



**HAL**  
open science

# Conception, élaboration et caractérisation de matériaux de composition et de microstructure innovants pour les micro-piles à combustible à oxyde solide

Guillaume Müller

► **To cite this version:**

Guillaume Müller. Conception, élaboration et caractérisation de matériaux de composition et de microstructure innovants pour les micro-piles à combustible à oxyde solide. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66530 . tel-00833281

**HAL Id: tel-00833281**

**<https://theses.hal.science/tel-00833281>**

Submitted on 12 Jun 2013

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

**Physique et Chimie des Matériaux  
(ED 397)**

Présentée par

**Guillaume MULLER**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

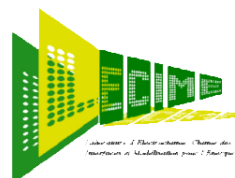
**Conception, élaboration et caractérisation de matériaux de composition et de microstructure innovants pour les micro-piles à combustible à oxyde solide**

Soutenue le 07 Novembre 2012, devant le jury composé de :

Ludwig J. GAUCKLER	Professeur à L'ETH de Zürich	Rapporteur
Thierry CHARTIER	Directeur du laboratoire SCPTS	Rapporteur
Clément SANCHEZ	Professeur au Collège de France	Président de Jury
Dominique LARCHER	Professeur des Universités	Examineur
Marie-Claire Certiat	Délégué Générale Fond. EADS	Membre Invité
Christel LABERTY-ROBERT	Professeur des Universités	Directrice de thèse
Armelle RINGUEDE	Chargé de Recherche	Co-Directrice de thèse

Laboratoire de Chimie de la Matière  
Condensée de Paris

Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des  
Interfaces et Modélisation pour l'Energie





# Sommaire

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1- DE LA PILE À COMBUSTIBLE À LA MICRO-SOFC.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Introduction .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2 Les piles à combustible .....</b>	<b>8</b>
1.2.1 La pile SOFC .....	10
1.2.2 Avantages et inconvénients .....	11
1.2.2.1 Avantages des SOFC.....	11
1.2.2.2 Inconvénients des SOFC .....	12
1.2.3 Nouvelles architectures d'électrodes SOFC .....	13
1.2.4 Miniaturisation de la SOFC .....	14
<b>1.3 Etat de l'art des micro-SOFC .....</b>	<b>15</b>
1.3.1 Les matériaux utilisés .....	16
1.3.1.1 L'électrolyte.....	16
1.3.1.1 L'anode .....	22
1.3.1.2 La cathode .....	25
1.3.1.3 Conclusion .....	28
1.3.2 Les performances actuelles des micro-SOFC .....	28
1.3.3 Les contraintes thermiques .....	30
<b>1.4 Les méthodes de synthèse .....</b>	<b>32</b>
1.4.1 Méthode de dépôt sous vide .....	32
1.4.1.1 Méthode de dépôt par vaporisation physique .....	32
1.4.1.2 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur .....	35
1.4.1.3 Conclusion .....	37
1.4.2 Méthodes de dépôt sous forme d'aérosol .....	37
1.4.2.1 Spray sous pression .....	37
1.4.2.2 Spray électrostatique.....	38
1.4.2.3 Pulvérisation de flamme.....	38
1.4.2.4 Conclusion .....	39
1.4.3 Dépôt en phase liquide.....	39
1.4.3.1 Dip/Spin-Coating .....	39
1.4.3.2 Dépôt par voie électrochimique.....	40
1.4.3.3 Conclusion .....	41
<b>1.5 Conclusion du chapitre.....</b>	<b>41</b>
Références.....	43
<b>CHAPITRE 2- CONCEPTION, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA CATHODE.....</b>	<b>59</b>
<b>2.1 Introduction .....</b>	<b>60</b>
<b>2.2 Synthèse des films minces poreux de LSCF-CGO par le procédé sol-gel .....</b>	<b>61</b>
<b>2.3 Caractérisations structurale et microstructurale de films de LSCF-CGO .....</b>	<b>62</b>
2.3.1 Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage .....	62

2.3.1.1	Influence de la température .....	62
2.3.1.2	Influence de la composition en LSCF .....	63
2.3.2	Caractérisation de la porosité par porosimétrie-ellipsométrie .....	64
2.3.3	Caractérisation du réseau inorganique des films minces de LSCF-CGO .....	66
2.3.3.1	Etude du réseau inorganique par microscopie électronique en transmission .....	66
2.3.3.2	Composition chimique de la cathode .....	67
2.3.3.3	Structure cristallographique et évolution de la croissance cristalline .....	68
2.3.3.3.1	Influence de la température .....	68
2.3.3.3.2	Influence de la composition en LSCF .....	69
2.3.4	Conclusions .....	71
<b>2.4</b>	<b>Suivi <i>in situ</i> des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance .....</b>	<b>71</b>
2.4.1.1	Influence du pourcentage de LSCF .....	72
2.4.1.2	Influence de l'épaisseur du film mince poreux de LSCF pur .....	74
<b>2.5</b>	<b>Caractérisation <i>ex situ</i> des propriétés électriques des films de LSCF-CGO .....</b>	<b>75</b>
<b>2.6</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>76</b>
	Références .....	78
<b>CHAPITRE 3- CONCEPTION, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE L'ANODE .....</b>		<b>83</b>
<b>3.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>84</b>
<b>3.2</b>	<b>Synthèse des films minces poreux de NiO-CGO par le procédé sol-gel .....</b>	<b>84</b>
3.2.1	Synthèse des films .....	85
3.2.2	Etude du traitement thermique .....	85
3.2.2.1	Profil du traitement thermique obtenu par ellipsométrie-thermique .....	85
3.2.2.2	Effet du pourcentage de Nickel .....	89
3.2.2.3	Conclusion .....	90
<b>3.3</b>	<b>Caractérisations structurale et microstructurale de films de NiO-CGO .....</b>	<b>90</b>
3.3.1	Etude du réseau poreux des films minces de NiO-CGO .....	90
3.3.1.1	Etude du réseau poreux par microscopie électronique à balayage .....	91
3.3.1.2	Caractérisation de la porosité par porosimétrie-ellipsométrie : .....	92
3.3.1.3	Organisation de la mésoporosité .....	93
3.3.2	Caractérisation du réseau inorganique des films minces de NiO-CGO .....	94
3.3.2.1	Structure cristallographique du réseau inorganique .....	95
3.3.2.2	Composition chimique de l'anode .....	96
3.3.2.3	Evolution de la croissance cristalline .....	99
3.3.2.4	Mécanisme de croissance cristallin et tension de surface .....	100
3.3.2.4.1	Le mécanisme de croissance .....	100
3.3.2.4.2	La tension de surface .....	103
3.3.2.5	Etude de la stabilité de la microstructure .....	104
3.3.2.6	Conclusion .....	106
<b>3.4</b>	<b>Caractérisation électrochimique des films minces de Ni(O)-CGO .....</b>	<b>106</b>
3.4.1	Films minces d'anode étudiés et conditions expérimentales .....	108
3.4.2	Caractérisation <i>ex situ</i> de films minces poreux de Ni(O)-CGO après réduction .....	108
3.4.3	Suivi dynamique <i>in situ</i> des propriétés électriques et microstructurales lors de la réduction des films minces poreux de NiO-CGO .....	110
3.4.3.1	Suivi <i>in situ</i> de la réduction de NiO par diffraction des rayons X .....	110
3.4.3.2	Suivi <i>in situ</i> de la réduction de NiO par spectroscopie d'impédance .....	111
3.4.3.2.1	Influence du pourcentage de nickel .....	112
3.4.3.2.2	Influence de la microstructure .....	115
3.4.3.3	Conclusion .....	116

3.4.4	Suivi cinétique <i>in situ</i> des propriétés électriques et microstructurales lors de la réduction des couches mésoporeuses de NiO–CGO.....	117
3.4.4.1	Suivi in situ de la réduction de NiO par spectroscopie d'impédance .....	117
3.4.4.1.1	Conductivité totale sous azote avant réduction.....	119
3.4.4.1.2	Percolation du nickel .....	120
3.4.4.1.3	Etude cinétique de la réduction .....	124
3.4.4.1.4	Etude cinétique de la coalescence.....	124
3.4.4.2	Conclusion .....	126
3.4.4.3	Suivi in situ de la réduction de NiO par diffraction des rayons X.....	126
3.4.4.3.1	Etude cinétique de la réduction .....	128
3.4.4.3.2	Etude cinétique de la coalescence.....	129
3.4.5	Conclusion.....	130
<b>3.5</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>131</b>
	Références.....	132
<b>CHAPITRE 4-</b>	<b>CONCEPTION D'UNE CELLULE DE MICRO-SOFC.....</b>	<b>137</b>
<b>4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>138</b>
<b>4.2</b>	<b>Synthèse et caractérisation de l'électrolyte.....</b>	<b>138</b>
4.2.1	Dépôt par « trempage-retrait » .....	138
4.2.1.1	Composition, structure et microstructure de films mince de CGO.....	139
4.2.1.1.1	Influence de la température du traitement thermique .....	141
4.2.1.1.2	Influence de la durée du traitement thermique.....	141
4.2.1.1.3	Influence de l'épaisseur du film mince de CGO .....	142
4.2.1.1.4	Utilisation d'un film intermédiaire .....	142
4.2.1.1.5	Conclusion .....	144
4.2.1.2	Densification par Spark Plasma Sintering.....	144
4.2.1.3	Densification par dépôts multiples de films de CGO .....	145
4.2.1.4	Conclusion .....	147
4.2.2	Dépôt par couches atomiques (ALD) .....	148
4.2.2.1	Synthèse des dépôts de CGO par ALD.....	148
4.2.2.2	Caractérisation de la microstructure des dépôts de CGO .....	149
4.2.2.3	Composition des dépôts de CGO .....	150
4.2.2.4	Structure des dépôts de CGO.....	150
4.2.2.5	Variation de l'épaisseur des films de CGO .....	150
4.2.2.6	Conclusion .....	152
<b>4.3</b>	<b>La cellule de micro-SOFC.....</b>	<b>152</b>
4.3.1	Assemblage de la micro-SOFC .....	152
4.3.1.1	Support d'alumine poreux.....	152
4.3.1.2	Dépôt de la cellule micro-SOFC.....	153
4.3.2	Caractérisation de la microstructure de la cellule .....	155
4.3.2.1	Microstructure de l'électrolyte .....	155
4.3.2.2	Microstructure des électrodes .....	156
4.3.2.3	Composition chimique de la cellule.....	157
4.3.2.4	Influence de la température du traitement thermique .....	158
4.3.2.5	Conclusion .....	159
<b>4.4</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>160</b>
	Références.....	161
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>163</b>	

<b>ANNEXE 1-</b>	<b>SYNTHÈSE DES FILMS MINCES PAR « DIP-COATING »</b> .....	<b>172</b>
<b>1.1</b>	<b>Le principe du dip-coating</b> .....	<b>172</b>
<b>1.2</b>	<b>Les produits et substrats utilisés</b> .....	<b>173</b>
<b>1.3</b>	<b>Sols d'électrode</b> .....	<b>174</b>
<b>1.4</b>	<b>Sols d'électrolyte</b> .....	<b>175</b>
<b>1.5</b>	<b>La taille des micelles de tensio-actifs en solution</b> .....	<b>175</b>
<b>1.6</b>	<b>Conditions de dépôts des films par dip-coating</b> .....	<b>176</b>
<b>ANNEXE 2-</b>	<b>TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION UTILISÉES</b> .....	<b>178</b>
<b>2.1</b>	<b>Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier</b> .....	<b>178</b>
<b>2.2</b>	<b>Spectroscopie UV-Visible</b> .....	<b>178</b>
<b>2.3</b>	<b>Ellipsométrie</b> .....	<b>179</b>
<b>2.4</b>	<b>Diffraction des rayons X</b> .....	<b>185</b>
<b>2.5</b>	<b>Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante</b> .....	<b>187</b>
<b>2.6</b>	<b>Microscopie électronique à balayage à effet de champ</b> .....	<b>188</b>
<b>2.7</b>	<b>Microscopie électronique à transmission</b> .....	<b>188</b>
<b>2.8</b>	<b>Traitement des images de microscopie</b> .....	<b>188</b>
<b>2.9</b>	<b>Spectroscopie d'impédance</b> .....	<b>189</b>
	Références .....	196
	Listes des figures et tableaux .....	196

# Abréviations

---

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i> (pile alcaline)
ALD	<i>Atomic layer deposition</i> (dépôt de couches atomiques)
ASR	<i>Area specific resistivity</i> (résistance normalisée de la cellule)
CGO	Oxyde de cérium dopé à l'oxyde de gadolinium
CYO	Oxyde de cérium dopé à l'oxyde d'yttrium
DLS	Dynamic Light Scattering (Diffusion dynamique de la lumière)
DRX	Diffraction des Rayons X
Ea	Energie d'activation
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (Analyse élémentaire par spectroscopie de rayons X)
ESD	<i>Electrostatic Spray Deposition</i> (procédé pyrosol utilisant un atomiseur électrostatique)
EVD	<i>Electrochemical vapor Deposition</i> (dépôt électrochimique en phase vapeur)
FEG	Field Emission Gun (canon à émission de champ)
GISAXS	Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering (Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante)
IDZ	<i>India Doped Zirconia</i> (oxyde de zirconium dopé à l'oxyde d'indium)
JCPDS	<i>Joint Commitee on Power Diffraction standard</i>
LSC	Cobaltite de lanthane dopée au strontium, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$
LSCF	Cobaltite de lanthane dopée au strontium et au fer, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$
LSGM	Gallate de lanthane dopée au strontium et au magnésium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$
LSM	Manganite de lanthane dopée au strontium, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i> (pile à combustible à carbonate fondu)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
OCV	<i>Open circuit voltage</i> (potentiel à circuit ouvert)
PAC	Pile à combustible
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i> (pile à combustible à acide phosphorique)
PEMFC	<i>Proton exchange membrane fuel cell</i> (pile à combustible à membrane échangeuse de protons)
PLD	<i>Pulsed lase deposition</i> (ablation laser)
PS- <i>b</i> -PEO	polystyrene – polyoxide ethylene oxide)
PVD	<i>Physical vapor deposition</i> (dépôt physique en phase vapeur)
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i> (pile à combustible à oxyde solide)
Thd	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione
TPB	<i>Triple phase boundaries</i> (point triple)
YSZ	<i>Ytria-stabilized zirconia</i> (oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde d'yttrium)





# Introduction

---

Le développement des équipements électroniques portables pose de manière cruciale le problème de la fourniture d'énergie. De plus, l'évolution prévisible des fonctionnalités et des usages de ces appareils électroniques ainsi que l'introduction de composants électroniques nouveaux augmentent considérablement leurs besoins en termes de puissance consommée et d'autonomie. De nombreuses recherches s'orientent à la fois vers l'optimisation des composants et la mise au point de sources d'énergie miniatures alternatives aux accumulateurs Li-ion actuels. Dans ce contexte, la pile à combustible miniature apparaît comme une solution attractive, car elle constitue une réelle rupture technologique qui pourrait profiter à l'industrie de la microélectronique qui n'a jusque-là pas fait appel à des sources d'énergie électrochimiques. Ces micro-piles, d'une puissance théorique allant de quelques milliwatts à 10 watts, peuvent fonctionner deux à trois fois plus longtemps qu'une batterie au lithium et ont une densité d'énergie massique accessible voisine de celle d'une batterie lithium ion.

La problématique des micro-piles à combustible s'articule autour de deux choix technologiques : la nature du combustible utilisé à l'anode et l'architecture de la pile à combustible. Bien que l'énergie stockée pour un volume donné soit plus faible dans le cas de l'hydrogène gazeux, l'hydrogène reste un combustible très utilisé et étudié car sa conversion en énergie électrique est la plus efficace. Outre le choix du combustible, l'architecture de pile est un paramètre clé dans le succès et l'émergence de cette technologie. Quelques travaux dans la littérature décrivent la fabrication de micro-SOFC, dans lesquelles le silicium ou un verre, *le Forturan*, sont utilisés comme support. Les densités de puissance mesurées varient entre  $19 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  et  $400 \text{mW}/\text{cm}^2$  et dépendent de nombreux paramètres tels que l'architecture de la pile, le support, la température de mesure, etc... Néanmoins, ces performances sont, bien souvent, obtenues avec des électrodes contenant du *Pt*. L'utilisation de *Pt* hypothèque considérablement l'avenir de la filière, en particulier pour des raisons de coût et de disponibilité.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse était de concevoir, synthétiser et caractériser une cellule élémentaire de micro-SOFC exempt de *Pt* qui fonctionne vers  $400-600^\circ\text{C}$  à partir de  $\text{H}_2$ . L'architecture de l'empilement est *une structure de type films minces à base seulement d'oxydes conducteurs ionique, et/ou électronique*. Les matériaux qui constitueront l'empilement ont déjà prouvé leur efficacité dans des systèmes de pile fonctionnant à très haute température. Ils présentent des propriétés électriques adéquates, une stabilité chimique et mécanique et sont peu réactifs entre eux. Le support utilisé est un substrat poreux d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , fabriqué sur mesure de manière à contrôler sa porosité pour une bonne diffusion des gaz. Pour les électrodes, des gradients de porosité et de composition seront testés de manière à limiter les phénomènes de polarisation d'activation et de concentration. Enfin, la technique de dépôt utilisée s'apparente à

la chimie des solutions. Le choix du procédé de synthèse, sol-gel couplé à la méthode de trempage-retrait pour la mise en forme, a été guidé par des critères économiques, de facilité de mise en œuvre et de disponibilité.

Le *chapitre 1* détaille l'état de l'art des micro-SOFC, les facteurs influençant leur fonctionnement et leur efficacité, ainsi que les matériaux impliqués dans l'élaboration des électrodes, en se focalisant sur les différentes techniques de synthèse mises en œuvre pour la préparation de films minces de composition bien définie. Le chapitre se termine par une présentation des travaux qui seront effectués dans le cadre de cette thèse.

Le *chapitre 2* détaille la démarche suivie pour la fabrication et la caractérisation de la cathode. En particulier, seront discutées les relations qui existent entre les propriétés microstructurales et les propriétés électriques. Enfin, à partir de ces différents résultats, le choix de l'empilement des couches pour réaliser l'électrode sera discuté.

Le *chapitre 3* décrit la synthèse, la caractérisation structurale et microstructurale ainsi que les performances électrochimiques de films minces, poreux, composites anodiques. Ces films sont constitués d'un conducteur électronique, le Ni et d'un conducteur ionique, l'oxyde de cérium dopé au Gd. Le suivi *in-situ* par spectroscopie d'impédance, de la réduction du composite NiO–CGO permettra de déterminer les conditions de réduction optimales afin que le matériau conserve les propriétés électriques au bon fonctionnement du dispositif complet. Parallèlement, des études structurales *ex situ* par diffraction des rayons X indiqueront la stabilité de ces nano-architectures en termes de température et de temps. A partir de ces informations, la stabilité des systèmes en condition de pile sera discutée.

Enfin, le *chapitre 4* concerne la synthèse et la caractérisation du dispositif complet. Dans ce chapitre est aussi abordé la synthèse et la caractérisation de l'électrolyte par différentes techniques d'élaboration, afin que la microstructure obtenue remplisse le cahier des charges, c'est-à-dire une densité élevée et une conduction ionique importante.



# Chapitre 1

---

De la pile à combustible à la micro-SOFC



# Chapitre 1- De la pile à combustible à la micro-SOFC

<b>1.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2</b>	<b>Les piles à combustible .....</b>	<b>8</b>
1.2.1	La pile SOFC .....	10
1.2.2	Avantages et inconvénients .....	11
1.2.2.1	Avantages des SOFC .....	11
1.2.2.2	Inconvénients des SOFC .....	12
1.2.3	Nouvelles architectures d'électrodes SOFC .....	13
1.2.4	Miniaturisation de la SOFC .....	14
<b>1.3</b>	<b>Etat de l'art des micro-SOFC .....</b>	<b>15</b>
1.3.1	Les matériaux utilisés .....	16
1.3.1.1	L'électrolyte.....	16
1.3.1.1	L'anode .....	22
1.3.1.2	La cathode .....	25
1.3.1.3	Conclusion .....	28
1.3.2	Les performances actuelles des micro-SOFC .....	28
1.3.3	Les contraintes thermiques .....	30
<b>1.4</b>	<b>Les méthodes de synthèse .....</b>	<b>32</b>
1.4.1	Méthode de dépôt sous vide .....	32
1.4.1.1	Méthode de dépôt par vaporisation physique .....	32
1.4.1.2	Méthode de dépôt chimique en phase vapeur .....	35
1.4.1.3	Conclusion .....	37
1.4.2	Méthodes de dépôt sous forme d'aérosol .....	37
1.4.2.1	Spray sous pression .....	37
1.4.2.2	Spray électrostatique.....	38
1.4.2.3	Pulvérisation de flamme.....	38
1.4.2.4	Conclusion .....	39
1.4.3	Dépôt en phase liquide.....	39
1.4.3.1	Dip/Spin-Coating .....	39
1.4.3.2	Dépot par voie électrochimique.....	40
1.4.3.3	Conclusion .....	41
<b>1.5</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>41</b>
<b>Références</b>	<b>.....</b>	<b>43</b>



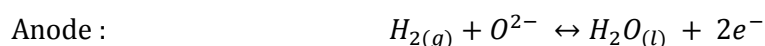
## 1.1 Introduction

Ce premier chapitre présente les différentes technologies de pile à combustible et plus précisément celles relatives aux piles à combustible à oxyde solide (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells). Son objectif est de présenter l'état de l'art du système étudié dans le cadre de cette thèse, plus spécifiquement donc les micro-SOFC. Dans ce cadre, nous positionnerons et orienterons les choix scientifiques effectués dans le cadre de ce travail.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux piles à combustible à oxyde solide, depuis leur principe de fonctionnement jusqu'à leur miniaturisation en passant par l'intégration de nouvelles architectures d'électrodes. Ensuite, un état de l'art sur les micro-SOFC sera réalisé, tant concernant les matériaux qui les composent que leur conception. Dans une dernière partie, les procédés de synthèse et de mise en forme utilisés pour fabriquer la cellule élémentaire seront décrits.

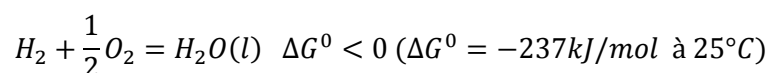
## 1.2 Les piles à combustible

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie. Elle représente à ce jour le moyen le plus efficace du point de vue du rendement pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Elle se compose d'un électrolyte encadré par deux électrodes, l'anode et la cathode. Ces dernières contiennent un électrocatalyseur qui permet soit la réaction de réduction de l'oxygène (cathode) soit la réaction d'oxydation de l'hydrogène (anode).



**Équation 1-1: Demi-réactions d'oxydo-réduction à la cathode et à l'anode, dans le cas d'une SOFC.**

Les deux demi-réactions d'oxydo-réduction donnent la réaction bilan suivante :



**Équation 1-2: Réaction bilan de l'oxydo-réduction de l'H<sub>2</sub> et l'O<sub>2</sub>.**

C'est en 1839 que l'avocat britannique et chercheur amateur en électrochimie Sir William Grove démontre que la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène peut produire de l'électricité<sup>1</sup>, dans un système constitué de deux électrodes de platine poreux et d'un électrolyte à base d'acide sulfurique. En 1921, E. Baur<sup>2</sup> met en évidence l'importance de la cinétique de la

réaction et construit une cellule qui fonctionne à haute température (1000°C). Cependant, il faut attendre 1953 pour que le scientifique anglais F.T. Bacon<sup>3</sup> réalise un prototype de 1kW. Ce dispositif servira à alimenter des navettes spatiales en eau et en électricité dans le cadre des programmes GEMINI (1965-66) et APOLLO (1968-72). Les travaux de Bacon suscitèrent un grand intérêt et des programmes de recherche publique et privée ont été démarrés. Parmi les industries très impliquées, nous pouvons citer Siemens, Westinghouse et Dupont. Depuis les années 2000, face à la demande croissante en énergie et à l'épuisement annoncé des ressources fossiles, la nécessité d'un développement durable et de nouveaux modes de production d'énergie, les piles à combustible connaissent un regain d'intérêt. De vastes programmes de recherche sont initiés à travers le monde (Europe, Japon, Etats-Unis, Chine, Corée du Sud...). Certains types de pile sont aujourd'hui commercialisés. Les différentes technologies sont différenciées selon la nature de l'électrolyte, la température de travail, la puissance générée. Les applications visées seront très différentes. Actuellement, six grandes familles de technologie de pile à combustible existent :

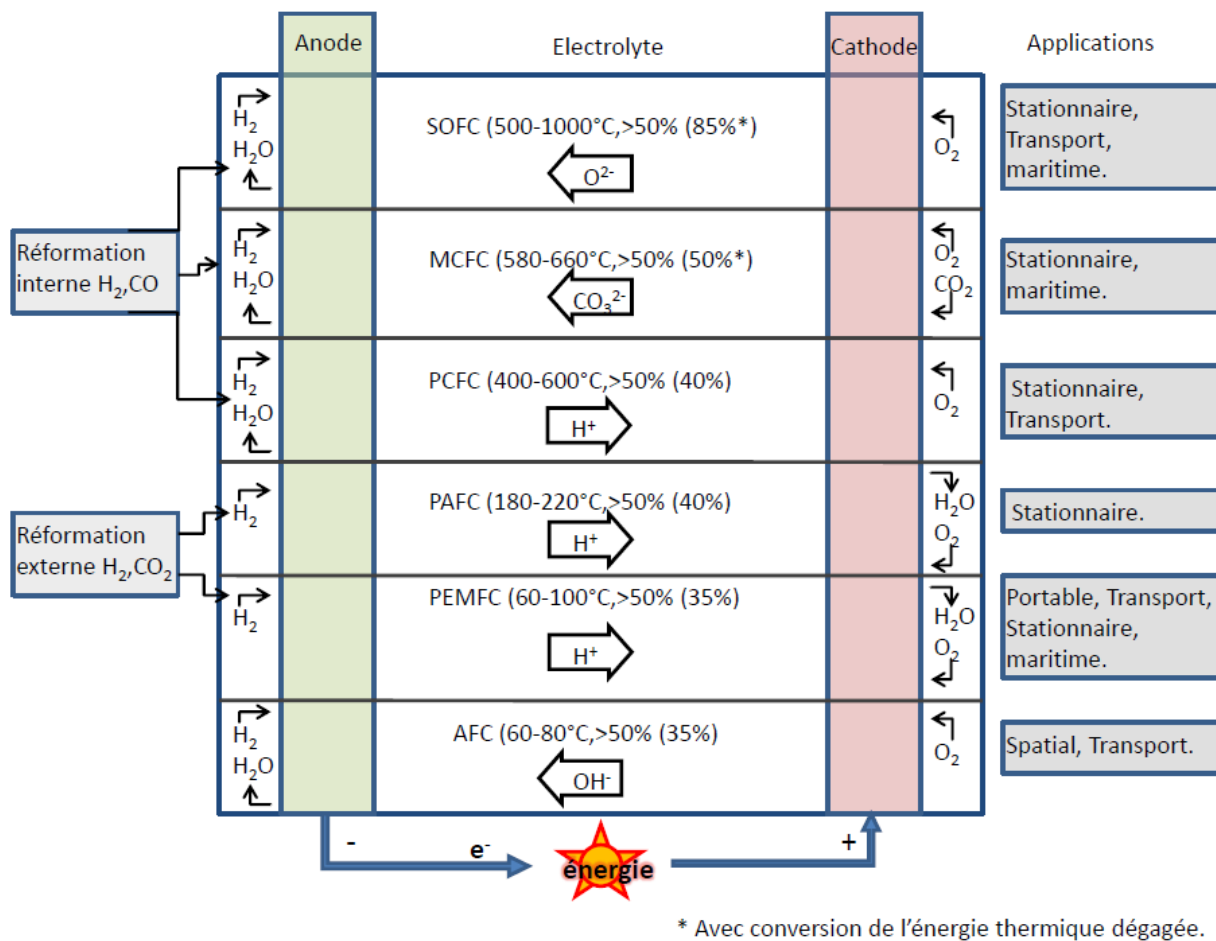


Figure 1-1 : Caractéristiques des différents types de pile à combustible

Ces différents types de pile sont :

- les piles alcalines (AFC : Alkaline Fuel Cell)
- les piles à membrane polymère (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- les piles à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell)
- les piles à céramique conductrice protonique (PCFC : Proton Ceramic Fuel Cell)
- les piles à carbonate fondu (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell)
- les piles à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)

Parmi ces piles, les plus étudiées à ce jour sont les PEMFC et les SOFC, même si de nombreux prototypes de type MCFC ont démontré une durée de vie élevée aux quatre coins du monde et que les PCFC sont de plus en plus étudiées en laboratoire. La pile à oxyde solide apparaît comme l'une des plus prometteuses en raison de son rendement élevé. C'est précisément dans ce cadre que se positionne ce travail.

Pour chaque technologie, le cœur de pile est constitué d'un électrolyte qui permet le passage des espèces ioniques entre les deux électrodes : la cathode (électrode à oxygène) et l'anode (électrode à combustible). L'empilement anode-électrolyte-cathode constitue la cellule élémentaire. L'association de plusieurs cellules élémentaires constitue alors un « stack » (empilement) et nécessite l'utilisation de plaques d'interconnexion. Celles-ci assurent le contact électrique et la distribution des gaz au niveau des électrodes.

### 1.2.1 La pile SOFC

Au début des années 30 le scientifique suisse Emil Baur et son collègue H. Preis<sup>4</sup> débutent leurs expériences sur les piles SOFC, en fabriquant des matériaux à base de zirconium, d'yttrium, de cérium, de lanthane et de tungstène. De leurs travaux découle l'exploitation des propriétés de conduction anionique de la zircone stabilisée qui fait l'objet d'études approfondies dans les années 60.

Le schéma de principe d'une cellule élémentaire d'une SOFC est présenté sur la Figure 1-2. Dans ce type de pile, l'électrolyte est un oxyde dense, conducteur ionique et isolant électronique.

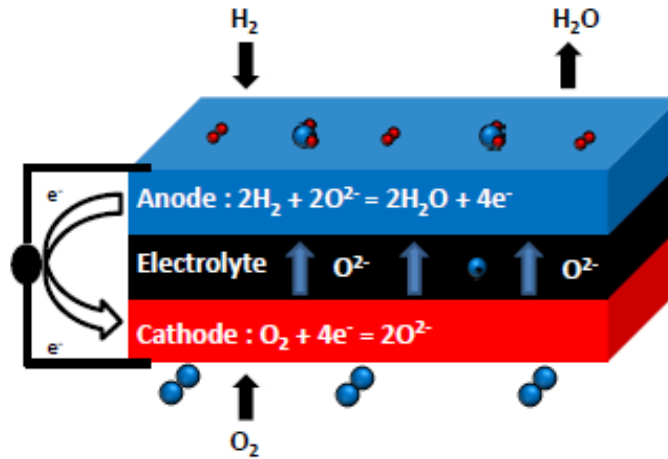


Figure 1-2 : Principe de fonctionnement d'un cœur de pile SOFC

Ainsi le combustible, l'hydrogène pur ou issu du reformage interne d'un hydrocarbure naturel ou de synthèse, est oxydé à l'anode, tandis que le comburant, l'oxygène de l'air, est réduit à la cathode grâce aux électrons résultant de l'oxydation du combustible. Au cours des réactions électrochimiques, des électrons sont formés et sont acheminés de l'anode vers la cathode via un circuit extérieur. Un courant électrique est alors mesuré. L'utilisation de réactifs gazeux permet une production autonome et continue de l'énergie.

La transformation des hydrocarbures ou de l'hydrogène en énergie électrique par une pile à combustible n'est pas limitée par le cycle de Carnot. En effet, le rendement théorique de la réaction  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$  peut atteindre 78% à 700°C. Il n'est pas de 100% car une partie de l'enthalpie libre de la réaction est libérée sous forme de chaleur. Cet excédent de chaleur peut être récupéré pour la génération d'électricité par une turbine ou pour le chauffage. Ce procédé est appelé la cogénération. En pratique un rendement électrique de 40–50% est visé<sup>5</sup>. Avec la cogénération le rendement augmente et peut atteindre 85%<sup>6</sup>.

Les performances de ce système électrochimique dépendent de la composition chimique des matériaux mis en jeu mais aussi de la microstructure des éléments constituant la cellule SOFC. Ce point particulier constitue, par la suite, une partie de notre travail.

## 1.2.2 Avantages et inconvénients

### 1.2.2.1 Avantages des SOFC

La technologie SOFC présente plusieurs avantages de par la température de fonctionnement élevée comme :

- Un fort rendement électrique avec une chaleur produite qui peut être valorisée via une turbine à gaz et/ou une turbine à vapeur qui permet ainsi d'augmenter le rendement global (de 40-50% en mode générateur électrique à 85% en cogénération).
- La possibilité d'utiliser, outre l'hydrogène, divers combustibles tels que les hydrocarbures, le gaz naturel ou encore le méthanol pour produire de l'hydrogène lors d'un reformage interne. Cette dernière approche permet de s'affranchir des problèmes liés au stockage de l'hydrogène.
- Des cinétiques de réaction élevées qui permettent de s'affranchir de l'utilisation de catalyseurs coûteux tels que les métaux précieux (Ag, Pt, Au...) tout en réduisant le coût de fabrication du système.
- Une plus grande résistance aux impuretés en tout genre, notamment celles résultant de la formation d'hydrogène par reformage interne à l'anode (principalement CO et CO<sub>2</sub> ou encore des résidus soufrés).
- Une émission de gaz nocifs CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO moindre comparée aux autres technologies de production d'énergie (moteur à explosion, centrale thermique...).
- Une étanchéité accrue et une corrosion moindre puisqu'il s'agit d'une pile « tout-solide » contrairement aux piles qui mettent en œuvre des électrolytes liquides.
- L'absence de parties mécaniques responsables de nuisances sonores.

### **1.2.2.2 Inconvénients des SOFC**

Comme une grande partie des avantages des SOFC, leurs inconvénients proviennent de leur haute température de fonctionnement, entre 800 et 1000°C, tels que :

- La dégradation mécanique des matériaux liée à des différences de coefficients de dilatation thermique,
- La formation de phases isolantes aux interfaces électrode/électrolyte liée à leur affinité chimique,
- L'utilisation de matériaux onéreux pour les plaques d'interconnexion tels que les chromites de lanthane par exemple pour les températures de fonctionnement supérieures à 800°C notamment,
- La réduction de certains matériaux sous faible PO<sub>2</sub> avec des gradients de température importants à haute température.

Ces inconvénients limitent le choix des matériaux utilisables. De plus, les conductivités et les propriétés mécaniques sont modifiées par la température.

Pour pallier ces inconvénients, les travaux de recherche s'orientent vers le développement de piles à oxyde solide fonctionnant à de plus basses températures. En réduisant la température de fonctionnement dans la gamme 400-600 °C, cela permet d'augmenter la durée de vie des matériaux en réduisant leur réactivité aux interfaces et leur dégradation mécanique. Des matériaux d'interconnexion moins chers tels que des aciers inoxydables pourront être utilisés. De plus, les avantages d'un rendement élevé et d'un reformage interne en absence de catalyseurs coûteux seront conservés<sup>7</sup>.

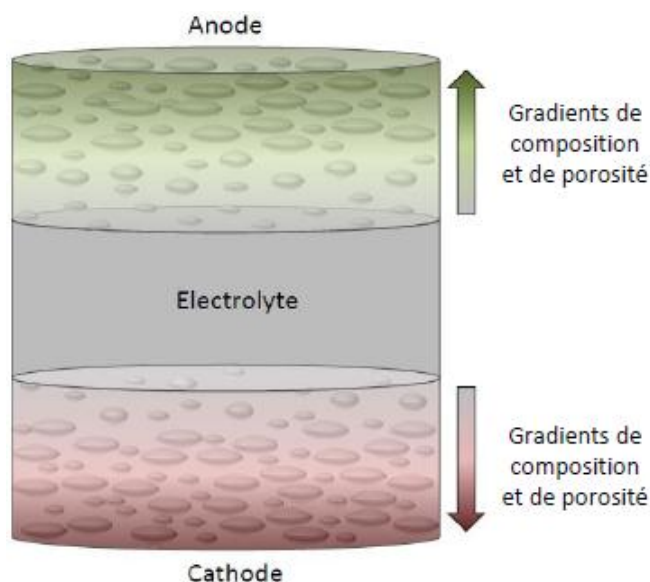
### 1.2.3 Nouvelles architectures d'électrodes SOFC

Parmi les nouvelles architectures d'électrodes existantes, l'introduction de gradients de composition (ou de concentration) et de porosité au sein des électrodes améliore les performances de la pile SOFC. Ces nouvelles architectures d'électrodes sont le plus souvent utilisées du côté cathodique, la résistance de polarisation étant plus importante. En 2001, Hart et al. montrent que plus le gradient de composition à la cathode est important et plus sa résistance de polarisation diminue<sup>8</sup>. Ces résultats sont confirmés pour la cathode et l'anode par des études de calculs théoriques<sup>9, 10</sup>. Ces études théoriques montrent également que la diminution du diamètre des particules composant la cathode augmente d'autant plus les performances de la pile SOFC. Effectivement, il a été déterminé que plus la microstructure de l'électrode est fine (nanométrique), plus la résistance de transfert de charge au sein de l'électrode est faible<sup>11</sup>. Au niveau expérimental, Fontaine et al. ont synthétisés par dip-coating une cathode composite de  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -YSZ possédant des gradients de composition et de porosité<sup>12</sup>. Ces travaux mettent en évidence le contrôle des propriétés électriques en fonction de la microstructure du film (épaisseur, porosité, etc...). Un autre système à gradient de composition de films minces d'oxyde de zirconium substitué à l'indium (IDZ) a été étudié<sup>13</sup>. En déposant par couche atomique (ALD) ce système sur un électrolyte d'YSZ, Brahim et al. ont montré que le passage des porteurs de charge vers l'électrolyte était facilité. Récemment Chen et al.<sup>246</sup> ont déposé par spin-coating une cathode à gradient de composition de  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$  (CSO) et  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  (SSC) sur un ensemble électrolyte/anode de CSO/CSO-Ni. La densité de puissance de la cellule à gradient de composition présente une augmentation de 13,3% par rapport à une cellule sans gradient.

Pour résumer, l'amélioration des performances de la pile SOFC passe par une architecture d'électrode possédant :

- i) Une composition mixte de matériaux conducteurs ioniques et électroniques,

- ii) Un gradient de composition des matériaux conducteurs ioniques et électroniques,
- iii) Un gradient de porosité et ou de taille de particules
- iv) Des particules de taille nanométrique.



**Figure 1-3 : Schéma d'une cellule de SOFC avec gradients de composition et de porosité aux électrodes.**

#### **1.2.4 Miniaturisation de la SOFC**

Pour baisser la température de fonctionnement plusieurs solutions sont à considérer. La première des solutions est de développer de nouveaux électrolytes ayant, à des températures plus faibles, des performances comparables à celles de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) à 1000°C. La deuxième solution est de miniaturiser la cellule élémentaire, c'est-à-dire réduire l'épaisseur des électrodes et de l'électrolyte tout en mettant au point des architectures innovantes pour la pile SOFC.

