale du matériau est la somme de la dilatation thermique et de la dilatation chimique induite. Dans ce domaine de température, la réduction du matériau pérovskite conduit à la formation de lacunes d'oxygène. L'électronéutralité est conservée par la réduction des éléments de transition du site B ( $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Co}^{4+}$ ) à un état de valence inférieur (3+). Ce changement de valence est associé à une augmentation du rayon ionique du manganèse et du cobalt (Tableau V-), résultant en une augmentation du volume de la maille pérovskite [3].

Cation	Rayon ionique (Å)
$\text{Mn}^{4+}$	0,53
$\text{Mn}^{3+}$	0,645
$\text{Co}^{4+}$	0,67
$\text{Co}^{3+}$	0,75

**Tableau V-4 : Rayon ionique des cations manganèse et cobalt dans la structure pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ .**

Par ailleurs, la présence de lacunes d'oxygène dans la maille pérovskite crée des répulsions coulombiennes entre deux cations voisins en site B, induisant également une augmentation du volume de la maille [4].

Le comportement dilatométrique de la cathode est parfaitement réversible sous balayage d'air (Figure V-10), ce qui signifie que l'oxygène gazeux évacué lors de la montée en température est repris lors de la descente en température.

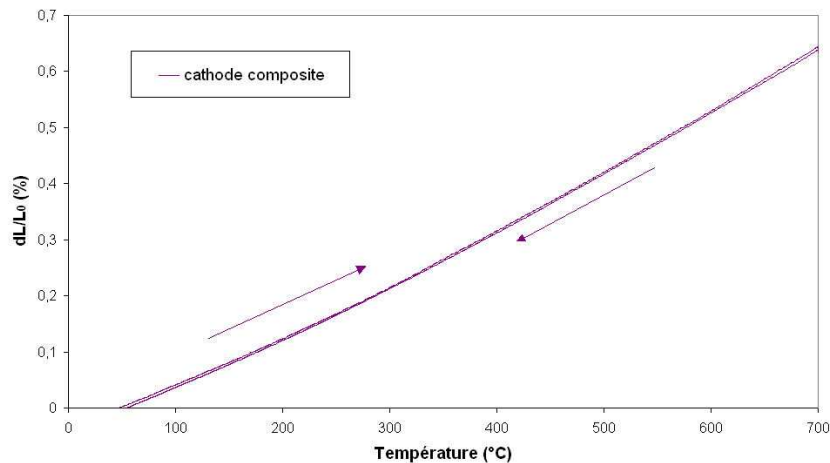


Figure V-10 : Dilatation linéaire sous air du matériau de cathode en fonction de la température.

### C. Comparaison du comportement en température de l'électrolyte et de l'anode sous condition réductrice

Sous conditions réductrice ( $pO_2 < 10^{-10}$  atm), la dilatation du matériau d'anode (NiO/apatite élaboré par voie acétate, 35% vol de Ni,  $T_c = 850^\circ C$ ) est plus importante que celle de l'électrolyte (Figure V-11). Les coefficients de dilatation de l'anode ont été calculés lors de la descente en température, après que l'oxyde de nickel ait été réduit (Tableau V-).

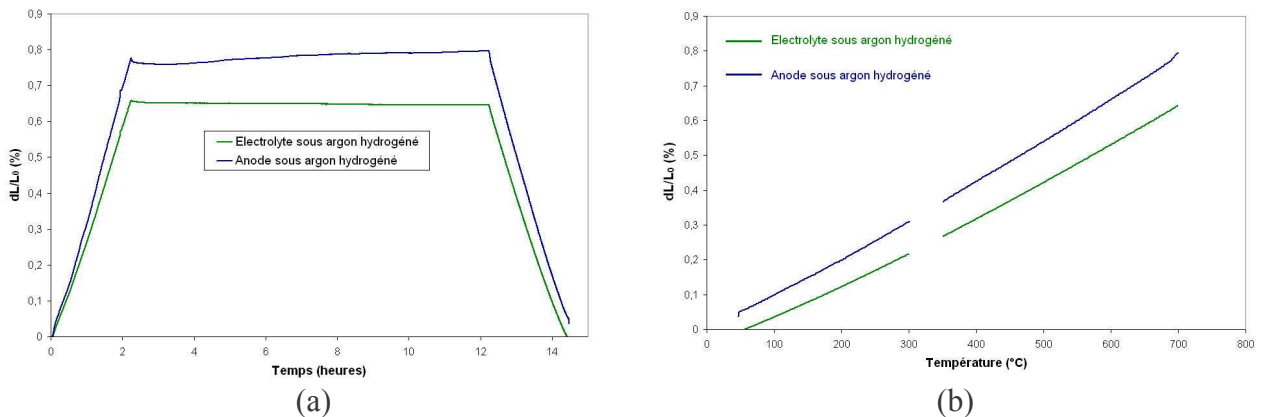


Figure V-11 : Comportement dilatométrique sous argon hydrogéné (5%  $H_2$ ,  $pO_2 < 10^{-10}$  atm) de l'électrolyte comparé à celui de l'anode.

$\alpha \times 10^6 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Electrolyte sous argon hydrogéné	Anode sous argon hydrogéné
Tamb-300°C	8,9	10,3
350-700°C	10,8	11,9

**Tableau V-5 : Coefficients de dilatation de l'électrolyte et de l'anode mesurés sous argon hydrogéné pendant la descente en température.**

La dilatation du matériau d'anode évolue pendant le palier à 700°C, en raison de la réduction in situ de l'oxyde de nickel en nickel métallique. Cependant, l'augmentation de la dilatation de l'anode reste faible (0,03%) après un palier de 10h à 700°C.

En revanche, l'écart de dilatation entre l'électrolyte et l'anode réduite devient significatif (0,16%) et la différence entre les coefficients de dilatation est de  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  au delà de 350°C. Une évaluation des contraintes, notamment de tension dans l'anode, serait ici intéressante pour la comparer aux propriétés mécaniques intrinsèques du matériau d'anode et ainsi conclure sur les risques de fissuration de ce matériau pendant le fonctionnement de la pile.

#### **D. Discussion**

Pendant le fonctionnement de la pile à 700°C, l'électrolyte est soumis à un gradient de pression partielle d'oxygène. La stabilité dimensionnelle de ce matériau sous conditions oxydante et réductrice a été vérifiée par diffraction des RX en température : les paramètres de maille a et c de l'apatite sont identiques quelle que soit la pression partielle d'oxygène. La stabilité dimensionnelle de l'électrolyte limitera l'apparition de contraintes thermomécaniques au sein même du matériau.

Les matériaux de cathode et d'anode présentent un comportement en température assez proche de celui de l'électrolyte. L'utilisation d'un matériau de cathode composite permet de diminuer l'écart des coefficients de dilatation entre l'électrolyte et de la cathode à  $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Entre l'électrolyte et l'anode, cet écart est de  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ces écarts entre les trois matériaux sont relativement peu élevés et devraient permettre de limiter les contraintes thermomécaniques dans le cœur de pile pendant le fonctionnement de la cellule SOFC. Néanmoins, il sera nécessaire d'effectuer les calculs de contraintes dans les matériaux pour conclure sur leur risque de fissuration en fonctionnement, notamment lors des transitoires.

---

## IV. Conclusion

La mise en forme d'un cœur de pile par coulage en bande et co-frittage requiert un comportement au frittage de l'électrolyte et des électrodes similaire. Dans cet objectif, les cinétiques de densification et les retraits finaux des trois matériaux ont été adaptés en ajustant les granulométries des poudres et les taux de compaction des matériaux crus élaborés par coulage en bande. Ainsi, le co-frittage à 1400°C pendant 2h d'un empilement anode/électrolyte/cathode conduit à un cœur de pile plan, sans délamination. De plus, aucune réactivité chimique entre les matériaux n'a été observée après frittage. Ceci devra être vérifié après un temps élevé de fonctionnement du cœur de pile.

Une fois frittés, les composants de la pile ont un comportement en température similaire, ce qui limitera les risques de fissuration ou délamination pendant le fonctionnement de la pile à 700°C.

## V. Bibliographie

- [1] Kharton V.V, Yaremchenko A.A, Patrakeev M.V, et al., Thermal and chemical induced expansion of  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$  ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, 9, p. 1417-1426.
- [2] Berar J.F and Lelann P, E.s.d.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations, *Journal of Applied Crystallography*, 1991, 24, p. 1-5.
- [3] Miyoshi S, Hong J-O, Yashiro K, et al., Lattice expansion upon reduction of perovskite-type  $\text{LaMnO}_3$  with oxygen-deficit nonstoichiometry, *Solid State Ionics*, 2003, 161, 3-4, p. 209-217.
- [4] Armstrong T.R, Stevenson J.W and Pederson L.R, Dimensional instability of doped lanthanum chromite, *Journal of the electrochemical society*, 1996, 143, 9, p. 2919-2925.

# **Conclusions et perspectives**

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'élaborer, par coulage en bande et co-frittage, une cellule SOFC fonctionnant à température intermédiaire. Cette cellule est composée des matériaux suivants :

- l'électrolyte est un oxyde de structure apatitique, de composition  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ ,
- la cathode est un matériau composite apatite/pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ,
- l'anode est un cermet apatite-Ni.

L'électrolyte  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  a été synthétisé par réaction à l'état solide. A l'issue de la synthèse, l'apatite, de granulométrie monomodale centrée sur  $0,75\mu\text{m}$ , n'est pas pure avec deux phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  présentes en faible quantité. L'électrolyte a été mis en forme par coulage en bande et fritté. A l'issue du frittage sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h, l'électrolyte est dense et la taille moyenne de ses grains est centrée sur  $0,7\mu\text{m}$ . Aucun grossissement des grains ne s'est alors produit pendant le frittage. La microstructure du matériau apatite peut être facilement contrôlée en établissant sa carte de frittage (taille des grains du matériau en fonction de la densité). Ainsi, nous avons montré que le grossissement granulaire était faible tant que la densité relative du matériau était inférieure à 96%. A partir de cette valeur, les grains commencent à grossir mais de façon différente en raison de la présence de phases secondaires. Celles-ci, présentes dans la matrice apatite pour une température inférieure à  $1450^\circ\text{C}$ , freinent la croissance des grains. C'est à partir de  $1500^\circ\text{C}$  que les grains grossissent car les phases secondaires ont disparu.

Lorsque le matériau est fritté à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h, sa conductivité est de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  à  $700^\circ\text{C}$ , valeur conforme à ce qui est requis pour un matériau d'électrolyte. La conductivité n'évolue pas avec l'augmentation de la durée du palier à  $1400^\circ\text{C}$ . Les phases secondaires  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  et  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , en plus de limiter la croissance des grains, constituent un frein pour la conduction de l'apatite. En revanche, à  $1500^\circ\text{C}$ , la conductivité de l'apatite est multipliée par 7, en raison de la disparition des phases secondaires. Afin d'optimiser la conductivité du matériau apatite à  $1400^\circ\text{C}$ , température requise pour le co-frittage de l'électrolyte avec l'anode et la cathode, il faut éviter la formation des phases secondaires en modifiant le mode de synthèse de la poudre : la synthèse de l'apatite par voie sol gel ou par lyophilisation permet d'obtenir des poudres pures.

La cathode, de composition pérovskite  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , fournie par Praxair, a été calcinée à  $1150^\circ\text{C}$  pendant 2h de manière à adapter sa réactivité à celle de l'apatite. Le matériau a ensuite été mis en forme par coulage en bande d'une suspension contenant un agent porogène, l'amidon de maïs, et frittage sous air à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 2h. Des mesures de perméabilité gazeuse ont confirmé l'ouverture de la porosité et son interconnexion dans



l'épaisseur du matériau. Après co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h de l'électrolyte et de la cathode, une demi cellule plane est obtenue, sans délamination ni réactivité chimique à l'interface entre les deux matériaux. La résistance de la cathode a été mesurée par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétriques cathode/électrolyte/cathode. Bien que la résistance diminue avec l'augmentation du taux de porosité de la cathode, sa valeur relativement élevée nous a conduit à envisager l'élaboration d'un matériau de cathode composite, consistant en un mélange de 50% vol de phase apatite et 50% vol de phase pérovskite. La résistance d'électrode a ainsi diminué d'un tiers mais reste encore supérieure à ce que préconise le cahier des charges d'une cathode. L'ajout d'une couche cathodique sur le matériau composite ou la diminution de l'épaisseur du matériau améliorent faiblement les résultats. Les expériences ont été réalisées sous air mais sans balayage au sein du montage. L'ajout d'un débit d'air permettrait de diminuer la résistance d'électrode.

L'anode est un cermet apatite-Ni. La synthèse du composite apatite+NiO a été réalisée par enrobage de particules nanométriques de Ni sur des grains micrométriques d'apatite. Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées et les meilleurs résultats ont été obtenus pour une fraction volumique de Ni de 35% par rapport à l'apatite, en utilisant le précurseur acétate de Ni et en calcinant la poudre apatite+acétate de Ni à 850°C. Le frittage à 1400°C-2h et la réduction sous Ar-H<sub>2</sub> (5%vol) de la poudre composite ont conduit à la formation de chemins de conduction électroniques par les particules de Ni et ioniques par les grains d'apatite. Une conductivité électrique de 1 S/cm a été obtenue sur des matériaux mis en forme par coulage en bande, frittés et réduits. Mais, celle-ci diminue avec le temps à 700°C, à cause de l'agglomération du Ni. Des améliorations sur le protocole de synthèse de la poudre devront être apportées : la température de calcination de la poudre apatite+acétate de Ni pourrait être augmentée pour fixer davantage les particules de NiO à la surface des grains d'apatite et éviter leur séparation pendant la préparation de la suspension et leur mobilité pendant le frittage. Le co-frittage de l'anode et de l'électrolyte à 1400°C conduit à une demi-cellule plane sans délamination ni réactivité chimique à l'interface.

La mise en forme d'un cœur de pile quasi plan et sans fissures, constitué de l'électrolyte, de l'anode et de la cathode composite, a été réalisée par coulage en bande et co-frittage sous air à 1400°C pendant 2h. Après frittage, le comportement en température de l'électrolyte ne varie pas dans une gamme de pression partielle d'oxygène variant de 10<sup>-10</sup> à 0,21 atm. De même, le comportement en température du matériau de cathode composite est proche de celui de l'électrolyte, limitant ainsi la délamination des composants pendant le fonctionnement de la pile. En revanche, sous atmosphère réductrice, la dilatation de l'anode

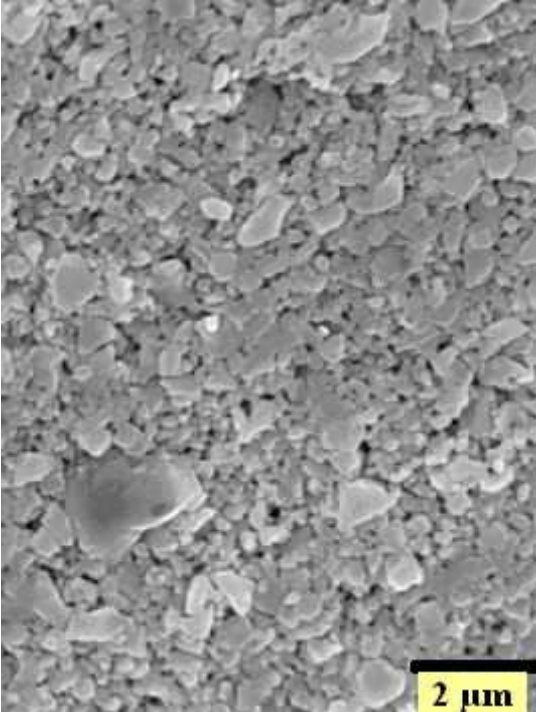
est légèrement plus élevée que celle de l'électrolyte. Il serait intéressant d'évaluer les contraintes de tension générées dans l'anode pendant le fonctionnement de la pile à 700°C. Ainsi, nous pourrions conclure sur le risque de fissuration de ce matériau à long terme.