En effet, abaisser la température de fonctionnement de la SOFC entraîne une augmentation des surtensions aux électrodes et de la chute ohmique au sein de l'électrolyte, diminuant ses performances. Ces inconvénients peuvent être limités en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte et en améliorant la microstructure des interfaces électrodes/électrolyte.

Effectivement, ces dernières années la combinaison des techniques de dépôt de films minces et de la technologie des piles à combustible à oxyde solide a permis au système des micro-SOFCs de voir le jour. Les micro-SOFCs possèdent en général un volume de quelques centimètres cube. Ces dispositifs sont donc envisagés dans des systèmes portatifs tels que les

ordinateurs et téléphones portables, ainsi que les systèmes embarqués de petites dimensions pour des applications militaires ou aérospatiales.

Les micro-SOFCs sont produites généralement par des procédés de micro-fabrication de l'industrie électronique (lithographie, dépôt chimique et physique sous vide...). Ces technologies font souvent appel à la fabrication de films minces<sup>14, 15</sup>. Le premier système micro-SOFC constitué de films minces a été présenté par Barnett en 1990<sup>16</sup>. Dans ces travaux, l'auteur décrit déjà les bénéfices qui sont liés à la diminution de l'épaisseur du cœur de la pile sur les résistances internes (la chute ohmique). La faible résistance interne permet de réduire (i) la température de fonctionnement en dessous de 500°C et (ii) la quantité de matériaux utilisés et donc le coût de la pile<sup>17</sup>. Les micro-SOFCs sont alors de bons candidats pour remplacer les batteries Li-ion dans les applications portables<sup>15</sup> parce qu'elles présentent des densités de puissance et d'énergie spécifique élevées.

*Dans ce contexte, deux des objectifs de notre travail seront d'étudier les avantages que peuvent apporter la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte et l'utilisation d'architectures d'électrodes nouvelles pour l'application micro-SOFC. L'emploi de méthodes de dépôt adaptées à la synthèse de films minces denses et poreux permettra d'atteindre ce but. La température de fonctionnement finale visée pour la cellule de micro-SOFC sera de 400°C à 600°C.*

### **1.3 Etat de l'art des micro-SOFC**

Les micro-piles à combustible répondent à la demande de sources d'énergie de plus en plus petites pour alimenter les technologies portables. Les plus abouties parmi ses micro-piles sont les micro-PEMFCs (*micro polymer electrolyte membrane fuel cells*) et les micro-DMFCs<sup>18</sup> (*micro direct methanol fuel cells*). Leur principal avantage est de travailler à basse température (<100°C) en comparaison des micro-SOFCs qui ont des températures de travail plus élevées (400-600°C). Cependant, elles présentent les énergies spécifiques et les densités d'énergie les plus importantes parmi les dispositifs électrochimiques présentés Figure 1-4. Ces performances estimées sont plus importantes que les performances actuelles des différentes technologies d'accumulateurs primaires ou secondaires (Figure 1-4). Ainsi, bien que le développement des micro-SOFCs reste encore à l'échelle du laboratoire, elles constituent des sources d'énergie très intéressantes pour les applications portatives dans un futur proche à condition que leur coût de fabrication soit maîtrisé.



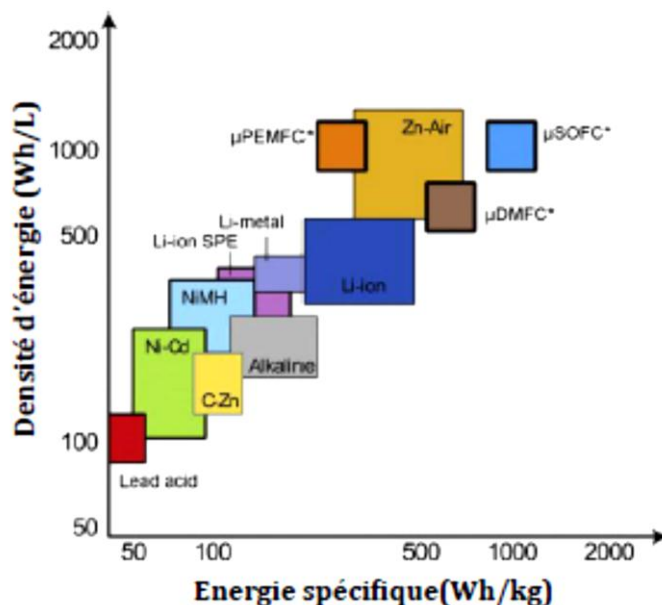


Figure 1-4 : Energie spécifique et densité d'énergie des différentes technologies pour le portable<sup>19,20</sup>. \* Valeurs estimées pour les technologies développées à l'échelle du laboratoire.

Même si la température de fonctionnement pour une micro-SOFC est aux alentours de 400–600°C, l'isolation thermique reste un problème majeur<sup>21</sup>. Cependant, cette gamme de températures permet toujours le reformage interne d'hydrocarbure<sup>7</sup>. Ainsi, ces dispositifs électrochimiques peuvent fonctionner avec d'autres sources de carburant que l'hydrogène. Ces carburants présentent des densités plus faibles (~12400 Wh/kg pour les hydrocarbures<sup>18</sup>) que l'hydrogène (densités d'énergie de 33200 Wh/kg pour l'hydrogène<sup>18</sup>).

### 1.3.1 Les matériaux utilisés

Le choix des matériaux d'électrolyte et d'électrodes doit correspondre à des propriétés de conduction ionique et électronique suffisantes à basse température (400–600°C) pour conserver des performances de la pile intéressantes. Tous les matériaux décrits dans cette partie sont déjà utilisés dans des cellules de micro-SOFC, où ont été fabriqués sous forme de films minces et peuvent présenter un intérêt pour l'application micro-SOFC.

#### 1.3.1.1 L'électrolyte

Les matériaux d'électrolyte doivent conduire les ions  $O^{2-}$  de la cathode vers l'anode en bloquant le passage des électrons afin d'éviter les courts-circuits, et donc la chute du rendement de conversion par la baisse du potentiel. L'électrolyte doit :

- être stable dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène ( $10^{-21} < PO_2 < 0,21$  atm),

- être compatible chimiquement et thermo-mécaniquement avec les autres composants de la pile à la température de fonctionnement,
- être dense afin de séparer les gaz de l'anode ( $H_2$ ) et de la cathode (Air,  $O_2$ ),
- avoir une conductivité ionique élevée ( $\sigma > 0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ ).

Les travaux de Steele et Heinzl<sup>22</sup>, relient la température de fonctionnement, l'épaisseur de l'électrolyte et la conductivité ionique de différents matériaux (YSZ, CGO, BIMEVOX, LSGM) et montrent que pour un film mince de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, les matériaux YSZ et CGO atteignent une conductivité de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 700°C et 500°C respectivement. La diminution de l'épaisseur permet donc d'abaisser la température de fonctionnement. Ces travaux permettent de calculer l'épaisseur maximale autorisée pour un composé donné. Une analyse des travaux antérieurs concernant les différents types de matériaux d'électrolyte et leurs méthodes de synthèse utilisées vont être présentées.

### **YSZ**

Le matériau le plus utilisé est l'oxyde de zircon stabilisé à l'yttrium notée YSZ ( $ZrO_2 : 4-11\% \text{ mol } Y_2O_3$ ). La substitution du cation  $Zr^{4+}$  par un cation  $Y^{3+}$  donne lieu à la formation de lacunes anioniques qui contribuent à la conduction ionique du matériau. Sa conductivité ionique est de  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  à 1000°C et de  $3.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  à 400°C<sup>23</sup>. Cette diminution importante ne permet pas d'utiliser YSZ en dessous de 700°C ( $\sigma = 8,2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ )<sup>24</sup>. Afin d'améliorer ses propriétés de conduction ionique, certains auteurs proposent de modifier le taux de substitution et la nature du substituant (Yttrium, Scandium...) <sup>25</sup>. Cependant, augmenter la concentration en substituant conduit à la formation de nombreux défauts, qui souvent s'accompagne d'une modification de la structure. Ces changements structuraux limitent souvent les phénomènes de diffusion<sup>26</sup>. Deux autres solutions sont envisagées : i) une diminution de l'épaisseur de l'électrolyte jusqu'à 50 nm<sup>27</sup>, ii) le développement de nouveaux matériaux meilleurs conducteurs ioniques aux températures envisagées.

Des films minces d'YSZ d'épaisseur comprise entre 400 et 700 nm ont été préparés par le procédé sol-gel sur un substrat d' $Al_2O_3$ <sup>28</sup>. Ces travaux ont montré l'influence de la taille des grains et de l'épaisseur sur leur conductivité électrique. Lorsque la taille des grains de la zircono yttrée diminue de 2  $\mu\text{m}$  à 20 nm, sa conductivité ionique est multipliée par un facteur 100. Cette augmentation de la conductivité s'accompagne d'un abaissement de l'énergie d'activation de 1,23 eV pour l'échantillon microcristallin à 0,93 eV pour le matériau constitué de nanoparticules. D'autres dépôts de films minces d'YSZ ont été réalisés par électrospray, avec des épaisseurs

variant de 80 nm à 10  $\mu\text{m}$ <sup>29-33</sup>. Pour des films d'YSZ d'épaisseur comprise entre 100 et 500 nm, Perednis<sup>34</sup> obtient une conductivité totale de 37  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  avec une énergie d'activation de 1,19 eV. Pour des films minces d'épaisseur comprise entre 300 et 1000 nm déposés par ALD (atomic layer deposition) sur substrat de LSM, Brahim et al. ont obtenu des énergies d'activation de l'ordre de 0,3-0,4 eV<sup>35</sup>. Ces films minces sont plus souvent utilisés comme films d'interfaces et jouent surtout le rôle d'isolant électronique dans les systèmes bicouches de matériaux d'électrolyte (YSZ/CGO, YSZ/CSO,...)<sup>36, 37</sup>. Plus récemment, le groupe de Prinz à Sanford<sup>38, 39</sup> a réalisé, également par ALD des micro-SOFCs avec comme électrolyte des films minces d'YSZ d'épaisseurs inférieure à 100 nm. Les performances de ces micro-SOFC sont de 680  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 400°C.

De nouveaux matériaux d'électrolyte meilleurs conducteurs ioniques qu'YSZ aux basses températures (400-600°C) ont été développés. Des conductivités ioniques importantes ont été déterminées pour plusieurs types de matériaux : des gallates de lanthane (LSGM)<sup>40, 41</sup>, des oxydes mixtes de bismuth et de vanadium (BIMEVOX)<sup>42</sup>, des molybdates de lanthane (LAMOXY)<sup>43, 44</sup>, des oxydes à structure apatite<sup>45-48</sup>, ou bien des oxydes de cérium dopés<sup>49-51</sup>. La description des propriétés physico-chimiques est détaillée pour chacun d'entre eux ci-dessous :

### **LSGM**

Le gallate de lanthane LSGM ( $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ ) de structure pérovskite possède une conductivité ionique plus élevée que la zircone yttrée et est stable chimiquement en milieu oxydant ou réducteur. Son utilisation est difficile à cause de la faible disponibilité et du coût important du gallium. A cela, s'ajoute une température de synthèse élevée pour concevoir des céramiques denses ce qui complexifie la mise en œuvre de la cellule complète et son coût de fabrication. Parallèlement, les gallates de lanthane peuvent former des phases secondaires telles que  $\text{SrLaGaO}_7$  et  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  limitant ses propriétés de conduction ionique<sup>52-54</sup>. Des températures de synthèse et un coût de production moins élevées devront être atteints pour les intégrer dans ces dispositifs comme matériau d'électrolyte.

Le dépôt de films minces de LSGM par différentes méthodes (*PLD, Dip-coating,...*) a déjà été réalisé<sup>55-58</sup>. Parmi les travaux répertoriés, nous pouvons citer ceux de Yan et al. Une puissance d'environ 2  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  a été mesurée à 600°C avec une cellule contenant un électrolyte LSGM d'épaisseur d'environ 5  $\mu\text{m}$  LSGM et une couche de CSO (cérine dopé au samarium) de 400 nm d'épaisseur<sup>59</sup>. D'autres films minces d'une épaisseur d'environ 1  $\mu\text{m}$  ont été déposés par ablation laser (PLD)<sup>60</sup>. La structure cubique des LSGM est alors obtenue après traitement thermique, et ce dès 700°C, alors qu'il faut atteindre 1500°C avec une méthode de synthèse par

voie solide<sup>60</sup>. Ainsi, l'utilisation de films minces de LSGM de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur comme électrolyte de micro-SOFC pourrait être envisagé pour des températures de fonctionnement vers 600°C.

### **BIMEVOX**

Les oxydes mixtes de bismuth et de vanadium se sont révélés être de bons candidats<sup>61, 62</sup>. En effet, de nombreux métaux (Mg, Cu, Co,...) peuvent être substitués au vanadium, ce qui permet de conserver une conductivité ionique élevée à basse température<sup>42, 63-65</sup>. En particulier, les phases oxydes dérivées de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  présentent des conductivités ioniques plus élevées qu'YSZ et LSGM<sup>66, 67</sup>. Cependant, divers problèmes techniques tels que leur instabilité thermodynamique sous atmosphère réductrice, la volatilité de l'oxyde de bismuth, une forte corrosion et une faible résistance mécanique limitent leur utilisation. Toutefois, pour limiter la réduction du bismuth dans les conditions de fonctionnement de la pile, une solution est de déposer un film protecteur de matériau plus stable (YSZ) du côté anodique<sup>68, 69</sup>.

Des films minces de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ont été réalisés par la technique de Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD)<sup>70, 71</sup>. Dans certaines conditions expérimentales, la phase la plus conductrice,  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , est conservée jusqu'à 350°C. Au-dessus de cette température, cette phase se transforme en phase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  qui présente des propriétés de conduction moins élevées. Dans le cas des BIMEVOX, des films minces de 200 nm d'épaisseur de  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$  déposés par ablation laser n'ont pas permis d'obtenir une microstructure suffisamment denses<sup>72</sup>. Plus récemment en 2009, des films minces denses d'environ 2,3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de  $\text{Bi}_2\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_{5,35}$  ont été déposés par spray associé à la pyrolyse<sup>73</sup>. Les films minces présentent une conductivité ionique de 21  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à 550°C avec une énergie d'activation de 0,36 eV. La conductivité ionique importante de ces matériaux est intéressante pour une application micro-SOFC, mais il existe peu de travaux sur leur mise en forme en film mince.

### **LAMOX**

Les matériaux de la famille des LAMOX sont dérivés du molybdate de lanthane ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ). De nombreuses substitutions sont étudiées : sur le site du lanthane [ $(\text{La}_{2-x}\text{A}_x)\text{Mo}_2\text{O}_9$  avec  $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{K}, \text{ou Bi}$ ] ou sur le site du molybdène [ $\text{La}_2(\text{Mo}_{2-x}\text{B}_x)\text{O}_9$  avec  $\text{B} = \text{Re}, \text{S}, \text{W}, \text{Cr}$  ou  $\text{V}$ ] de façon à stabiliser le matériau à température ambiante dans sa phase la plus conductrice. Cette dernière n'apparaît qu'autour de 580°C pour un matériau non dopé. Un problème persistant des LAMOX concerne la faible stabilité de  $\text{Mo}^{6+}$  sous de faibles pressions partielles d'oxygène. Ce dernier se réduit partiellement et des couples  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$  sont créés, ce qui confère au matériau de la conductivité électronique. Remplacer le molybdène par un élément moins

réductible pourrait limiter ce problème et permettre de conserver une conductivité ionique satisfaisante.

La famille des LAMOX a été étudiée sous forme de films mince par Briois et al.<sup>43, 44</sup>. Durant sa thèse l'auteur a pu synthétiser des films minces de  $\sim 1 \mu\text{m}$  d'épaisseur de  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Ces films minces présentent des énergie d'activation de conductivité ionique de 0,68 eV, plus élevée que des films d'épaisseur similaires d'YSZ (0,14 eV) et de CGO (0,20 eV). Cette famille de matériaux possède des propriétés intéressantes mais pas encore suffisantes pour leur utilisation sous forme de films minces dans des micro-SOFC.

### **Les apatites**

Les structures apatites ont une formule générale  $\text{A}_{10-x}(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  où A est un cation de terre rare, alcalino-terreux ou un métal de transition et M est soit du silicium soit du germanium. De nombreux éléments ont été étudiés pour le cation A et les meilleurs résultats de conduction anionique ont été obtenus pour le lanthane. Les silicates de lanthane ( $\text{La}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ ) présentent des propriétés de conduction nettement supérieures à celles d'YSZ. Néanmoins, un inconvénient majeur pour ce type d'oxyde est leur température de synthèse élevée ( $T > 1500^\circ\text{C}$ ). De plus, l'obtention d'électrolyte dense nécessite des températures de frittage très élevées qui conduisent souvent à la précipitation de phases isolantes aux joints de grains comme la silice. Les propriétés de conduction ionique s'en trouvent diminuer.

Ces matériaux ont récemment été étudiés sous forme de films minces. Les techniques utilisées actuellement pour leurs synthèses sont la pulvérisation cathodique<sup>45, 46, 74, 75</sup>, les méthodes alkoxyde<sup>76</sup>, ou plasma<sup>47</sup>. Briois et al.<sup>46, 74, 75</sup> ont pu obtenir des films denses de  $\sim 2 \mu\text{m}$  d'épaisseur de  $\text{La}_{10-x}\text{□}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  à une température de recuit de  $900^\circ\text{C}$  (2h). Ces films présentent une conductivité ionique de  $3-4 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  avec une énergie d'activation de 0,75 eV. Encore actuellement, l'épaisseur et la conductivité ionique de ces films reste supérieur au micromètre et inférieur à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . L'apparition de la phase conductrice au alentour des  $900-1000^\circ\text{C}$  reste encore une restriction à l'utilisation de ces matériaux.

### **La cérine**

La cérine pure  $\text{CeO}_2$  présente une structure stable, contrairement à la zircone non substituée, de type fluorine. Néanmoins, afin d'accroître sa conductivité ionique et stabiliser le  $\text{Ce}^{4+}$ , il est nécessaire d'introduire un dopant en substituant l'ion  $\text{Ce}^{4+}$  par un cation de valence inférieure de type  $\text{M}^{3+}$ . En effet, cette substitution entraîne la formation de lacunes ioniques favorables à la diffusion des espèces,  $\text{O}^{2-}$ . De nombreux éléments sont étudiés comme dopant

pour la cérine, tel que l'yttrium, le néodyme, le samarium ou le gadolinium<sup>77-80</sup>. Outre les modifications de conduction ionique, l'addition d'un dopant limite la réduction du Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> en milieu réducteur.

Les meilleurs résultats de conductivité ionique sont obtenus pour un dopage au gadolinium (CGO) ou au samarium (CSO), avec des teneurs molaires de 10 ou 20%<sup>81, 82</sup>. Ces matériaux sont conçus pour travailler à des températures inférieures à 600°C<sup>83</sup>. Au-dessus de cette température, la réduction du Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> s'effectue et une conductivité électronique apparaît. Cette dernière est néfaste et provoque un court-circuit dans la pile.

Les électrolytes à base de cérine dopée présentent une meilleure compatibilité chimique et thermo mécanique avec les matériaux d'électrodes les plus couramment utilisés comparé à YSZ<sup>84, 85</sup>.

Ces matériaux à base de cérine sont très étudiés en raison de leur conductivité ionique élevée à des températures de 400 à 600°C. Sous forme de films minces, ils sont souvent utilisés comme film protecteur<sup>50, 86-89</sup> entre le matériau de cathode et l'électrolyte (ex :YSZ/LSCF ou LSF...).

D'autres travaux portent sur leur utilisation comme électrolyte seul avec des épaisseurs de films faibles (100-800 nm). Déjà de nombreux films minces de cérine dopée ou non ont été réalisés par dépôt de couche atomique (ALD)<sup>79, 90</sup>, ablation laser (PLD)<sup>91-93</sup>, dip et spin-coating<sup>49, 94, 95</sup>, ou des techniques de spray<sup>51, 55, 96-99</sup>. Dans le Tableau 1-1 sont rassemblés les résultats des propriétés microstructurales et de conduction de films minces de CGO synthétisés par différentes techniques comme : la PVD, *Physical Vapor Deposition*, la PLD, *Pulsed Laser Deposition*, la PSD, *Pressurized gas spray deposition*, la FSD, *Flame spray deposition* et le *Spin-coating*. Nous remarquons que lorsque la taille des grains diminue, la conductivité totale augmente et l'énergie d'activation diminue. Dans ce Tableau 1-1, la taille des grains est étroitement liée à la température et au temps de frittage. Ainsi, pour une température de frittage qui évolue de 700°C à 1000°C, la taille des grains augmente de 17 nm à 33 nm avec un palier à la température de frittage de 10h<sup>100</sup>.

*L'oxyde de cérium dopé gadolinium a été utilisé comme matériau d'électrolyte pour fabriquer la micro-SOFC. Ses propriétés de conduction ionique importante à basse température (400-600°C), de stabilité chimique avec la plupart des matériaux d'électrodes et une connaissance étendue de ce matériau dans la littérature ont motivé ce choix.*

**Tableau 1-1 : Comparaison des propriétés microstructurales et de conduction électrique de films minces de CGO réalisés par différentes techniques<sup>101</sup>.**

Technique	Microstructure				Conductivité électrique		Année Réf.
	Epaisseur (nm)	Substrat	Diamètre des grains (nm)	Micro-contrainte (%)	Energie d'activation (eV)	Conductivité totale à 700°C (S.m <sup>-1</sup> )	
<b>PVD</b>	400	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	–	0,95–1,05	0,251	(2005) <sup>102</sup>
<b>PLD</b>	1000	NdGaO <sub>3</sub>	–	–	2,5	0,74	(2004) <sup>103</sup>
	200–800	Saphir	46	–	0,81	2,139	(2006) <sup>96, 104</sup>
			55	–	0,88	1,783	
			75	–	1,01	0,754	
<b>PSD</b>	200–400	Saphir	18	2,09	0,68	–	(2006) <sup>96, 104</sup>
			29	0,89	0,76	2,01	
			59	0,32	0,93	3,193	
			76	–	1,04	0,909	
<b>FSD</b>	200–600	Saphir	17	0,16	0,8	0,58	(2010) <sup>100</sup>
			33	0,08	0,82	0,01	
<b>Spin-coating</b>	110–630	Saphir	9	1,5	1	0,63	(2002) <sup>49, 105</sup>
			15	0,2	1,2	0,319	
			36	0,02	1,3	0,039	

### 1.3.1.1 L'anode

L'anode permet d'oxyder le combustible et pour cela il est nécessaire qu'un grand nombre de sites actifs soient présents afin d'obtenir des performances optimales. Le choix du matériau d'anode et de sa microstructure doit satisfaire un certain nombre de critères :

- une conductivité mixte (ionique et électronique),
- une bonne activité électrocatalytique,
- une surface spécifique élevée avec une porosité suffisante (40%) pour la diffusion du combustible et de l'eau formée,
- un coefficient de dilatation thermique proche du matériau de l'électrolyte,
- une conduction électronique élevée (100 S.cm<sup>-1</sup>) à la température de fonctionnement de la pile,
- une stabilité chimique et mécanique dans un environnement réducteur et vis-à-vis du matériau d'électrolyte.

Pour satisfaire ces différents critères, le matériau anodique le plus souvent utilisé est un cermet qui est constitué d'une phase métallique qui assure la conduction électronique et d'une phase oxyde conductrice d'ion  $O^{2-}$ .

Les métaux utilisés sont principalement des métaux nobles : Platine, Argent, Or, Ruthénium, Rhodium ou des métaux de transition : Fer, Cobalt, Nickel, Cuivre. Le prix prohibitif des métaux nobles dirige le plus souvent le choix vers le nickel qui présente la meilleure activité catalytique parmi les métaux de transition utilisés.

Une proportion supérieure à 30% volumique de nickel est nécessaire à la percolation électronique des grains métalliques<sup>106</sup>. En effet, de nombreux chemins de conduction électronique sont nécessaires pour atteindre une activité électro-catalytique élevée. La réaction électrochimique se produit au point de contact entre l'électrolyte (conducteur ionique), le catalyseur (conducteur électronique) et le gaz. Leur contact mutuel est appelé point triple de réaction (TPB pour *Triple Phase Boundary*)<sup>107</sup>. Afin de multiplier le nombre de ces points de réaction et donc l'activité électrocatalytique, un contrôle de la microstructure par une mise en forme de l'anode adaptée est nécessaire. En effet, la microstructure doit présenter une porosité importante qui permet une bonne diffusion des gaz vers les sites électrochimiquement actifs vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Ainsi, la surface spécifique de l'anode doit être la plus grande possible. Ceci est favorisé par l'utilisation d'un matériau constitué de particules de petite taille. De nombreux contacts entre le matériau conducteur ionique et le matériau conducteur électronique ou mixte sont obtenus.

### **Anode métallique**

Les premiers matériaux étudiés ont été les anodes métalliques. Ils ont été choisis pour leur conductivité électronique élevée ( $>1.10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et leur stabilité en conditions réductrices. Différents métaux comme le platine<sup>108</sup>, l'or, le nickel ont été étudiés. Pour le système des micro-SOFCs, le platine est un bon électrocatalyseur bien que sa tendance à se décoller du substrat ou de l'électrolyte céramique après une période de fonctionnement prolongée limite son utilisation. L'or ne présente presque pas d'activité électro-catalytique<sup>109</sup> et son adhérence avec les matériaux d'électrolyte est faible, ce qui conduit à de mauvaises interfaces. Finalement, le métal de transition le plus adéquate reste le nickel en termes d'activité catalytique et de stabilité chimique. Cependant, le nickel pur présente une croissance de grain importante à température élevée. De plus, son coefficient de dilatation thermique ( $13,3.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est suffisamment différent de celui des matériaux d'électrolytes couramment utilisés, pour entraîner des phénomènes de délamination aux interfaces. Enfin, la zone réactionnelle effective de ce type d'électrode se limite



à la zone de contact entre le film métallique et celui de l'électrolyte, ce qui limite les performances du dispositif.

### **Cermet Ni/YSZ**

L'utilisation d'un matériau composite constitué de zircone yttrée (YSZ) et de nickel métallique permet d'ajuster le coefficient de dilatation thermique à celui de l'électrolyte<sup>110</sup>. L'activité électrochimique des anodes de Ni/YSZ pour la réaction d'oxydation d'H<sub>2</sub> dépend fortement du nombre de points de triple contact où les trois phases, le métal, l'oxyde et la phase gazeuse se rencontrent<sup>111-114</sup>. De Boer et al.<sup>115</sup> ont observé une réduction significative de la résistance de polarisation de l'électrode en incorporant des nanoparticules de YSZ dans une électrode poreuse de nickel par rapport à une électrode de Ni pur. Ceci indique que la phase YSZ dans le cermet joue un rôle important dans la création de sites réactionnels supplémentaires en étendant la zone de réaction de deux à trois dimensions, ce qui améliore la cinétique de la réaction. De plus, cette phase inhibe la coalescence et la croissance des grains de Ni<sup>116</sup>. Aujourd'hui, le cermet Ni/YSZ est le plus couramment utilisé pour l'application SOFC. Cependant, à ce jour, aucune micro-SOFC n'a été réalisée avec des films minces de Ni/YSZ d'épaisseur inférieure à 1 µm.

### **Cermet Ni/CGO**

Le matériau le plus prometteur dans le domaine des micro-SOFCs est le cermet Ni/CGO. Ce matériau composite possède une conductivité mixte (ionique et électronique) importante aux températures de travail faibles (400-600°C). Le CGO dopé à 10-20% seul présente déjà une conductivité mixte en milieu réducteur par réduction de l'ion Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup>. L'activité électrochimique de CGO a été étudiée par Marina et al.<sup>117</sup> mais est trop faible pour utiliser le composé seul comme anode. L'ajout d'un métal catalytiquement actif comme le nickel est donc nécessaire.

Des films minces de Ni/CGO ont été réalisés par spray (SP, *Spray Pyrolysis*) et par pulvérisation laser (PLD, *Pulsed Laser Deposition*) avec des épaisseurs de films variant de 150 à 800 nm<sup>118-121</sup>. Muecke et al. ont mesuré des performances électrochimiques de films minces nanocristallins de Ni/CGO<sup>120, 122</sup>. Les auteurs ont montré que la résistance de polarisation des films de Ni-CGO (60/40 vol.%) diminuait de 1,73 Ω.cm<sup>2</sup> à 0,34 Ω.cm<sup>2</sup> en relation à une diminution de la taille des grains de 53 à 16 nm respectivement, à 600°C. Ces films présentaient des conductivités totales de 2.10<sup>3</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 600°C sur une durée de plus de 1400 h de cycle en température entre 200°C et 600°C. Ils ont également montré que la conductivité électrique

diminuait de manière plus importante lorsque la taille des grains passait de ~50 nm à ~15 nm, cela étant dû à une coalescence des grains de nickel plus importante.

Dans certains cas, les cermets à base de nickel présentent des limites à l'utilisation d'autres combustibles que l'hydrogène. La formation et le dépôt de carbone ou l'empoisonnement au soufre sont observés ce qui limitent leur performance. Des cermets dopés au cobalt ou au ruthénium ont été envisagés. Le cobalt présente une plus grande tolérance au soufre et le ruthénium a montré de bonnes propriétés catalytiques et des résistances interfaciales faibles, mais leur coût reste élevé, ce qui limite grandement leur utilisation<sup>123, 124</sup>.

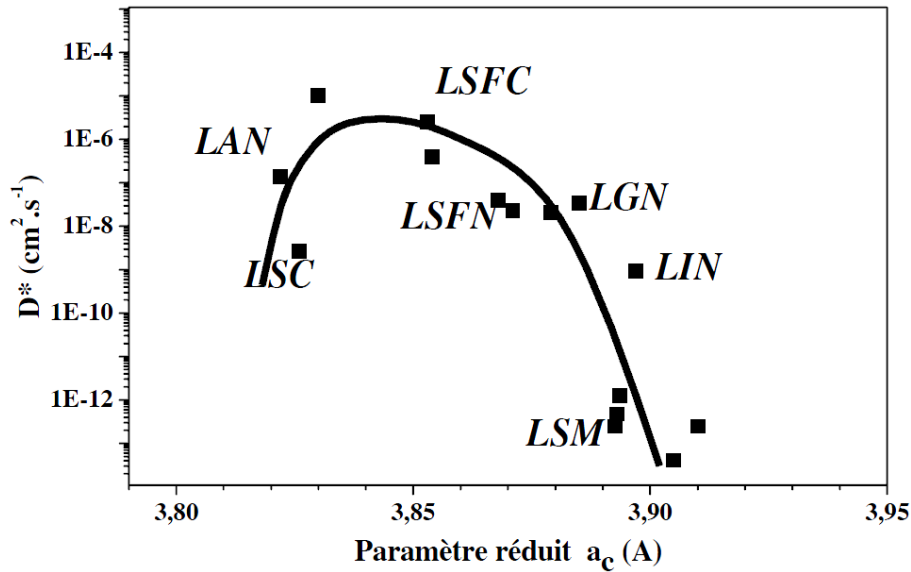
### **1.3.1.2 La cathode**

La plus forte chute ohmique au sein du cœur de pile est due au matériau de cathode qui est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène. Le matériau cathodique doit présenter (i) une activité électrocatalytique importante vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène, (ii) une grande stabilité chimique en milieu oxydant et (iii) une faible réactivité avec les autres matériaux constituant la cellule pour qu'aucune phase secondaire ne se forment, ce qui augmenterait la résistivité du matériau<sup>125</sup>. Le matériau doit également présenter des propriétés thermomécaniques similaires à l'électrolyte pour éviter des déformations et contraintes lors des cycles en température<sup>126</sup> et doit avoir une conductivité électrique élevée.

Le matériau qui a été le plus étudié est le manganite de lanthane dopé au strontium de structure perovskite LSM ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ). Il est bon conducteur électronique<sup>127-129</sup> sur une large gamme de température et présente une bonne électro-activité et un coefficient de dilatation thermique proche du matériau d'électrolyte YSZ. Cependant, des travaux de la littérature ont montré qu'il réagissait à haute température et au cours du temps avec YSZ pour former des phases isolantes aux interfaces, qui limitent les transferts aux interfaces et finalement les performances du dispositif complet. De plus, comme ce matériau présente une conductivité très majoritairement électronique, la réaction de réduction de l'oxygène se produit essentiellement aux points de triple contact qui sont répartis seulement à l'interface électrode/électrolyte. Aujourd'hui, les travaux de la littérature portent sur la conception et la synthèse de matériaux à conduction mixte c'est-à-dire conducteur électronique et conducteur ionique (MIEC, *Mixed Ionic Electronic Conductor*) avec une structure pérovskite ou dérivée de la pérovskite.<sup>22, 85, 130, 131</sup> En effet, ces matériaux, permettent de délocaliser la réduction de l'oxygène dans le volume de l'électrode, ce qui a pour effet de diminuer les surtensions cathodiques<sup>132, 133</sup>. Dans ce cas, la réaction de réduction de l'oxygène a lieu selon un mécanisme qui peut se décomposer en plusieurs étapes :

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

Parmi les MIEC étudiés, nous pouvons citer les cobaltites de lanthane dopés au strontium,  $La_{0,7}Sr_{0,3}CoO_{3-\delta}$  (LSC). Ce type de matériaux présente une conduction électronique importante de type p<sup>131, 134</sup> et une conduction ionique due à la présence de lacunes d'oxygène. Il est bien souvent difficile de séparer la conduction électronique de la conduction ionique. Pour savoir si un matériau présente une conductivité ionique importante, les auteurs se réfèrent souvent au coefficient de diffusion de l'oxygène,  $D^*$ . Audinot<sup>135</sup> a établi dans ses travaux de thèse une relation entre la structure et les propriétés de transport dans les phases pérovskites. Une corrélation entre le coefficient de diffusion de l'oxygène  $D^*$  à 700°C et le paramètre réduit  $a_c$  (paramètre de maille) de la structure pérovskite a été effectuée et est représentée sur la Figure 1-5. Nous constatons que le coefficient de diffusion passe par un maximum pour une valeur de  $a_c$  aux alentours de 3,85 Å. Cette valeur du coefficient de diffusion élevée a été attribuée à une espèce diffusante différente de type  $O^-$  qui est de taille plus petite que  $O^{2-}$  et qui serait issue d'une réaction de transfert de charge entre l'oxygène et les orbitales 3d des ions métalliques présents dans la structure. Ce transfert de charge peut se faire car les niveaux des orbitales 3d de l'ion métallique et 2p de l'oxygène sont proches<sup>136</sup>. A partir de ces résultats, nous remarquons qu'un des matériaux les plus performants est le cobaltite de lanthane dopé au strontium et au fer (LSCF)  $La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3\pm\delta}$ .



**Figure 1-5 : Variation du coefficient de diffusion  $D^*$  à 700°C en fonction du paramètre réduit  $a_c$  pour les conducteurs mixtes de structure pérovskite<sup>137</sup>.**

De plus, les LSFC présentent une conductivité électronique plus élevée que LSM<sup>138, 139</sup> et ont de bonnes propriétés de conduction ionique. Selon leur composition, la conductivité totale des phases LSCF peut varier d'environ un ordre de grandeur<sup>126, 140, 141</sup>. Avec CGO, les phases LSCF semblent être chimiquement stables mais sont moins bonnes conductrices ioniques à la température de fonctionnement (500-600°C) de cet électrolyte.

Une des stratégies visant à améliorer les performances des phases à structure pérovskite, LSM et LSCF consiste à fabriquer des électrodes composites avec le CGO<sup>17, 142</sup> afin d'améliorer les propriétés de conduction ionique qui ne sont pas toujours suffisantes. De plus, la synthèse de composite permet de limiter la croissance des particules et donc de conserver les propriétés électrochimiques de l'électrode au cours du temps (le nombre de points de triple contact reste constant). Les composites LSM/CGO ont été étudiés comme matériaux d'électrode<sup>23, 143</sup> et les résultats ont mis en évidence une diminution de la résistance de polarisation et une amélioration des performances de la pile. D'autres travaux associent les cobaltites de lanthane avec le CGO<sup>143-146</sup>. Enfin, dans le cas où le matériau d'électrolyte est le même que celui mixé à LSCF, l'interface électrode/électrolyte s'étend dans le volume de l'électrode. Les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux se rapprochent lorsque le cobalt est fortement substitué par le fer, améliorant la durée de vie de l'interface et donc de la cellule.

Plusieurs études<sup>147-149</sup> ont mis en évidence l'intérêt du composite LSCF/CGO sous forme de films mince (10-30  $\mu\text{m}$ ). Le composite doit posséder un réseau percolé des deux phases LSCF

et CGO afin de diminuer la résistance de polarisation par une conduction ionique plus rapide dans la phase CGO. La fraction volumique de CGO optimale varie selon la microstructure de 25% à 60%<sup>147-149</sup>. Pour des films d'une épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , quelques synthèses de composites LSCF/CGO ont été réalisées par spray<sup>145, 150, 151</sup>. Ces études ont montré que la résistance de polarisation et l'énergie d'activation du composite LSCF/CGO étaient plus faibles que pour le composé pur LSCF.

### **1.3.1.3 Conclusion**

Dans la littérature, différents matériaux d'électrolyte et d'électrode sont répertoriés. Dans le cas d'une micro-SOFC fonctionnant à des températures de 400°C à 600°C, le nombre de matériaux performants diminue fortement. Pour les électrodes, la synthèse de films minces anodiques (cermet) et cathodiques (composite) est envisagée. De cette manière, les films minces d'électrodes posséderont des propriétés de conduction électronique et ionique adéquates et de bonnes propriétés électrochimiques. Les matériaux qui présentent le plus d'intérêt sont le cermet Ni/CGO et le composite LSCF/CGO. Pour le choix de l'électrolyte, le CGO est le meilleur candidat puisqu'aux températures de fonctionnement visées de la cellule ses propriétés de conduction ionique sont importantes. De plus, notons que les matériaux choisis pour la cellule sont stables chimiquement et mécaniquement dans les conditions de fonctionnement du dispositif choisies.