Ces trois années de recherche ont montré la faisabilité de la réalisation d'un cœur de pile SOFC. Un test de la cellule en fonctionnement devrait permettre de conclure sur le choix et l'élaboration des matériaux retenus.

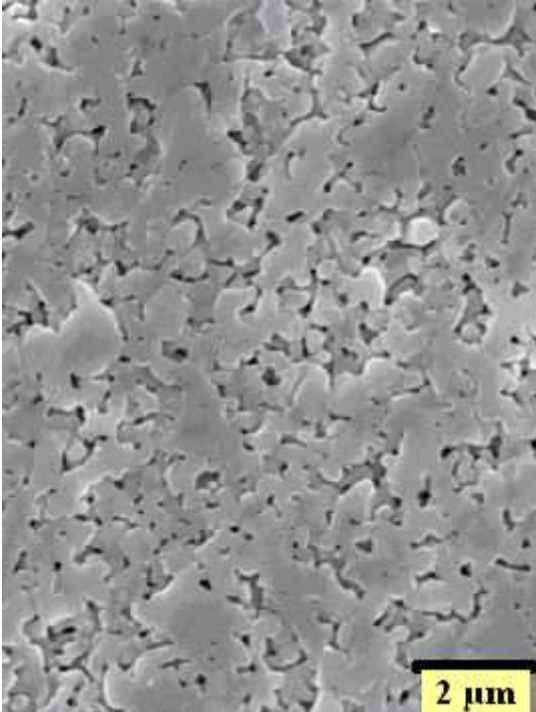
# Annexes

ANNEXE 1  
Micrographies MEB des échantillons apatite frittés

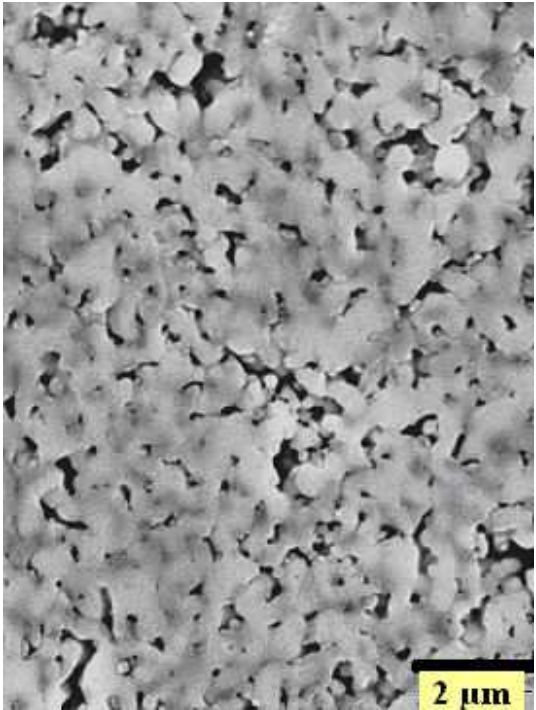
1250°C



20 mn - x10000

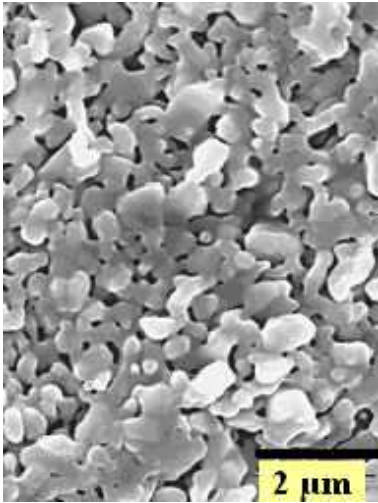


2h - x10000

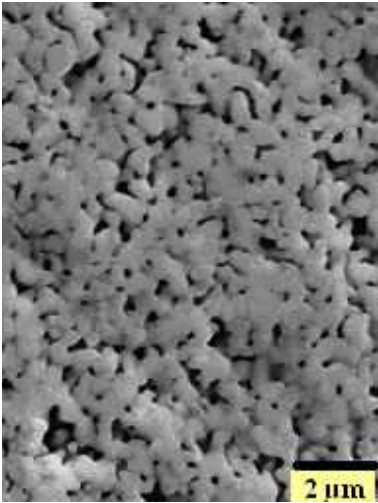


4h - x10000

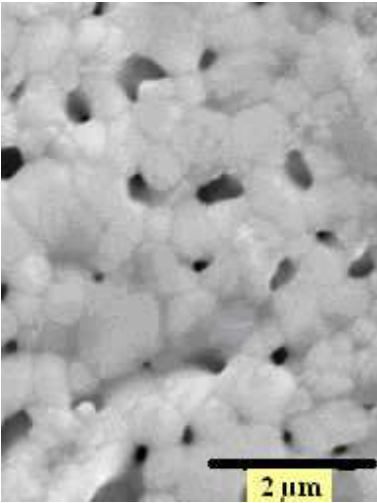
1350°C



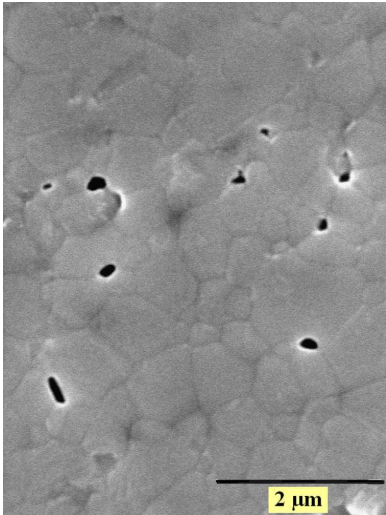
5 mn – x15000



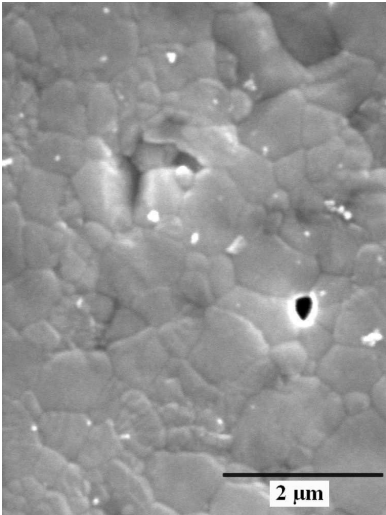
20 mn – x10000



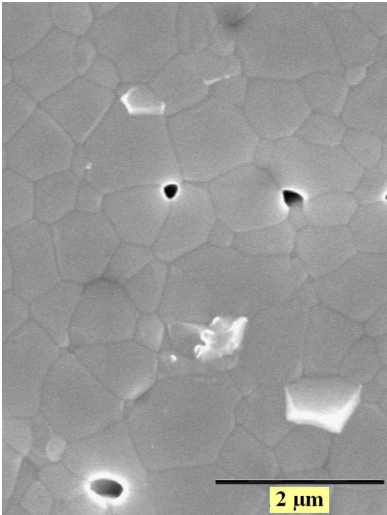
70 mn – x20000



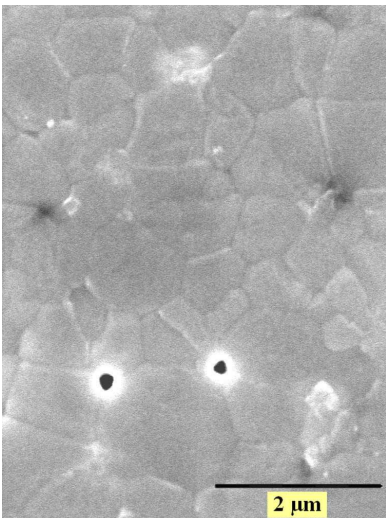
2h – x20000



4h – x20000



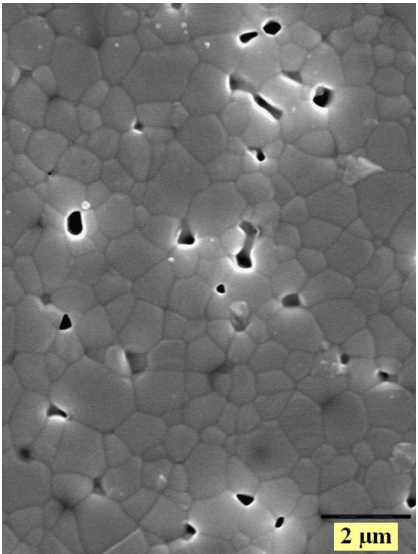
6h – x20000



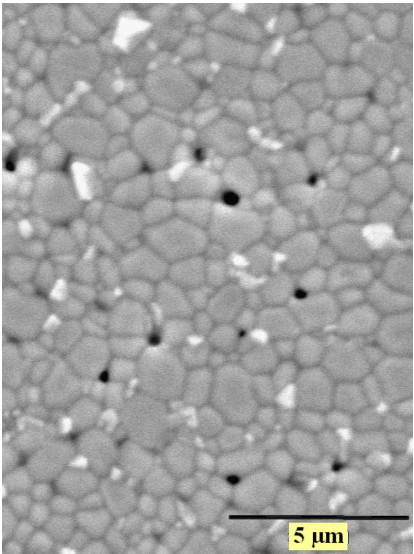
8h – x20000



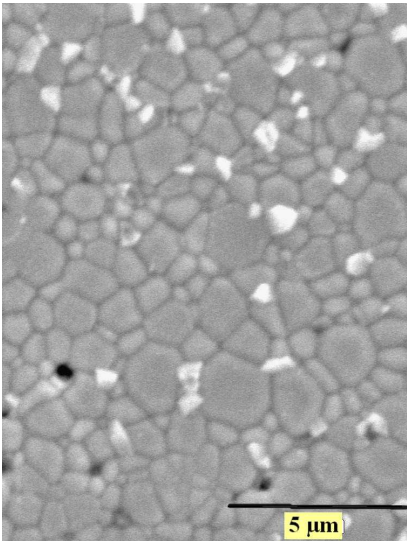
1400°C



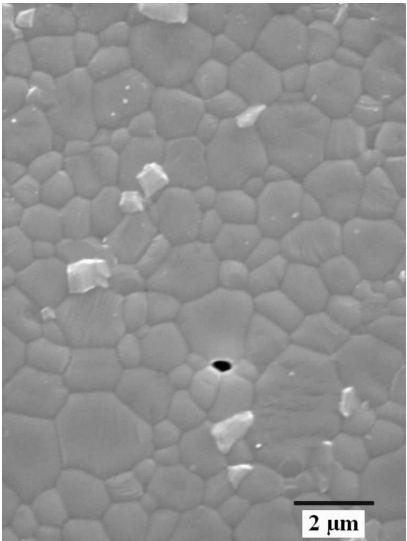
70 mn - x10000



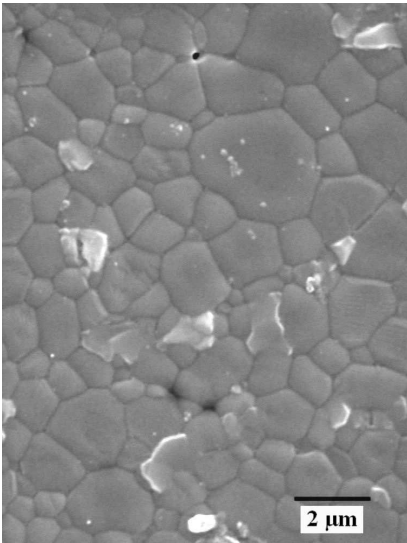
2h - x8000



4h - x8000

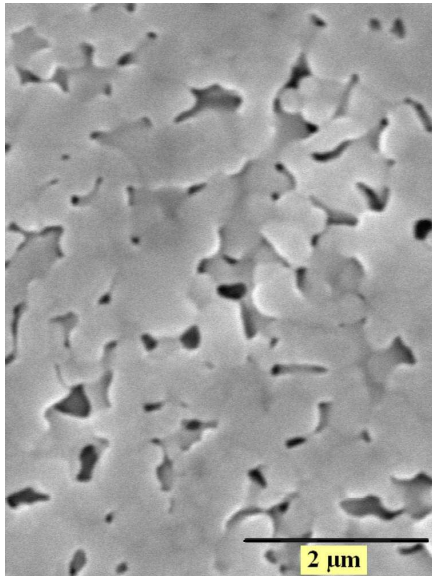


6h - x10000

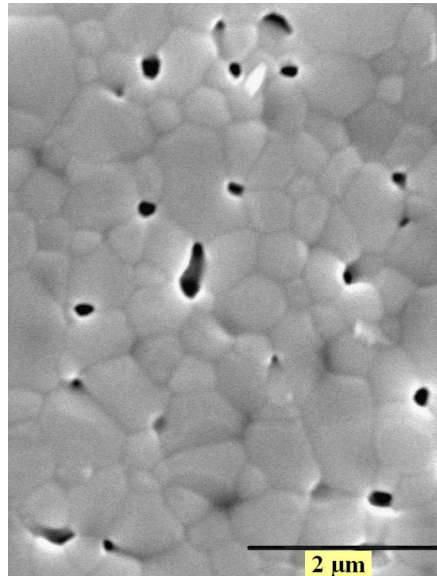


8h - x10000

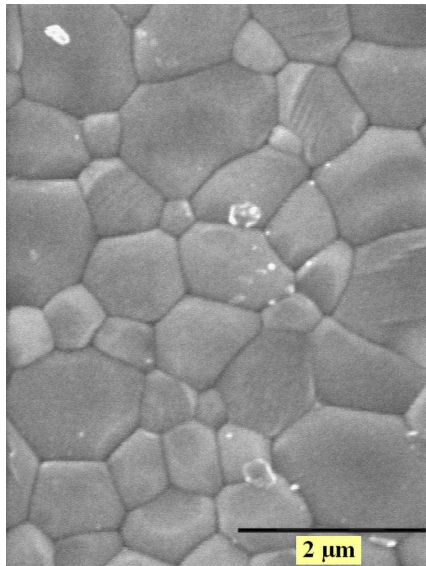
1450°C



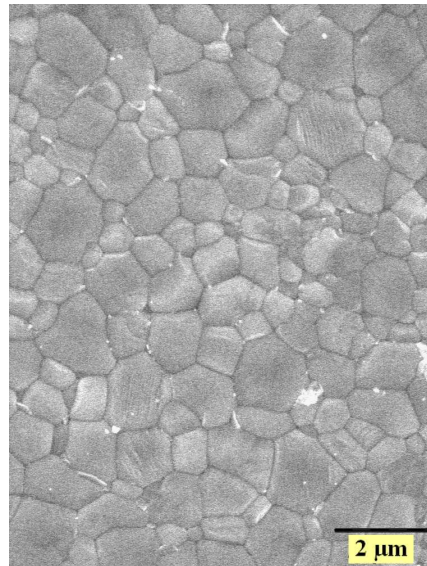
5 mn – x20000



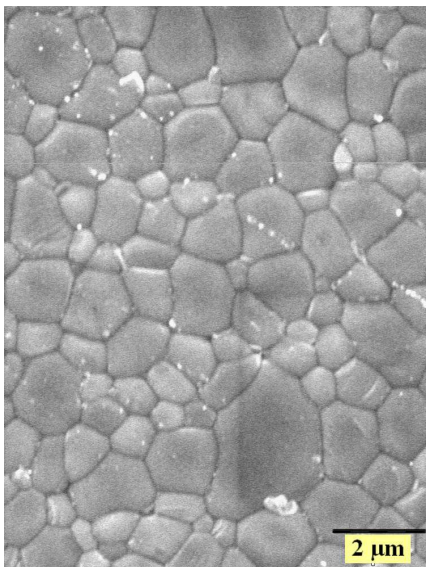
20 mn – x20000



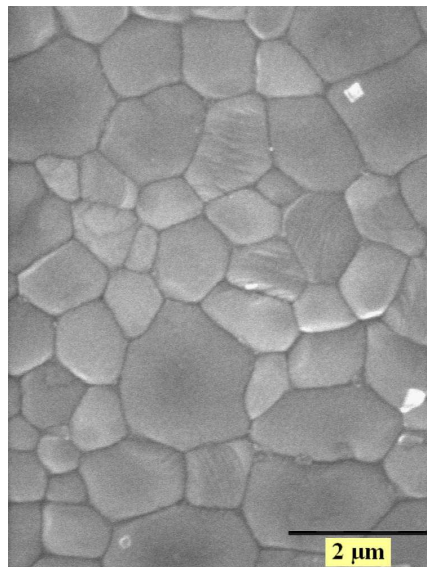
70 mn – x20000



2h – x10000



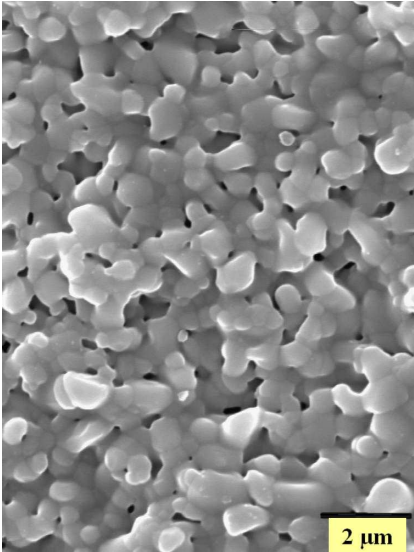
4h – x10000



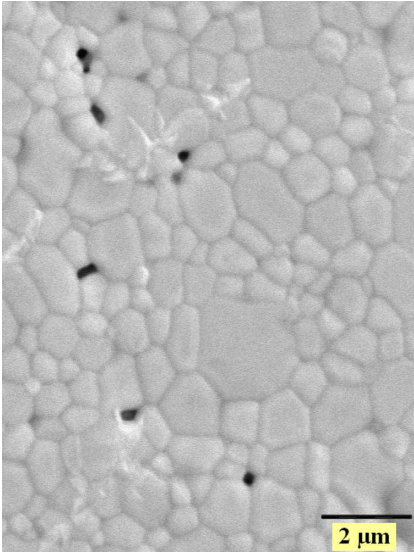
10h – x15000



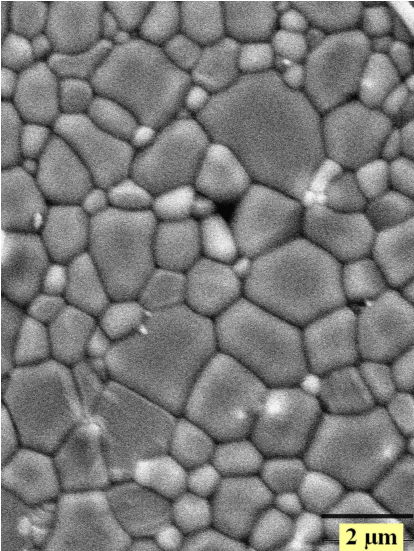
1550°C



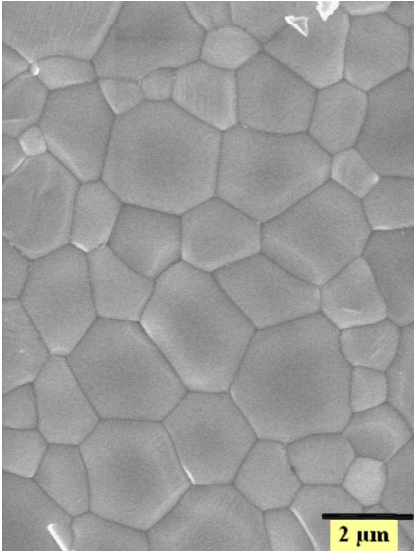
5 mn - x10000



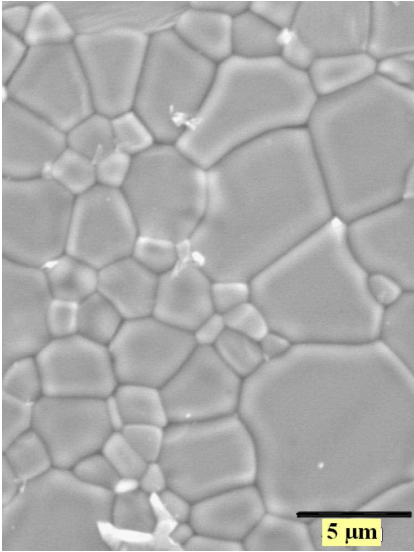
20 mn - x10000



2h - x10000



4h - x10000



10h - x5000

Annexe 2  
Méthodes d'analyse morphologique

L'analyse morphologique effectuée sur les différentes microstructures permet de déterminer la fraction volumique de la phase solide et la taille des grains.

### I. Paramètres stéréologiques

Les résultats de l'analyse morphologique effectuée sur un échantillon fritté sont toujours obtenus dans un espace  $R^2$ . La stéréologie représente l'ensemble des méthodes permettant l'exploration d'un espace à trois dimensions à partir de mesures réalisées dans un espace à deux dimensions. Les relations stéréologiques permettront d'obtenir des grandeurs dans l'espace  $R^3$  à partir des mesures expérimentales obtenues dans l'espace  $R^2$  (Tableau A-2-1). Les paramètres stéréologiques vérifient quatre propriétés mathématiques qui sont l'invariance par translation ou rotation, l'homogénéité des résultats, l'additivité et la continuité <sup>[1]</sup>.