### **1.3.2 Les performances actuelles des micro-SOFC**

Depuis plusieurs années la technologie des micro-SOFC a beaucoup évolué. Depuis les travaux de Barnett<sup>16</sup> en 1990, de nombreuses avancées dans ce domaine ont permis d'atteindre les performances actuelles. En 2001, Xia et al.<sup>152</sup> sont parmi les premiers à avoir développé une SOFC qui comporte un électrolyte d'une épaisseur de 8  $\mu\text{m}$  réalisé par le simple pressage de nanopoudre de CGO. La densité d'énergie obtenue est de 140  $\text{mW}/\text{cm}^2$  à 500°C et de 380  $\text{mW}/\text{cm}^2$  à 600°C avec une tension à circuit ouvert (OCV) de 1,0 V. En 2002, Jankowski et al.<sup>153</sup> présentent une micro-SOFC complète sur substrat de silicium, déposée par photolithographie. La cellule possède un électrolyte YSZ d'épaisseur 1,2  $\mu\text{m}$  ainsi qu'une surface de travail de 2  $\text{mm}^2$  pour une densité d'énergie de 145  $\text{mW}/\text{cm}^2$  à 600°C. En 2008, l'une des meilleures performances pour les micro-SOFC a été obtenue par Su et al.<sup>39</sup> avec une cellule élémentaire qui intègre un électrolyte d'épaisseur 70 nm synthétisé par ALD et des électrodes de platine poreuses. A 450°C, la densité d'énergie de la cellule est de 861  $\text{mW}/\text{cm}^2$  et de 677  $\text{mW}/\text{cm}^2$  à 400°C. En effet, la haute densité d'énergie est due à la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, mais aussi au fort taux de transfert de charge existant aux interfaces électrolyte/électrode. Par des techniques de dépôt en spray et PLD (Pulsed Layer Deposition),

Muecke et al.<sup>154</sup> ont développé une micro-SOFC supportée par un substrat de verre délivrant une densité d'énergie de 152 mWcm<sup>-2</sup> à 550°C. L'électrolyte de cette cellule est composé de deux films minces d'YSZ pour une épaisseur finale de 750 nm et les électrodes sont en Pt.

**Tableau 1-2 : Caractéristiques et performances de micro-SOFC reportées dans la littérature**

T (°C)	Carburant	Electrolyte	Electrodes Cathode/Anode	Epaisseur Total	Surface unitaire	Substrat	Densité de puissance	Année Réf.
500°C	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CGO(8 µm)	Sm <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub> /Ni-CGO	-	-	CGO membrane autosupportée	140 mW/cm <sup>2</sup>	(2001) <sup>152</sup>
600°C	H <sub>2</sub>	YSZ	Pt/Pt	-	5 µm <sup>2</sup>	Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	145 mW/cm <sup>2</sup>	(2002) <sup>153</sup>
350°C	H <sub>2</sub>	YSZ	Pt/Pt	~0,2 µm	0,01 mm <sup>2</sup>	Si	270 mW/cm <sup>2</sup>	(2007) <sup>38</sup>
400°C	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	YSZ	Pt/Pt	~0,2-0,3 µm	50 µm <sup>2</sup>	Si	400 mW/cm <sup>2</sup>	(2007) <sup>27</sup>
550°C	H <sub>2</sub>	Double couche YSZ	Pt/Pt	~1 µm	200 µm diamètre	Foturan® glass	152 mW/cm <sup>2</sup>	(2008) <sup>154</sup>
550°C	H <sub>2</sub>	YSZ	LSCF/Pt	<1 µm	200 µm diamètre	Foturan® glass	27 mW/cm <sup>2</sup>	(2008) <sup>154</sup>
500°C	H <sub>2</sub>	YSZ	Pt/Pt	~1 µm	~20 mm <sup>2</sup>	Si	19 µW/cm <sup>2</sup>	(2008) <sup>19, 155</sup>
450°C	H <sub>2</sub>	YSZ	Pt/Pt	0,3 µm	-	Si	861 mW/cm <sup>2</sup>	(2008) <sup>39</sup>
600°C	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	CGO	Sm <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub> /Ni-CGO	30 µm	4 mm <sup>2</sup>	GDC sup.	270 mW/cm <sup>2</sup>	(2009) <sup>156</sup>
500°C	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	YSZ	Pt/Pt	<1 µm	-	AAO : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350 mW/cm <sup>2</sup>	(2011) <sup>157</sup>
550°C	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	YSZ	Pt/Pt	~1 µm	0,13 mm <sup>2</sup>	Foturan® glass	209 mW/cm <sup>2</sup>	(2012) <sup>158</sup>
400°C	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	YSZ	Pt/Pt	~1 µm	-	AAO : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 mW/cm <sup>2</sup>	(2012) <sup>159</sup>

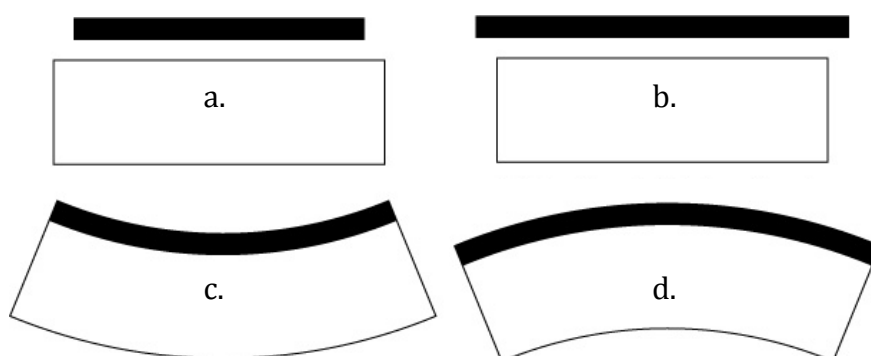
Les performances des micro-SOFCs ne dépassent pas les quelques centaines de milliwatts et leur surface de travail reste limitée (< 5 mm<sup>2</sup>). Ceci est dû principalement à la fragilité de l'électrolyte mince aux températures considérées (400–600°C). Afin de limiter ce problème, il est nécessaire de renforcer la tenue mécanique de la cellule par un support poreux/aéré. Rey-Mermet et al.<sup>19, 155</sup> ont travaillé sur l'élaboration d'une cellule de plus grande surface (~20 mm<sup>2</sup>) déposée sur une grille support de nickel métallique. Malheureusement, les performances faibles (19 µW/cm<sup>2</sup> à 500°C) de la cellule n'ont pas permis de mettre en valeur le concept. Un autre travail réalisé par Hui et al.<sup>160</sup> décrit une cellule soutenue par une anode métallique poreuse. Bien que la stabilité mécanique soit difficile à maintenir dû aux différences de coefficient de dilation thermique entre le métal et la cellule, la performance obtenue est de 161 mW/cm<sup>2</sup> à 600°C. Dans la littérature, peu de travaux portent sur la durée de vie de micro-SOFC. La technologie des micro-SOFC n'est pas encore arrivée à maturité et quelques années de

recherche sont encore nécessaires pour qu'elles deviennent compétitives en termes de coût et de performance.

### 1.3.3 Les contraintes thermiques

Les micro-SOFC fonctionnent à des températures comprises entre 400°C et 600°C. A ces températures, la différence de coefficient de dilation thermique entre les matériaux de la cellule et le substrat reste un problème majeur. Des contraintes thermiques apparaissent au sein de la cellule lors des montées et descentes en température. Ces contraintes peuvent provoquer la fissuration de l'électrolyte. Le choix du substrat est alors très important. En particulier, il doit posséder un coefficient de dilation thermique proche de celui de l'électrolyte.

La différence de coefficient de dilation thermique entre les matériaux de la cellule et le substrat amène à des déformations spatiales possibles de la cellule ou du substrat. Ces déformations sont produites par des contraintes résiduelles apparaissant durant le traitement thermique des films minces. Au cours du refroidissement, le retrait du film ou son expansion sont « imposés » par le substrat, ce qui conduit à la formation de contraintes résiduelles dans le film comme représentées sur la Figure 1-6. Pour les déformations (a) et (b), le film mince adhère peu au substrat et les contraintes sont alors libérées à l'interface du film mince et du substrat ce qui entraîne une délamination du film. Dans le cas où l'épaisseur du substrat est largement supérieure à celle du film mince, les déformations (c) et (d) conduisent à une fissuration importante du film mince.



**Figure 1-6 : Types de déformations des films minces dues à l'apparition de contraintes thermiques lors du traitement thermique des films. (a,c) Le coefficient d'expansion thermique du film est plus important que le substrat, le film est dans un état de traction. (b,d) Le coefficient d'expansion thermique du film est moins important que le substrat, le film est dans un état de compression.**

Ces phénomènes de contrainte conduisent à une réflexion sur le « design » des cellules de micro-SOFC. Deux types de configuration sont actuellement étudiés. La première consiste à laisser libre de tout support une partie de la cellule. Cette dernière est déposée sur un substrat aéré. Dans ce cas-là, le meilleur design a été obtenu par Su et al.<sup>39</sup> et est représenté sur la Figure 1-7. Ce design, ondulé de la cellule permet de stabiliser mécaniquement les films et au final la cellule. Cette dernière présente une surface libre importante (0,36 mm<sup>2</sup>). Cette stabilisation mécanique et thermique des films minces a été résolue au préalable par Van den Boogaart et al.<sup>161</sup>.

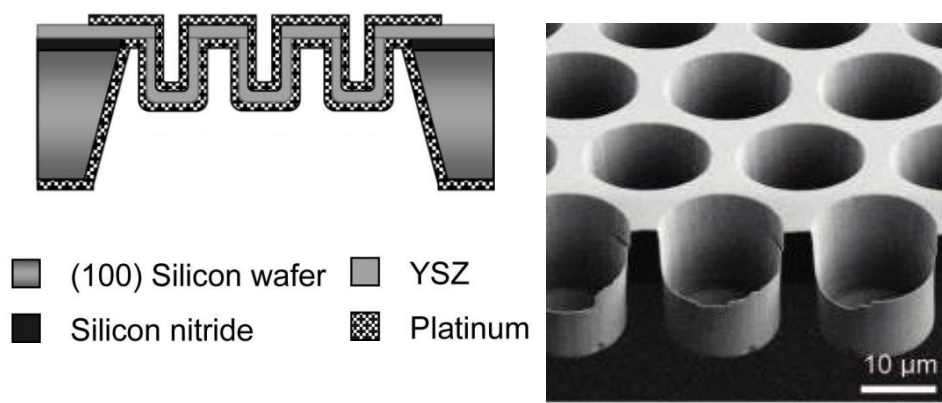


Figure 1-7 : (a) Concept de micro-SOFC de forme « ondulée » et (b) image MEB de la membrane de YSZ d'après <sup>39</sup>.

La deuxième configuration étudiée consiste à utiliser un substrat poreux de taille de pores relativement faible qui va permettre de soutenir la cellule en de multiples points. Des cellules de micro-SOFC ont été déposées sur des substrats poreux d'alumine de 600 nm d'épaisseur<sup>157, 162</sup>. La porosité du substrat est de forme cylindrique et traverse le substrat de part en part avec un diamètre pouvant varier de 20 nm à 200 nm. L'électrolyte de ces cellules est composé d'YSZ avec une épaisseur de 200 nm à 600 nm. La performance maximale obtenue est de 350 mW/cm<sup>2</sup> à 500°C.

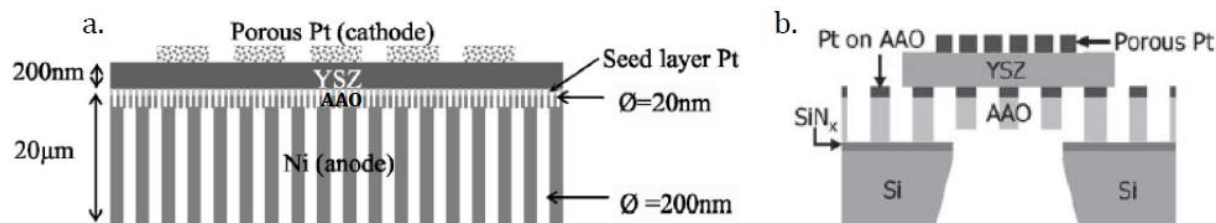


Figure 1-8 : Architecture de micro-SOFC utilisant des substrats d'alumine poreux (AAO), (a) sur un support poreux de Ni<sup>163</sup> et (b) sur un substrat de Si gravé<sup>157, 159</sup>.



*Pour l'élaboration de notre cellule de micro-SOFC, nous avons choisi comme support un substrat poreux d'alumine de ~1 mm d'épaisseur. Ce choix a été motivé par la facilité de réalisation et la robustesse d'une telle configuration. De plus, en déposant en premier la cathode sur le substrat, cela place l'anode en dernier. L'interface anode/substrat n'existant quasiment pas, le système se trouve libéré des déformations possibles liées aux contraintes engendrées lors des cycles de réduction et d'oxydation in-situ de l'anode.*

### **1.4 Les méthodes de synthèse**

Plusieurs techniques de synthèse de films minces sont décrites dans la littérature. Deux revues décrivent la synthèse de films minces pour des applications pile à combustible de type SOFC<sup>101, 164</sup>. Dans ces revues, l'épaisseur des films synthétisés est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Les microstructures sont denses, poreuses et nano-architecturées. Les méthodes de synthèse mises en œuvre peuvent être classées en trois catégories : les méthodes de dépôt sous vide, sous forme d'aérosol ou en phase liquide. Nous axerons nos descriptions sur la synthèse de films minces pour les applications SOFC uniquement.

#### **1.4.1 Méthode de dépôt sous vide**

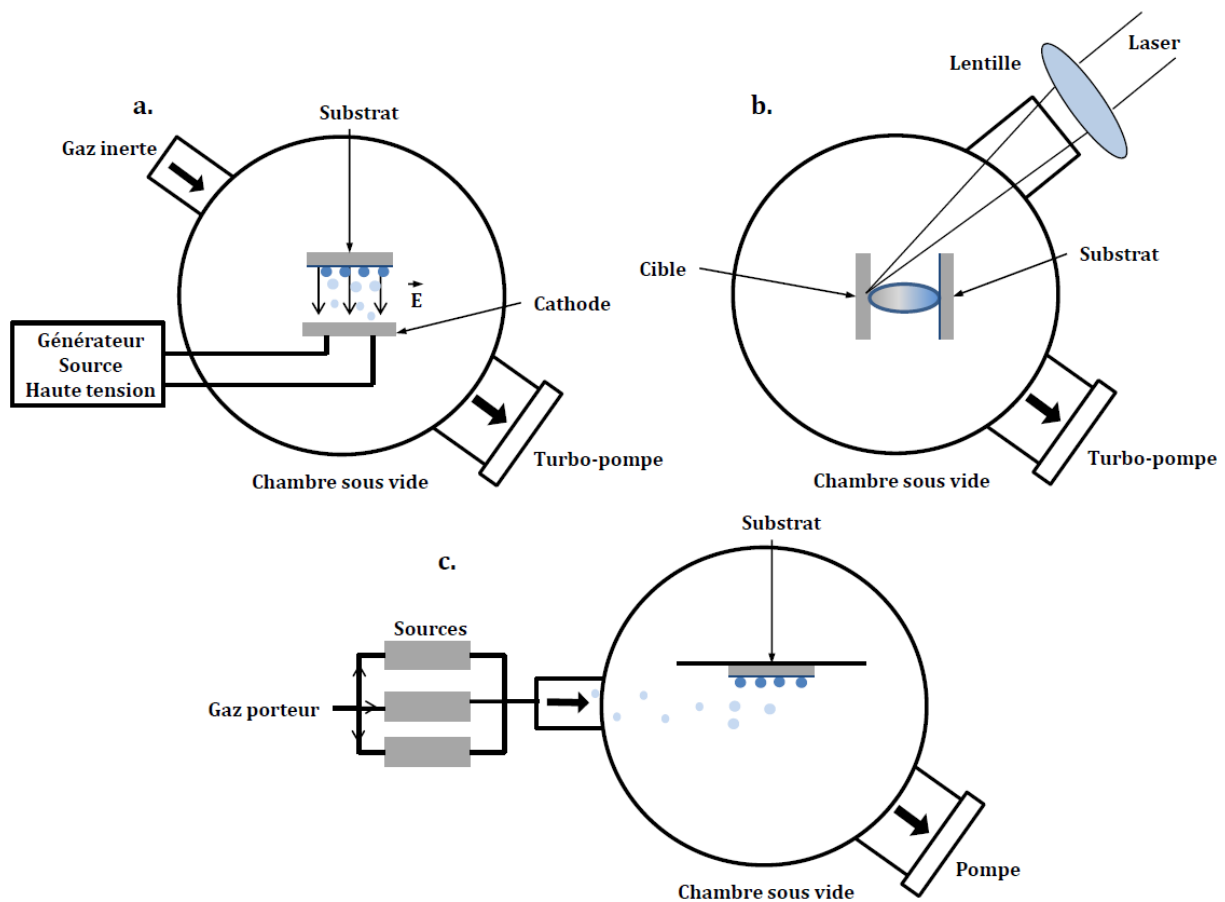
Généralement, les techniques de dépôt qui font intervenir des précurseurs gazeux sous vide nécessitent des équipements coûteux. De plus, les vitesses de dépôt sont relativement faibles<sup>165</sup>. Le passage à grande échelle pour une industrialisation du procédé est alors délicat. Les précurseurs sont transférés via un gaz porteur de la cible au substrat, sur lequel croît le film mince. Le film se forme via des réactions de nucléation et de croissance qui sont contrôlées par l'environnement de synthèse (pression dans l'enceinte, température de la chambre de réaction, nature des gaz présents). Ces méthodes de dépôt sont également très sensibles aux conditions de dépôt qui jouent sur la microstructure du film final (i.e. composition, taille et forme des particules, épaisseur) et sa reproductibilité. Pederson et al. décrivent dans une revue ces méthodes de synthèse pour plusieurs matériaux de composition et de microstructure variées appliqués au SOFC<sup>165</sup>.

##### **1.4.1.1 Méthode de dépôt par vaporisation physique**

###### **Description de la méthode**

Le dépôt sous vide a été introduit par Ganqvist et Buhrman<sup>164</sup> en 1976 pour la synthèse de fines particules. Cette méthode de dépôt physique en phase gaz (PVD, *Physical Vapor Deposition*) inclut un large nombre de techniques dans lesquelles différentes méthodes sont mises en œuvre pour vaporiser l'élément à déposer : évaporation, ablation laser, pulvérisation cathodique ou des méthodes dérivées. Dans ce procédé, une cible métallique est vaporisée dans

une chambre remplie d'un gaz vecteur inerte (Ar, He). La cible est bombardée par une source d'énergie qui diffère en fonction de la technique utilisée (cathode/courant, laser,...). Les atomes de la cible sont alors vaporisés et viennent réagir avec la surface du substrat pour former le film mince. La Figure 1-9 présente trois schémas des méthodes de synthèse par pulvérisation cathodique, ablation laser (PLD) et dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Des films minces de métaux purs, d'oxydes, de nitrures, de carbures, et autres, peuvent être déposés en fonction du gaz vecteur utilisé qui peut également réagir avec les éléments vaporisés. Par cette technique, des films minces, poreux ou denses peuvent être synthétisés selon les conditions de dépôt<sup>167, 168</sup>. Le contrôle de la croissance des films à différente échelle est possible<sup>169</sup>. En particulier, les étapes de nucléation, la croissance et la coalescence des particules jouent un rôle clé pour le contrôle de la microstructure du film mince (taille et forme des particules, porosité et épaisseur)<sup>170</sup>. En général, les films obtenus présentent des microstructures colonnaires<sup>165</sup> qui contiennent des pores à l'échelle nanométrique.



**Figure 1-9 : Schéma représentant la synthèse par (a) pulvérisation cathodique, (b) ablation laser et (c) dépôt chimique en phase vapeur.**

### **Synthèse par PVD de films minces pour des applications SOFC**

Gourba et al., ont par pulvérisation cathodique, déposé des films minces denses de cérine dopée au gadolinium avec des épaisseurs variant de 0,5 à 5,5  $\mu\text{m}$  sur des lames de verre, acier inoxydable et substrat anodique de type cermet Ni/YSZ<sup>50, 166</sup>. Les auteurs ont mis en évidence que les joints de grains limitaient les propriétés électriques du film mince, ce qui conduisait à des énergies d'activation de conduction plus élevée que pour le matériau massif. L'oxyde de cérium peut être déposé sous forme de film mince par pulvérisation cathodique entre l'électrolyte et la cathode afin de réduire les réactions aux interfaces et la polarisation du système. Wang et Barnett ont observé une diminution de la résistance de polarisation d'un facteur 3 en déposant un film à l'interface électrode/électrolyte d'une épaisseur de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$  de cérine dopée à l'yttrium<sup>167</sup>. Une autre étude réalisée par Wang et al. montre également que l'insertion d'un film de cérine dopée au samarium entre l'électrolyte (YSZ) et l'anode réduit la résistance de polarisation anodique<sup>168</sup>. Pour les matériaux de cathode, des films minces de LSC<sup>169, 170</sup>, LSCF<sup>171</sup>, ont déjà été synthétisés par pulvérisation cathodique. Ringuedé et al. mettent en évidence le rôle de la diffusion de l'oxygène dans des films (LSC) minces, denses, d'épaisseur comprise entre 0,35  $\mu\text{m}$  et 1,6  $\mu\text{m}$ . Le coefficient de diffusion, déterminé dans cette étude par spectroscopie d'impédance électrochimique dans une gamme de température plus basse que ce que permettent les techniques classiques (SIMS par exemple) ne change pas avec l'épaisseur. De fait, la résistance associée à la cathode est diminuée proportionnellement à l'épaisseur<sup>169</sup>.

Par la technique d'ablation laser (PLD, *Pulsed Laser Deposition*), des films de CGO<sup>91, 92, 172</sup>, CSO<sup>59, 160</sup>, YSZ<sup>91, 154, 157</sup>, Ni/CGO<sup>121</sup>, LSC<sup>173, 174</sup>, LSCF<sup>175-178</sup> ont également été déposés. Coccia et al. ont montré que lors du dépôt d'oxyde de cérium dopé gadolinium, le ratio Gd/Ce variait significativement en fonction de la pression en oxygène, ce qui entraîne une modification de la stoechiométrie des films et donc des propriétés électrochimiques. Une analyse des propriétés électriques et mécaniques (microcontrainte, croissance des particules) dans les films minces de CGO déposés par PLD a été réalisée par Rupp et al.<sup>96, 104</sup>. Les films minces présentent des propriétés de conduction dépendantes de la taille des grains de CGO. La conductivité totale passe de 0,17 S/m à 0,76 S/m lorsque le diamètre moyen des grains de CGO diminue de 75 nm à 46 nm. Les énergies d'activation sont plus faibles pour les films nanocristallins que pour les matériaux microcristallins. Elles diminuent de 1,1 eV (films microcristallins) à 0,8 eV (films nanocristallins). Cette évolution est liée à une diminution de la microcontrainte du film mince lors de la croissance cristalline. Des films minces de Ni/CGO ont été déposés par PLD par Infortuna et al. Ils ont étudié la microstructure et la ségrégation des grains de nickel dans le matériau anodique. Ils ont remarqué une importante coalescence du nickel en surface et dans le

volume du matériau, ce qui réduit à terme les propriétés de l'anode<sup>121</sup>. La morphologie ainsi que la composition chimique des films minces de CGO préparés par PLD ont été étudiés par Rodrigo et al.<sup>92</sup> Ils ont montré que les films d'une épaisseur de 420 nm présentaient des hétérogénéités au niveau de la microstructure avec des grains de forme colonnaire de 20 à 50 nm de long. La densité des films minces de CGO a été améliorée en diminuant la pression partielle d'oxygène et en recuisant le film amorphe sous air<sup>121</sup>. Pour le dépôt de films minces cathodiques, les paramètres de dépôt ont été étudiés pour la synthèse de LSCF afin de contrôler la microstructure et donc les propriétés électriques de ces films<sup>176-178</sup>. Les paramètres de température du substrat et pression partielle en oxygène, permettent de synthétiser des films denses amorphes et cristallins ou poreux amorphes et cristallins également. Beckel et al. ont remarqué qu'en augmentant la température de traitement thermique de 600°C à 1000°C, la conductivité des films de LSCF diminue de  $\sim 3.10^3$  S/m à  $\sim 3.10^2$  S/m pour une température de mesure de 600°C.

Ces études montrent l'intérêt des techniques de dépôt par vaporisation physique pour le dépôt de films minces d'électrolyte et d'électrode. Ces techniques permettent de déposer des films de microstructures différentes (poreuse, dense, polycristalline, épitaxiée...) en faisant varier les paramètres de dépôt et ainsi d'influer sur les propriétés électrochimiques des films.

#### **1.4.1.2 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur**

##### **Description de la méthode**

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) est une méthode plus complexe que le dépôt par PVD (*Physical Vapor Deposition*), pour synthétiser des films minces<sup>179</sup>. La CVD consiste à provoquer une réaction entre des précurseurs en phase gazeuse. Les produits formés vont se déposer à la surface du substrat et former un dépôt solide. La CVD présente l'avantage de produire des films de haute pureté, denses, de faibles épaisseurs et qui possèdent une bonne adhérence au substrat. Cette méthode permet de déposer des matériaux, sous formes variées : monocristallins, polycristallins, amorphes, épitaxiés sur des substrats de formes diverses, à l'échelle nanométrique, avec des vitesses de dépôt de l'ordre de 5 nm.min<sup>-1</sup>. Cependant, des recuits sont souvent nécessaires à la cristallisation et lors de la phase de refroidissement, d'importantes contraintes peuvent apparaître, en fonction des caractéristiques mécaniques du substrat et de la couche déposée, affectant l'homogénéité du film. Un des autres inconvénients de la CVD sont les risques chimiques et de sécurité liés à l'utilisation de gaz précurseurs toxiques, corrosifs, inflammables et/ou explosifs<sup>180</sup>.

La méthode de CVD possède différentes variantes qui sont développées selon les applications. Ces variantes incluent la CVD assistée par photo-laser<sup>181, 182</sup>, la métallo-organique CVD (MOCVD)<sup>183-185</sup>, la CVD assistée par aérosol<sup>186, 187</sup>, le dépôt de couches atomique (ALD)<sup>188-190</sup>, et l'électrochimie en phase vapeur (EVD)<sup>191-193</sup>.

Parmi ces variantes, nous avons utilisé le dépôt par couche atomique (ALD). Dans cette technique, le substrat est exposé successivement aux différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra-minces. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de déposer des monocouches sur des surfaces poreuses en « épousant » la morphologie du substrat. La porosité est notamment couverte tout en conservant une accessibilité des pores.

### **Réalisations par CVD et CVD modifiée**

La méthode CVD a été principalement utilisée pour produire des films d'électrolyte denses d'épaisseur variant de 1 à 10  $\mu\text{m}$ <sup>179</sup>. Des films d'interface électrolyte/électrode ont également été réalisés et servent de couches barrière au gaz, ce qui réduit la résistance de polarisation de l'électrode. Ami et al. <sup>185</sup> ont par MOCVD déposé des films minces de 150 nm d'épaisseur de  $\text{CeO}_2$  épitaxié sur un substrat de silicium (100). Ces films poreux présentent une microstructure de type colonnaire. Par EVD, Mineshige et al. <sup>193, 194</sup> ont obtenu des dépôts de films minces denses de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  (CSO) d'une épaisseur de 3  $\mu\text{m}$ . Dans ce cas, la croissance du film mince est régie par plusieurs phénomènes tels que la diffusion d'oxygène à travers les pores du substrat, la réduction de l'oxygène à l'interface du film déposé et du substrat et le transport des espèces électrochimiques ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{e}^-$ ) à travers le film dense qui croît<sup>191, 195, 196</sup>. Cette méthode permet de faire croître un film mince dense de matériaux (CSO) sur un substrat poreux.

Cassir et al. ont réalisé par ALD des films minces de YSZ<sup>189, 197</sup>. Dans cette étude, les auteurs montrent que la température de dépôt change en fonction de la nature des précurseurs. Par exemple, la température de dépôt diminue jusqu'à 275°C avec l'utilisation de précurseurs de type  $\beta$ -dicétonate et d'organométalliques de type cyclo pentadiényle et de l'ozone comme agent oxydant<sup>198</sup>. Des films minces d'YSZ d'épaisseur inférieure à 350 nm ont alors été élaborés. Brahim et al. ont continué ces travaux et ont étudié par spectroscopie d'impédance les propriétés électriques de ces films minces <sup>35</sup>. Les auteurs ont remarqué que ces films étaient cristallins à la température de dépôt de 300°C et que leur résistance diminuait avec l'épaisseur (300-1000 nm) avec des énergies d'activation plus faibles que le matériau d'YSZ massif. Des films minces de CGO ont été réalisés par Gourba et al. à partir de précurseurs de  $\text{Ce}(\text{thd})_4$ ,  $\text{Gd}(\text{thd})_3$  et de l'ozone sur des substrats de Si (100), LSM et Ni-YSZ<sup>90, 166</sup>. Des films minces denses

ont été obtenus par cette méthode, bien que la stœchiométrie du composé ne soit pas toujours reproductible et que la vitesse de croissance soit lente ( $0,4\text{\AA}/\text{cycles}$ ). Seul le composé YDC ne présente pas de problème de stœchiométrie<sup>79</sup>. D'autres matériaux, tels que NiO<sup>199</sup>, IDZ<sup>13</sup>, LSM<sup>200</sup>, LSF<sup>201</sup> aux propriétés électriques intéressantes ont aussi été synthétisés par ALD sous la forme de films minces.

#### **1.4.1.3 Conclusion**

Les méthodes de dépôt en phase gaz sous vide ont l'avantage de former des films de composition et de structure variées. Ils sont minces, denses, uniformes, parfois épitaxiés, cristallins ou amorphes. Ils sont déposés sur divers substrats aux formes complexes. Cependant, ces techniques ne permettent pas d'effectuer des dépôts épais, poreux. Ces méthodes sont donc bien adaptées à l'élaboration de films minces d'électrolyte de bonne qualité en quantité limitée à cause de leur prix et du temps de dépôt élevé.

#### **1.4.2 Méthodes de dépôt sous forme d'aérosol**

Les méthodes de dépôt sous forme de spray impliquent la pulvérisation de précurseurs chimiques sous forme d'aérosols, qui sont dispersés dans un milieu gazeux. Les réactifs sont ensuite transportés avec l'aide d'une force externe, variable selon la méthode de synthèse, vers un réacteur pour former un film mince au contact d'un substrat. Ces méthodes de synthèse sont versatiles et bon marché en raison d'un environnement peu contraignant et du nombre varié de précurseurs possibles.

Les générateurs d'aérosol permettent de pulvériser les solutions initiales, via différents processus : de pression, de forces électrostatiques d'ultrasons. L'aérosol généré est ensuite déposé par convection, sédimentation, impact direct et champ électrique ou magnétique<sup>202</sup> sur un substrat. Depuis 1960 où le premier procédé par spray a été montré pour le dépôt de film mince inorganique<sup>203</sup>, de nombreuses modifications ont été réalisées comme le dépôt par spray électrostatique (ESD, *Electrostatic Spray Deposition*), spray sous pression pyrolysé (SP, *Spray pyrolysis*) ou par pulvérisation de flamme (FSD, *Flame Spray Deposition*). Ces méthodes de synthèse qui permettent de déposer des matériaux sous la forme de films minces sont présentées dans les revues suivantes :<sup>34, 204-206</sup>.

##### **1.4.2.1 Spray sous pression**

La technique de spray sous pression (PSD, *Pressurized Spray Deposition*) est la première des techniques de dépôt par spray. La pulvérisation de précurseurs est effectuée par un gaz vecteur sous pression. Chamberlin et al. ont développé cette technique de dépôt pour synthétiser des films de sulfure de cadmium en 1966<sup>203</sup>. Pour que les films céramiques

crystallisent, un traitement thermique « in-situ » (pyrolyse) ou « ex-situ » (recuit) est nécessaire. Setoguchi et al.<sup>207</sup> sont les premiers à réaliser des dépôts minces de zircone dopée au calcium pour SOFC par cette technique. Les films réalisés étaient néanmoins fissurés ce qui était dû à la faible température de dépôt (80-150°C). Ce problème a été résolu par Bohac et al. en utilisant des solvants à température d'ébullition plus haute et à viscosité plus importante<sup>208</sup>. De nombreux films minces denses de YSZ<sup>30, 208</sup>, CGO<sup>51, 89, 96</sup>, CSO et poreux de LSM<sup>209, 210</sup>, LSCF<sup>211</sup>, Ni/YSZ<sup>209, 210</sup>, Ni/CGO<sup>118-120</sup>, LSCF/YSZ<sup>145, 150</sup> ont pu alors être synthétisés en chauffant le substrat « in-situ ». La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés de la solution et l'obtention d'un film d'oxyde métallique cristallin.

### **1.4.2.2 Spray électrostatique**

Dans cette technique (ESD, *Electrostatic Spray Deposition*), la répulsion électrostatique entre gouttelettes chargées a lieu afin de générer un jet qui est dirigé d'une buse métallique de petite taille vers une cible conductrice, le substrat. Cette répulsion est due à une différence de potentiel élevée entre la cible et la buse. Dès 1998, Chen et al.<sup>212</sup> produisent par cette technique des films minces de microstructure variée, poreuse et dense. Divers films poreux d'électrodes de LSM<sup>213</sup>, LSCF<sup>176, 214, 215</sup>, LSM/YSZ<sup>216, 217</sup>, Ni/CGO<sup>218</sup> et de films denses d'électrolyte d'YSZ<sup>30-33, 219</sup>, CGO<sup>55, 220, 221</sup> et LSGM<sup>55</sup> ont été synthétisés.

### **1.4.2.3 Pulvérisation de flamme**

La méthode de synthèse par pulvérisation de flamme est principalement utilisée pour la fabrication à grande échelle de nanoparticules de céramique<sup>222</sup>. L'évolution de cette technologie de synthèse a permis le dépôt de films minces de cathode (LSM, LSC) de quelques microns d'épaisseur<sup>223-225</sup>. Récemment des travaux ont porté sur la synthèse directe de films minces de LSC et CGO par pulvérisation de flamme avec des épaisseurs de films inférieures au micromètre. Karageorgakis et al.<sup>226</sup> ont pu déposer des films de 200 nm d'épaisseur de LSC sur des substrats de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  par cette technique. Les films calcinés à 700°C, présentent une résistance de polarisation faible, de  $0,96 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  à 600°C. Ces bonnes performances sont à relier à la microstructure du film qui est constitué de particules de taille nanométrique (35 nm). A plus haute température de calcination vers 800°C, la résistance augmente jusqu'à  $2 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  à 600°C. Parallèlement la taille des particules augmente (65 nm). Ces résultats montrent l'importance de la microstructure sur les performances des films minces de cathode. De la même manière, Karageorgakis et al.<sup>99, 100</sup> ont déposé par pulvérisation de flamme des films minces denses de CGO de ~200 nm d'épaisseur en vue d'une application comme électrolyte dans les micro-SOFC.

#### **1.4.2.4 Conclusion**

La description des techniques de dépôt par « spray ou aérosol » est loin d'être exhaustive. Ces techniques évoluent constamment et permettent de synthétiser des films minces denses et poreux pour une application comme matériau dans les micro-SOFC. Ces techniques présentent de nombreux avantages comme, des températures in-situ de dépôt peu élevées (<400°C), un grand choix de précurseurs possibles et la formation de films épais et minces, denses et poreux. Néanmoins, les microstructures bien cristallisées sont souvent obtenus après un traitement thermique complémentaire.

*Nous avons utilisé les techniques de spray électrostatique et de spray sous pression avec la pyrolyse du dépôt in-situ afin de synthétiser des films minces denses de CeO<sub>2</sub> et CGO. Malheureusement, les résultats obtenus ne sont pas suffisamment matures pour être présentés dans le cadre de cette thèse.*

#### **1.4.3 Dépôt en phase liquide**

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur la description des techniques de dépôt par recouvrement en milieu liquide. Deux types de procédés existent et utilisent soit la force de gravité, soit la force électrochimique afin de former des films minces sur divers substrats.

##### **1.4.3.1 Dip/Spin-Coating**

Les procédés de dépôt par trempage-retrait (dip-coating) et par centrifugation (spin-coating) sont largement utilisés pour réaliser des revêtements sous forme de films minces sur une grande variété de substrats. Le spin-coating consiste à appliquer un sol de précurseur sur un des côtés d'un substrat en rotation. Dans ce cas, l'épaisseur du film mince diminue lorsque la vitesse de rotation et donc la force centrifuge augmente. Par dip-coating, le substrat est immergé dans le sol de précurseurs et est ensuite retiré du sol à vitesse constante afin d'avoir une épaisseur de film contrôlée et homogène. Plusieurs régimes de dépôt existent au cours de la synthèse du film et influencent son épaisseur. Le premier régime de drainage est bien connu et est régi par la gravité du liquide à vitesse de retrait rapide. Dans ce cas, l'épaisseur du film augmente lorsque la vitesse de retrait augmente. Le second régime, appelé régime capillaire<sup>227</sup> moins étudié est régi par la vitesse d'évaporation des solvants et le phénomène de capillarité. Il a lieu à faible vitesse de retrait. Au cours de ce dépôt, la matière inorganique s'accumule dans le ménisque formé lors de l'évaporation du solvant. Les épaisseurs obtenues sont beaucoup plus importantes. Par ces techniques de dépôt, une grande variété de précurseurs peut être déposée sur des substrats de grande surface, de forme variée, à des coûts peu élevés. La microstructure des films est contrôlée par les paramètres physico-chimiques qui sont liés à la solution sol-gel (concentration, addition de tensioactif, nature des solvants), les paramètres qui dépendent du



procédé de mise en forme (vitesse de retrait et atmosphère), et enfin aux traitements thermiques. Cette dernière étape est très importante pour limiter les phénomènes de fissuration, contrôler la taille des pores et la cristallinité des films. Tous ces paramètres influenceront les propriétés électriques des films.

Brincker et al.<sup>228-230</sup> ont été les premiers à coupler le procédé sol-gel au dépôt par « dip-coating », appelé méthode de trempage-retrait. Plus spécifiquement, Atkinson et al.<sup>231</sup> ont étudié les propriétés mécaniques de films minces d'oxyde de cérium synthétisés par voie sol-gel et déposés sur des substrats d'acier. Cette étude a mis en évidence la formation de fissures dans les films minces d'épaisseur trop importante (>600 nm). Par spin-coating, Chen et al.<sup>232</sup> ont déposé des films de ~500 nm d'épaisseur de cérine dopée samarium à base d'une solution polymérique des précurseurs inorganiques et de l'éthylène glycol. Ce sol polymérique, formé d'un polyester chélatant les cations métalliques, est obtenu par l'oxydation de l'éthylène glycol, en milieu acide. De cette manière, à 320°C, des films minces denses ont pu être déposés par spin-coating sur des substrats de Si et LSCF. Terribile et al.<sup>233, 234</sup> ont proposé la synthèse de film mésoporeux d'oxyde de cérium. A la suite de ces travaux, Brezesinski et al.<sup>235</sup> ont proposé d'utiliser des sols inorganiques contenant des tensioactifs pour synthétiser des films minces mésoporeux d'oxyde de cérium et de zircone. Les films minces présentent une taille de pore centrée sur 10 nm et des nanoparticules de 5-7 nm de diamètre. Ces travaux ont porté sur l'organisation de la porosité dans les films minces nanocristallins<sup>236-238</sup>. Des films minces mésoporeux de CGO cristallisés qui présentent une organisation périodique des pores ont été préparés par la méthode de dip-coating par Hierso et al.<sup>94</sup>. Ces films présentent un réseau de pores interconnectés, qui permettent la diffusion des gaz et des nanoparticules de CGO, connectées entre elles, qui servent à transporter les anions, O<sup>2-</sup>, à travers le film. La conductivité de ces films minces mésoporeux a été mesurée par spectroscopie d'impédance et les valeurs sont comparables à celles observées pour des céramiques denses avec des grains de taille nanométriques. Ces résultats montrent que les joints de grains, dans ces films, ne limitent pas le transport des ions O<sup>2-</sup>.