Espace	Paramètres stéréologiques			
$R^3$	$V_V(X)=N_P(X)$	$S_V(X)=4N_L(X)$	$M_V(X)=2\pi N_A(X)$	$N_V(X)$
$R^2$	$A_A(X)=N_P(X)$	$L_A(X)=\pi N_L(X)$	$N_A(X)$	
$R^1$	$L_L(X)=N_P(X)$	$N_L(X)$		
$R^0$	$N_P(X)$			

**Tableau A-2-1 : Relations stéréologiques permettant le passage dans un espace à trois dimensions à partir de mesures effectuées dans un espace à deux dimensions.**

La première colonne caractérise la proportion de la phase en présence : fraction volumique  $V_V(X)$ , fraction surfacique  $A_A(X)$ , fraction linéique (longueur d'un ensemble X)  $L_L(X)$  et fraction de points (nombre de points formant l'ensemble X)  $N_P(X)$ .

La seconde colonne correspond à une mesure relative aux frontières de la phase : surface spécifique par unité de volume  $S_V(X)$ , périmètre spécifique surfacique  $L_A(X)$  et nombre de connexité par unité de longueur  $N_L(X)$ . Le nombre de connexité par unité de longueur, ou nombre d'intercepts, est le nombre de segments découpés dans l'ensemble X par son intersection avec une droite orientée suivant un angle  $\alpha$ .