### **1.4.3.2 Dépôt par voie électrochimique**

Le dépôt par voie électrochimique appelé aussi électrodépôt permet de déposer sur des substrats de forme complexe des épaisseurs uniformes de films minces à moindre coût. Des films minces d'oxyde de cérium ont été obtenus par dépôt cathodique et anodique sur des substrats variés dans plusieurs types de solvants<sup>239</sup>. Golden et al.<sup>240, 241</sup> ont étudié le dépôt anodique de films minces de cérine à pH basique entre 7 et 10. Des films minces polycristallins orientés selon le plan de diffraction (111) déposés sur substrat d'acier ont été obtenus à des

températures de dépôt supérieures à 50°C. Lair et al. ont obtenu également de nombreux films minces à base d'oxyde de cérium non dopé et dopé au samarium<sup>242-244</sup>. Les films minces réalisés par cette technique de dépôt sont cristallins à la température faible de dépôt (25-120°C). Par contre, les films présentent de nombreuses fissures. Des études mécanistiques de la croissance de films minces par cette technique de dépôt ont été réalisées<sup>245, 246</sup>. Notons que peu de matériaux complexes tels que LSM, LSCF, LSGM ont été synthétisés par cette technique<sup>107</sup>. La plupart des matériaux préparés par électrochimie sous forme de films minces sont déposés par l'électrophorèse de nanoparticules préformées. Cette méthode est intéressante pour synthétiser des films d'épaisseur micrométrique.

### **1.4.3.3 Conclusion**

Ces techniques de dépôt de films minces présentent l'avantage d'être très bon marché, de pouvoir recouvrir de grande surface (plusieurs mètres carrés), avec un grand choix de précurseurs et de contrôler aisément la microstructure des films. Nous avons donc, par la suite, choisi d'utiliser le procédé sol-gel couplé au « dip-coating » afin de déposer les différentes parties (anode/électrolyte/cathode) de la cellule de micro-SOFC.

## **1.5 Conclusion du chapitre**

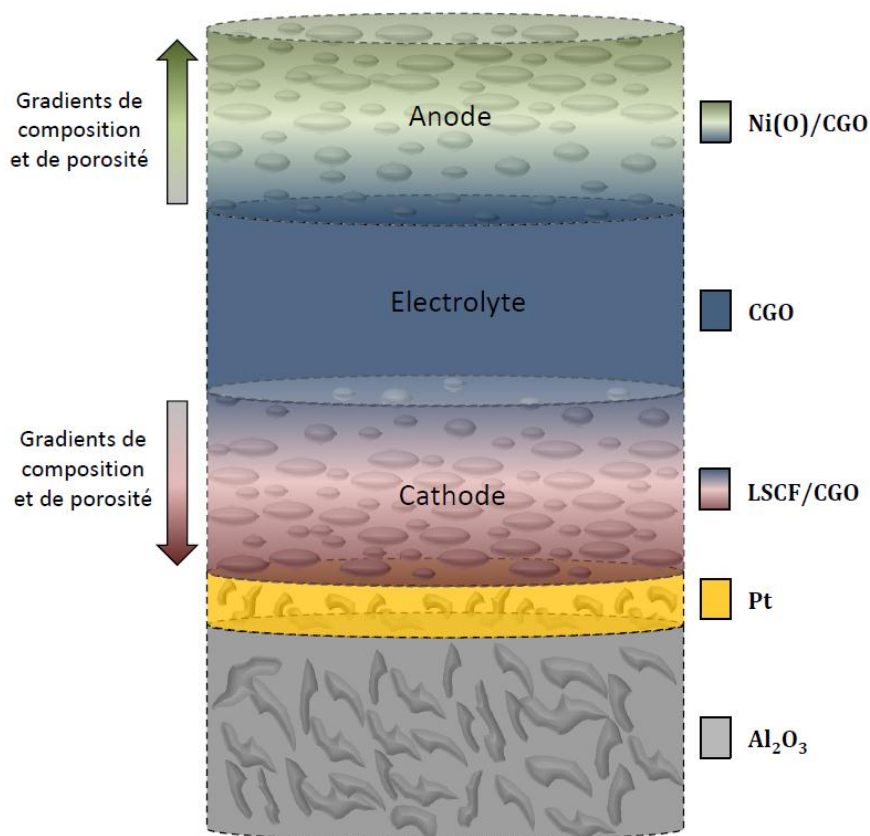
Dans ce chapitre bibliographique, nous avons vu que l'abaissement de la température de travail de 800–1000°C à 400–600°C des piles SOFC entraîne une augmentation de la résistivité de l'électrolyte et des surtensions aux électrodes. Les performances de la pile s'en trouvent diminuées.

La diminution de l'épaisseur des films d'électrodes et d'électrolyte permet de limiter les phénomènes de surtensions ainsi que la chute ohmique et donc devrait permettre de concevoir des dispositifs qui présentent des densités de puissance élevées. C'est le principe des micro-SOFC.

Les études menées sur les matériaux dans le cadre des SOFC ont été utilisées pour orienter notre choix pour la conception de la micro-SOFC dans le cadre de ce travail. Nous avons choisi : (i)  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  pour l'électrolyte, (ii) un cermet de  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  pour l'anode et (iii) un composite de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3\pm\delta}/\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  pour la cathode.

La synthèse des films minces par le procédé sol-gel couplé à la méthode dite de dip-coating a été choisie car elle permet d'associer le faible coût du procédé à un contrôle rigoureux de la microstructure des films. Nous avons choisi de contrôler la porosité par l'addition d'un tensioactif. Cette porosité permet la diffusion des gaz au sein des électrodes. Pour les électrodes, nous avons choisi de synthétiser des matériaux composites de manière à augmenter le nombre

de points triples de réaction et donc l'activité électrocatalytique. Cette approche permet aussi de diminuer la résistance aux interfaces électrolyte/électrode. De plus, les travaux de la littérature montrent que la synthèse de films minces d'électrodes à architecture contrôlée comportant des gradients de composition et de porosité avec des tailles de grains nanométrique augmentait les performances de la pile. A partir des données recueillies dans la littérature et les choix qui en ont découlé, une cellule complète de micro-SOFC a été réalisée et est représentée sur la Figure 1-10.



**Figure 1-10 : Schéma de la micro-SOFC avec gradients de composition et de porosité aux électrodes sur support poreux de  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ .**

## Références

1. Grove, W. R., On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazine Series 3* **1839**, 14, (86 & 87), 127-130.
2. Baur, E.; Treadwell, W. D.; Trumpler, G., Performance of the fuel chain at high temperatures. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1921**, 27, 199-208.
3. Bacon, F. T., FUEL-CELL - SOME THOUGHTS AND RECOLLECTIONS. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, (1), C7-C16.
4. Baur, E.; Preis, H., On fuel chains with fixed cables. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1937**, 43, 727-732.
5. Williams, M. C.; Strakey, J. P.; Singhal, S. C., US distributed generation fuel cell program. *J. Power Sources* **2004**, 131, (1-2), 79-85.
6. Williams, M. C.; Strakey, J. P.; Surdoval, W. A.; Wilson, L. C., Solid oxide fuel cell technology development in the US. *Solid State Ion.* **2006**, 177, (19-25), 2039-2044.
7. Song, C. S., Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catal. Today* **2002**, 77, (1-2), 17-49.
8. Hart, N. T.; Brandon, N. P.; Day, M. J.; Lapena-Rey, N., Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2002**, 106, (1-2), 42-50.
9. Deseure, J.; Bultel, Y.; Dessemond, L.; Siebert, E., Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, (10), 2037-2046.
10. Deseure, J.; Dessemond, L.; Bultel, Y.; Siebert, E., Modelling of a SOFC graded cathode. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25, (12), 2673-2676.
11. Tanner, C. W.; Fung, K. Z.; Virkar, A. V., The effect of porous composite electrode structure on solid oxide fuel cell performance .1. Theoretical analysis. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, (1), 21-30.
12. Fontaine, M. L.; Laberty-Robert, C.; Ansart, F.; Tailhades, P., Composition and porosity graded  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x \geq 0$ ) interlayers for SOFC: Control of the microstructure via a sol-gel process. *J. Power Sources* **2006**, 156, (1), 33-38.
13. Brahim, C.; Chauveau, F.; Ringuede, A.; Cassir, M.; Putkonen, M.; Niinisto, L.,  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  thin layers with gradual ionic to electronic composition synthesized by atomic layer deposition for SOFC applications. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, (6), 760-766.
14. Fleig, J.; Tuller, H. L.; Maier, J., Electrodes and electrolytes in micro-SOFCs: a discussion of geometrical constraints. *Solid State Ion.* **2004**, 174, (1-4), 261-270.
15. Bieberle-Hutter, A.; Beckel, D.; Infortuna, A.; Muecke, U. P.; Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J.; Rey-Mermet, S.; Muralt, P.; Bieri, N. R.; Hotz, N.; Stutz, M. J.; Poulikakos, D.; Heeb, P.; Muller, P.; Bernard, A.; Gmur, R.; Hocker, T., A micro-solid oxide fuel cell system as battery replacement. *J. Power Sources* **2008**, 177, (1), 123-130.
16. Barnett, S. A., A NEW SOLID OXIDE FUEL-CELL DESIGN BASED ON THIN-FILM ELECTROLYTES. *Energy* **1990**, 15, (1), 1-9.
17. Doshi, R.; Richards, V. L.; Carter, J. D.; Wang, X. P.; Krumpelt, M., Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500 degrees C. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, (4), 1273-1278.
18. Kundu, A.; Jang, J. H.; Gil, J. H.; Jung, C. R.; Lee, H. R.; Kim, S. H.; Ku, B.; Oh, Y. S., Micro-fuel cells - Current development and applications. *J. Power Sources* **2007**, 170, (1), 67-78.
19. Rey-Mermet, S. Microfabricated Solid Oxide Fuel Cells. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2008.
20. Evans, A.; Bieberle-Hutter, A.; Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J. In *Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes*, 10th Symposium on Fast Ionic Conductors, Grybow, POLAND, Sep 14-17, 2008; Elsevier Science Bv: Grybow, POLAND, 2008; pp 119-129.
21. Nikbin, D., Micro SOFCs: why small is beautiful. . *The Fuel Cell Review* **2006**, 21-24.

22. Steele, B. C. H.; Heinzl, A., Materials for fuel-cell technologies. *Nature* **2001**, 414, (6861), 345-352.
23. Kharton, V. V.; Marques, F. M. B.; Atkinson, A., Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ion.* **2004**, 174, (1-4), 135-149.
24. Wincewicz, K. C.; Cooper, J. S., Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *J. Power Sources* **2005**, 140, (2), 280-296.
25. Mizutani, Y.; Hisada, K.; Ukala, K.; Sum, H.; Yokoyama, M.; Nakamura, Y.; Yamamoto, O., From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell system. *J. Alloy. Compd.* **2006**, 408, 518-524.
26. Fergus, J. W., Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2006**, 162, (1), 30-40.
27. Huang, H.; Nakamura, M.; Su, P. C.; Fasching, R.; Saito, Y.; Prinz, F. B., High-performance ultrathin solid oxide fuel cells for low-temperature operation. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, (1), B20-B24.
28. Kosacki, I.; Suzuki, T.; Petrovsky, V.; Anderson, H. U., Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. *Solid State Ion.* **2000**, 136, 1225-1233.
29. Nguyen, T.; Djurado, E., Deposition and characterization of nanocrystalline tetragonal zirconia films using electrostatic spray deposition. *Solid State Ion.* **2001**, 138, (3-4), 191-197.
30. Perednis, D.; Wilhelm, O.; Pratsinis, S. E.; Gauckler, L. J., Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **2005**, 474, (1-2), 84-95.
31. Neagu, R.; Perednis, D.; Princivalle, A.; Djurado, E., Influence of the process parameters on the ESD synthesis of thin film YSZ electrolytes. *Solid State Ion.* **2006**, 177, (19-25), 1981-1984.
32. Wang, Z. C.; Kim, K. B., Fabrication of YSZ thin films from suspension by electrostatic spray deposition. *Mater. Lett.* **2008**, 62, (3), 425-428.
33. Kim, J.; Park, Y.; Sung, D. J.; Moon, S.; Lee, K. B.; Hong, S. I., Preparation of thin film YSZ electrolyte by using electrostatic spray deposition. *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* **2009**, 27, (6), 985-990.
34. Perednis, D., Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells. *Thesis* **2003**.
35. Brahim, C.; Ringuede, A.; Cassir, M.; Putkonen, M.; Niinisto, L., Electrical properties of thin yttria-stabilized zirconia overlayers produced by atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, (8), 3962-3968.
36. Brahim, C.; Ringuede, A.; Gourba, E.; Cassir, M.; Billard, A.; Briois, P., Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering. *J. Power Sources* **2006**, 156, (1), 45-49.
37. Matsuda, M.; Hosomi, T.; Murata, K.; Fukui, T.; Miyake, M., Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC. *J. Power Sources* **2007**, 165, (1), 102-107.
38. Shim, J. H.; Chao, C. C.; Huang, H.; Prinz, F. B., Atomic layer deposition of yttria-stabilized zirconia for solid oxide fuel cells. *Chem. Mat.* **2007**, 19, (15), 3850-3854.
39. Su, P. C.; Chao, C. C.; Shim, J. H.; Fasching, R.; Prinz, F. B., Solid oxide fuel cell with corrugated thin film electrolyte. *Nano Lett.* **2008**, 8, (8), 2289-2292.
40. Trofimenko, N.; Ullman, H., Transition metal doped lanthanum gallates. *Solid State Ion.* **1999**, 118, (3-4), 215-227.
41. Majewski, P.; Datta, P., LaGaO<sub>3</sub>-Ag cermet for intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes. *Adv. Appl. Ceram.* **2012**, 111, (1-2), 99-105.
42. Lazure, S.; Vernochet, C.; Vannier, R. N.; Nowogrocki, G.; Mairesse, G., Composition dependence of oxide anion conduction in the BIMEVOX family. *Solid State Ion.* **1996**, 90, (1-4), 117-123.
43. Briois, P.; Billard, A., A comparison of electrical properties of sputter-deposited electrolyte coatings dedicated to intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 201, (3-4), 1328-1334.

44. Briois, P., Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles à combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire. *Thèse* **2005**.
45. Vieira, M. M.; Oliveira, J.; Shaula, A. L.; Cavaleiro, A.; Trindade, B., Lanthanum silicate thin films for SOFC electrolytes synthesized by magnetron sputtering and subsequent annealing. *Surf. Coat. Technol.* **2012**, 206, (14), 3316-3322.
46. Briois, P.; Mazataud, C.; Fourcade, S.; Mauvy, F.; Grenier, J. C.; Billard, A., Synthesis and Characterization of Apatite Structure Sputter Deposited Coatings Dedicated to Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, (12), B1479-B1484.
47. Dru, S.; Meillot, E.; Wittmann-Teneze, K.; Benoit, R.; Saboungi, M. L., Plasma spraying of lanthanum silicate electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFCs). *Surf. Coat. Technol.* **2010**, 205, (4), 1060-1064.
48. Bechade, E.; Masson, O.; Iwata, T.; Julien, I.; Fukuda, K.; Thomas, P.; Champion, E., Diffusion Path and Conduction Mechanism of Oxide Ions in Apatite-Type Lanthanum Silicates. *Chem. Mat.* **2009**, 21, (12), 2508-2517.
49. Suzuki, T.; Kosacki, I.; Anderson, H. U., Microstructure-electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films. *Solid State Ion.* **2002**, 151, (1-4), 111-121.
50. Gourba, E.; Briois, P.; Ringuede, A.; Cassir, M.; Billard, A., Electrical properties of gadolinia-doped ceria thin films deposited by sputtering in view of SOFC application. *J. Solid State Electrochem.* **2004**, 8, (9), 633-637.
51. Rupp, J. L. M.; Drobek, T.; Rossi, A.; Gauckler, L. J., Chemical analysis of spray pyrolysis gadolinia-doped ceria electrolyte thin films for solid oxide fuel cells. *Chem. Mat.* **2007**, 19, (5), 1134-1142.
52. Djurado, E.; Labeau, M., Second phases in doped lanthanum gallate perovskites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 18, (10), 1397-1404.
53. Sakai, N.; Horita, T.; Yamaji, K.; Brito, M. E.; Yokokawa, H.; Kawakami, A.; Matsuoka, S.; Watanabe, N.; Ueno, A., Interface stability among solid oxide fuel cell materials with perovskite structures. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, (3), A621-A625.
54. Badwal, S. P. S., Stability of solid oxide fuel cell components. *Solid State Ion.* **2001**, 143, (1), 39-46.
55. Taniguchi, I.; van Landschoot, R. C.; Schoonman, J., Electrostatic spray deposition of Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> and La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.87</sub> thin films. *Solid State Ion.* **2003**, 160, (3-4), 271-279.
56. Toriyama, A.; Myoujin, K.; Kodera, T.; Ogihara, T., Preparation and Characterization of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> Film by Electrophoretic Deposition Method. In *Electroceramics in Japan Xiii*, Fujihara, S.; Takenaka, T., Eds. Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich, 2010; Vol. 445, pp 86-90.
57. Sun, H. Y.; Ma, W. H.; Yu, J.; Chen, X. H.; Lin, H. S., Preparation and characterization of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.04</sub>Ca<sub>0.16</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub>-La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> composite cathode thin film for SOFC by slurry spin coating. *J. Rare Earths* **2010**, 28, (6), 917-921.
58. Sasaki, K.; Muranaka, M.; Suzuki, A.; Terai, T., Synthesis and characterization of LSGM thin film electrolyte by RF magnetron sputtering for LT-SOFCs. *Solid State Ion.* **2008**, 179, (21-26), 1268-1272.
59. Yan, J. W.; Matsumoto, H.; Enoki, M.; Ishihara, T., High-power SOFC using La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>/Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> composite film. *Electrochem. Solid State Lett.* **2005**, 8, (8), A389-A391.
60. Mathews, T.; Manoravi, P.; Antony, M. P.; Sellar, J. R.; Muddle, B. C., Fabrication of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-(x+y)/2</sub> thin films by pulsed laser ablation. *Solid State Ion.* **2000**, 135, (1-4), 397-402.
61. Abraham, F.; Boivin, J. C.; Mairesse, G.; Nowogrocki, G., THE BIMEVOX SERIES - A NEW FAMILY OF HIGH PERFORMANCES OXIDE ION CONDUCTORS. *Solid State Ion.* **1990**, 40-1, 934-937.

62. Joubert, O.; Jouanneaux, A.; Ganne, M.; Vannier, R. N.; Mairesse, G., SOLID-PHASE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW BIMEVOX SERIES -  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11}$  (M=SB-V, NB-V). *Solid State Ion.* **1994**, 73, (3-4), 309-318.
63. Islam, M. S.; Lazure, S.; Vannier, R. N.; Nowogrocki, G.; Mairesse, G., Structural and computational studies of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  based oxygen ion conductors. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, (3), 655-660.
64. Joubert, O.; Ganne, M.; Vannier, R. N.; Mairesse, G., Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series:  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x}$  (M=Cr-III, Fe-III). *Solid State Ion.* **1996**, 83, (3-4), 199-207.
65. Guillodo, M.; Fouletier, J.; Dessemond, L.; Del Gallo, P., Electrical properties of dense Me-doped bismuth vanadate (Me = Cu, Co) pO(2)-dependent conductivity determined by impedance spectroscopy. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, (13), 2331-2344.
66. Fruth, V.; Ianculescu, A.; Berger, D.; Preda, S.; Voicu, G.; Tenea, E.; Popa, M., Synthesis, structure and properties of doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26, (14), 3011-3016.
67. Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.; Nafe, H.; Aldinger, F., Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19, (10), 1801-1826.
68. Azad, A. M.; Larose, S.; Akbar, S. A., BISMUTH OXIDE-BASED SOLID ELECTROLYTES FOR FUEL-CELLS. *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, (16), 4135-4151.
69. Pirovano, C.; Steil, M. C.; Capoen, E.; Nowogrocki, G.; Vannier, R. N., Impedance study of the microstructure dependence of the electrical properties of BIMEVOXes. *Solid State Ion.* **2005**, 176, (25-28), 2079-2083.
70. Takeyama, T.; Takahashi, N.; Nakamura, T.; Itoh, S., delta- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films deposited on dense YSZ substrates by CVD method under atmospheric pressure for intermediate temperature SOFC applications. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, (16-17), 4797-4801.
71. Takeyama, T.; Takahashi, N.; Nakamura, T.; Ito, S., Growth of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films under atmospheric pressure by means of halide CVD. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, (7), 1349-1352.
72. Pell, J. W.; Auyeung, R. C. Y.; Chrisey, D. B.; zurLoye, H. C., Laser deposition of oriented  $\text{BiMeVO}_x$  films. *Thin Solid Films* **1997**, 300, (1-2), 154-158.
73. Joshi, R. S.; Nimat, R. K.; Pawar, S. H., Synthesis of fuel cell grade  $\text{Bi}_2\text{Co}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$  solid electrolyte thin films. *J. Alloy. Compd.* **2009**, 471, (1-2), 461-465.
74. Briois, P.; Lapostolle, F.; Billard, A., Investigations of Apatite-Structure Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering Dedicated to IT-SOFC. *Plasma Process. Polym.* **2007**, 4, S99-S103.
75. Ma, C. Y.; Briois, P.; Bohlmark, J.; Lapostolle, F.; Billard, A.,  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  electrolyte thin films for IT-SOFC application deposited by a HIPIMS/DC hybrid magnetron sputtering process. *Ionics* **2008**, 14, (6), 471-476.
76. Masubuchi, Y.; Higuchi, M.; Takeda, T.; Kikkawa, S., Preparation of apatite-type  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  oxide ion conductor by alcoxide-hydrolysis. *J. Alloy. Compd.* **2006**, 408, 641-644.
77. Tuller, H. L.; Nowick, A. S., DOPED CERIA AS A SOLID OXIDE ELECTROLYTE. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, 122, (2), 255-259.
78. Ai, N.; Lu, Z.; Chen, K. F.; Huang, X. Q.; Liu, Y. W.; Wang, R. F.; Su, W. H., Preparation of  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  membranes on porous substrates by a slurry spin coating method and its application in IT-SOFC. *J. Membr. Sci.* **2006**, 286, (1-2), 255-259.
79. Ballee, E.; Ringuède, A.; Cassir, M.; Putkonen, M.; Niinisto, L., Synthesis of a Thin-Layered Ionic Conductor,  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , by Atomic Layer Deposition in View of Solid Oxide Fuel Cell Applications. *Chem. Mat.* **2009**, 21, (19), 4614-4619.
80. Liu, K. Q.; Zhong, M. Q.; Shi, Y. Q., Synthesis and characterization of stable and crystalline  $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{1.8}$  nanoparticle sol. *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.* **2011**, 176, (2), 157-162.
81. Inaba, H.; Tagawa, H., Ceria-based solid electrolytes - Review. *Solid State Ion.* **1996**, 83, (1-2), 1-16.

82. Kharton, V. V.; Figueiredo, F. M.; Navarro, L.; Naumovich, E. N.; Kovalevsky, A. V.; Yaremchenko, A. A.; Viskup, A. P.; Carneiro, A.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R., Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, (5), 1105-1117.
83. VanHerle, J.; Horita, T.; Kawada, T.; Sakai, N.; Yokokawa, H.; Dokiya, M., Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte. *Solid State Ion.* **1996**, 86-8, 1255-1258.
84. Corbel, G.; Mestiri, S.; Lacorre, P., Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with La<sub>2</sub>MO<sub>2</sub>O<sub>9</sub> fast oxide-ion conductor. *Solid State Sci.* **2005**, 7, (10), 1216-1224.
85. Steele, B. C. H., Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness? *Solid State Ion.* **2000**, 134, (1-2), 3-20.
86. Simner, S. P.; Shelton, J. P.; Anderson, M. D.; Stevenson, J. W., Interaction between La(Sr)FeO<sub>3</sub> SOFC cathode and YSZ electrolyte. *Solid State Ion.* **2003**, 161, (1-2), 11-18.
87. Uchida, H.; Arisaka, S.; Watanabe, M., High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells - La(Sr)CoO<sub>3</sub> cathode with ceria interlayer on zirconia electrolyte. *Electrochem. Solid State Lett.* **1999**, 2, (9), 428-430.
88. Jordan, N.; Assenmacher, W.; Uhlenbruck, S.; Haanappel, V. A. C.; Buchkremer, H. P.; Stover, D.; Mader, W., Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> protecting layers manufactured by physical vapor deposition for IT-SOFC. *Solid State Ion.* **2008**, 179, (21-26), 919-923.
89. Stoermer, A. O.; Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J., Spray pyrolysis of electrolyte interlayers for vacuum plasma-sprayed SOFC. *Solid State Ion.* **2006**, 177, (19-25), 2075-2079.
90. Gourba, E.; Ringuede, A.; Cassir, M.; Paivasaari, J.; Niinisto, J.; Putkonen, M.; Niinisto, L., *Microstructural and electrical properties of gadolinium doped ceria thin films prepared by atomic layer deposition (ALD)*. Electrochemical Society Inc: Pennington, 2003; Vol. 2003, p 267-274.
91. Infortuna, A.; Harvey, A. S.; Gauckler, L. J., Microstructures of CGO and YSZ thin films by pulsed laser deposition. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, (1), 127-135.
92. Rodrigo, K.; Wang, H. J.; Heiroth, S.; Pryds, N.; Kuhn, L. T.; Esposito, V.; Linderoth, S.; Schou, J.; Lippert, T., Nanostructured PLD-grown gadolinia doped ceria: Chemical and structural characterization by transmission electron microscopy techniques. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, (12), 5341-5346.
93. Rupp, J. L. M.; Infortuna, A.; Gauckler, L. J., Thermodynamic stability of gadolinia-doped ceria thin film electrolytes for micro-solid oxide fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90, (6), 1792-1797.
94. Hierso, J.; Sel, O.; Ringuede, A.; Laberty-Robert, C.; Bianchi, L.; Grosso, D.; Sanchez, C., Design, Synthesis, Structural and Textural Characterization, and Electrical Properties of Mesoporous Thin Films Made of Rare Earth Oxide Binaries. *Chem. Mat.* **2009**, 21, (11), 2184-2192.
95. Fang, Q.; Zhang, J. Y., Preparation of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-0.5x</sub> thin films by UV assisted sol-gel method. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, 151, 100-104.
96. Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J., Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. *Solid State Ion.* **2006**, 177, (26-32), 2513-2518.
97. Ksapabutr, B.; Panapoy, M.; Choncharoen, K.; Wongkasemjit, S.; Traversa, E., Investigation of nozzle shape effect on Sm<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> thin film prepared by electrostatic spray deposition. *Thin Solid Films* **2008**, 516, (16), 5618-5624.
98. Taniguchi, I.; Hosokawa, T., Deposition of SDC and NiO-SDC thin films and their surface morphology control by electrostatic spray deposition. *J. Alloy. Compd.* **2008**, 460, (1-2), 464-471.
99. Karageorgakis, N. I.; Heel, A.; Graule, T.; Gauckler, L. J., Flame spray deposition of nanocrystalline dense Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> thin films: Deposition mechanism and microstructural characterization. *Solid State Ion.* **2011**, 192, (1), 464-471.
100. Karageorgakis, N. I.; Heel, A.; Rupp, J. L. M.; Aguirre, M. H.; Graule, T.; Gauckler, L. J., Properties of Flame Sprayed Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9-δ</sub> Electrolyte Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, (3), 532-539.



101. Beckel, D.; Bieberle-Hutter, A.; Harvey, A.; Infortuna, A.; Muecke, U. P.; Prestat, M.; Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J., Thin films for micro solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **2007**, 173, (1), 325-345.
102. Chiodelli, G.; Malavasi, L.; Massarotti, V.; Mustarelli, P.; Quartarone, E., Synthesis and characterization of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-y</sub> polycrystalline and thin film materials. *Solid State Ion.* **2005**, 176, (17-18), 1505-1512.
103. Chen, L.; Chen, C. L.; Huang, D. X.; Lin, Y.; Chen, X.; Jacobson, A. J., High temperature electrical conductivity of epitaxial Gd-doped CeO<sub>2</sub> thin films. *Solid State Ion.* **2004**, 175, (1-4), 103-106.
104. Rupp, J. L. M.; Infortuna, A.; Gauckler, L. J., Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics. *Acta Mater.* **2006**, 54, (7), 1721-1730.
105. Suzuki, T.; Kosacki, I.; Anderson, H. U., Defect and mixed conductivity in nanocrystalline doped cerium oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, (6), 1492-1498.
106. Aruna, S. T.; Muthuraman, M.; Patil, K. C., Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **1998**, 111, (1-2), 45-51.
107. Adler, S. B., Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chem. Rev.* **2004**, 104, (10), 4791-4843.
108. Bieberle-Hutter, A.; Hertz, J. L.; Tuller, H. L., Fabrication and electrochemical characterization of planar Pt-CGO microstructures. *Acta Mater.* **2008**, 56, (2), 177-187.
109. Baker, R.; Guindet, J.; Kleitz, M., Classification criteria for solid oxide fuel cell electrode materials. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, (7), 2427-2432.
110. Mori, M.; Yamamoto, T.; Itoh, H.; Inaba, H.; Tagawa, H., Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, (4), 1374-1381.
111. Mizusaki, J.; Tagawa, H.; Saito, T.; Yamamura, T.; Kamitani, K.; Hirano, K.; Ehara, S.; Takagi, T.; Hikita, T.; Ippommatsu, M.; Nakagawa, S.; Hashimoto, K., KINETIC-STUDIES OF THE REACTION AT THE NICKEL PATTERN ELECTRODE ON YSZ IN H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ATMOSPHERES. *Solid State Ion.* **1994**, 70, 52-58.
112. Bieberle, A.; Gauckler, L. J. In *Reaction mechanism of Ni pattern anodes for solid oxide fuel cells*, 12th International Conference on Solid State Ionics, Halkidiki, Greece, Jun 06-12, 1999; Elsevier Science Bv: Halkidiki, Greece, 1999; pp 337-345.
113. Bieberle, A.; Gauckler, L. J., State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O vertical bar YSZ. *Solid State Ion.* **2002**, 146, (1-2), 23-41.
114. Bieberle, A.; Meier, L. P.; Gauckler, L. J., The electrochemistry of Ni pattern anodes used as solid oxide fuel cell model electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (6), A646-A656.
115. de Boer, B.; Gonzalez, M.; Bouwmeester, H. J. M.; Verweij, H., The effect of the presence of fine YSZ particles on the performance of porous nickel electrodes. *Solid State Ion.* **2000**, 127, (3-4), 269-276.
116. Mogensen, M.; Skaarup, S., Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes. *Solid State Ion.* **1996**, 86-8, 1151-1160.
117. Marina, O. A.; Bagger, C.; Primdahl, S.; Mogensen, M., A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance. *Solid State Ion.* **1999**, 123, (1-4), 199-208.
118. Muecke, U. P.; Luechinger, N.; Schlagenhauf, L.; Gauckler, L. J., Initial stages of deposition and film formation during spray pyrolysis - Nickel oxide, cerium gadolinium oxide and mixtures thereof. *Thin Solid Films* **2009**, 517, (5), 1522-1529.
119. Muecke, U. P.; Messing, G. L.; Gauckler, L. J., The Leidenfrost effect during spray pyrolysis of nickel oxide-gadolinia doped ceria composite thin films. *Thin Solid Films* **2009**, 517, (5), 1515-1521.
120. Muecke, U. P.; Graf, S.; Rhyner, U.; Gauckler, L. J., Microstructure and electrical conductivity of nanocrystalline nickel- and nickel oxide/gadolinia-doped ceria thin films. *Acta Mater.* **2008**, 56, (4), 677-687.

121. Infortuna, A.; Harvey, A. S.; Muecke, U. P.; Gauckler, L. J., Nanoporous Ni-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9-x</sub> thin film cermet SOFC anodes prepared by pulsed laser deposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, (19), 3663-3670.
122. Muecke, U. P.; Akiba, K.; Infortuna, A.; Salkus, T.; Stus, N. V.; Gauckler, L. J., Electrochemical performance of nanocrystalline nickel/gadolinia-doped ceria thin film anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **2008**, 178, (33-34), 1762-1768.
123. Takeguchi, T.; Kikuchi, R.; Yano, T.; Eguchi, K.; Murata, K., Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH<sub>4</sub> and electrochemical activity as SOFC anode. *Catal. Today* **2003**, 84, (3-4), 217-222.
124. Sato, K.; Ohmine, Y.; Ogasa, K.; Tsuji, S., *Solid-solutioning effect of the Ni-based CERMET on the electrochemical oxidation of methane*. Electrochemical Society Inc: Pennington, 2003; Vol. 2003, p 695-703.
125. Mitterdorfer, A.; Gauckler, L. J., La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> formation and oxygen reduction kinetics of the La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>(g)/vertical bar YSZ system. *Solid State Ion.* **1998**, 111, (3-4), 185-218.
126. Ullmann, H.; Trofimenko, N.; Tietz, F.; Stover, D.; Ahmad-Khanlou, A., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ion.* **2000**, 138, (1-2), 79-90.
127. Murray, E. P.; Tsai, T.; Barnett, S. A., Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> cathodes: an impedance spectroscopy study. *Solid State Ion.* **1998**, 110, (3-4), 235-243.
128. Jorgensen, M. J.; Mogensen, M., Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (5), A433-A442.
129. Jiang, S. P., Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, (21), 6799-6833.
130. Minh, N. Q., CERAMIC FUEL-CELLS. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, (3), 563-588.
131. Stevenson, J. W.; Armstrong, T. R.; Carneim, R. D.; Pederson, L. R.; Weber, W. J., Electrochemical properties of mixed conducting perovskites La(1-x)M(x)Co(1-y)Fe(y)O(3-delta) (M=Sr,Ba,Ca). *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (9), 2722-2729.
132. Tsipis, E. V.; Kharton, V. V., Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, (11), 1367-1391.
133. Tsipis, E. V.; Kharton, V. V., Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, (9), 1039-1060.
134. Anderson, H. U., REVIEW OF P-TYPE DOPED PEROVSKITE MATERIALS FOR SOFC AND OTHER APPLICATIONS. *Solid State Ion.* **1992**, 52, (1-3), 33-41.
135. Audinot, J.-N., Sur de nouveaux oxydes conducteurs mixtes pour cathodes de piles à combustible SOFC. *thèse* **1999**.
136. Grenier, J. C.; Pouchard, M.; Wattiaux, A., Electrochemical synthesis: Oxygen intercalation. *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **1996**, 1, (2), 233-240.
137. Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Kanno, R.; Noda, M., PEROVSKITE-TYPE OXIDES AS OXYGEN ELECTRODES FOR HIGH-TEMPERATURE OXIDE FUEL-CELLS. *Solid State Ion.* **1987**, 22, (2-3), 241-246.
138. Qiu, L.; Ichikawa, T.; Hirano, A.; Imanishi, N.; Takeda, Y., Ln(1-x)Sr(x)Co(1-y)Fe(y)O(3-delta) (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **2003**, 158, (1-2), 55-65.
139. Uhlenbruck, S.; Tietz, F., High-temperature thermal expansion and conductivity of cobaltites: potentials for adaptation of the thermal expansion to the demands for solid oxide fuel cells. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **2004**, 107, (3), 277-282.
140. Wang, S. R.; Katsuki, M.; Dokiya, M.; Hashimoto, T., High temperature properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-delta</sub> phase structure and electrical conductivity. *Solid State Ion.* **2003**, 159, (1-2), 71-78.
141. Tai, L. W.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M.; Sehlin, S. R., STRUCTURE AND ELECTRICAL-PROPERTIES OF LA<sub>1-x</sub>SR<sub>x</sub>CO<sub>1-y</sub>FE<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. 1. THE SYSTEM LA<sub>0.8</sub>SR<sub>0.2</sub>CO<sub>1-y</sub>FE<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Ion.* **1995**, 76, (3-4), 259-271.

142. Steele, B. C. H.; Hori, K. M.; Uchino, S., Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes. *Solid State Ion.* **2000**, 135, (1-4), 445-450.
143. Leng, Y. J.; Chan, S. H.; Jiang, S. P.; Khor, K. A., Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction. *Solid State Ion.* **2004**, 170, (1-2), 9-15.
144. Qiang, F.; Sun, K. N.; Zhang, N. Q.; Zhu, X. D.; Le, S. R.; Zhou, D. R., Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy. *J. Power Sources* **2007**, 168, (2), 338-345.
145. Angoua, B. F.; Slamovich, E. B., Single solution spray pyrolysis of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-delta</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (LSCF-CGO) thin film cathodes. *Solid State Ion.* **2012**, 212, 10-17.
146. Esquirol, A.; Brandon, N. P.; Kilner, J. A.; Mogensen, M., Electrochemical characterization of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> cathodes for intermediate-temperature SOFCs. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, (11), A1847-A1855.
147. Dusastre, V.; Kilner, J. A., Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ion.* **1999**, 126, (1-2), 163-174.
148. Murray, E. P.; Sever, M. J.; Barnett, S. A., Electrochemical performance of (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>-(Ce,Gd)O<sub>3</sub> composite cathodes. *Solid State Ion.* **2002**, 148, (1-2), 27-34.
149. Wang, W. G.; Mogensen, M., High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. *Solid State Ion.* **2005**, 176, (5-6), 457-462.
150. Angoua, B. F.; Cantwell, P. R.; Stach, E. A.; Slamovich, E. B., Crystallization and electrochemical performance of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-delta</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> thin film cathodes processed by single solution spray pyrolysis. *Solid State Ion.* **2011**, 203, (1), 62-68.
151. Beckel, D.; Muecke, U. P.; Gyger, T.; Florey, G.; Infortuna, A.; Gauckler, L. J., Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis. *Solid State Ion.* **2007**, 178, (5-6), 407-415.
152. Xia, C. R.; Liu, M. L., A simple and cost-effective approach to fabrication of dense ceramic membranes on porous substrates. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, (8), 1903-1905.
153. Jankowski, A. F.; Hayes, J. P.; Graff, R. T.; Morse, J. D., Micro-fabricated thin-film fuel cells for portable power requirements. In *Materials for Energy Storage, Generation and Transport*, Schwarz, R. B.; Ceder, G.; Ringel, S. A., Eds. Materials Research Society: Warrendale, 2002; Vol. 730, pp 93-98.
154. Muecke, U. P.; Beckel, D.; Bernard, A.; Bieberle-Hutter, A.; Graf, S.; Infortuna, A.; Muller, P.; Rupp, J. L. M.; Schneider, J.; Gauckler, L. J., Micro Solid Oxide Fuel Cells on Glass Ceramic Substrates. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, (20), 3158-3168.
155. Rey-Mermet, S.; Mural, P., Solid oxide fuel cell membranes supported by nickel grid anode. *Solid State Ion.* **2008**, 179, (27-32), 1497-1500.
156. Joo, J. H.; Choi, G. M., Micro-solid oxide fuel cell using thick-film ceria. *Solid State Ion.* **2009**, 180, (11-13), 839-842.
157. Kwon, C. W.; Son, J. W.; Lee, J. H.; Kim, H. M.; Lee, H. W.; Kim, K. B., High-Performance Micro-Solid Oxide Fuel Cells Fabricated on Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Templates. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, (6), 1154-1159.
158. Tolke, R.; Bieberle-Hutter, A.; Evans, A.; Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J., Processing of Foturan (R) glass ceramic substrates for micro-solid oxide fuel cells. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, 32, (12), 3229-3238.
159. Kwon, C. W.; Lee, J. I.; Kim, K. B.; Lee, H. W.; Lee, J. H.; Son, J. W., The thermomechanical stability of micro-solid oxide fuel cells fabricated on anodized aluminum oxide membranes. *J. Power Sources* **2012**, 210, 178-183.
160. Hui, S. Q.; Yang, D. F.; Wang, Z. W.; Yick, S.; Deces-Petit, C.; Qu, W.; Tuck, A.; Maric, R.; Ghosh, D., Metal-supported solid oxide fuel cell operated at 400-600 degrees C. *J. Power Sources* **2007**, 167, (2), 336-339.
161. van den Boogaart, M. A. F.; Lishchynska, M.; Doeswijk, L. M.; Greer, J. C.; Brugger, J., Corrugated membranes for improved pattern definition with micro/nanostencil lithography. *Sens. Actuator A-Phys.* **2006**, 130, 568-574.

162. Kang, S.; Su, P. C.; Park, Y. I.; Saito, Y.; Prinz, F. B., Thin-film solid oxide fuel cells on porous nickel substrates with multistage nanohole array. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, (3), A554-A559.
163. Granqvist, C. G.; Buhrman, R. A., SIZE DISTRIBUTIONS FOR SUPPORTED METAL-CATALYSTS - COALESCENCE GROWTH VERSUS OSTWALD RIPENING. *J. Catal.* **1976**, 42, (3), 477-479.
164. Vink, T. J.; Somers, M. A. J.; Daams, J. L. C.; Dirks, A. G., STRESS, STRAIN, AND MICROSTRUCTURE OF SPUTTER-DEPOSITED MO THIN-FILMS. *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, (8), 4301-4308.
165. Gourba, E.; Ringuède, A.; Cassir, M.; Billard, A.; Paiviasaari, J.; Niinisto, J.; Putkonen, M.; Niinisto, L., Characterisation of thin films of ceria-based electrolytes for Intermediate Temperature - Solid oxide fuel cells (IT-SOFC). *Ionics* **2003**, 9, (1-2), 15-20.
166. Wang, L. S.; Barnett, S. A., SPUTTER-DEPOSITED MEDIUM-TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL-CELLS WITH MULTILAYER ELECTROLYTES. *Solid State Ion.* **1993**, 61, (4), 273-276.
167. Wang, X. G.; Nakagawa, N.; Kato, K., Active role of SDC interlayer in multi-layer anode of SOFCs. *Electrochemistry* **2002**, 70, (4), 252-257.
168. Ringuède, A.; Guindet, J., Ideal Behavior of a Thin Layer of La(0.7)Sr(0.3)CoO(3-delta). *Ionics* **1997**, 3, (3-4), 256-260.
169. Ringuède, A.; Fouletier, J., Oxygen reaction on strontium-doped lanthanum cobaltite dense electrodes at intermediate temperatures. *Solid State Ion.* **2001**, 139, (3-4), 167-177.
170. Lee, J. W.; Liu, Z.; Yang, L.; Abernathy, H.; Choi, S. H.; Kim, H. E.; Liu, M. L., Preparation of dense and uniform La(0.6)Sr(0.4)Co(0.2)Fe(0.8)O(3-delta) (LSCF) films for fundamental studies of SOFC cathodes. *J. Power Sources* **2009**, 190, (2), 307-310.
171. Coccia, L. G.; Tyrrell, G. C.; Kilner, J. A.; Waller, D.; Chater, R. J.; Boyd, I. W., Pulsed laser deposition of novel materials for thin film solid oxide fuel cell applications: Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-delta</sub> and La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-delta</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, 96-8, 795-801.
172. Januschewsky, J.; Ahrens, M.; Opitz, A.; Kubel, F.; Fleig, J., Optimized La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-delta</sub> Thin-Film Electrodes with Extremely Fast Oxygen-Reduction Kinetics. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, (19), 3151-3156.
173. Mori, D.; Oka, H.; Suzuki, Y.; Sonoyama, N.; Yamada, A.; Kanno, R.; Sumiya, Y.; Imanishi, N.; Takeda, Y., Synthesis, structure, and electrochemical properties of epitaxial perovskite La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> film on YSZ substrate. *Solid State Ion.* **2006**, 177, (5-6), 535-540.
174. Baumann, F. S.; Fleig, J.; Habermeier, H. U.; Maier, J., Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-delta</sub> model electrodes. *Solid State Ion.* **2006**, 177, (11-12), 1071-1081.
175. Beckel, D.; Dubach, A.; Grundy, A. N.; Infortuna, A.; Gauckler, L. J., Solid-state dewetting of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-delta</sub> thin films during annealing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28, (1), 49-60.
176. Zomorrodian, A.; Salamati, H.; Lu, Z. G.; Chen, X.; Wu, N. J.; Ignatiev, A., Electrical conductivity of epitaxial La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-delta</sub> thin films grown by pulsed laser deposition. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35, (22), 12443-12448.
177. Plonczak, P.; Bieberle-Hutter, A.; Sogaard, M.; Ryll, T.; Martynczuk, J.; Hendriksen, P. V.; Gauckler, L. J., Tailoring of La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3-delta</sub> Nanostructure by Pulsed Laser Deposition. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, (14), 2764-2775.
178. Will, J.; Mitterdorfer, A.; Kleinlogel, C.; Perednis, D.; Gauckler, L. J., Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **2000**, 131, (1-2), 79-96.
179. Choy, K. L., Chemical vapour deposition of coatings. *Prog. Mater. Sci.* **2003**, 48, (2), 57-170.
180. Ehrlich, D. J.; Osgood, R. M.; Deutsch, T. F., LASER MICROPHOTOCHEMISTRY FOR USE IN SOLID-STATE ELECTRONICS. *IEEE J. Quantum Electron.* **1980**, 16, (11), 1233-1243.
181. Irvine, S. J. C.; Lamb, D., *Photo-assisted CVD*. Royal Soc Chemistry: Cambridge, 2008; p 477-493.

182. McAleese, J.; Darr, J. A.; Steele, B. C. H., The synthesis and thermal evaluation of a novel cerium precursor to grow thick ceria films by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). *Chem. Vapor Depos.* **1996**, 2, (6), 244-&.
183. McAleese, J.; Plakatouras, J. C.; Steele, B. C. H., The use of Ce(fod)(4) as a precursor for the growth of ceria films by metal-organic chemical vapour deposition. *Thin Solid Films* **1996**, 280, (1-2), 152-159.
184. Ami, T.; Suzuki, M., MOCVD growth of (100)-oriented CeO<sub>2</sub> thin films on hydrogen-terminated Ssi(100) substrates. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **1998**, 54, (1-2), 84-91.
185. Lu, Y. F.; Fan, H. Y.; Stump, A.; Ward, T. L.; Rieker, T.; Brinker, C. J., Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature* **1999**, 398, (6724), 223-226.
186. Song, H. Z.; Wang, H. B.; Zha, S. W.; Peng, D. K.; Meng, G. Y., Aerosol-assisted MOCVD growth of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> thin SOFC electrolyte film on anode substrate. *Solid State Ion.* **2003**, 156, (3), 249-254.
187. Jones, A. C.; Aspinall, H. C.; Chalker, P. R.; Potter, R. J.; Kukli, K.; Rahtu, A.; Ritala, M.; Leskela, M., Recent developments in the MOCVD and ALD of rare earth oxides and silicates. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **2005**, 118, (1-3), 97-104.
188. Cassir, M.; Goubin, F.; Bernay, C.; Vernoux, P.; Lincot, D., Synthesis of ZrO<sub>2</sub> thin films by atomic layer deposition: growth kinetics, structural and electrical properties. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 193, (1-4), 120-128.
189. Cassir, M.; Ringuede, A.; Niinisto, L., Input of atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, (41), 8987-8993.
190. Tanner, C.; Jue, J. F.; Virkar, A. V., TEMPERATURE-DEPENDENCE OF THE KINETICS OF ELECTROCHEMICAL VAPOR-DEPOSITION OF CeO<sub>2</sub>. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, (4), 1073-1080.
191. Han, J.; Zeng, Y.; Xomeritakis, G.; Lin, Y. S., Electrochemical vapor deposition synthesis and oxygen permeation properties of dense zirconia-yttria-ceria membranes. *Solid State Ion.* **1997**, 98, (1-2), 63-72.
192. Mineshige, A.; Fukushima, K.; Tsukada, K.; Kobune, M.; Yazawa, T.; Kikuchi, K.; Inaba, M.; Ogumi, Z., Preparation of dense electrolyte layer using dissociated oxygen electrochemical vapor deposition technique. *Solid State Ion.* **2004**, 175, (1-4), 483-485.
193. Mineshige, A.; Inaba, M.; Nakanishi, S.; Kobune, M.; Yazawa, T.; Kikuchi, K.; Ogumi, Z., Vapor-phase deposition for dense CeO<sub>2</sub> film growth on porous substrates. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, (6), A975-A981.
194. Carolan, M. F.; Michaels, J. N., GROWTH-RATES AND MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL VAPOR-DEPOSITED YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA FILMS. *Solid State Ion.* **1990**, 37, (2-3), 189-195.
195. Lin, Y. S.; Dehaart, L. G. J.; Devries, K. J.; Burggraaf, A. J., A KINETIC-STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL VAPOR-DEPOSITION OF SOLID OXIDE ELECTROLYTE FILMS ON POROUS SUBSTRATES. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, (12), 3960-3966.
196. Bernay, C.; Ringuede, A.; Colombari, P.; Lincot, D.; Cassir, M., Yttria-doped zirconia thin films deposited by atomic layer deposition ALD: a structural, morphological and electrical characterisation. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, (9-10), 1761-1770.
197. Putkonen, M.; Sajavaara, T.; Niinisto, J.; Johansson, L. S.; Niinisto, L., Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by atomic layer epitaxy from beta-diketonate and organometallic precursors. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, (3), 442-448.
198. Lu, H. L.; Scarel, G.; Alia, M.; Fanciulli, M.; Ding, S. J.; Zhang, D. W., Spectroscopic ellipsometry study of thin NiO films grown on Si (100) by atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, (22), 3.
199. Holme, T. P.; Lee, C.; Prinz, F. B., Atomic layer deposition of LSM cathodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **2008**, 179, (27-32), 1540-1544.
200. Lie, M.; Nilsen, O.; Fjellvag, H.; Kjekshus, A., Growth of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> thin films by atomic layer deposition. *Dalton Trans.* **2009**, (3), 481-489.

201. Kudas, T. T.; Hampdensmith, M. J., *Aerosol Processing of Materials*. New York: Wiley-VCH **1999**.
202. Chamberl.Rr; Skarman, J. S., CHEMICAL SPRAY DEPOSITION PROCESS FOR INORGANIC FILMS. *J. Electrochem. Soc.* **1966**, 113, (1), 86-&.
203. Patil, P. S., Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, 59, (3), 185-198.
204. Tjong, S. C.; Chen, H., Nanocrystalline materials and coatings. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **2004**, 45, (1-2), 1-88.
205. Gurav, A.; Kudas, T.; Pluym, T.; Xiong, Y., AEROSOL PROCESSING OF MATERIALS. *Aerosol Sci. Technol.* **1993**, 19, (4), 411-452.
206. Setoguchi, T.; Sawano, M.; Eguchi, K.; Arai, H., APPLICATION OF THE STABILIZED ZIRCONIA THIN-FILM PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS METHOD TO SOFC. *Solid State Ion.* **1990**, 40-1, 502-505.
207. Bohac, P.; Gauckler, L., Chemical spray deposition of YSZ and GCO solid electrolyte films. *Solid State Ion.* **1999**, 119, (1-4), 317-321.
208. Charpentier, P.; Fragnaud, P.; Schleich, D. M.; Denos, Y.; Gehain, E., Preparation of Thin Film SOFCs Working at Reduced Temperature. *Ionics* **1998**, 4, (1-2), 118-123.
209. Charpentier, P.; Fragnaud, P.; Schleich, D. M.; Lunot, C.; Gehain, E., Preparation of Cathodes for Thin Film SOFCs. *Ionics* **1997**, 3, (1-2), 155-160.
210. Beckel, D.; Dubach, A.; Studart, A. R.; Gauckler, L. J., Spray pyrolysis of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> thin film cathodes. *J. Electroceram.* **2006**, 16, (3), 221-228.
211. Chen, C. H.; Yuan, F. L.; Schoonman, J., Spray pyrolysis routes to electroceramic powders and thin films. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, 35, (2), 189-196.
212. Princivalle, A.; Perednis, D.; Neagu, R.; Djurado, E., Microstructural investigations of nanostructured La(Sr)MnO<sub>3-δ</sub> films deposited by electrostatic spray deposition. *Chem. Mat.* **2004**, 16, (19), 3733-3739.
213. Fu, C. Y.; Chang, C. L.; Hsu, C. S.; Hwang, B. H., Electrostatic spray deposition of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> films. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 91, (1), 28-35.
214. Marinha, D.; Rossignol, C.; Djurado, E., Influence of electro spraying parameters on the microstructure of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> films for SOFCs. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, (7), 1742-1748.
215. Princivalle, A.; Perednis, D.; Neagu, R.; Djurado, E., Porosity control of LSM/YSZ cathode coating deposited by electro spraying. *Chem. Mat.* **2005**, 17, (5), 1220-1227.
216. Princivalle, A.; Djurado, E., Nanostructured LSM/YSZ composite cathodes for IT-SOFC: A comprehensive microstructural study by electrostatic spray deposition. *Solid State Ion.* **2008**, 179, (33-34), 1921-1928.
217. Hwang, B. H.; Chang, C. L.; Hsu, C. S.; Fu, C. Y., Electrostatic spray deposition of NiO/CGO films. *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2007**, 40, (11), 3448-3455.
218. Lintanf-Salaun, A.; Djurado, E., Fabrication by electrostatic spray deposition and structural investigation of ultra thin and dense zirconia films. *Thin Solid Films* **2009**, 517, (24), 6784-6788.
219. Huang, J. B.; Chang, C. L.; Hsu, C. S.; Hwang, B. H., Electrostatic Spray Deposition of Doped Ceria Films. *Fuel Cells* **2010**, 10, (6), 1095-1099.
220. Rossignol, C.; Roman, B.; Benetti, G. D.; Djurado, E., Elaboration of thin and dense CGO films adherent to YSZ by electrostatic spray deposition for IT-SOFC applications. *New J. Chem.* **2011**, 35, (3), 716-723.
221. Pratsinis, S. E., Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, 24, (3), 197-219.
222. Charojrochkul, S.; Choy, K. L.; Steele, B. C. H., Cathode electrolyte systems for solid oxide fuel cells fabricated using flame assisted vapour deposition technique. *Solid State Ion.* **1999**, 121, (1-4), 107-113.

223. Choy, K.; Bai, W.; Clarojrochkul, S.; Steele, B. C. H., The development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for the next millennium. *J. Power Sources* **1998**, 71, (1-2), 361-369.
224. Choy, K. L.; Charojrochkul, S.; Steele, B. C. H., Fabrication of cathode for solid oxide fuel cells using flame assisted vapour deposition technique. *Solid State Ion.* **1997**, 96, (1-2), 49-54.
225. Karageorgakis, N. I.; Heel, A.; Bieberle-Hutter, A.; Rupp, J. L. M.; Graule, T.; Gauckler, L. J., Flame spray deposition of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> thin films: Microstructural characterization, electrochemical performance and degradation. *J. Power Sources* **2010**, 195, (24), 8152-8161.
226. Faustini, M.; Louis, B.; Albouy, P. A.; Kuemmel, M.; Grosso, D., Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, (17), 7637-7645.
227. Brinker, C. J.; Frye, G. C.; Hurd, A. J.; Ashley, C. S., FUNDAMENTALS OF SOL-GEL DIP COATING. *Thin Solid Films* **1991**, 201, (1), 97-108.
228. Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Frye, G. C.; Ward, K. J.; Ashley, C. S., SOL-GEL THIN-FILM FORMATION. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 121, (1-3), 294-302.
229. Brinker, C. J.; Lu, Y. F.; Sellinger, A.; Fan, H. Y., Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy. *Adv. Mater.* **1999**, 11, (7), 579-+.
230. Atkinson, A.; Guppy, R. M., MECHANICAL STABILITY OF SOL-GEL FILMS. *J. Mater. Sci.* **1991**, 26, (14), 3869-3873.
231. Chen, C. C.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U., SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub> THIN-FILMS FROM POLYMERIC PRECURSORS. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, (12), 3555-3560.
232. Terribile, D.; Trovarelli, A.; Llorca, J.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G., The preparation of high surface area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by a surfactant-assisted approach. *Catal. Today* **1998**, 43, (1-2), 79-88.
233. Terribile, D.; Trovarelli, A.; Llorca, J.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G., The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route. *J. Catal.* **1998**, 178, (1), 299-308.
234. Brezesinski, T.; Antonietti, M.; Groenewolt, M.; Pinna, N.; Smarsly, B., The generation of mesostructured crystalline CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> films using evaporation-induced self-assembly. *New J. Chem.* **2005**, 29, (1), 237-242.
235. Brezesinski, T.; Fattakhova-Rohlfing, D.; Sallard, S.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M., Highly crystalline WO<sub>3</sub> thin films with ordered 3D mesoporosity and improved electrochromic performance. *Small* **2006**, 2, (10), 1203-1211.
236. Brezesinski, T.; Fischer, A.; Iimura, K.; Sanchez, C.; Grosso, D.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M., Generation of self-assembled 3D mesostructured SnO<sub>2</sub> thin films with highly crystalline frameworks. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, (11), 1433-1440.
237. Brezesinski, T.; Wang, J.; Senter, R.; Brezesinski, K.; Dunn, B.; Tolbert, S. H., On the Correlation between Mechanical Flexibility, Nanoscale Structure, and Charge Storage in Periodic Mesoporous CeO(2) Thin Films. *ACS Nano* **2010**, 4, (2), 967-977.
238. Stefanov, P.; Atanasova, G.; Stoychev, D.; Marinova, T., Electrochemical deposition of CeO<sub>2</sub> on ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films formed on stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 180, 446-449.
239. Golden, T. D.; Wang, A. Q., Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films - II. Mechanism studies. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, (9), C621-C624.
240. Wang, A. Q.; Golden, T. D., Anodic electrodeposition of cerium oxide thin films - I. Formation of crystalline thin films. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, (9), C616-C620.
241. Lair, V.; Sirieix-Plenet, J.; Gaillon, L.; Rizzi, C.; Ringuede, A., Mixtures of room temperature ionic liquid/ethanol solutions as electrolytic media for cerium oxide thin layer electrodeposition. *Electrochim. Acta* **2010**, 56, (2), 784-789.
242. Lair, V.; Zivkovic, L. S.; Lupan, O.; Ringuede, A., Synthesis and characterization of electrodeposited samaria and samaria-doped ceria thin films. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, (12), 4638-4644.

243. Zivkovic, L. S.; Lair, V.; Lupan, O.; Ringuede, A., Electrochemical synthesis and properties of ceria films grown on stainless steel. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2011**, 85, (13), 2358-2362.
244. Yang, L.; Pang, X.; Fox-Rabinovich, G.; Veldhuis, S.; Zhitomirsky, I., Electrodeposition of cerium oxide films and composites. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, 206, (1), 1-7.
245. Li, F. B.; Newman, R. C.; Thompson, G. E., In situ atomic force microscopy studies of electrodeposition mechanism of cerium oxide films: Nucleation and growth out of a gel mass precursor. *Electrochim. Acta* **1997**, 42, (16), 2455-2464.
246. Chen, H.; Cheng, K.; Ye, F.; Weng, W. J., Preparation and characterization of graded SSC-SDC MIEC cathode for low-temperature solid oxide fuel cells. *Ceram. Int.* **2011**, 37, (4), 1209-1214.





# Chapitre 2

---

Conception, synthèse et caractérisation de la cathode



## Chapitre 2- Conception, synthèse et caractérisation de la cathode

<b>2.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>60</b>
<b>2.2</b>	<b>Synthèse des films minces poreux de LSCF–CGO par le procédé sol–gel .....</b>	<b>61</b>
<b>2.3</b>	<b>Caractérisations structurale et microstructurale de films de LSCF-CGO .....</b>	<b>62</b>
2.3.1	Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage .....	62
2.3.1.1	Influence de la température .....	62
2.3.1.2	Influence de la composition en LSCF .....	63
2.3.2	Caractérisation de la porosité par porosimétrie-ellipsométrie .....	64
2.3.3	Caractérisation du réseau inorganique des films minces de LSCF-CGO .....	66
2.3.3.1	Etude du réseau inorganique par microscopie électronique en transmission .....	66
2.3.3.2	Composition chimique de la cathode .....	67
2.3.3.3	Structure cristallographique et évolution de la croissance cristalline .....	68
2.3.3.3.1	Influence de la température .....	68
2.3.3.3.2	Influence de la composition en LSCF .....	69
2.3.4	Conclusions .....	71
<b>2.4</b>	<b>Suivi <i>in situ</i> des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance .....</b>	<b>71</b>
2.4.1.1	Influence du pourcentage de LSCF .....	72
2.4.1.2	Influence de l'épaisseur du film mince poreux de LSCF pur .....	74
<b>2.5</b>	<b>Caractérisation ex situ des propriétés électriques des films de LSCF-CGO .....</b>	<b>75</b>
<b>2.6</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>76</b>
<b>Références</b>	<b>.....</b>	<b>78</b>

## 2.1 Introduction

Ce chapitre porte sur la conception, la synthèse par « chimie douce » et la caractérisation d'une cathode sous forme de films minces poreux.

Cette cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène. Pour cette électrode, la composition que nous retiendrons devra conduire à un matériau d'électrode avec des propriétés de conduction mixte (électronique et ionique) afin de limiter les pertes associées à la polarisation d'activation et à la chute ohmique<sup>1-3</sup>. Pour la sélection des oxydes qui la constitue, notre choix s'est porté sur des matériaux connus, dont les propriétés ont déjà été démontrées<sup>4-6</sup>. La cathode est donc composée d'un cobaltite de lanthane substitué au strontium et au fer,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), et d'un oxyde de cérium dopé au gadolinium,  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO). En effet, le LSCF présente de bonnes propriétés de conduction électrique,  $\sim 2 \cdot 10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ <sup>7,8</sup> et le CGO est un bon conducteur ionique. Sa conductivité ionique est de  $\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  sous air<sup>9, 10</sup>. De plus, l'oxyde de cérium dopé au gadolinium ne réagit pas avec le LSCF, c'est-à-dire, il ne forme pas, *a priori*, de phases secondaires. Enfin, les coefficients de dilatation thermique pour ces deux oxydes sont proches, ce qui permet d'éviter des contraintes mécaniques supplémentaires lors des différents cycles en température ayant lieu pendant la synthèse ou le fonctionnement de la  $\mu$ -SOFC. Pour optimiser les performances de cette électrode, la microstructure de cette dernière doit être maîtrisée. En effet, la microstructure de la cathode affecte grandement ses propriétés électrochimiques (transfert de charges) et *in fine* les performances du dispositif complet<sup>11-13</sup>. Par exemple dans le cas de macro-SOFC, Virkar *et al.* ont montré qu'il était possible de faire varier les densités de puissance de  $1 \text{ W}/\text{cm}^2$  à  $2 \text{ W}/\text{cm}^2$  en contrôlant seulement l'épaisseur de la couche où se produit la réaction de réduction de l'oxygène<sup>12, 13</sup>. Dans le cas de  $\mu$ -SOFC, différentes voies de synthèse ont été explorées pour synthétiser ces films minces d'électrodes. Nous retiendrons les techniques de dépôts physiques tels que la pulvérisation par ablation laser (PLD)<sup>8, 14</sup>, le spray ou l'électro-spray (ESD)<sup>15-18</sup>. Ces techniques ont l'avantage de donner des films denses, d'épaisseur contrôlée. En revanche, elles ne permettent pas de contrôler la porosité. Or, l'utilisation d'une porosité contrôlée dans ces films d'électrode permet de diminuer la résistance de polarisation en facilitant la diffusion des gaz. Par ailleurs, il est intéressant d'avoir les particules les plus petites possibles afin de disposer d'une surface spécifique la plus grande et donc de diminuer la polarisation d'activation en favorisant la réaction de réduction de l'oxygène par une augmentation de la densité des points de triple contact, lieu où se produit cette réaction.

Pour synthétiser ces électrodes, le procédé « sol-gel » combiné avec l'auto-assemblage de tensio-actifs a été utilisé. Cette technique permet par trempage-retrait de mettre en forme les

sols et de synthétiser des films minces poreux et cristallins avec une nanoarchitecture contrôlée, après un traitement thermique. Cette voie présente l'avantage de contrôler la taille des particules, la porosité et l'épaisseur des films synthétisés.

La première partie de ce chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation d'un film mince poreux conducteur mixte (ionique et électronique) de LSCF-CGO. La mise en œuvre de techniques de caractérisation originales et adaptées aux films minces telles que la porosimétrie-ellipsométrie (ou poro-ellipsométrie) a permis de caractériser la porosité de ces films minces. Ainsi, le volume poreux, la taille et la forme des pores ont pu être évalués. La structure et la taille des cristallites ont été étudiées par diffraction des rayons X. Enfin, l'évolution de la croissance des particules cristallines dans ces films nanostructurés a été étudiée en fonction de la température et du pourcentage volumique de LSCF dans le film composite.

La deuxième partie de l'étude porte sur le suivi *in situ* des propriétés de conduction électrique par spectroscopie d'impédance lors de la croissance des particules cristallines de LSCF et CGO au sein des films minces. L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la taille des particules et de l'épaisseur des films minces poreux sur les propriétés électriques.

## **2.2 Synthèse des films minces poreux de LSCF-CGO par le procédé sol-gel**

La synthèse des sols hybrides organiques-inorganiques a été réalisée par le procédé sol-gel à partir d'une solution de nitrate de fer, d'acétates de lanthane et de cobalt, de chlorures de cérium, gadolinium et strontium. La concentration des sels dans la solution alcoolique est de 0,25 mol/L. A cette solution est ajoutée une solution à base de THF contenant des polymères organisés sous la forme de micelles sphériques à une concentration de  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol/L. Le tensioactif utilisé est le bloc copolymère (PS-b-PEO) et plus précisément le PS40-PEO45 dont les caractéristiques physico-chimiques sont décrites en Annexe 1. Le pH de la solution est de 4-5. Les différents paramètres de la synthèse (solvant, tensioactif, concentration, pH) ont été optimisés afin d'obtenir des sols stables. Ces sols sont déposés à température ambiante sur des substrats variés (Silicium,  $Al_2O_3$ ...) par la méthode dite de « trempage-retrait » avec une vitesse constante (4-6 mm/s).

Le traitement thermique de ces films doit être optimisé afin d'obtenir un film cristallin et poreux. En effet, c'est au cours de cette étape que les réseaux poreux et inorganique se forment. Dans certains cas, le réseau poreux se déforme et s'effondre lors de la cristallisation et la croissance des phases inorganiques. La connectivité entre les pores est affectée. Ceci a des conséquences directes sur la diffusion des gaz, essentielle pour de bonnes performances.

Les films hybrides obtenus après dépôt du sol sont donc chauffés sous air avec une vitesse de montée en température de  $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  jusqu'aux températures choisies entre  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$  et  $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Ils sont maintenus 5 h à ces températures. Les films obtenus sont homogènes avant et après traitement thermique. Une synthèse optimisée est décrite en Annexe 1.

Les paragraphes suivants portent sur la caractérisation de la microstructure et de la structure des films après traitement thermique.

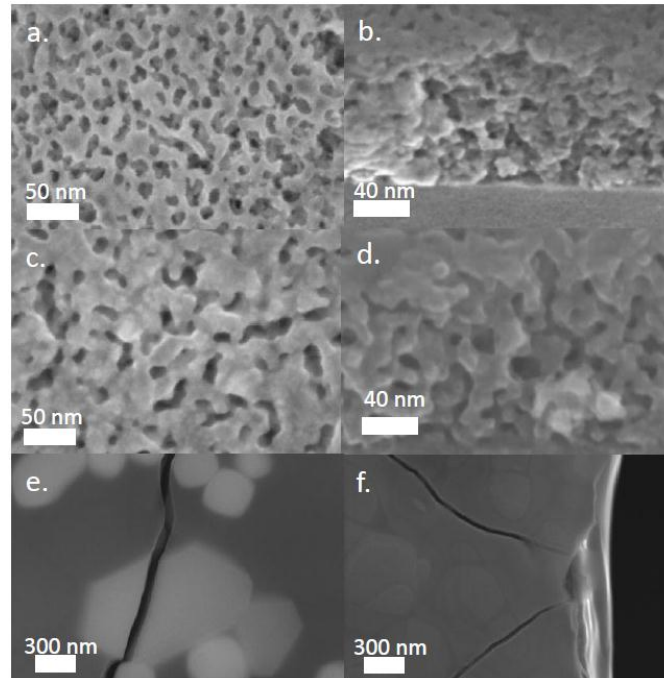
### **2.3 Caractérisations structurale et microstructurale de films de LSCF-CGO**

#### **2.3.1 Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage**

Les microstructures de films minces composites de LSCF-CGO ont été analysées par microscopie électronique à balayage pour des compositions en volume de LSCF variant de 30 % à 100 % et pour des températures de calcination de 500 °C à 1200 °C.

##### **2.3.1.1 Influence de la température**

La microstructure des films minces du composite LSCF50-CGO50 calcinés à 500 °C, 700 °C et 1200 °C, a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 2-1). Les images de microscopie électronique à balayage mettent en évidence une évolution de la microstructure en fonction de la température. A 500 °C, la microstructure présente des pores asymétriques, sphériques en surface avec un diamètre moyen de  $12 \pm 2$  nm et ellipsoïdaux dans l'épaisseur du film. A 700 °C, la croissance des particules inorganiques déforme la microstructure, ce qui conduit à un effondrant de la porosité. A 1200 °C, le film mince est dense, craqué avec la formation de particules d'oxyde de cérium (vérifié par EDX) en forme de plaquette (en clair, Figure 2-1e) avec des tailles faisant plusieurs centaines de nanomètres. Cela est dû principalement au frittage des matériaux qui a lieu vers 930 °C pour le CGO pur<sup>19</sup> et vers 1225 °C pour le LSCF pur<sup>7</sup>.



**Figure 2-1:** Images MEB de la surface (a,c,e,f) et de la section (b,d) de films minces poreux de LSCF50-CGO50 calcinés à 500°C (a,b), 700°C (c,d) et 1200°C (e,f) pendant 5h, sous air.

### **2.3.1.2 Influence de la composition en LSCF**

La Figure 2-2 présente les images de microscopie électronique à balayage de films minces de LSCF–CGO pour différentes teneurs en LSCF, de 30 % à 100 %, calcinés à 700 °C. La microstructure de ces films évolue en fonction du pourcentage volumique de LSCF. Plus la proportion en LSCF est importante, plus la taille des grains inorganiques augmente. L’augmentation de la teneur en LSCF dans le film a finalement le même effet que la température, c’est-à-dire refermer la porosité et diminuer la surface spécifique. Les films synthétisés présentent des épaisseurs situées entre 100 nm pour un mono-dépôt et 300 nm pour des multi-dépôts pour une température de calcination de 500°C. Ce paramètre peut être ajusté en multipliant le nombre de dépôt. Cependant, il n’y a pas de relation linéaire simple entre le nombre de dépôt et l’épaisseur finale des films.



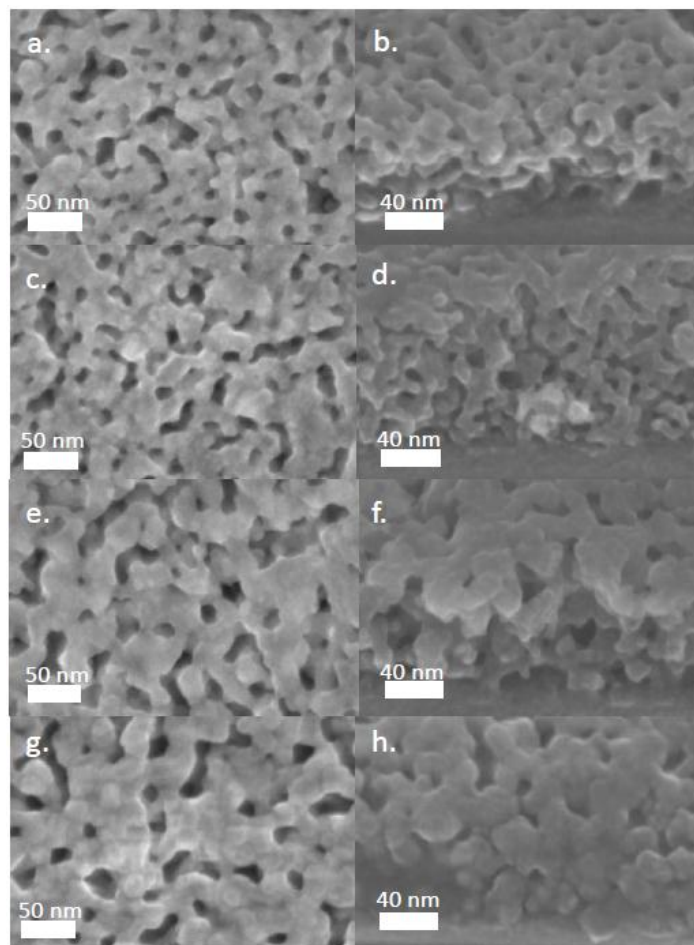


Figure 2-2 : Images MEB de la surface (a,c,e,g) et de la section (b,d,f,h) de films minces poreux de LSCF–CGO de composition volumique en LSCF de 30 % (a,b), 50 % (c,d), 70 % (e,f) et 100 % (g,f) calcinés à 700 °C pendant 5h, sous air.

### 2.3.2 Caractérisation de la porosité par porosimétrie-ellipsométrie

Le volume poreux ainsi que la taille des pores ont été évalués par des mesures de porosimétrie–ellipsométrie ou encore appelé poro-ellipsométrie. Les résultats obtenus par cette technique sont rassemblés dans la Figure 2-3. Le film mince poreux de LSCF50–CGO50 présente selon la classification IUPAC une isotherme d’adsorption/désorption de type 4 avec une boucle d’hystérésis proche du type H1, caractéristique d’un réseau de mésopores de taille uniforme <sup>20</sup> (Figure 2-3c). Cette observation confirme que les pores du réseau poreux sont interconnectés. A partir de l’isotherme d’adsorption et de désorption, nous avons estimé le volume poreux, qui est de 32 % à 500 °C. Cette valeur diminue selon la température avec 27 % de volume poreux à 700 °C et 17 % à 900 °C. Cette évolution confirme la densification du film avec le traitement thermique.

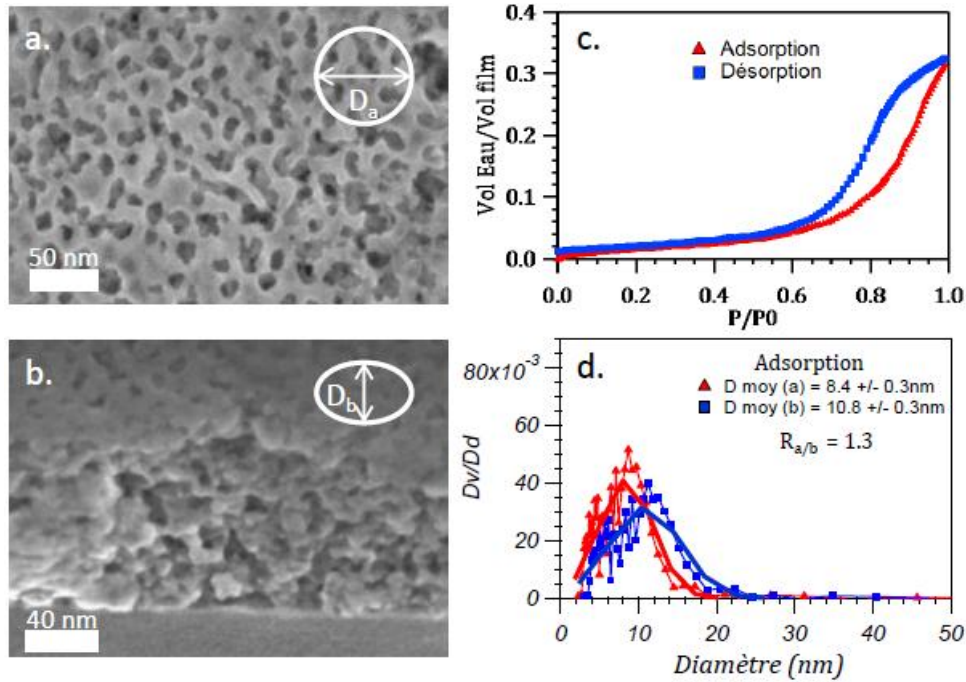


Figure 2-3 : Images MEB de la surface (a) et de la section (b) d'un film mince poreux de LSCF50–CGO50 calciné à 500°C pendant 5h (c) Isotherme d'adsorption/désorption d'eau dans un film mince poreux de LSCF50–CGO50 calciné à 500°C pendant 1h. (d) Distribution des diamètres moyens  $D_a$  et  $D_b$  des pores tenant compte de l'anisotropie  $R_{a/b}$ .

Les images de microscopie électronique à balayage montrent que les pores sont anisotropes. Pour estimer ce rapport d'anisotropie,  $R_{a/b}$ , (ou  $R_a$  : rayon du pore dans le plan du film et  $R_b$  : rayon du pore dans l'épaisseur du film) à partir de ces isothermes, Boissière et al. <sup>21</sup> ont proposé la relation suivante :

$$R_{a/b} = \frac{d_{\text{film},25^\circ\text{C}}}{d_{\text{film},T}} \left( \frac{d_{\text{REF},T}}{d_{\text{REF},25^\circ\text{C}}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq 2-1}$$

avec  $d_{\text{film},T}$  et  $d_{\text{REF},T}$ , les épaisseurs du film poreux et du film de référence (sans porogène) respectivement à une température donnée.