La troisième colonne caractérise la courbure des frontières : ce sont l'intégrale de courbure moyenne de l'ensemble X par unité de volume  $M_V(X)$  et le nombre de connexité par unité de surface  $N_A(X)$ .

Enfin, la dernière colonne ne comporte qu'un seul paramètre, le nombre de connexité par unité de volume  $N_V(X)$  qui est directement relié à la topologie de la phase dans l'espace  $R^3$ .

## II. Résultats liés à la taille

Lorsque l'image est constituée d'objets individuels (joints de grains segmentés), une analyse individuelle des grains permet de déterminer la répartition granulométrique des échantillons frittés. De plus, les granulométries linéaires permettent d'avoir accès à certains paramètres stéréologiques comme la fraction volumique de la phase solide ( $V_V(S)$ ) mais également à des courbes de distribution granulométrique pour des ensembles interconnectés.

### A. Granulométries linéaires

Ces distributions sont obtenues directement à partir de la fonction  $P(l, \alpha)$  qui représente, par définition, l'évolution de la teneur de l'érodé de l'ensemble  $X$  par un segment de longueur  $l$  et de direction  $\alpha$  :

$$P(l, \alpha) = \frac{A[E^l(X) \cap E^l(Z)]}{A[E^l(Z)]} \quad \text{Équation A-2-1}$$

avec  $A[E^l(X) \cap E^l(Z)]$ , l'aire de l'érodé de  $X$  par le segment  $l$  dans le masque de mesure  $Z$  érodé par  $l$  et  $A[E^l(Z)]$ , l'aire de l'érodé du masque de mesure par  $l$ .

De façon simple, la fonction  $P(l, \alpha)$  représente la probabilité d'implanter un segment de longueur  $l$  de direction  $\alpha$  dans l'ensemble  $X$ . En faisant l'hypothèse que les microstructures de l'apatite sont isotropes, la fonction  $P(l)$  a été déterminée pour une seule direction, c'est à dire un segment  $l$  horizontal.

La fonction  $P(l)$  possède un certain nombre de propriétés remarquables <sup>[2]</sup> :

- La valeur à l'origine de  $P(l, \alpha)$  représente la teneur de l'élément  $X$ . Dans  $R^2$ , on a  $P(0, \alpha) = A_A(X)$ .
- La fonction  $P(l, \alpha)$  décroît de manière monotone (Figure A-2-1). Cela s'explique par le fait que l'on a d'autant moins de chance d'implanter  $l$  dans  $X$  que  $l$  est grand.
- La dérivée à l'origine  $P'(0, \alpha)$  est égale au signe près au nombre de connexité par unité de longueur dans l'espace  $R^1$  ( $N_L(X)$ ) :  $P'(0, \alpha) = -N_L(X)$
- Enfin, il existe des relations entre la fonction  $P(l, \alpha)$  et les fonctions granulométriques (équations A-2-2 et A-2-3).

Pour les granulométries en nombre, on peut définir une fonction de distribution granulométrique en nombre,  $F(l)$  qui s'écrit :

$$F(l) = \frac{P'(0, \alpha) - P'(l)}{P'(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-2}$$

Dans le cas de granulométries en mesure, on définit une fonction de distribution granulométrique en mesure :

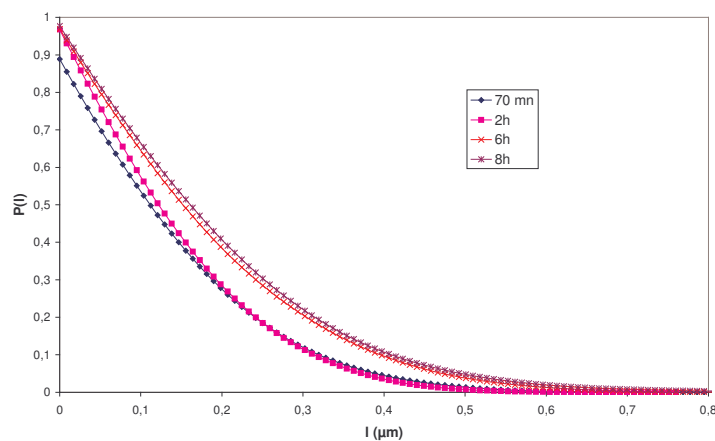
$$G(l) = \frac{P(0, \alpha) - P(l) + lP'(l)}{P(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-3}$$

En dérivant ces fonctions de distributions granulométriques en nombre et en mesure, on obtient des fonctions de densités granulométriques en nombre et en mesure  $f(l)$  et  $g(l)$  respectivement (équations A-2-4 et A-2-5) :

$$f(l) = F'(l) = -\frac{P''(l)}{P'(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-4}$$

$$g(l) = G'(l) = \frac{lP''(l)}{P(0, \alpha)} \quad \text{Équation A-2-5}$$

La fonction  $P(l)$  a été mesurée pour l'ensemble des microstructures élaborées. La Figure A-2-2 présente les résultats concernant les échantillons apatite frittés à 1350°C pendant des temps variables. Les distributions et densités granulométriques en nombre et en mesure ont été calculées à partir de la fonction  $P(l)$  pour un échantillon fritté à 1350°C pendant 6h (Figure A-2-2).



**Figure A-2-1 : Fonctions  $P(l)$  des microstructures apatite frittées à 1350°C pendant un temps variant de 70mn à 8h.**

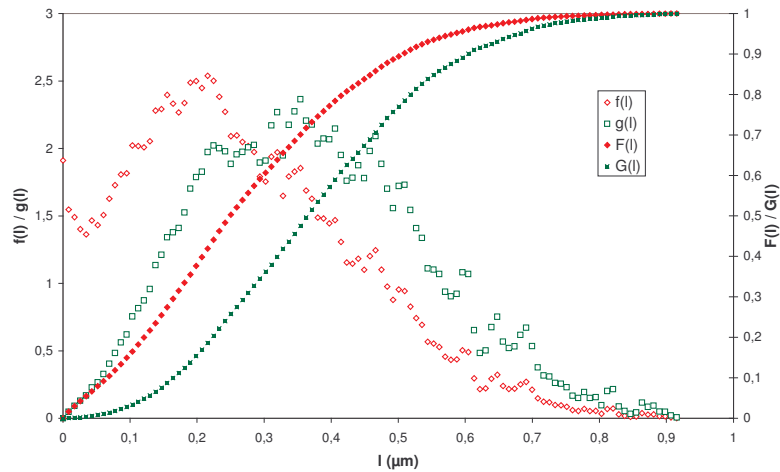


Figure A-2-2 : Distributions et densités granulométriques en nombre et en mesure relatives à la microstructure de l'échantillon apatite fritté à 1350°C pendant 6h.

### B. Granulométries par analyse individuelle

L'analyse individuelle permet d'obtenir des granulométries sur des ensembles individualisables, tels que les grains. Ces ensembles ont été analysés suivant un critère de taille qui est dans notre cas le diamètre du disque équivalent. Il correspond au diamètre du disque de même surface que le grain analysé, suivant la relation suivante :

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad \text{Équation A-2-6}$$

S est ici la surface des grains.

Les grains qui se trouvent à l'intersection avec le masque de mesure sont systématiquement coupés et leur diamètre ne peut pas être mesuré. Or en général, ce sont les grains les plus gros qui ont le plus de chance d'être coupés par le masque de mesure. Le résultat final peut alors présenter une erreur importante. C'est pourquoi, pour diminuer cette erreur, Miles et Lantuejoul ont proposé une méthode corrective <sup>[3]</sup>.

Cette méthode, appliquée à un champ de mesure Z rectangulaire, a permis de déterminer un facteur correctif  $f_c$ .