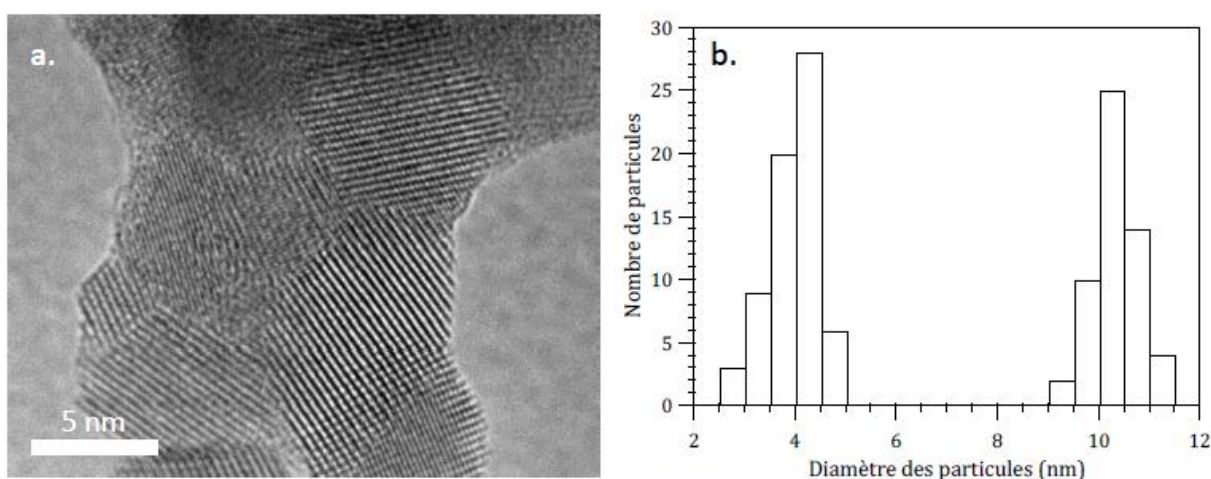
A 500 °C, les épaisseurs sont de ~120 nm pour le film poreux et de ~50 nm pour le film dense pour une composition LSCF50–CGO50. A cette température, le paramètre d'anisotropie est de  $R_{a/b} = 1,3$ . Ce paramètre varie avec le traitement thermique et augmente fortement pour les plus hautes températures. Il est de 3,9 à 900 °C, ce qui montre une déformation importante des pores. A partir de ces données, le diamètre moyen  $D_a$  a été calculé et est égal à  $10,8 \pm 0,3$  nm à 500 °C. En considérant le rapport d'anisotropie, nous pouvons estimer le diamètre du pore, perpendiculaire au plan du film. Pour cette température, il est de  $8,4 \pm 0,3$  nm ( $D_b$ ).

### 2.3.3 Caractérisation du réseau inorganique des films minces de LSCF-CGO

La taille des particules, la structure cristalline et la composition des films minces de LSCF-CGO ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation *ex situ* (MET, EDX, DRX...).

#### 2.3.3.1 Etude du réseau inorganique par microscopie électronique en transmission

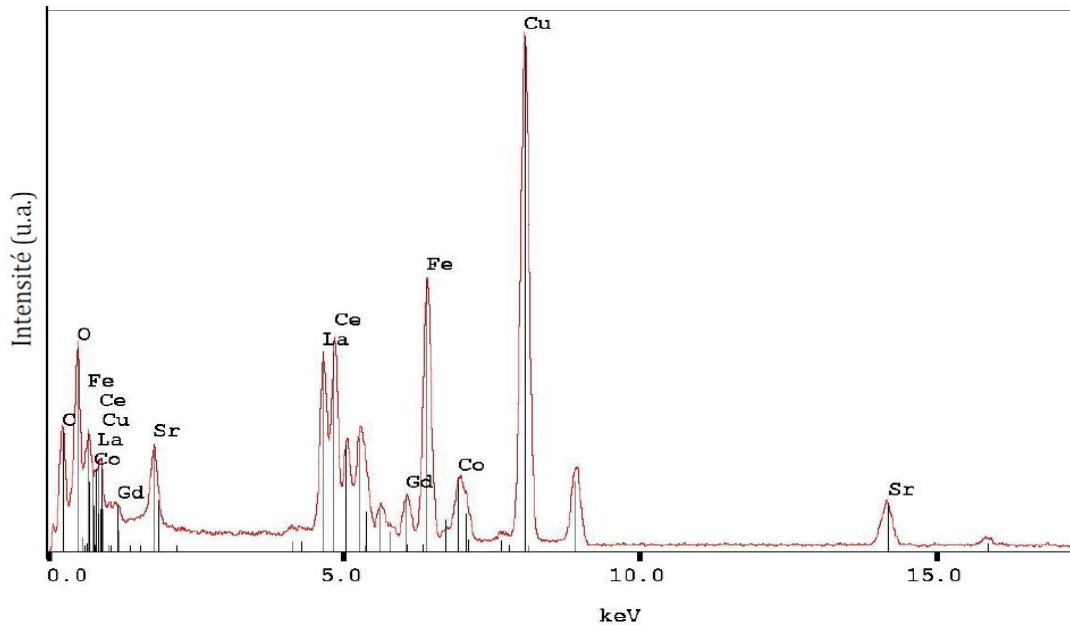
La Figure 2-4 présente l'analyse par microscopie électronique en transmission haute résolution (MET-HR) de films minces de LSCF70-CGO30 poreux calcinés à 700 °C. Dans ces films, les murs inorganiques sont constitués de plusieurs nanoparticules. Ces nanoparticules sont connectées entre elles et présentent des joints de grains bien définis. La distribution de la taille des particules obtenue par le traitement des images MET-HR est représentée sur la Figure 2-4d. La distribution obtenue par cette méthode n'est pas homogène. En particulier, deux populations de nanoparticules sont présentes : i) des nanoparticules avec un diamètre moyen centré sur  $4 \pm 0,8$  nm et ii) des nanoparticules avec un diamètre centré autour de  $10,5 \pm 1,3$  nm. En revanche, ces nanoparticules sont bien cristallisées : les plans de diffraction des électrons sont clairement observés (Figure 2-4a). La mesure des distances « inter-plan » ( $d_{hkl}$ ) des réseaux cristallins permet d'identifier les phases LSCF pour les particules de plus grandes taille et CGO pour les plus petites. Ces distances  $d_{hkl}$  sont de 3,73 Å (012), 2,71 Å (110) ou (104) et 2,02 Å (024) pour LSCF (fiche JCPDS no. 89-1268) et de 3,1 Å (111), 1,89 Å (220) et 1,62 Å (311) pour CGO (fiche JCPDS no. 75-0161). Ces résultats montrent que les phases cristallisent séparément. De plus, localement aucune phase secondaire n'est détectée.



**Figure 2-4 : (a) Images MET-HR d'un film mince poreux de LSCF70-CGO30 calciné à 700°C (le film a été ôté du support par abrasion mécanique). (b) Distribution du diamètre des particules provenant de l'analyse d'images MET-HR d'un film mince poreux de LSCF70-CGO30 calciné à 700°C.**

**2.3.3.2 Composition chimique de la cathode.**

La composition chimique des films minces poreux LSCF–CGO a été déterminée par analyse EDX en microscopie électronique en transmission haute résolution. La Figure 2-5 et le Tableau 2-1 présentent les résultats obtenus sur plusieurs zones pour des films minces poreux de LSCF–CGO pour différents pourcentages volumiques en LSCF.



**Figure 2-5 : Exemple de spectre EDX obtenu pour un film mince poreux de LSCF70–CGO30 déposé sur une grille de cuivre (les films sont ôtés du support par abrasion mécanique).**

**Tableau 2-1 : Pourcentages moyens atomiques expérimentaux de La, Sr, Co, Fe, Ce et Gd évalués par EDX et les pourcentages atomiques théoriques ( ) calculés pour des films minces poreux de LSCF-CGO avec 30 %, 70 % et 100 % volumique en LSCF. L’erreur calculée est de 0,5%.**

Analyse EDX	30%	70%	100%
%atomique. La	6,1 (6,9)	17,8 (18,6)	29,2 (30,0)
%atomique. Sr	5,0 (4,6)	13,7 (12,4)	20,8 (20,0)
%atomique. Co	2,5 (2,3)	6,2 (6,2)	10,6 (10,0)
%atomique. Fe	8,6 (9,2)	25,4 (24,8)	39,4 (40,0)
%atomique. Ce	69,7 (69,3)	32,5 (34,2)	-
%atomique. Gd	8,1 (7,7)	4,4 (3,8)	-
%vol. LSCF/CGO	29,2/70,8	71,0/29,0	100,0/0,0
Composition LSCF/CGO	La <sub>0,56</sub> Sr <sub>0,45</sub> Co <sub>0,23</sub> Fe <sub>0,77</sub> O <sub>3-δ</sub> Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>	La <sub>0,56</sub> Sr <sub>0,44</sub> Co <sub>0,20</sub> Fe <sub>0,80</sub> O <sub>3-δ</sub> Ce <sub>0,88</sub> Gd <sub>0,12</sub> O <sub>2-δ</sub>	La <sub>0,58</sub> Sr <sub>0,42</sub> Co <sub>0,21</sub> Fe <sub>0,79</sub> O <sub>3-δ</sub> -

Dans le Tableau 2-1, les pourcentages atomiques de La, Sr, Co, Fe, Ce et Gd sont donnés pour trois films avec des pourcentages volumiques en LSCF de 30%, 70% et 100%. Les pourcentages atomiques des éléments estimés correspondent aux compositions de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) et  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO). Le rapport atomique La/Sr de 1,3 est systématiquement plus faible que le rapport théorique de 1,5. Cette différence peut être expliquée par un déficit de lanthane dans la structure<sup>22</sup> donnant pour le LSCF pur une composition proche de  $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$ . Cette sous stœchiométrie en lanthane s'explique par le taux d'hydratation des sels inorganique, qui est variable et conduit à une sous-estimation des quantités introduites. Néanmoins, ce déficit en lanthane est faible et ne devrait pas affecté les caractéristiques électrochimiques des films minces poreux.

### ***2.3.3.3 Structure cristallographique et évolution de la croissance cristalline***

#### **2.3.3.3.1 Influence de la température**

Les diagrammes de diffraction des rayons X *ex situ* ont été effectués sur films minces en configuration  $2\theta$  sur un diffractomètre à anode de cuivre. La longueur d'onde de la raie  $K_{\alpha 1}$  à considérer est de 1,5417 Å. La Figure 2-6 présente les analyses *ex situ* de diffraction des rayons X de films minces de LSCF50–CGO50 calcinés à des températures comprises entre 500 °C et 900 °C. Les diagrammes de diffraction mettent en évidence la présence de la phase fluorine de CGO (fiche JCPDS no. 75-0161) et rhomboédrique de LSCF (fiche JCPDS no. 89-1268). De plus, ils montrent que ces phases cristallisent séparément. Comparé à la littérature<sup>7, 23, 24</sup>, nous remarquons que le LSCF se forme à basse température, entre 500°C et 600°C. De plus, ces résultats sont en bon accord avec les résultats de microscopie électronique en transmission. Nous remarquons que seuls les deux pics de diffraction correspondant aux plans (110) et (104) de la phase LSCF sont visibles à cette teneur en LSCF. La largeur intégrale des pics de diffraction est importante, caractéristique de domaines de diffraction de petites tailles. La taille des domaines cristallisés a été déterminée, en première approximation, par la formule de Scherrer et les valeurs sont rassemblées dans la Figure 2-6b.

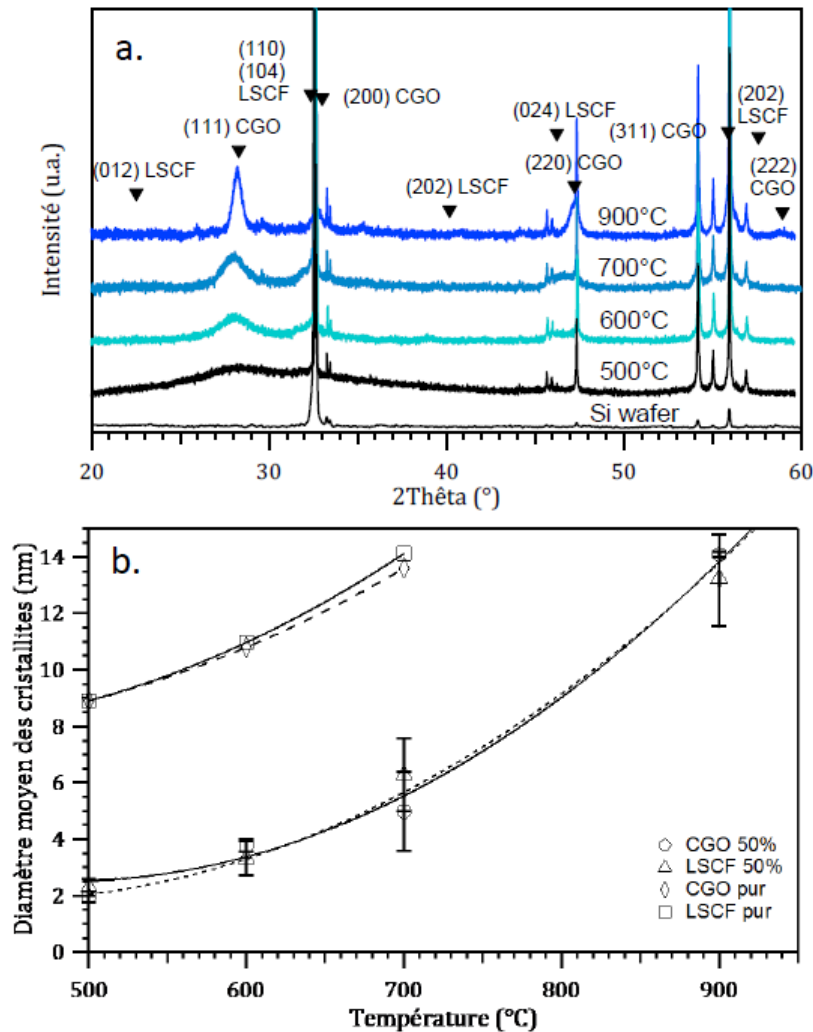


Figure 2-6 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces poreux de LSCF50–CGO50 et (b) diamètres moyens des cristallites de CGO et LSCF mesurés par analyse DRX *ex situ* de films minces poreux de LSCF50–CGO50, CGO pur et LSCF pur calcinés pendant 5h à différentes températures sous air ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Les pics fins supplémentaires correspondent au substrat de silicium.

Les domaines cristallisés ont une taille faible de l'ordre de  $\sim 3$  nm pour LSCF et CGO à  $500^{\circ}\text{C}$ . La taille des cristallites suit une évolution de type parabolique en fonction de la température. Le diamètre des cristallites de LSCF et CGO de  $\sim 3$  nm à  $500^{\circ}\text{C}$  augmente jusqu'à  $\sim 14$  nm à  $900^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3.3.3.2 Influence de la composition en LSCF

La Figure 2-7 présente l'influence de la composition en LSCF sur la taille des cristallites pour des films calcinés à différentes températures. Le diamètre moyen des cristallites de LSCF et CGO diminue respectivement de  $\sim 14$  nm et  $\sim 13$  nm pour les phases pures à  $\sim 7$  nm et  $\sim 5$  nm dans le composite LSCF70–CGO30 à  $700^{\circ}\text{C}$ . Ces résultats montrent que la croissance cristalline est limitée par la présence de phases secondaires. Lorsque la température augmente quelque

soit le pourcentage de LSCF dans le film, la taille des cristallites augmente pour les deux oxydes de  $\sim 4$  nm à  $\sim 13$  nm pour le CGO et de  $\sim 6$  nm à  $\sim 14$  nm pour le LSCF à  $700^\circ\text{C}$ . Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par microscopie électronique en transmission. Par cette méthode, la taille des domaines cristallins est de 5 nm pour le CGO et de 10 nm pour le LSCF à  $700^\circ\text{C}$  pour cette même composition.

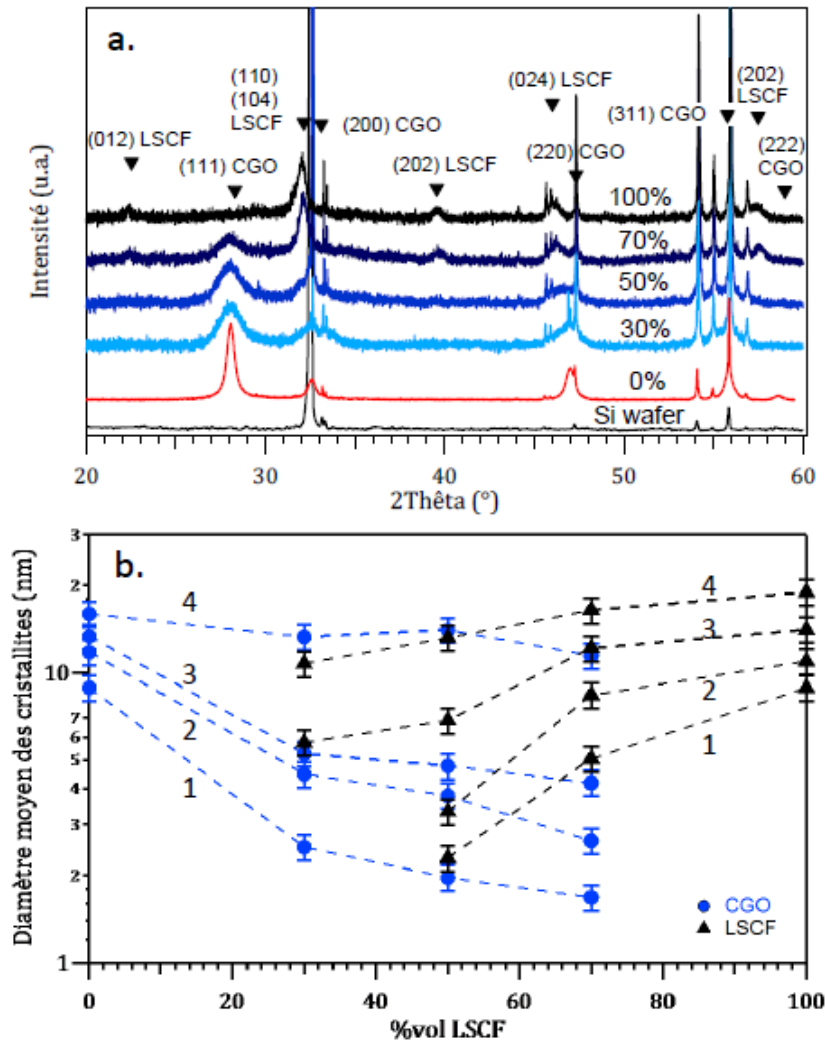


Figure 2-7 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces poreux de LSCF-CGO en fonction du %vol. de LSCF calcinés à  $700^\circ\text{C}$  et (b) diamètres moyens des cristallites de CGO et LSCF mesurés par l'analyse des DRX *ex situ* sur des films minces poreux de LSCF-CGO en fonction du %vol. de LSCF et de la température :  $500^\circ\text{C}$  (1),  $600^\circ\text{C}$  (2),  $700^\circ\text{C}$  (3),  $900^\circ\text{C}$  (4), ( $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 5h). Les pics fins supplémentaires correspondent au substrat de silicium.

A teneur en LSCF fixe, la taille des cristallites de LSCF et CGO augmente avec la température. A température fixe, plus le pourcentage de LSCF est important, plus la taille des cristallites de LSCF est élevée, et plus la taille des cristallites de CGO est petite. Cependant, la taille des cristallites de LSCF et CGO reste nanométrique même après un traitement thermique à haute température et cela quel que soit le pourcentage de LSCF présent dans les films minces poreux de LSCF-CGO.

### 2.3.4 Conclusions

Des films minces, poreux de LSCF–CGO avec des teneurs en LSCF variables ont été synthétisés par le procédé sol-gel et le trempage retrait. La caractérisation de la porosité et de la structure cristalline a permis d'évaluer l'impact des paramètres de température de calcination et de composition en LSCF du film mince de cathode sur la microstructure. Un phénomène de densification du film mince poreux de cathode a été mis en évidence lors de l'augmentation de la température et de la composition en LSCF. Ces deux paramètres jouent sur la taille des particules de LSCF et CGO dans le film. En effet, plus la croissance cristalline est importante, plus le film devient dense, la porosité s'effondrant à cause de l'augmentation de la taille des particules. Néanmoins, une microstructure nanostructurée est maintenue à des températures comprises entre 500 et 700°C, quelque soit la composition de la cathode.

Afin de vérifier si la microstructure influe sur les propriétés électriques du matériau composite de cathode, un suivi *in situ* de ces propriétés électriques par spectroscopie d'impédance a été réalisé lors de son traitement thermique.

### 2.4 Suivi *in situ* des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance

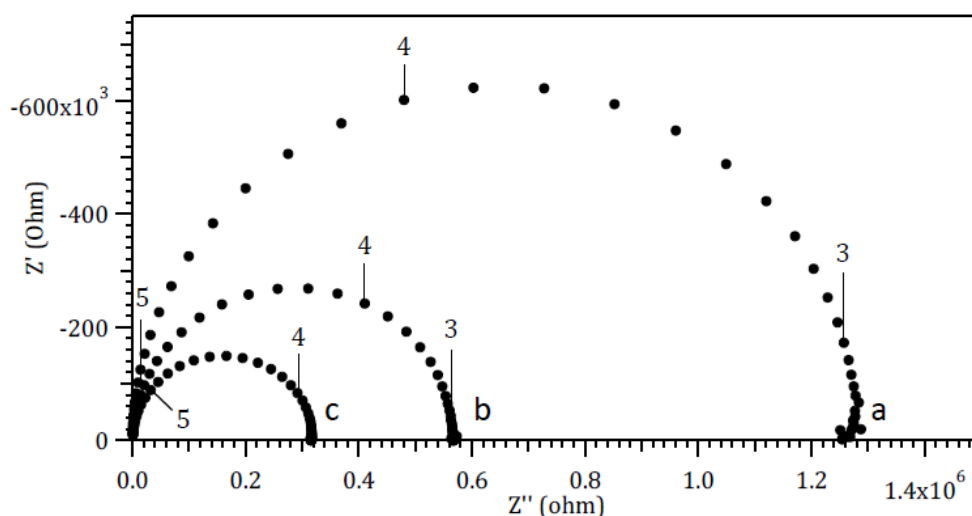
La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale bien connue pour l'étude des propriétés électriques et électrochimiques des céramiques à base d'oxyde. La conductivité totale de ce composite a été suivie par spectroscopie d'impédance lors de la croissance cristalline des particules de LSCF et CGO dans les films.

Ces films minces poreux de rapport volumique en LSCF/CGO de 60/40, 80/20 et 100/0 ont été déposés sur des substrats d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> denses avec des épaisseurs variant de 120 à 500 nm. Ces films minces ont été traités thermiquement jusqu'à 300°C pendant 1h (5°C.min<sup>-1</sup>). Ce protocole a été effectué pour chaque échantillon de LSCF–CGO caractérisé par spectroscopie d'impédance. L'impédance de ces films minces poreux de LSCF–CGO et LSCF pur est mesurée en fonction de la fréquence à différentes températures. Les vitesses de montée et de descente en température sont de 10°C.min<sup>-1</sup>. La gamme de température étudiée est située entre 400°C et 700°C. La résistance de l'échantillon est donnée par le rayon du demi-cercle observé dans un diagramme Cole-Cole (Figure 8). Les mesures ont été effectuées pour des fréquences variant entre 1 MHz et 1 Hz.

Un exemple de diagrammes obtenus pour un film mince poreux de LSCF pur de 500 nm d'épaisseur enregistrés à 400°C, 450°C et 500°C est présenté Figure 2-8. Les diagrammes d'impédance présentent un demi-cercle sur l'ensemble de la gamme de fréquences utilisée et ce quelque soit la température considérée. Il n'a pas été possible de les analyser en plusieurs



contributions qui auraient pu représenter les grains et joints de grains, voire la porosité. Ceci peut être lié à la taille nanométrique des cristallites<sup>25</sup>.



**Figure 2-8 : Diagrammes d'impédance d'un film mince poreux LSCF pur d'épaisseur ~500 nm enregistrés en montée de température à 400 °C (a), 450 °C (b), 500 °C (c), sous air avant percolation électronique. Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur les diagrammes.**

De fait, nous avons mesuré la résistance totale du film mince de LSCF pur aux différentes températures par la valeur de l'intercepte entre le diagramme et l'axe des parties réelles de l'impédance totale, aux plus basses fréquences de mesure. Entre 400 °C et 500 °C, la résistance diminue, de 1,27 MΩ à 0,32 MΩ. Cette diminution peut être corrélée à la cristallisation de CGO et LSCF, qui conduit à la formation d'un réseau conducteur ionique. La valeur de la capacité calculée à ces températures (400-500°C) est d'environ  $2,1 \cdot 10^{-11}$  F, ce qui correspond à cette conduction ionique. La conduction électronique du LSCF est mesurable qu'au-dessus de 500°C, comme on peut le voir dans le prochain paragraphe.

#### **2.4.1.1 Influence du pourcentage de LSCF**

La Figure 2-9 présente la conductivité totale de films minces poreux contenant différents pourcentages en LSCF en fonction de la température dans les coordonnées d'Arrhenius. L'allure des courbes varie avec la teneur en LSCF. L'augmentation de la cristallisation du matériau et de la taille des particules modifie les propriétés électriques du film. Ici, une conduction électronique majoritaire dans le matériau est observée. En effet, pour les teneurs élevées, la conductivité augmente fortement entre 600 °C et 700 °C pour le LSCF80-CGO20 et entre 500 °C et 600 °C pour le LSCF pur. Cette augmentation de conductivité peut s'expliquer par la formation d'un réseau conducteur continu dans le film, assuré par les nanoparticules de LSCF connectées entre elles. A ces températures, la taille des particules de LSCF sont de  $8,5 \pm 0,7$  nm à 600 °C pour

LSCF80–CGO20 et de  $9,0 \pm 0,8$  nm à 500 °C pour LSCF pur. En dessous de ces températures et de ces tailles de particules, l'évolution de la conduction totale est linéaire. Les énergies d'activation varient avec la teneur en LSCF. Elles sont de 0,57 eV, 0,70 eV et 0,93 eV pour les films composés de 60 %, 80 %, et 100 % en LSCF. Comme la taille des particules de LSCF dans ces films varie en fonction de la teneur en LSCF, l'augmentation de l'énergie d'activation est dépendante aussi de la taille des particules. Plusieurs travaux ont montré que l'énergie d'activation, pour la conduction ionique dans des céramiques ou films de CGO et YSZ, diminue avec la taille des particules<sup>26-28</sup>. Ceci correspond vraisemblablement à un changement de mécanisme de conduction. Avant la percolation électronique de la phase LSCF, la conduction ionique est majoritaire dans le matériau. Cette conduction ionique est essentiellement assurée par le CGO qui est dans le volume de l'électrode en quantité faible (40, 20 ou 0%), sachant que le LSCF présente une conduction ionique de  $1.10^{-2}$  S/cm à 800°C<sup>29</sup>.

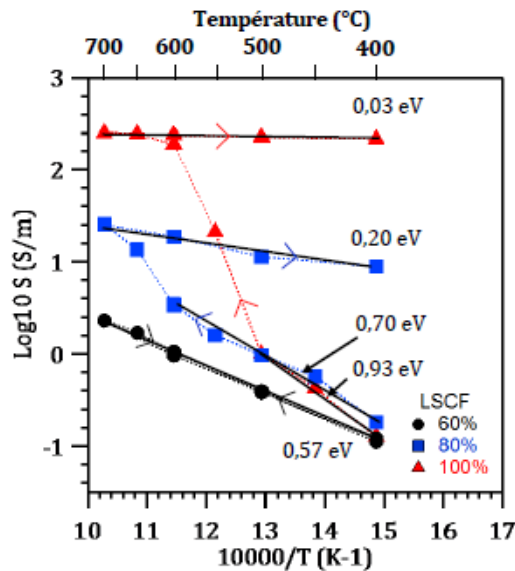


Figure 2-9 : Evolution de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius lors de la montée et descente en température pour les films minces poreux de LSCF–CGO (60 %, 80 %, 100 % en LSCF) d'épaisseur ~120 nm déposés sur substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après stabilisation de ces films à 300°C pendant 1h (5°C.min<sup>-1</sup>).

Après percolation électronique du LSCF, la conductivité totale (non corrigée de la porosité) atteint un maximum de 26 S/m à 700°C pour le film de LSCF80–CGO20 et de 250 S/m à 700°C pour le film de LSCF pur avec des microstructures et volume poreux semblables. Ici, la contribution de la conductivité électronique à la conductivité totale devient majoritaire. Après chauffage du film à 700°C, lors de la redescente en température, la variation de la conductivité est linéaire, ce qui indique que les propriétés électriques du film sont stabilisées. Les énergies d'activation correspondantes sont de 0,20 eV pour le composite LSCF80–CGO20 et 0,03 eV pour

le LSCF pur de 400 à 700°C. Les énergies d'activation sont proches de celles observées dans la littérature (0,05–0,15 eV) <sup>7, 30</sup>.

### 2.4.1.2 Influence de l'épaisseur du film mince poreux de LSCF pur

Un réseau de conduction 3D peut passer à un réseau de conduction 2D lorsque l'épaisseur du film poreux est trop mince. Cela entraîne une perte de la conductivité. Muecke et al. décrivent ce phénomène dans le cas de l'anode avec un film mince entre 250 et 300 nm d'épaisseur, formé de particules de 52 nm de Ni et CGO<sup>31</sup>. Dans notre cas, les films minces de LSCF ont une porosité de ~25%vol. avec des tailles de particules de ~15 nm à 700°C.

La Figure 2-10a présente la variation de la conductivité totale lors du traitement thermique des films minces poreux de LSCF purs avec des épaisseurs variant de ~120 à ~500 nm. Avant et après percolation électronique du LSCF lors de sa cristallisation, la conductivité varie en fonction de l'épaisseur du film selon une loi parabolique (Figure 2-10b). Cette variation est valable pour le domaine d'épaisseur du film étudié. La conductivité doit augmenter avec l'épaisseur jusqu'à un maximum qui correspond à la valeur de la conductivité électrique de la littérature de  $\sim 2.10^2$  S.cm<sup>-1</sup> à 600°C pour le LSCF<sup>7, 8</sup>. Dans le cas de la conductivité ionique, cette variation est plus complexe et correspond au passage d'une conduction ionique qui a lieu dans un réseau 2D à celle qui se produit dans un réseau 3D.

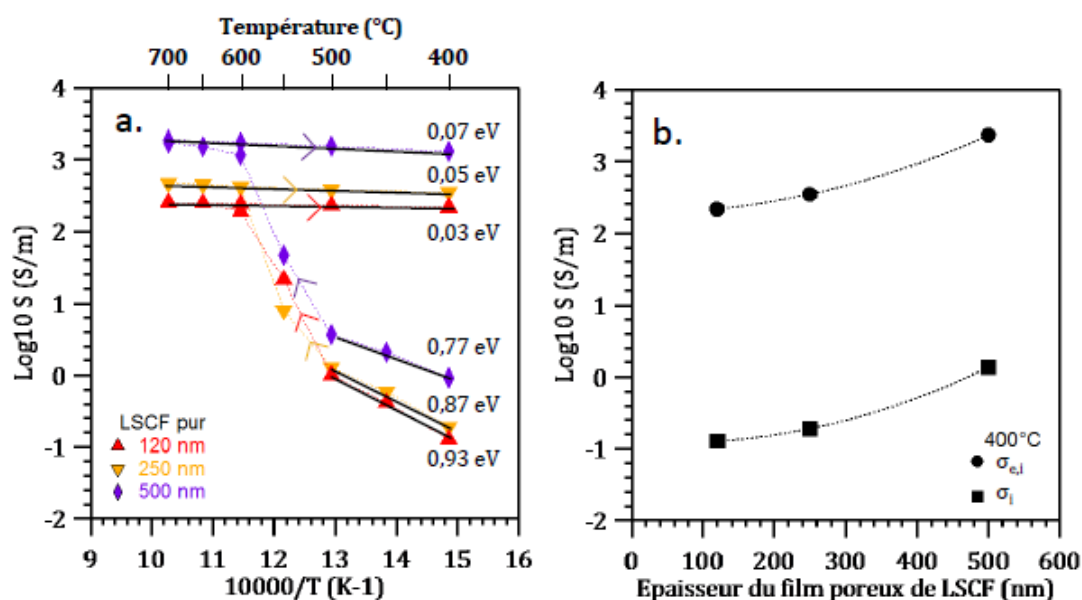


Figure 2-10 : (a) Evolution de la conductivité en coordonnées d'Arrhenius de films minces poreux de LSCF pur d'épaisseur 120, 250 et 500 nm déposés sur substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (b) Variation parabolique de la conductivité en fonction de l'épaisseur du film avant et après percolation électronique à 400°C.

A partir du film mince poreux de 500 nm d'épaisseur de LSCF pur, la conductivité électrique estimée est de  $2,3.10^3$  S/m à 400°C. Quand la porosité augmente, cette conductivité diminue puisque pour un même volume donné la quantité de matière est plus faible. La conductivité électrique corrigée de la porosité a été estimée en utilisant l'équation : Eq 2-2<sup>32</sup> :

$$\sigma_{LSCF} = \frac{2}{3} \sigma_{fp} / (1 - Por - \frac{1}{Dim}) \quad \text{Eq 2-2}$$

avec  $\sigma_{fp}$  la conductivité électrique du film poreux de LSCF, *Por* la fraction volumique poreuse du film et *Dim* la dimensionnalité du réseau de conduction du LSCF. En considérant que l'épaisseur est 10 à 20 fois supérieure à la taille des particules, la conduction s'effectue dans un réseau de type 3D. A l'aide de cette formule, des conductivités électriques de  $4,3.10^3$  S/m à 400°C et de  $5,1.10^3$  S/m à 700°C ont été calculées pour le LSCF. Ces valeurs sont semblables aux valeurs de la littérature de films mince de LSCF.

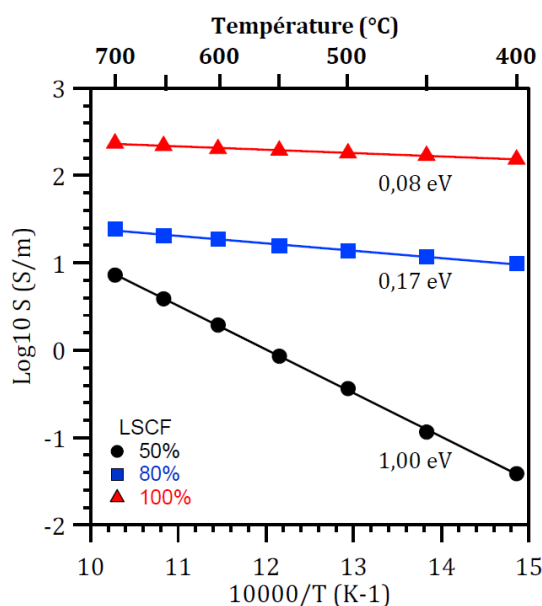
## 2.5 Caractérisation ex situ des propriétés électriques des films de LSCF-CGO

La conception finale de la cathode passe par un traitement thermique différent de celui étudié précédemment *in situ*. Pour cela, des films minces poreux de rapport volumique en LSCF/CGO de 50/50, 80/20 et 100/0 ont été déposés sur des substrats d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> denses avec une épaisseur de ~120 nm. Ces films minces ont été traités thermiquement jusqu'à 700°C pendant 10h (5°C.min<sup>-1</sup>).

La conductivité totale de ces films minces poreux de LSCF-CGO avec 50%, 80% et 100% en volume de LSCF ont été suivies *ex situ* par spectroscopie d'impédance après traitement thermique. La Figure 2-11 permet de comparer les diagrammes d'Arrhenius obtenus après avoir évalué la conductivité de ces films pour des températures variant de 400 °C à 700 °C. Les valeurs des énergies d'activation et de conductivité totale diminuent et augmentent respectivement avec l'augmentation de la teneur en LSCF. Nous obtenons, une conductivité et une énergie d'activation de 250 S/m à 700 °C et 0,08 eV pour le film de LSCF pur, de 23 S/m à 700 °C et 0,17 eV pour le film de LSCF80-CGO20 et de 7 S/m à 700 °C et 1 eV pour le film de LSCF50-CGO50. Ces valeurs sont proches des valeurs obtenues par les mesures *in situ* présentées précédemment. Néanmoins, ces résultats ne sont pas toujours reproductibles et dépendent fortement de l'environnement des échantillons lors du traitement thermique (flux d'air, confinement, températures inhomogènes).

Compte tenu des résultats obtenus, le multi-film de cathode devra être composé d'un film poreux de LSCF pur d'épaisseur ~250 nm et d'un film composite LSCF80-CGO50 poreux à l'interface cathode/électrolyte de ~50 nm d'épaisseur. Cette architecture devrait permettre de

conserver des propriétés de conduction suffisantes tout en facilitant la diffusion des gaz. Ceci devrait limiter les phénomènes de polarisation à la cathode (activation et concentration).



**Figure 2-11 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité relative aux films minces poreux de LSCF-CGO (50 %, 80 %, 100 % en LSCF) d'épaisseur ~120 nm déposés sur substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après traitement thermique à 700°C pendant 10h (5°C.min<sup>-1</sup>)**

## 2.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la synthèse, les caractérisations microstructurales, structurales et les propriétés électriques de films composites LSCF-CGO de compositions variables synthétisés à partir du procédé sol-gel, et calcinés à différentes températures ont été effectuées.

La première partie de ce chapitre a porté sur la caractérisation de la microstructure selon la température et la composition du film mince poreux composite de LSCF-CGO. La porosité de ces films présente une déformation importante des pores au-delà de 500°C avec une diminution du volume poreux de 32% à 500°C jusqu'à 17% à 900°C. Néanmoins, le réseau poreux reste continu et devrait permettre d'assurer une bonne diffusion des gaz. Nous avons mis en évidence l'évolution de la croissance cristalline suivant les paramètres température et teneur en LSCF.

La deuxième partie du chapitre concerne le suivi *in situ* des propriétés de conduction électrique des films minces de LSCF-CGO lors de leur cristallisation. Nous avons pu mettre en évidence la formation d'un réseau continu de LSCF dans le film qui dépend du taux de LSCF et de la croissance cristalline. Une taille de cristallite minimale de ~9 nm obtenue à 500°C et à 600°C

pour LSCF80-CGO20 et LSCF pur est nécessaire pour que la conduction électrique soit majoritairement électronique dans ces films. Une conductivité maximale (corrigée de la porosité) de  $4,3 \cdot 10^3$  S/m à 400°C et de  $5,1 \cdot 10^3$  S/m à 700°C a été mesurée pour le film mince poreux de LSCF pur d'épaisseur 500 nm. En considérant la porosité du film de LSCF pur, la conductivité est de  $2,3 \cdot 10^3$  S/m à 400 °C et de  $2,8 \cdot 10^3$  S/m à 700 °C. Ces films présentent une énergie d'activation de 0,07 eV. De plus, nous avons montré que la teneur en LSCF dans des films de ~120 nm d'épaisseur doit être supérieure à 80% en volume, pour conserver des propriétés électriques intéressantes. En augmentant, l'épaisseur des films la conductivité électrique est plus importante.

La troisième partie compare les valeurs des propriétés de conduction obtenues par traitement thermique *in situ* et *ex situ*. Nous avons obtenu des propriétés proches dans les deux cas. Enfin, un protocole de synthèse de la cathode finale a pu être établi à partir de ces résultats.