Ce facteur tient compte de la dimension du masque de mesure, de côtés  $n_r$  et  $n_l$ , mais également de la dimension du plus petit rectangle circonscrit à la particule et de côtés parallèles au masque de mesure (équation A-2-7).

$$f_c = \frac{n_r \cdot n_l}{(n_r - f_x)(n_l - f_y)} \quad \text{Équation A-2-7}$$

$f_x$  et  $f_y$  sont les dimensions du plus petit rectangle dans lequel peut être inclus le grain. Elles correspondent en fait aux diamètres de Féret vertical et horizontal (Figure A-2-3).

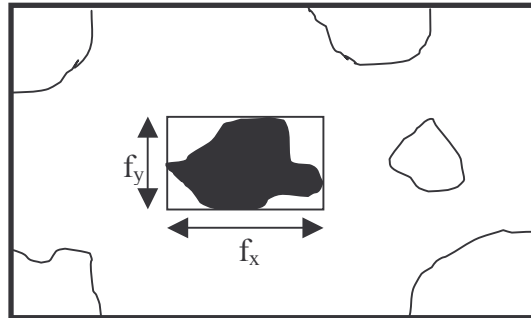


Figure A-2-3 : Application de la méthode corrective de Miles-Lantuéjoul.

Ainsi, les paramètres mesurés sur un échantillon fritté sont d'une part la surface de chaque grain afin de déterminer le diamètre équivalent et, d'autre part, les diamètres de Féret verticaux et horizontaux pour effectuer la correction de Miles et Lantuéjoul.

Les résultats obtenus à l'issue de l'analyse individuelle sont le diamètre moyen  $D_{moy}$  des grains (Figure A-2-4).

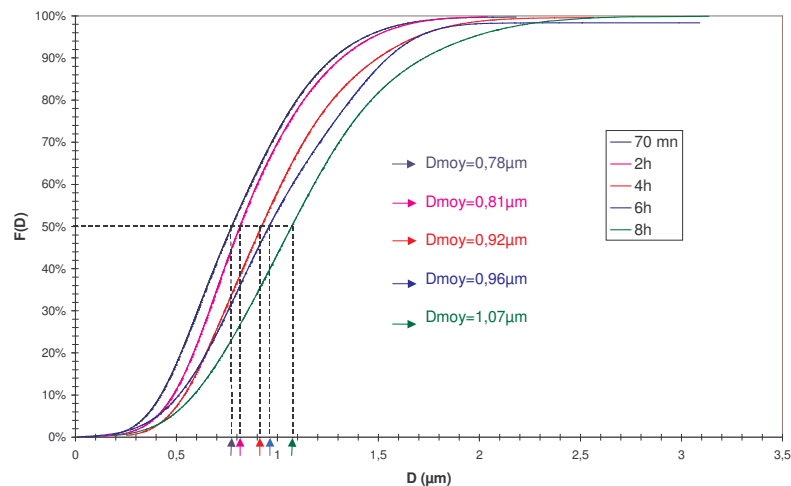


Figure A-2-4 : Distribution granulométrique du matériau apatite fritté à 1400°C pendant des temps de palier variant de 70mn à 8h.

En dérivant la fonction de distribution granulométrique pour une condition de frittage, nous avons accès à la fonction de densité granulométrique  $f(D)$  (Figure A-2-5).

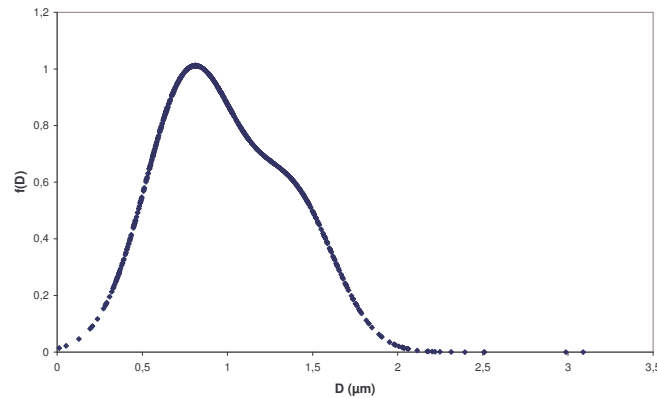


Figure A-2-5 : Densité granulométrique du matériau apatite fritté à 1400°C pendant 6h.

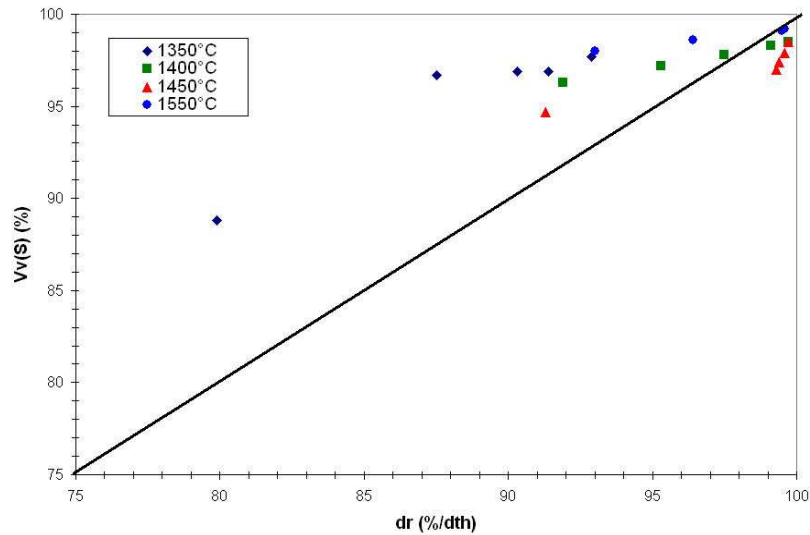
### III. Evolution de la fraction volumique

La fraction volumique  $V_V(X)$  est relative à la teneur de la phase X et permet donc de suivre la formation ou la disparition d'une phase au cours d'un traitement thermique. Ainsi, à partir de ce paramètre stéréologique défini dans  $R^3$ , il est possible d'obtenir les valeurs des taux de densification de l'apatite en fonction des paramètres de traitement thermique. La fraction volumique sera déterminée à partir de la fonction  $P(l)$ , tel que  $P(l=0, \alpha) = A_A(X) = V_V(X)$ .

Lorsque le matériau est très poreux (figure II-2-11 a) par exemple), les niveaux de gris caractéristiques de la porosité sont très étalés et le domaine de porosité n'est pas bien défini. Le seuillage de la phase solide est alors délicat et l'erreur sur le résultat de la fraction volumique peut être importante. C'est pourquoi, dans le cas d'échantillons très poreux (>25%) pour lesquels la segmentation des joints de grains n'a pas pu être effectuée, la fraction volumique de la phase solide a été déterminée par poussée d'Archimède.

A partir du moment où les joints de grains ont été segmentés, la fraction volumique de la phase solide a été déterminée à la fois par analyse d'image (fonction  $P(l)$ ) et par poussée d'Archimède. La Figure A-2-6 permet de comparer les deux méthodes.





**Figure A-2-6 : Comparaison entre les fractions volumiques ( $V_V(S)$ ) des échantillons frittés mesurées par analyse d'image et les densités relatives (%/dth) mesurées par poussée d'Archimède.**

Les valeurs de fraction volumique mesurées par analyse d'image et les valeurs de densités mesurées par poussée d'Archimède sont relativement éloignées et ce d'autant plus que l'échantillon est poreux. On observe par exemple un écart de 9% entre les deux mesures lorsque l'échantillon est fritté à 1350°C pendant 70 mn ( $d_r = 80\%/d_{th}$  et  $V_V(S) = 89\%$ ). D'une manière générale, les mesures de fraction volumique par analyse d'image sont surestimées. En fait, ces mesures sont effectuées sur une dizaine d'images, intégrant environ 1000 grains. Elles ne sont donc pas pleinement représentatives du volume de l'échantillon. Les mesures de densité relative par poussée d'Archimède semblent plus fiables et les résultats obtenus par cette méthode seront exploités dans la suite de l'étude.

#### IV. Bibliographie

- [1] Coster M and Chermant J L, Précis d'analyse d'images, Paris, 1989.
- [2] Haas A, Matheron G and Serra J, Morphologie mathématique et granulométries en place, Ann.Mines, 1967, 11, p. 736-753.
- [3] Lantuejoul C, On the estimation of mean values in individual analysis of particles, Microscopica Acta, 1980, 5, p. 266-273.

---

Annexe 3  
Techniques instrumentales

## I. Caractérisations morphologiques des poudres et des suspensions

- Granulométrie laser :

Le granulomètre laser permet la mesure de la taille des particules entre 0,05 et 900  $\mu\text{m}$  ainsi que la détermination de leur fréquence statistique en fonction de leur taille. Cette technique utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Les particules éclairées par le laser dévient la lumière de son axe principal. La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de calculer la taille des particules. Le granulomètre laser utilisé (Malvern Instruments, Mastersizer 2000) permet l'analyse de poudres en suspensions dans un liquide aqueux ou organique.

- Surface spécifique des poudres :

La surface spécifique d'une poudre est la surface développée par l'ensemble des grains. Elle rend compte de la réactivité au frittage de la poudre et, couplée avec la granulométrie, permet d'évaluer l'état d'agglomération. La mesure de cette surface est basée sur la fixation d'un gaz (azote) à basse température en monocouche sur la surface de chaque grain. C'est la méthode d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T). La mesure est réalisée sur un appareil Micrometrics, ASAP-2010 qui permet d'effectuer un dégazage des espèces volatiles adsorbées en surface.

- Pycnométrie à hélium (Micromeritics AccuPyc 1330) :

La pycnométrie à hélium permet, par l'intrusion d'hélium dans la porosité ouverte, de mesurer le volume réel d'un échantillon pulvérulent, de masse connue et d'en déduire ainsi sa masse volumique.

- Diffraction des RX :

La diffraction des RX permet d'identifier la nature et la structure de produits cristallisés. Les diffractogrammes ont été réalisés à partir d'échantillons pulvérulents sur un montage de configuration Debye-Scherrer ( $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ), équipé d'un détecteur courbe à localisation INEL CPS 120. Les diagrammes obtenus sont traités informatiquement pour calculer les intensités et positions des raies de diffraction représentatives de la structure de la (ou des) phase(s) cristallines contenues dans l'échantillon.

- Spectrométrie d'émission atomique plasma à couplage inductif (ICP AES) :

Le spectromètre d'émission atomique permet l'analyse en solution de près de 70 éléments du tableau périodique, à des concentrations allant de quelques ppm au pourcentage. La source d'excitation de l'appareil (Iris, Thermo Jarrel Ash) est un plasma d'argon généré par couplage inductif. Les échantillons placés dans le dispositif de mesure sous forme liquide, sont nébulisés puis désolvatés. Le gaz produit est transmis vers le plasma d'argon où il est atomisé ou ionisé à des températures de l'ordre de 9000K. Dans ce plasma, les atomes sont excités et produisent un rayonnement lumineux capté par un système optique et traité informatiquement. Le spectre des longueurs d'ondes des rayonnements émis est spécifique à un élément atomique et les intensités sont proportionnelles à la concentration de l'élément dans le gaz.

- Microscopie électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (Hitachi, S-2500) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec le volume microscopique de l'échantillon étudié.

Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire dans laquelle un faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 15 à 30 kV entre le filament de tungstène et l'anode. Le faisceau d'électrons est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. L'échantillon émet à son tour des électrons secondaires, rétrodiffusés et des photons X. L'utilisation d'un détecteur adapté permet de reconstituer une image de surface. Les électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et sont très sensibles à la topographie de l'échantillon dans une large gamme de grossissements (x200 à x50000). Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste de phase important.

La préparation des échantillons est effectuée par une mise en solution de la poudre dans l'acétone, dispersion à la sonotrode et dépôt de quelques gouttes de la suspension sur un porte-échantillon métallique. Celui-ci est recouvert d'une fine couche de platine déposée par pulvérisation cathodique.

Un microscope électronique à balayage avec un canon à émission de champ (FEG) permet d'améliorer la résolution des images en étendant la gamme de grossissement jusqu'à x500000. Le canon à émission de champ consiste en une pointe de tungstène cristallin

extrêmement acérée qui n'est pas chauffée mais qui, soumise à un champ électrique important, permet d'émettre un faisceau d'électrons très cohérent. Le MEB-FEG (JEOL 7400) est équipé d'une microanalyse EDS, nous renseignant sur la composition chimique de l'échantillon.

- Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-TG Setsys 24) :

L'analyse thermogravimétrie permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son traitement thermique. En complément, l'analyse thermique différentielle d'un échantillon consiste à caractériser la thermicité des transformations et réactions qu'il subit au cours d'un traitement thermique, en mesurant la différence de température entre celui-ci et une substance thermiquement inerte.

- Rhéométrie :

Le comportement rhéologique des suspensions de coulage a été étudié à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Carrimed, CSL 100). Les suspensions ont été caractérisées en mode écoulement avec une configuration cône/plan. Les rhéogrammes obtenus sont de type contrainte/gradient de vitesse.

- Mesure du potentiel électrocinétique zéta :

La technique de l'électrophorèse est largement utilisée pour caractériser la stabilité des suspensions céramiques. Le principe de l'électrophorèse repose sur la migration de particules chargées sous l'influence d'un champ électrique continu, E. La vitesse de la particule (v) est appelé vitesse électrophorétique. La mobilité électrophorétique  $\mu$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ) peut être définie pour des particules sphériques par  $\mu = v/E$ .

Le potentiel zéta peut être obtenu à partir de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski, pour laquelle le produit  $ka$  (épaisseur de la couche diffuse) est largement supérieur à 1 :

$$\zeta = \frac{\eta \mu}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

$\eta$  est la viscosité de la suspension (Pa.s),  $\epsilon_r$  est la permittivité du milieu ( $\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Une stabilisation électrostatique de la suspension sera assurée si le potentiel zéta est supérieur à 50 mV.

## II. Caractérisations d'échantillons massifs

- Dilatométrie :

Le dilatomètre (DI24, ADAMEL, LHOMARGY) mesure la variation linéaire de la dimension d'un échantillon jusqu'à une température de 1400°C et sous atmosphère contrôlée. Cette mesure permet de suivre les retraits au frittage des matériaux crus en fonction de la température.

Le dilatomètre vertical SETARAM Setsys Evolution effectue des mesures jusqu'à 1600°C sous atmosphère contrôlée et permet d'accéder aux coefficients de dilatation des matériaux frittés.

- MEB/EDS :

La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie par dispersion d'énergie, permet de réaliser une analyse qualitative et quantitative des éléments atomiques présents sur un volume de l'échantillon de  $1 \mu\text{m}^3$ .

L'acquisition point par point des spectres sur une surface donnée peut être reportée sur une cartographie représentant la variation de l'intensité de chaque élément sur la surface analysée.

- Microscopie électronique en transmission :

La microscopie électronique en transmission (MET, JEOL 2010) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de  $\times 5\,000\,000$ .

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince (de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$ ) sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent.

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est effectuée par un découpage minutieux de l'échantillon (par exemple avec une scie à fil diamanté), puis un amincissement. La technique d'amincissement la plus courante consiste en phase finale à faire un cratère avec un faisceau d'ions (amincisseur ionique), un trou traverse la lame de part en part, et l'on regarde les bords minces du trou.