## Références

1. Skinner, S. J., Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, (2), 113-121.
2. Fleig, J.; Maier, J., The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, (6), 1343-1347.
3. Tsipis, E. V.; Kharton, V. V., Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, (11), 1367-1391.
4. Wang, W. G.; Mogensen, M., High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. *Solid State Ion.* **2005**, 176, (5-6), 457-462.
5. Dusastre, V.; Kilner, J. A., Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ion.* **1999**, 126, (1-2), 163-174.
6. Esquirol, A.; Brandon, N. P.; Kilner, J. A.; Mogensen, M., Electrochemical characterization of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> cathodes for intermediate-temperature SOFCs. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, (11), A1847-A1855.
7. Tai, L. W.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M.; Sehlin, S. R., STRUCTURE AND ELECTRICAL-PROPERTIES OF LA<sub>1</sub>-XSRXCO<sub>1</sub>-YFEYO<sub>3</sub> .2. THE SYSTEM LA<sub>1</sub>-XSRXCO<sub>0.2</sub>FE<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Ion.* **1995**, 76, (3-4), 273-283.
8. Zomorrodian, A.; Salamati, H.; Lu, Z. G.; Chen, X.; Wu, N. J.; Ignatiev, A., Electrical conductivity of epitaxial La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>-delta thin films grown by pulsed laser deposition. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35, (22), 12443-12448.
9. Inaba, H.; Tagawa, H., Ceria-based solid electrolytes - Review. *Solid State Ion.* **1996**, 83, (1-2), 1-16.
10. Kharton, V. V.; Marques, F. M. B.; Atkinson, A., Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ion.* **2004**, 174, (1-4), 135-149.
11. Sasaki, K.; Wurth, J. P.; Gschwend, R.; Godickemeier, M.; Gauckler, L. J., Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors - Cathodic polarization and ohmic resistance. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (2), 530-543.
12. Tanner, C. W.; Fung, K. Z.; Virkar, A. V., The effect of porous composite electrode structure on solid oxide fuel cell performance .1. Theoretical analysis. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, (1), 21-30.
13. Virkar, A. V.; Chen, J.; Tanner, C. W.; Kim, J. W. In *The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells*, Conference on Interfacially Controlled Functional Materials: Electrical and Chemical Properties, Schlob Ringberg, Germany, Mar 08-13, 1998; Elsevier Science Bv: Schlob Ringberg, Germany, 1998; pp 189-198.
14. Plonczak, P.; Bieberle-Hutter, A.; Sogaard, M.; Ryll, T.; Martynczuk, J.; Hendriksen, P. V.; Gauckler, L. J., Tailoring of La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>-delta Nanostructure by Pulsed Laser Deposition. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, (14), 2764-2775.
15. Fu, C. Y.; Chang, C. L.; Hsu, C. S.; Hwang, B. H., Electrostatic spray deposition of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> films. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 91, (1), 28-35.
16. Beckel, D.; Dubach, A.; Studart, A. R.; Gauckler, L. J., Spray pyrolysis of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>-delta thin film cathodes. *J. Electroceram.* **2006**, 16, (3), 221-228.
17. Marinha, D.; Rossignol, C.; Djurado, E., Influence of electro spraying parameters on the microstructure of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>-delta films for SOFCs. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, (7), 1742-1748.
18. Angoua, B. F.; Slamovich, E. B., Single solution spray pyrolysis of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>-delta-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (LSCF-CGO) thin film cathodes. *Solid State Ion.* **2012**, 212, 10-17.

19. Kleinlogel, C.; Gauckler, L. J. In *Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions*, 12th International Conference on Solid State Ionics, Halkidiki, Greece, Jun 06-12, 1999; Elsevier Science Bv: Halkidiki, Greece, 1999; pp 567-573.
20. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS SOLID SYSTEMS WITH SPECIAL REFERENCE TO THE DETERMINATION OF SURFACE-AREA AND POROSITY (RECOMMENDATIONS 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, (4), 603-619.
21. Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C., Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir* **2005**, 21, (26), 12362-12371.
22. Fan, B. A.; Liu, X. L., A-deficit LSCF for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **2009**, 180, (14-16), 973-977.
23. Waller, D.; Lane, J. A.; Kilner, J. A.; Steele, B. C. H. In *The effect of thermal treatment on the resistance of LSCF electrodes on gadolinia doped ceria electrolytes*, 10th International Conference on Solid State Ionics (SSI-10), Singapore, Singapore, Dec 03-08, 1995; Elsevier Science Bv: Singapore, Singapore, 1995; pp 767-772.
24. Qiu, L.; Ichikawa, T.; Hirano, A.; Imanishi, N.; Takeda, Y., Ln(1-x)Sr(x)Co(1-y)Fe(y)O(3-delta) (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* **2003**, 158, (1-2), 55-65.
25. Sanchez, C.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L., Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chem. Mat.* **2008**, 20, (3), 682-737.
26. Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J., Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. *Solid State Ion.* **2006**, 177, (26-32), 2513-2518.
27. Suzuki, T.; Kosacki, I.; Anderson, H. U., Microstructure-electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films. *Solid State Ion.* **2002**, 151, (1-4), 111-121.
28. Kosacki, I.; Suzuki, T.; Petrovsky, V.; Anderson, H. U., Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. *Solid State Ion.* **2000**, 136, 1225-1233.
29. Zeng, P. Y.; Ran, R.; Chen, Z. H.; Gu, H. X.; Shao, Z. P.; da Costa, J. C. D.; Liu, S. M., Significant effects of sintering temperature on the performance of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-delta</sub> oxygen selective membranes. *J. Membr. Sci.* **2007**, 302, (1-2), 171-179.
30. Beckel, D.; Dubach, A.; Grundy, A. N.; Infortuna, A.; Gauckler, L. J., Solid-state dewetting of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3 +/-delta</sub> thin films during annealing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28, (1), 49-60.
31. Muecke, U. P.; Graf, S.; Rhyner, U.; Gauckler, L. J., Microstructure and electrical conductivity of nanocrystalline nickel- and nickel oxide/gadolinia-doped ceria thin films. *Acta Mater.* **2008**, 56, (4), 677-687.
32. Kostogloudis, G. C.; Ftikos, C., Properties of A-site-deficient La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-delta</sub>-based perovskite oxides. *Solid State Ion.* **1999**, 126, (1-2), 143-151.





# Chapitre 3

---

Conception, synthèse et caractérisation de l'anode



## Chapitre 3- Conception, synthèse et caractérisation de l'anode

<b>3.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>84</b>
<b>3.2</b>	<b>Synthèse des films minces poreux de NiO–CGO par le procédé sol–gel .....</b>	<b>85</b>
3.2.1	Synthèse des films .....	85
3.2.2	Etude du traitement thermique.....	85
3.2.2.1	Profil du traitement thermique obtenu par ellipsométrie-thermique.....	85
3.2.2.2	Effet du pourcentage de Nickel .....	89
3.2.2.3	Conclusion .....	90
<b>3.3</b>	<b>Caractérisations structurale et microstructurale de films de NiO–CGO .....</b>	<b>90</b>
3.3.1	Etude du réseau poreux des films minces de NiO–CGO .....	90
3.3.1.1	Etude du réseau poreux par microscopie électronique à balayage .....	91
3.3.1.2	Caractérisation de la porosité par porosimétrie-ellipsométrie :.....	92
3.3.1.3	Organisation de la mésoporosité .....	93
3.3.2	Caractérisation du réseau inorganique des films minces de NiO-CGO.....	94
3.3.2.1	Structure cristallographique du réseau inorganique .....	94
3.3.2.2	Composition chimique de l'anode.....	96
3.3.2.3	Evolution de la croissance cristalline .....	99
3.3.2.4	Mécanisme de croissance cristallin et tension de surface .....	100
3.3.2.4.1	Le mécanisme de croissance .....	100
3.3.2.4.2	La tension de surface .....	103
3.3.2.5	Etude de la stabilité de la microstructure .....	104
3.3.2.6	Conclusion .....	106
<b>3.4</b>	<b>Caractérisation électrochimique des films minces de Ni(O)-CGO .....</b>	<b>106</b>
3.4.1	Films minces d'anode étudiés et conditions expérimentales.....	108
3.4.2	Caractérisation <i>ex situ</i> de films minces poreux de Ni(O)–CGO après réduction .....	108
3.4.3	Suivi dynamique <i>in situ</i> des propriétés électriques et microstructurales lors de la réduction des films minces poreux de NiO–CGO .....	110
3.4.3.1	Suivi <i>in situ</i> de la réduction de NiO par diffraction des rayons X.....	110
3.4.3.2	Suivi <i>in situ</i> de la réduction de NiO par spectroscopie d'impédance .....	111
3.4.3.2.1	Influence du pourcentage de nickel .....	112
3.4.3.2.2	Influence de la microstructure .....	115
3.4.3.3	Conclusion .....	116
3.4.4	Suivi cinétique <i>in situ</i> des propriétés électriques et microstructurales lors de la réduction des couches mésoporeuses de NiO–CGO.....	117
3.4.4.1	Suivi <i>in situ</i> de la réduction de NiO par spectroscopie d'impédance .....	117
3.4.4.1.1	Conductivité totale sous azote avant réduction.....	119
3.4.4.1.2	Percolation du nickel .....	120
3.4.4.1.3	Etude cinétique de la réduction .....	124
3.4.4.1.4	Etude cinétique de la coalescence.....	124
3.4.4.2	Conclusion .....	126
3.4.4.3	Suivi <i>in situ</i> de la réduction de NiO par diffraction des rayons X.....	126
3.4.4.3.1	Etude cinétique de la réduction .....	128
3.4.4.3.2	Etude cinétique de la coalescence.....	129
3.4.5	Conclusion.....	130
<b>3.5</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>131</b>
<b>Références</b>	<b>.....</b>	<b>132</b>

### 3.1 Introduction

La conception d'une anode à architecture contrôlée, élaborée par « chimie douce » fait l'objet de ce troisième chapitre. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la synthèse de la cathode par le procédé « sol-gel » couplé au trempage retrait permettait d'obtenir des films composites, minces et poreux. Nous avons utilisé cette approche pour synthétiser les films poreux anodiques puisqu'elle permet de contrôler la nanoarchitecture du film et d'optimiser ses propriétés électrochimiques.

Comme discuté dans le chapitre bibliographique, les matériaux anodiques choisis sont l'oxyde de cérium dopé gadolinium ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ , CGO) et l'oxyde de nickel, NiO. Une des difficultés sera de synthétiser un film poreux, conducteur mixte (électronique et ionique), puisque la formation du réseau conducteur électronique se fait lors de la mise en fonctionnement de la pile et correspond à la réduction de NiO en Ni.

La première partie de ce chapitre porte sur l'optimisation et la synthèse d'un film mince poreux conducteur mixte. La mise en œuvre de techniques de caractérisations adaptées aux films minces tel que l'ellipsométrie-thermique (ou thermo-ellipsométrie) a permis de comprendre les mécanismes de formation du film et de proposer des traitements thermiques adéquats qui permettent de conserver à la fois un réseau poreux et un réseau inorganique continu. La taille et la forme des pores, leur répartition et connectivité ont été caractérisées par porosimétrie-ellipsométrie (ou poro-ellipsométrie) et microscopie électronique à balayage. Nous avons, ensuite, étudié la structure et la taille des cristallites par diffraction des rayons X. Ce travail nous a permis, en particulier, de mettre en évidence les mécanismes de croissance des particules cristallines dans ces films nanostructurés, les relations qui existent entre la tenue mécanique de ces microstructures et la taille des nano-objets organisés dans un réseau 3-D.

La deuxième partie de l'étude porte sur le suivi *in situ* de la réduction de l'oxyde de nickel (NiO) en nickel métallique (Ni) au sein des films minces par différentes techniques de caractérisation (spectroscopie d'impédance, diffraction des rayons X...). Le but de cette étude est d'étudier les propriétés électriques de ces films minces poreux. Un point particulier concerne la stabilité de ces nano-architectures lors de la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique. La stabilité de ces nano-architectures dans les conditions de fonctionnement de l'électrode est un point important qui permet d'assurer leur stabilité au cours du temps.

### 3.2 Synthèse des films minces poreux de NiO-CGO par le procédé sol-gel

Au cours de ce travail, les films minces à porosité hiérarchisée ont été synthétisés par le procédé sol-gel et mis en forme par la méthode dite de trempage-retrait (dip-coating).

### 3.2.1 Synthèse des films

Les films minces hybrides du composé pur CGO et NiO et du composite NiO–CGO ont été déposés à température ambiante sur des substrats variés (Silicium, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verre,...) par la méthode dite de « trempage–retrait » à vitesse constante (4 mm/s). Ces films ont été préparés à partir de sols contenant une concentration totale en sels inorganiques de 0,25 mol.L<sup>-1</sup> et de tensio-actifs de 1,4.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> (PS40-PEO45). Les sels inorganiques utilisés sont le CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O, le GdCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O et le NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et sont dissous dans l'éthanol. Plusieurs compositions NiO–CGO ont été préparées avec des pourcentages volumiques pour NiO, variant de 0 à 100 %. Par commodité un film mince qui contient 64%vol/36%vol de NiO/CGO et donc à 50%vol/50%vol de Ni/CGO, une fois l'oxyde de nickel réduit en nickel métallique sera nommé NiO50-CGO50. Le pH de la solution est de 4-5. Les films obtenus sont homogènes en épaisseur. Dans l'Annexe 1 sont décrites les conditions de synthèse optimales pour réaliser un film NiO50-CGO50.

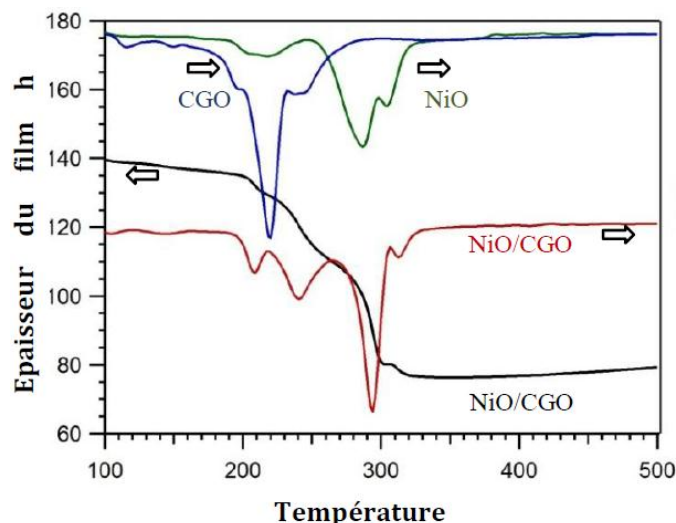
Pour la caractérisation in situ par « thermo-ellipsométrie », les films minces hybrides (organique-inorganique) sont chauffés à 60-70 °C sous air, avant d'être placés dans le four de mesure et chauffés avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Cette étape est nécessaire pour initier les réactions d'hydrolyse et de condensation.

### 3.2.2 Etude du traitement thermique

Pour définir le traitement thermique, les films minces poreux de NiO–CGO ont été caractérisés par thermo-ellipsométrie. Cette technique de caractérisation permet d'étudier les modifications microstructurale et structurale lors du chauffage du film hybride stabilisé sous air.

#### 3.2.2.1 Profil du traitement thermique obtenu par ellipsométrie-thermique

Les films hybrides NiO-CGO sont placés dans l'enceinte de l'ellipsomètre qui permet de suivre l'évolution de l'état de polarisation de la lumière en fonction du chauffage sous air. Une modélisation des données brutes permet de déterminer la variation d'épaisseur,  $h$ , l'indice de réfraction,  $n$ , et d'absorption,  $k$ , du film mince en fonction de la température (cf. Annexe 2). A titre comparatif, des films minces hybrides de CGO et NiO purs ont été aussi étudiés. En parallèle, nous avons réalisé des caractérisations *ex situ* par diffraction des rayons X et spectroscopie IR sur des films calcinés à différentes températures pour compléter les résultats de thermo-ellipsométrie. La Figure 3-1 représente la variation de l'épaisseur en fonction de la température d'un film mince composite (NiO50–CGO50) et de films minces de NiO et CGO pur. La dérivée (en couleurs) de la courbe qui représente la variation d'épaisseur en fonction de la température pour les échantillons NiO50–CGO50, CGO et NiO présentent différents pics qui sont liés aux phénomènes de décomposition des composés organiques et à la cristallisation des films hybrides.

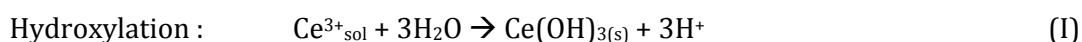


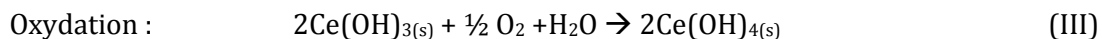
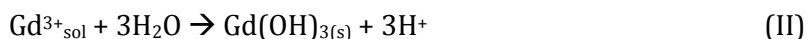
**Figure 3-1 : Variation de l'épaisseur  $h$  en fonction de la température ( $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) d'un film mince poreux de NiO50–CGO50. La variation d'épaisseur en fonction de la température pour NiO50-CGO50 (rouge), CGO (Bleu) et NiO (vert).**

De 100 à 190 °C, la faible variation de l'épaisseur est attribuée à l'évaporation des solvants résiduels (tétrahydrofurane, éthanol, eau).

Entre 190 °C et 220 °C, une variation d'épaisseur est observée et correspond à la décomposition du bloc polyéthylène oxyde, PEO, du copolymère en gaz CO et CO<sub>2</sub>. En effet, ce pic est observé pour chacun des trois films minces de composition inorganique différente. Les analyses *ex situ* par spectroscopie infra-rouge (Figure 3-2) mettent en évidence la disparition des bandes correspondant aux vibrations de cisaillement à  $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ , d'étirement à  $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C-O et d'étirement de la liaison C-H aliphatique à  $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$  entre 150 et 300 °C.

Entre 220 et 260 °C, l'épaisseur diminue sensiblement ( $\sim 13,6\%$ ) avec la température, marquant la nucléation et le début de la cristallisation des nanocristallites de Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> . Cette interprétation est confirmée par DRX *ex situ* sur des films calcinés à différentes températures (Figure 3-3). Sur ces diagrammes, nous remarquons que les pics de diffraction de la phase fluorine de CGO apparaissent entre 200 et 300 °C. La courbe dérivée de l'épaisseur donne une température de cristallisation de 240 °C. De plus, nous remarquons la présence d'un pic sur la courbe dérivée du film mince de composition CGO à cette température. Ce pic n'est pas présent sur celle correspondant à NiO. Ce résultat confirme les résultats obtenus par Hierso et al.<sup>1</sup> sur des films, minces, poreux de CGO. Au cours du traitement thermique, différentes réactions ont lieu et conduisent à la formation de l'oxyde de cérium dopé au gadolinium. Ces réactions peuvent être décrites par les équations ci-dessous :



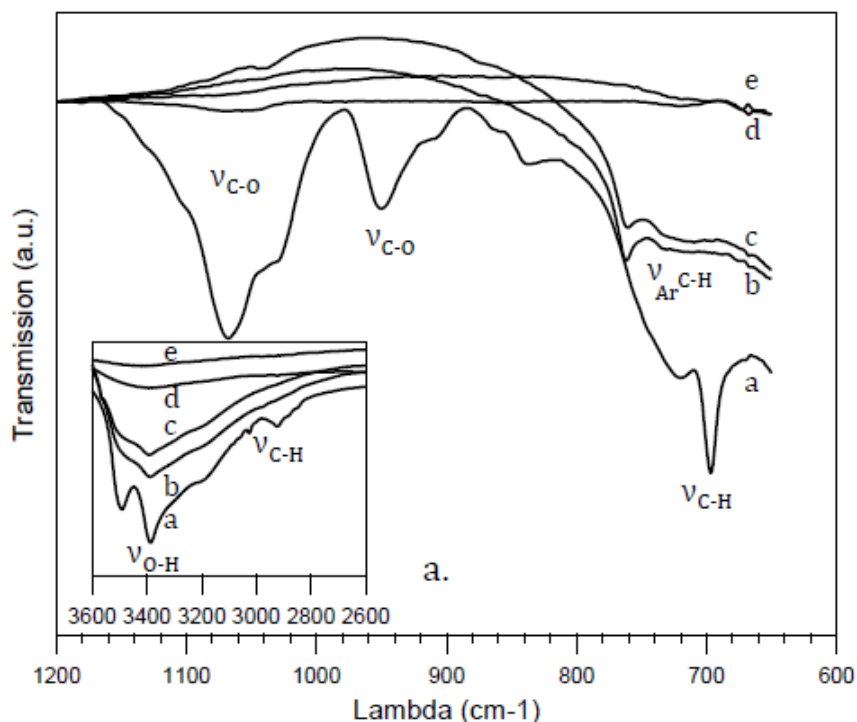


Entre 260 et 305 °C, une forte diminution de l'épaisseur (~24 %) est observée et est attribuée à la nucléation et à la cristallisation de NiO. La température de cristallisation estimée à partir de la courbe dérivée (rouge) est de 290 °C pour la phase NiO. Ce pic est aussi présent sur la courbe dérivée du film mince de composition NiO et est absent sur celle obtenues pour le CGO pur. Les analyses par diffraction des rayons X menées sur les films de NiO-CGO calcinés à différentes températures confirment ce résultat. Nous constatons la présence de pics de diffraction correspondant à la phase cubique de NiO (Figure 3-3). Comme dans le cas de l'oxyde de cérium dopé, le chauffage du film hybride entraîne des réactions, d'hydrolyse et de condensation, qui donnent lieu à la formation de l'oxyde de nickel. Les réactions peuvent être décrites par les équations suivantes :



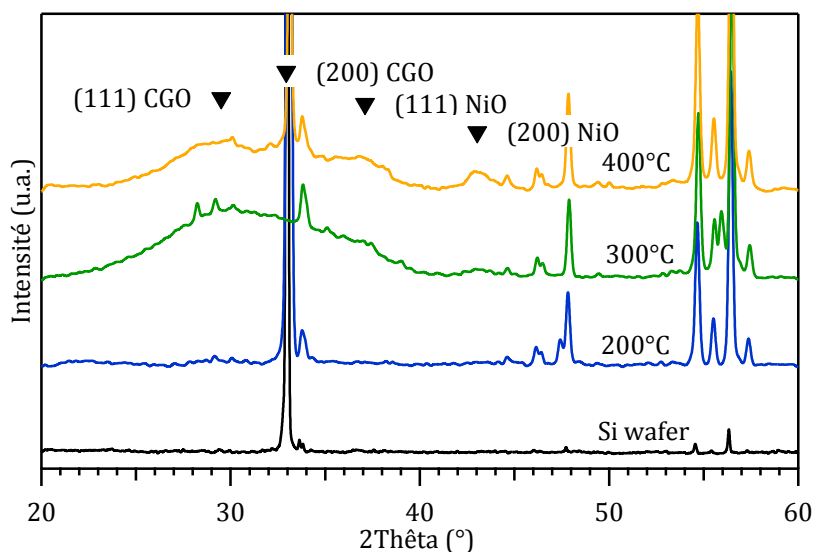
Entre 305 et 335 °C, la diminution de l'épaisseur et le pic dérivé associé sont attribués à la décomposition du bloc polystyrène, PS, du copolymère. Ce pic est présent également sur la courbe dérivée du film mince de composition NiO. La décomposition du PS commence autour de ces températures mais se poursuit jusqu'à des températures plus élevées. Ceci est mis en évidence par les expériences de spectroscopie infra-rouge (Figure 3-2). Nous remarquons que dans l'intervalle de température 400–500 °C, les pics de vibrations des liaisons C–H du groupement aromatique situés entre 710 et 780 cm<sup>-1</sup>, disparaissent. Le pic de la décomposition du PS n'est pas observé sur les courbes dérivées de l'épaisseur du film de CGO pur. En effet, dans ce cas la cristallisation de l'oxyde a déjà eu lieu ce qui empêche une réorganisation du film.





**Figure 3-2 : Spectre Infra-Rouge de films minces de NiO50-CGO50 calcinés à différentes températures. (a) 150 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C, (e) 800 °C**

Au-delà de 350 °C, nous observons une légère augmentation de l'épaisseur des films (Figure 3-1) et une augmentation de l'indice de réfraction (Annexe 2), correspondant à une densification du film. Ces résultats sont confirmés par les analyses de diffraction des rayons X *ex situ*. Pour les températures 300 et 400 °C, à partir des pics de diffraction (Figure 3-3), nous avons estimé à l'aide de l'équation de Scherrer la taille des cristallites de CGO et NiO. Nous remarquons une augmentation de la taille des cristallites. Les tailles des cristallites de CGO et NiO sont de  $1,1 \pm 0,1$  nm et  $2,7 \pm 0,8$  nm de diamètre à 300 °C et passent à  $1,3 \pm 0,1$  et  $3,8 \pm 0,5$  nm de diamètre à 400 °C. Cette étape correspond à une densification du film accompagné d'un « léger » grossissement de la taille des cristallites.



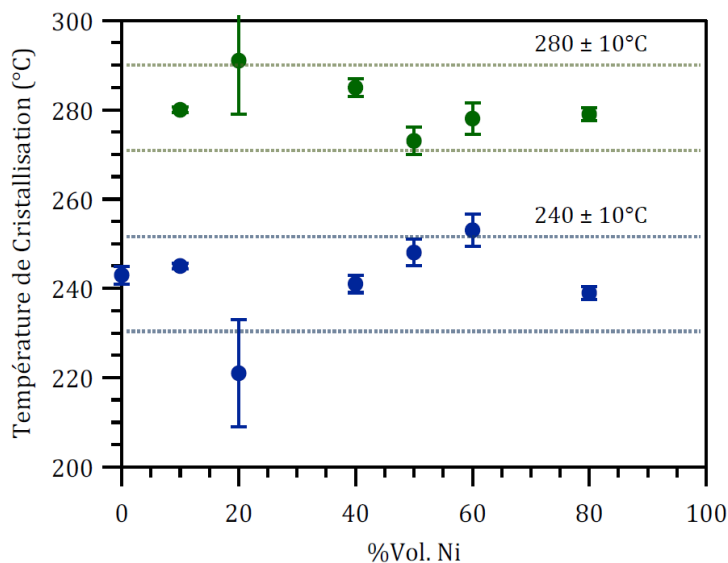
**Figure 3-3: Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces poreux de NiO50-CGO50 calcinés pendant 1h à différentes températures sous air ( $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Les pics fins supplémentaires correspondent au substrat de silicium (Si wafer).**

A partir de ces différentes observations, le mécanisme de formation du film mince NiO-CGO suivant est proposé :

- i. Décomposition du bloc PEO du copolymère vers  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- ii. Hydrolyse, condensation, nucléation et début de la cristallisation de CGO vers  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- iii. Hydrolyse, condensation, nucléation et début de la cristallisation de NiO vers  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- iv. Décomposition du bloc PS du copolymère de  $\sim 300\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **3.2.2.2 Effet du pourcentage de Nickel**

Les températures de cristallisation des phases inorganiques (CGO, NiO) ont été déterminées par thermo-ellipsométrie pour un film mince poreux de NiO50-CGO50. La même étude a été réalisée sur des films composites de compositions différentes en NiO (Figure 3-4). Dans ce travail, nous remarquons que les températures de cristallisation de CGO et NiO déterminées par la thermo-ellipsométrie varient peu et restent dans le domaine d'erreur.



**Figure 3-4 : Température de cristallisation de CGO (bleu) et NiO (vert) en fonction du pourcentage volumique de Ni(O) dans les films minces poreux de NiO–CGO, déterminée par analyse *in situ* de thermo–ellipsométrie.**

### 3.2.2.3 Conclusion

L'utilisation de la thermo-ellipsométrie nous a permis de proposer un mécanisme de formation pour les films minces de NiO–CGO en quatre étapes. Ces étapes ont été attribuées à la décomposition des blocs du copolymère et à la cristallisation des phases inorganiques. L'ordre de ces différentes étapes va déterminer la qualité de la microstructure et la structure du film mince poreux. La séparation de ces différentes étapes n'est pas toujours possible, elle peut être dans certains cas contrôlée par la vitesse de montée en température.

Dans notre cas pour une montée en température de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , les résultats ont été reproductibles pour des films minces de composition différente : CGO pur, NiO pur et NiO–CGO avec différents pourcentages en NiO.

Après avoir déterminé le mécanisme de formation des films minces de NiO–CGO, les paragraphes suivant porteront sur la caractérisation de la microstructure et de la structure des films après traitement thermique à haute température, c'est-à-dire supérieure à  $500\text{ °C}$ .

## 3.3 Caractérisations structurale et microstructurale de films de NiO–CGO

### 3.3.1 Etude du réseau poreux des films minces de NiO–CGO

Les résultats présentés dans cette partie concernent uniquement des films minces réalisés avec le tensio-actif PS40–PEO45 (cf Annexe 1).

### 3.3.1.1 Etude du réseau poreux par microscopie électronique à balayage

Le réseau poreux des films minces de NiO50–CGO50 calcinés à 600°C a été observé par microscopie électronique à balayage (Figure 3-5). Les images MEB mettent en évidence la présence de pores asymétriques, sphériques en surface et ellipsoïdaux dans l'épaisseur du film. La distribution du diamètre moyen des pores a été examinée par une analyse des images MEB effectuée en surface avec le logiciel Igor Pro (cf. Annexe 2). Une distribution du diamètre moyen du pore comprise entre ~6 nm et ~70 nm avec une moyenne centrée autour de ~22 nm est obtenue (Figure 3-5). Ce résultat indique la présence de pores de dimension variable. Nous avons évalué le rapport d'anisotropie,  $R_{a/b}$ , qui est défini comme le rapport entre le grand diamètre,  $a$ , et le petit diamètre,  $b$ . Ce rapport augmente avec la température, montrant un écrasement des pores dans l'épaisseur du film qui s'accompagne d'une diminution de cette dernière. Ce phénomène est lié à plusieurs phénomènes : (i) la décomposition du bloc PS du copolymère, libérant la porosité, (ii) la modification des murs par cristallisation des nanoparticules. La réduction de l'épaisseur du film s'effectue perpendiculairement au plan du film.

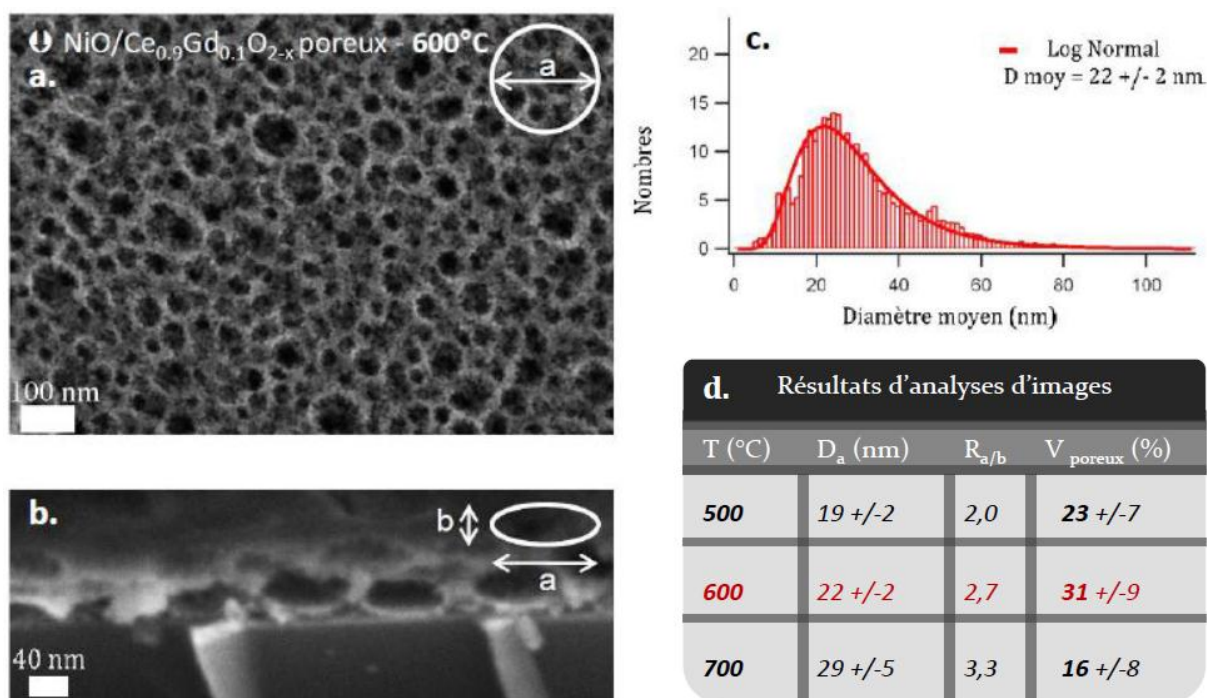


Figure 3-5 : Images MEB de surface (a) et de section (b) d'un film mince à porosité hiérarchisée de NiO50–CGO50 calciné à 600 °C pendant 1h. (c) La distribution du diamètre moyen de surface des pores du même film mince. (d) Le diamètre  $D_a$ , le paramètre d'anisotropie  $R_{(a/b)}$  et le volume poreux (%) provenant de l'analyse d'image MEB de film mince poreux de NiO50–CGO50 calciné à différentes températures pendant 1 h.

Par la technique d'analyse d'image, une estimation du volume poreux du film a pu être effectuée et les résultats sont rassemblés dans la Figure 3-5. Nous constatons : (i) une augmentation du volume poreux entre 500 et 600 °C, (ii) une diminution du volume poreux pour l'échantillon calciné à 700 °C. Cependant, les valeurs du pourcentage volumique obtenues par cette technique sont sous-estimées, car il est difficile d'estimer le volume lié aux micropores par le traitement d'image.

### 3.3.1.2 Caractérisation de la porosité par porosimétrie-ellipsométrie :

Le volume poreux ainsi que la taille des pores ont été évalués par des mesures de porosimétrie. Etant donnée la taille des pores définie précédemment, le solvant utilisé est le toluène, qui présente une tension de surface plus élevée que l'eau. Les résultats obtenus par cette technique sont rassemblés dans la Figure 3-6.

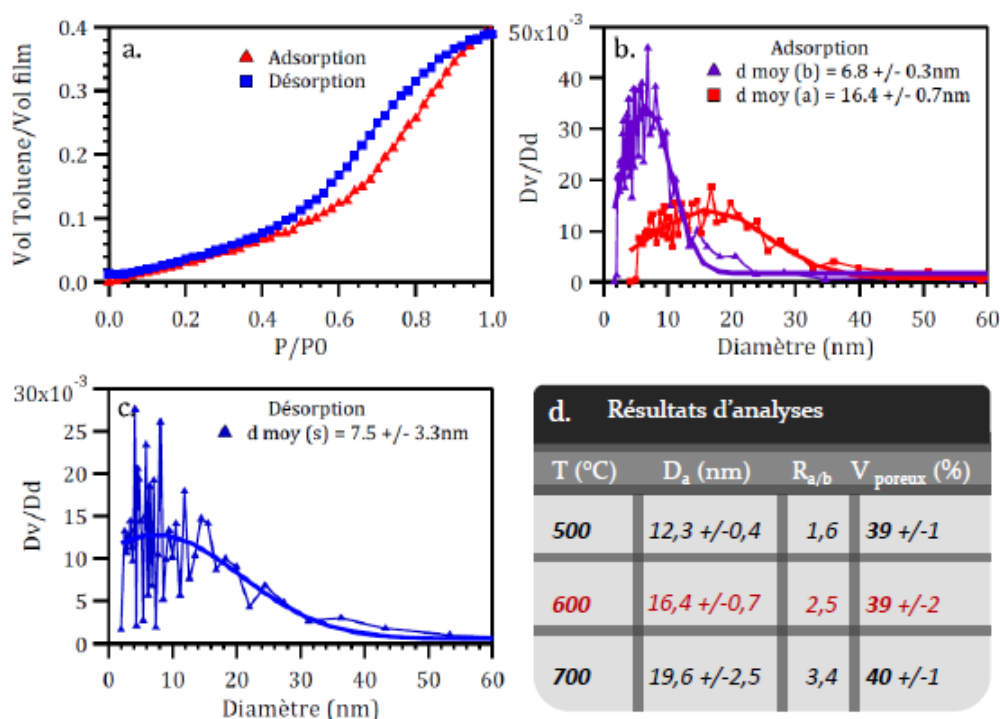


Figure 3-6 : (a) Isotherme d'adsorption/désorption de toluène dans un film mince poreux de NiO50-CGO50 calciné à 600 °C pendant 1 h. (b) Distribution des diamètres moyens D<sub>a</sub> (diamètre dans le plan du film) et D<sub>b</sub> (diamètre perpendiculaire au film) des pores tenant compte de l'anisotropie R<sub>a/b</sub>. (c) Distribution du diamètre des cols de sortie de la porosité du film. (d) Résultats de l'analyse pour des films minces poreux de NiO50-CGO50 calcinés à différentes températures pendant 1h.

A 600 °C, le film mince poreux de NiO50-CGO50 présente une isotherme d'adsorption/désorption de type 4 avec une boucle d'hystérésis de type H4, caractéristique d'un réseau de mésopores de taille inhomogène (Figure 3-4a). L'obtention d'une isotherme

d'adsorption/désorption, confirme que les pores sont interconnectés. Cette connexion se fait directement entre les pores mais aussi via la microporosité présente dans les « murs » inorganiques qui délimitent ces derniers.

A partir de l'isotherme d'absorption/désorption, nous avons estimé le volume poreux, ce dernier est de 39 % à 600 °C. Cette valeur reste constante entre 500 et 700 °C. Contrairement aux résultats précédents, la perte de volume poreux due à la diminution de l'épaisseur est compensée par la formation de micropores.

Le paramètre d'anisotropie a été évalué selon la formule déterminée par Boissière et al.<sup>2</sup> et présentée dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Ici, les épaisseurs à 600°C sont de 100 nm pour le film poreux et 60 nm pour le film dense de composition NiO<sub>50</sub>-CGO<sub>50</sub>.

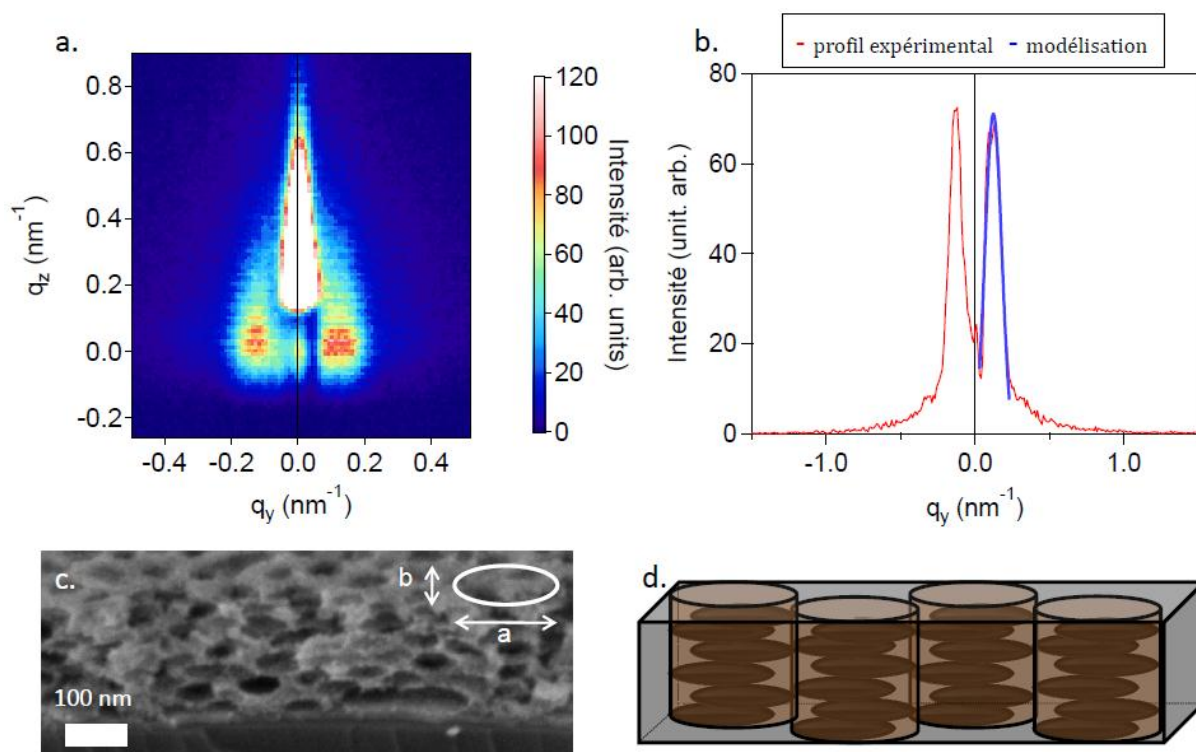
A 600 °C, le paramètre d'anisotropie est de  $R_{a/b} = 2,5$  et augmente avec la température pour atteindre des valeurs de 1,6 à 500°C et 3,4 à 700 °C. Cette augmentation de l'anisotropie est liée à la densification des murs inorganiques qui s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur du film. A partir de ces données, le diamètre moyen  $D_a$  est calculé et est égal à 16,4 nm à 600 °C. En considérant un pore anisotrope, nous pouvons estimer le diamètre du pore, perpendiculaire au plan du film. Il est dans ce cas de  $6,8 \pm 0,3$  nm ( $D_b$ ). Nous remarquons que  $D_b$  diminue avec la température pour atteindre une valeur de  $5,8 \pm 0,4$  nm à 700 °C. Cette évolution confirme un phénomène de densification plus important dans l'épaisseur du film. A partir de la courbe obtenue en désorption, nous pouvons estimer le diamètre des cols entre pores. Pour un film calciné à 600 °C, la distribution est large et centrée sur  $7,5 \pm 3,3$  nm.

### **3.3.1.3 Organisation de la mésoporosité**

Un film de NiO-CGO poreux de 150 nm d'épaisseur a été analysé par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) afin de déterminer l'organisation des pores. Le cliché obtenu est présenté sur la Figure 3-7a.

Sur le cliché de diffusion obtenu, des lobes d'intensités symétriques allongés selon l'axe  $q_z$  sont observés. Ce cliché de diffusion rend compte d'une organisation d'objet perpendiculaire au plan du substrat (plan xy). La Figure 3-7b présente le profil linéaire à  $q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui correspond à l'intensité maximale des deux lobes inférieurs. Le profil linéaire a été modélisé à l'aide du logiciel Igor Pro en considérant des objets colonnaires répartis de manière hexagonale selon le plan xy. Un bon accord entre le profil expérimental en rouge et le profil simulé en bleu est obtenu. Ceci confirme une organisation hexagonale de type p6m d'objet anisotrope (colonnaire). A partir des positions  $q_y$  des pics du profil linéaire, la distance centre-à-centre et le diamètre moyen des colonnes poreuses ont été déterminés. Le film poreux de NiO<sub>50</sub>-CGO<sub>50</sub>

étudié présente des pores ellipsoïdaux connectés entre eux par leurs sommets comme représenté sur la Figure 3-7d. Le diamètre moyen des colonnes poreuses et leur distance de corrélation sont respectivement de  $34 \pm 6$  nm et de  $47 \pm 9$  nm. Ces valeurs sont en accord avec les observations réalisées par microscopie électronique à balayage (Figure 3-7c).



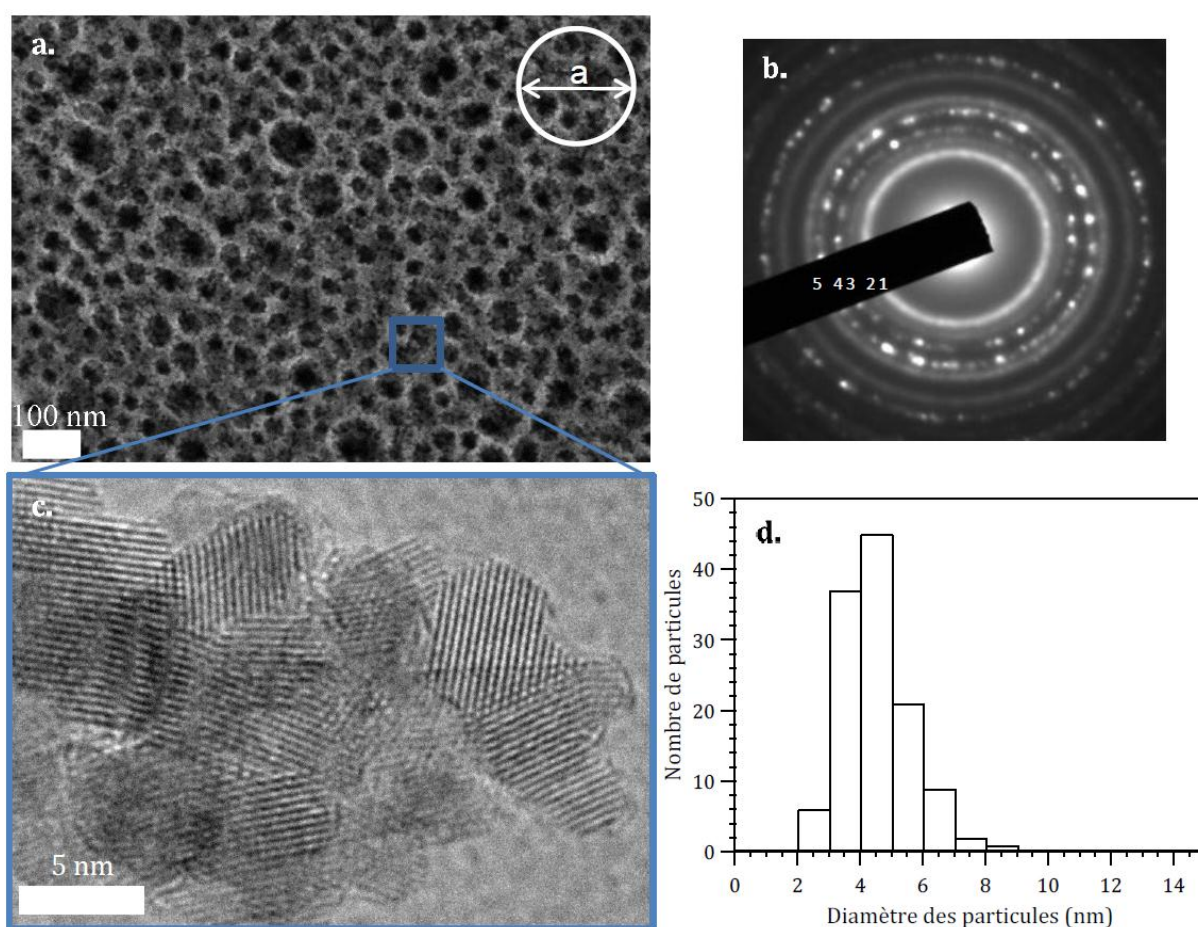
**Figure 3-7: (a) Cliché GISAXS d'un film mince NiO50-CGO50 poreux (PS40-b-PE045) calciné à 700 °C pendant 10 h sous air et (b) profil linéaire à  $q_z = 0$  nm<sup>-1</sup>. (c) Image SEM-FEG de la section d'un film mince poreux de NiO50-CGO50 calciné à 700 °C-10 h. (d) Schéma de l'organisation colonnaire des pores connectés dans le film mince.**

### 3.3.2 Caractérisation du réseau inorganique des films minces de NiO-CGO

La structure cristalline et la composition des films minces NiO-CGO ont été caractérisées par différentes techniques *ex situ* (DRX, MEB, EDX...). Nous avons aussi étudié le mécanisme de croissance des particules qui constituent ces films afin de déterminer le domaine dans lequel la microstructure était stable. Ces films vont être intégrés dans des dispositifs électrochimiques à hautes températures (400-600 °C). La stabilité de la microstructure dans les conditions de fonctionnement de l'électrode est un point important qui permet d'assurer leur stabilité au cours du temps.

### 3.3.2.1 Structure cristallographique du réseau inorganique

La Figure 3-8 présente l'analyse par microscopie à balayage et en transmission de films minces de NiO50-CGO50 poreux calcinés à 600 °C. Ces observations montrent que les films sont constitués de nanoparticules de CGO et NiO. Le diamètre des particules est centré vers 5 nm (Figure 3-8d). La diffraction des électrons confirme la présence des phases cristallines NiO et CGO (JCPDS no. 89-5881, 75-0161). En effet, les anneaux de diffraction sont caractéristiques des plans cristallins de ces oxydes. L'attribution des anneaux de la Figure 3-8b donne 1 : (111) CGO, 2 : (200) CGO, 3 : (111) NiO, 4 : (200) NiO, 5 : (220) CGO. Ces résultats confirment la polycristallinité des murs de la structure du film mince poreux.



**Figure 3-8 : (a) Image MEB de surface, (b) Cliché de diffraction des électrons d'un film mince poreux de NiO50-CGO50 calciné à 600°C ; 1 : (111) CGO, 2 : (200) CGO, 3 : (111) NiO, 4 : (200) NiO, 5 : (220) CGO et (c) image MET. (d) Distribution du diamètre des particules provenant de l'analyse d'images MET d'un film mince poreux de CGO-NiO calciné à 600°C.**

La Figure 3-9 présente les analyses *ex situ* de DRX de films minces de NiO50-CGO50 calcinés à différentes températures. Les diagrammes de diffraction mettent en évidence la présence de deux phases cristallines CGO et NiO. Aucune phase secondaire n'est détectée. Ces



observations montrent que les deux phases inorganiques cristallisent séparément. La largeur intégrale des pics de diffraction est importante, caractéristique de particules de petites tailles. Les diamètres moyens des particules estimés à partir de la largeur intégrale des pics de diffraction sont rassemblés dans la Figure 3-9b. Nous constatons que les tailles des cristallites sont faibles, de l'ordre de  $\sim 2,0 \pm 0,4$  nm pour le CGO et de  $\sim 4,0 \pm 0,6$  nm pour NiO à 500°C. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs estimées par les analyses de microscopie électronique en transmission. Les nanoparticules de CGO et NiO dans le film sont alors monocristallines. Par la suite, nous associerons le diamètre des cristallites à celui des particules.

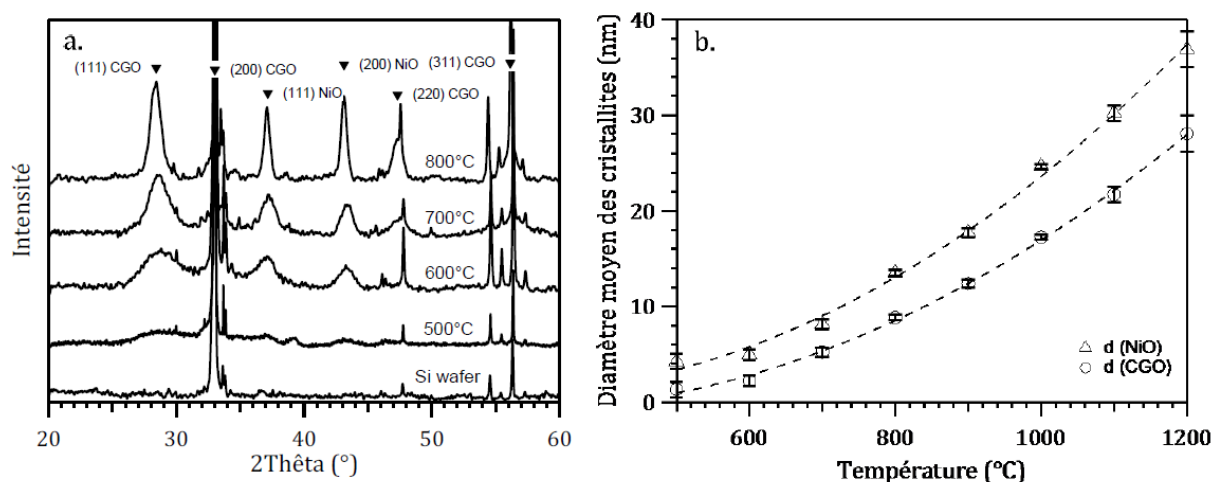


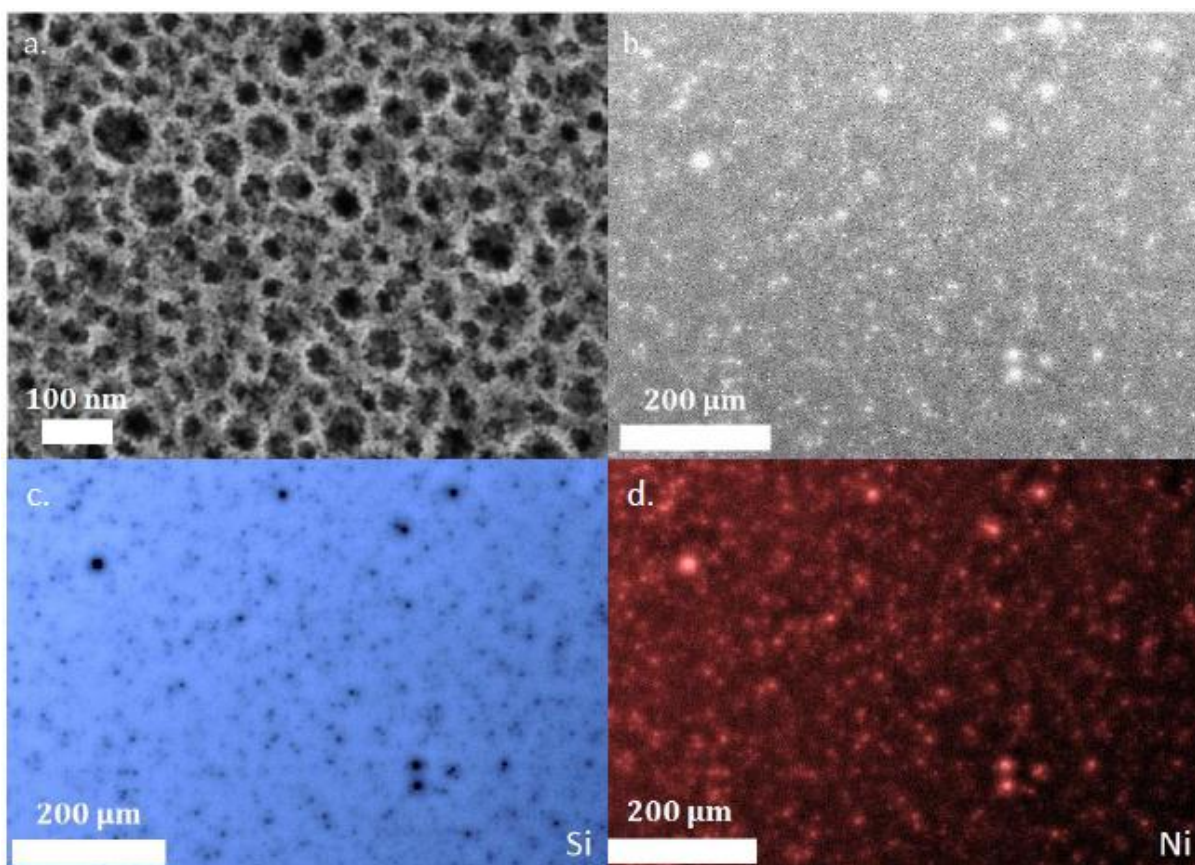
Figure 3-9 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X de films minces poreux de NiO-CGO calcinés pendant 1h à différentes températures sous air ( $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Les pics fins supplémentaires correspondent au substrat de silicium. (b) Diamètres moyens des cristallites de CGO et NiO mesurés par analyse DRX *ex situ* sur des films minces poreux de NiO50-CGO50 calcinés à différentes températures.

La Figure 3-9b présente l'évolution du diamètre des cristallites en fonction de la température de calcination. Elle suit « une loi » de type parabolique en fonction de la température. Dans le cas de CGO, le diamètre de 4 nm à 500°C augmente jusqu'à 37 nm à 1200°C. A haute température (1200°C), le film mince présente des particules de taille nanométrique, 28 nm pour le CGO et 37 nm pour le NiO. Ceci est différent de ce qui est observé lors de la synthèse classique de céramique<sup>3, 4</sup>. (Figure 3-9b).

### 3.3.2.2 Composition chimique de l'anode.

Des analyses élémentaires sur la surface des films ont été effectuées par EDX et les résultats sont rassemblés Figure 3-10. Nous remarquons que les points lumineux sont dus aux électrons secondaires provenant de la topologie de surface, ce qui modifie le contraste de la couleur du même élément. Sur la cartographie d'interprétation représentée par la Figure 3-10c,

le nickel marqué en rouge est réparti de manière homogène sur une surface analysée conséquente (600  $\mu\text{m}$  x 800  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 3-10 : (a) Image SEM–FEG de la structure d'un film mince poreux de NiO50–CGO50 calciné à 600°C déposé sur substrat de silicium. (b) Image SEM–FEG (en électrons rétro diffusés) utilisée pour les cartographies EDX de Si (c) et Ni (d) sur film mince poreux de NiO50–CGO50 calciné à 600°C**

La Figure 3-11 et le Tableau 3-1 présentent les résultats obtenus par EDX pour des films minces poreux de NiO50–CGO50. Dans le tableau, les pourcentages atomiques de Ni, Ce et Gd sont donnés pour différentes zones analysées sur trois films distincts. Nous constatons que les pourcentages atomiques de Gd estimés correspondent à ceux attendus, de 10%. En calculant la valeur du pourcentage volumique d'oxyde de nickel dans le volume inorganique total du film mince, une valeur de 62,4% est obtenue pour l'oxyde de nickel (théorique : 63,4%), ce qui correspondra à une valeur de 49,2%vol. de Ni métallique (théorique : 50%). La composition des films minces poreux de NiO50–CGO50 estimée par EDX (analyse semi-quantitative) est comparable à celle obtenue par le calcul théorique.

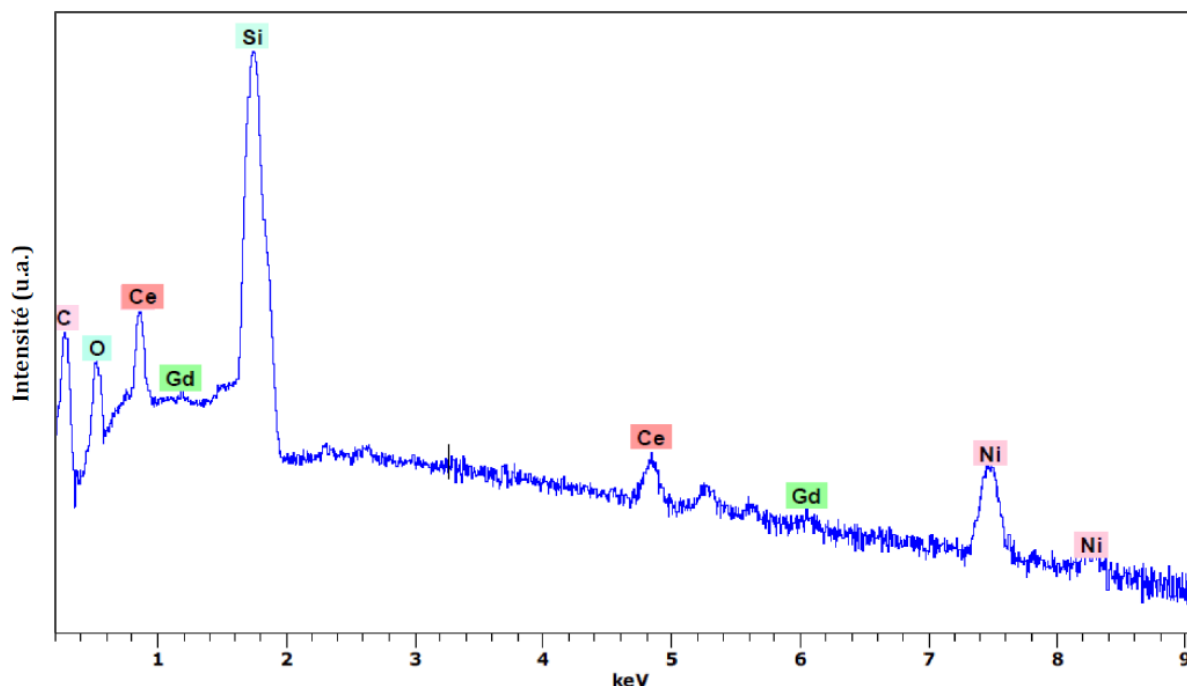


Figure 3-11 : Exemple de spectre EDX obtenu pour un film mince poreux de NiO50–CGO50 calciné à 600°C.

Les films minces de CGO–NiO sont constitués de nanoparticules de NiO et CGO assemblées entre elles dans deux réseaux distincts, à 3–D. La composition chimique des films minces a été étudiée par EDX et les résultats mettent en évidence un dopage de 10% en Gd. De plus, la distribution de l’oxyde de nickel au sein des films minces est homogène, ce qui devrait conduire à une bonne répartition des particules de nickel métallique après réduction. Ces résultats ont été observés pour un rapport volumique de NiO et CGO de 63,4%, ce qui correspond après réduction au composite suivant : Ni50-CGO50.

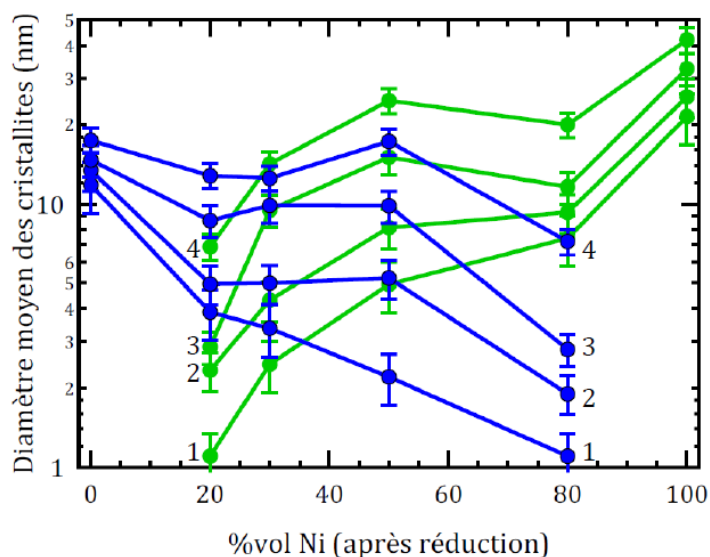
Tableau 3-1 : Pourcentages atomiques de Ni, Ce et Gd évalués par EDX dans plusieurs films minces poreux de NiO50–CGO50 film 1 : (1 et 2), film 2 : (3et 4), film 3 : (5). Les valeurs entre parenthèse représentent le pourcentage atomique pour la formulation :  $Gd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ . L’erreur moyenne est de 0,7%.

Analyse EDX	1	2	3	4	5	Moyenne	Théorique
%atomique. de Ni	77,0	77,8	78,6	77,6	79,1	78,0	78,3
%atomique. de Ce	20,7 (90,0)	20,1 (90,5)	19,2 (89,7)	20,0 (89,3)	18,2 (89,9)	19,8 (89,9)	19,5 (90,0)
%atomique. de Gd	2,3 (10,0)	2,1 (9,5)	2,2 (10,3)	2,4 (10,7)	2,1 (10,1)	2,2 (10,1)	2,2 (10,0)

### 3.3.2.3 Evolution de la croissance cristalline

L'influence de la teneur en nickel sur la taille des cristallites a été étudiée pour des films calcinés à différents températures (Figure 3-12). Dans un souci de lisibilité, les points de la Figure 3-12 sont reliés. La taille moyenne des particules (cristallites) diminue en présence de phase inorganique secondaire. Le diamètre moyen des particules de CGO et NiO diminue respectivement de 12 nm et 21 nm pour les phases pures à 2 nm et 5 nm dans le composite NiO50–CGO50 à 600°C. La croissance cristalline est donc limitée par la présence de phases secondaires<sup>5</sup>. Lorsque la température augmente de 600°C à 1000°C, la taille des particules augmente respectivement pour les deux phases de 2 nm et 5 nm à 18 nm et 25 nm pour CGO et NiO.

A teneur en nickel fixe, la croissance des particules augmente avec la température. A température fixe, plus le pourcentage de nickel est important, plus la taille des particules d'oxyde de nickel augmente, ce qui est l'inverse pour la taille des particules de CGO.



**Figure 3-12 : Diamètre moyen des cristallites de NiO (vert) et CGO (bleu) de films minces poreux en fonction du %vol. de Ni et de la température de calcination (1) 600°C, (2) 700°C, (3) 800°C, (4) 1000°C, (1°C.min<sup>-1</sup>,1h).**

La taille des particules de NiO et CGO reste faible (nanométrique) même après un traitement thermique à haute température et cela quelque soit le pourcentage de nickel présent dans les films minces poreux de NiO–CGO. Ce résultat diffère des résultats observés dans le cas de synthèse solide–solide où les tailles de particule sont généralement microniques. Nous avons alors étudié les mécanismes de croissance des particules dans ces films poreux.

#### **3.3.2.4 Mécanisme de croissance cristallin et tension de surface**

Dans cette partie, nous avons étudié le mécanisme de croissance des nanoparticules de CGO dans les films mésoporeux. Il a été montré dans la littérature que les défauts de structure (dopage, croissance mixte...) influence la diffusion et le mécanisme de croissance des nanoparticules de cérium <sup>6</sup>. Pour cela, des mesures de diffraction des rayons X à incidence rasante sur des films poreux de NiO<sub>50</sub>-CGO<sub>50</sub> et CGO pur calcinés à différentes températures (500-800°C) ont été réalisées. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Gianguido Baldinozzi du Laboratoire de Structure, Propriétés et Modélisation des Solides. Les diagrammes obtenus ont été analysés par la méthode de Rietveld. De cette analyse, nous avons pu (i) déterminer la structure atomique et la taille des nanocristallites, (ii) évaluer les mécanismes de croissance des nanoparticules dans les films poreux et les champs de contrainte présents dans le film.

##### **3.3.2.4.1 Le mécanisme de croissance**

Dans la littérature, de nombreuses études ont traité de la cinétique de croissance de nanoparticules en fonction de la présence de phases secondaires<sup>7,8</sup>, de pores<sup>9</sup>, et de dopants<sup>10,11</sup>.

Plusieurs études ont porté sur la modélisation de l'effet d'une phase secondaire (inorganique ou organique) sur la cinétique de croissance cristalline. La méthode Monte Carlo est utilisée, couplée au modèle de Zener. Ces études montrent que plus la fraction volumique en phase secondaire est importante et plus la taille des particules de la phase étudiée diminue. La porosité, comme phase secondaire, influence aussi la cinétique de croissance des nanoparticules. Liu et al. ont développé un modèle qui décrit l'influence de la porosité sur la croissance des particules <sup>9</sup>. Ils mettent en évidence une relation linéaire entre la surface spécifique et l'inverse du diamètre des particules. Un autre effet de la limitation de la cinétique de croissance cristalline est le dopage. Suzuki et al. <sup>10,11</sup> attribuent cette limitation à la présence du dopant, retardant la croissance cristalline. Le dopant bloque la croissance des particules en précipitant en surface. Dans notre cas, ce phénomène, s'il se produit, ne pourra être observé que pour la phase CGO uniquement.

Avant de décrire les résultats expérimentaux obtenus, nous devons décrire le modèle que nous avons utilisé pour expliquer les cinétiques de croissance des particules dans les films que nous avons fabriqués. Nous considérons que l'évolution du diamètre moyen des nanoparticules en fonction de la température de calcination a lieu via le transport d'atomes aux interfaces. Ce transport est lié, en particulier, à la courbure de surface de ces dernières <sup>12</sup>. De manière générale, les atomes migrent vers le centre, réduisant de cette manière la zone interfaciale. Ainsi, nous pouvons considérer que la tension de surface  $\gamma$  est dépendante de la

taille des particules et que le rayon de courbure  $R$  est proportionnel à la taille moyenne des particules  $d$  ( $d=2R$ ). De plus, nous considérons que la vitesse de variation du rayon de courbure est inversement proportionnelle au rayon du nanocrystal. De cette manière, la cinétique de croissance du diamètre des nanoparticules varie selon une loi parabolique. Enfin, nous considérons que les forces qui agissent sur le nanocrystal sont associées à la courbure de l'interface. Les points énoncés précédemment sont résumés dans l'équation (Eq 3-1) :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{k(T)}{R} \quad \text{Eq 3-1}$$

où  $R$  est le rayon de la particule,  $t$  est le temps, et  $k(T)$  est la constante de vitesse dépendante de la température. Elle suit une loi de type Arrhenius et peut être décrite par l'équation (Eq 3-2):

$$k(T) = \frac{k_0}{T} \exp\left(-\frac{Q_m}{k_B T}\right) \quad \text{Eq 3-2}$$

avec  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $Q_m$  la valeur de l'énergie d'activation de la migration du joint de grain. Cette relation indique que la variable  $k(T)$  dépend de la mobilité des joints de grain et de la tension interfaciale entre les nanoparticules.

Les résultats sont rassemblés dans la Figure 3-13. En combinant les équations (Eq 3-1) et (Eq 3-2), nous avons tracé l'évolution de  $\ln [T(d^2-d_0^2)]$  en fonction de  $1/k_B T$  pour des films minces NiO50–CGO50 calcinés à différentes températures, avec  $d$ , le diamètre des cristallites de CGO et  $d_0$ , le diamètre du nucléus initial. La valeur de  $d_0$  est estimée par MET-HR (Figure 3-14) et par extrapolation à l'origine de la courbe  $\ln [T(d^2-d_0^2)]$  fonction de  $1/k_B T$ . Nous observons une droite sur la gamme de températures étudiées. L'évolution de  $\ln [T(d^2-d_0^2)]$  est linéaire, avec une énergie d'activation pour la migration du joint de grain de 1,42 eV. Ce résultat est en accord avec la littérature : pour un film de CGO dense,  $Q_m$  est de 1,3 eV<sup>6</sup>. De plus, ce résultat montre que la croissance des nanoparticules dans ces films dépend de la courbure de l'interface et non pas de la présence de phases secondaires (NiO) ou de pores.

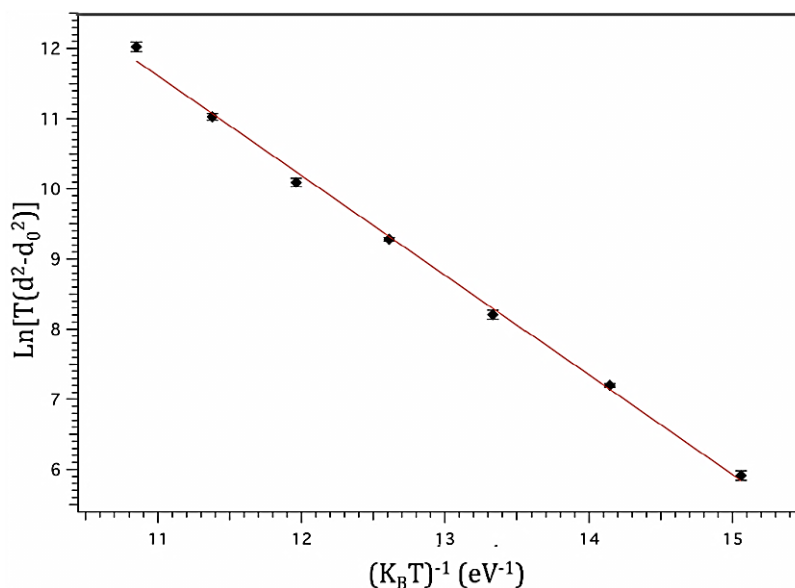


Figure 3-13 : Variation de  $\ln [T(d^2-d_0^2)]$  en fonction de  $1/k_B T$  pour des films minces poreux de NiO50-CGO50. Le diamètre  $d$  est calculé pour des nanoparticules de CGO dans le film composite. L'énergie d'activation effective de migration des nanocristaux de CGO dans les films minces poreux de NiO50-CGO50 est  $Q_m = 1,42(3) \text{ eV} = 137(3) \text{ KJ.mol}^{-1}$  avec un diamètre initial de cristallite de  $d_0 = 1,7 \text{ nm}$ .

Parallèlement, nous avons étudié cette variation dans le cas de film poreux de CGO pur calciné dans la gamme de températures comprise entre 500 et 800°C. La variation de  $\ln [T(d^2-d_0^2)]$  en fonction de  $1/k_B T$  est linéaire, ce qui indique qu'ici aussi la croissance des nanoparticules est contrôlée par la courbure de l'interface. Cependant comme la taille des nanoparticules de CGO pur pour une même température est plus importante que celle observée dans le composite NiO-CGO, nous pouvons en conclure que la mobilité de cette interface est différente.

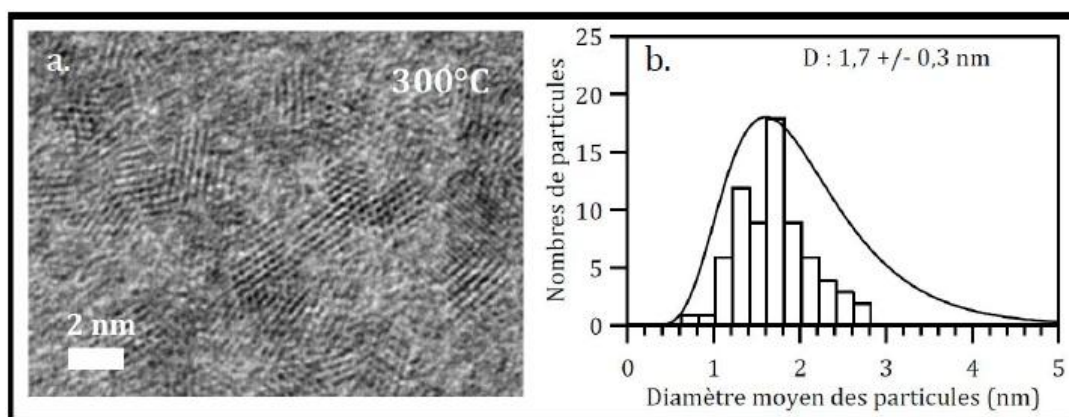


Figure 3-14 : a) Images MET-HR de films minces poreux calcinés à 300°C pendant 1h sous air. b) Diamètre moyen des particules pour un film de NiO50-CGO50 calciné à 300°C sous air.

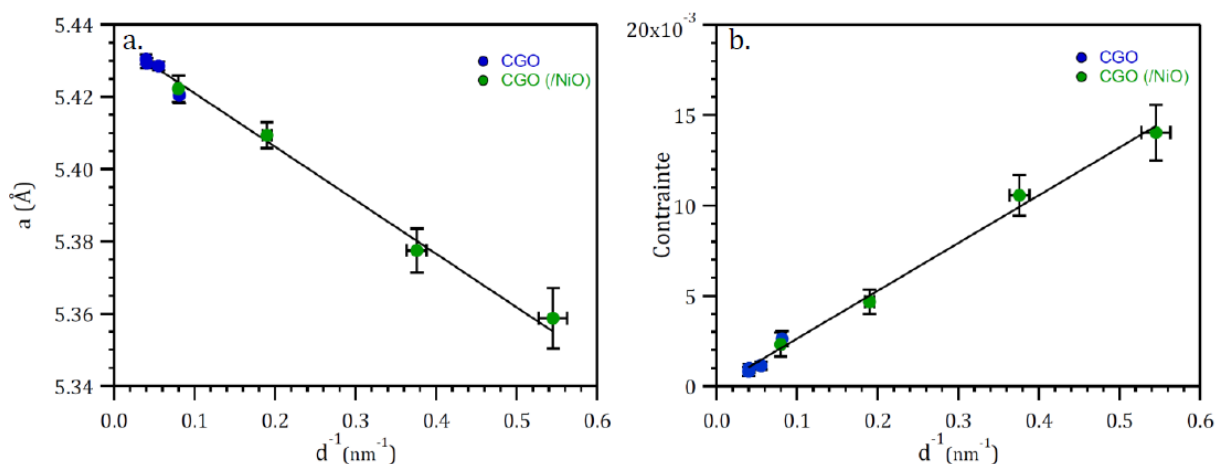
### 3.3.2.4.2 La tension de surface

L'équation de Young–Laplace (Eq 3-3) relie la tension de surface de nanoparticules sphériques à la contrainte interfaciale,  $\sigma_0$ . Cette relation indique que (i) les cristallites dans le film mince poreux présentent un comportement élastique et que (ii) la tension de surface est constante. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3-14, les nanoparticules de CGO dans nos échantillons sont de morphologie sphérique. Nous avons donc utilisé cette relation pour déterminer la tension de surface des nanoparticules de CGO dans les films mésoporeux purs et les films mésoporeux composites.

$$\sigma_0 = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Eq 3-3}$$

avec  $\sigma_0$  la contrainte interfaciale,  $\gamma$  la tension de surface des nanoparticules et  $R$  le rayon des nanoparticules.

La Figure 3-15a représente l'évolution du paramètre de maille,  $a$ , calculé à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, en fonction de l'inverse de la taille des cristallites. Le paramètre de maille,  $a$ , est relié à la contrainte  $\varepsilon = 1/a - a_\infty$ .  $a_\infty$  est la valeur extrapolée du paramètre de maille,  $a$ , pour un cristal infini ( $a_\infty = 5,4355(9) \text{ \AA}$ ). La tension de surface des cristallites de CGO a été estimée à  $3,98(19) \text{ N.m}^{-1}$  dans les films minces poreux, en prenant le module d'Young du cristal infini égal à  $200 \text{ GPa}$  <sup>13</sup>.



**Figure 3-15 : (a) Variation du paramètre de maille,  $a$ , des nanocristallites de CGO dans des films minces poreux de CGO pur et NiO50–CGO50 composite en fonction de l'inverse de la taille des nanocristallites  $d$ . (b) Mise en évidence du comportement élastique des nanocristallites de CGO dans les films minces poreux de CGO et NiO50–CGO50. La contrainte ( $\varepsilon = 1-a/a_\infty$ ) suit une fonction linéaire par rapport à l'inverse du diamètre des nanoparticules.**



Cette valeur est généralement environ le double de l'énergie libre de surface<sup>14</sup>. Ce résultat est en accord avec les énergies libres de surface obtenues par des mesures de calorimétrie <sup>15</sup> sur des nanopoudres d'oxydes agglomérées. De plus, nous constatons une évolution linéaire de la contrainte dans les nanocristallites de CGO présents dans les films minces poreux de CGO pur ou composite de NiO50–CGO50 (Figure 3-15b). Cette observation indique que les tensions de surface dans les nanocristallites de CGO dans les films de CGO pur ou dans le composite NiO50–CGO50 sont identiques et que la présence d'une seconde phase, NiO, ne modifie pas les propriétés élastiques des nanocristallites de CGO.

### 3.3.2.5 Etude de la stabilité de la microstructure

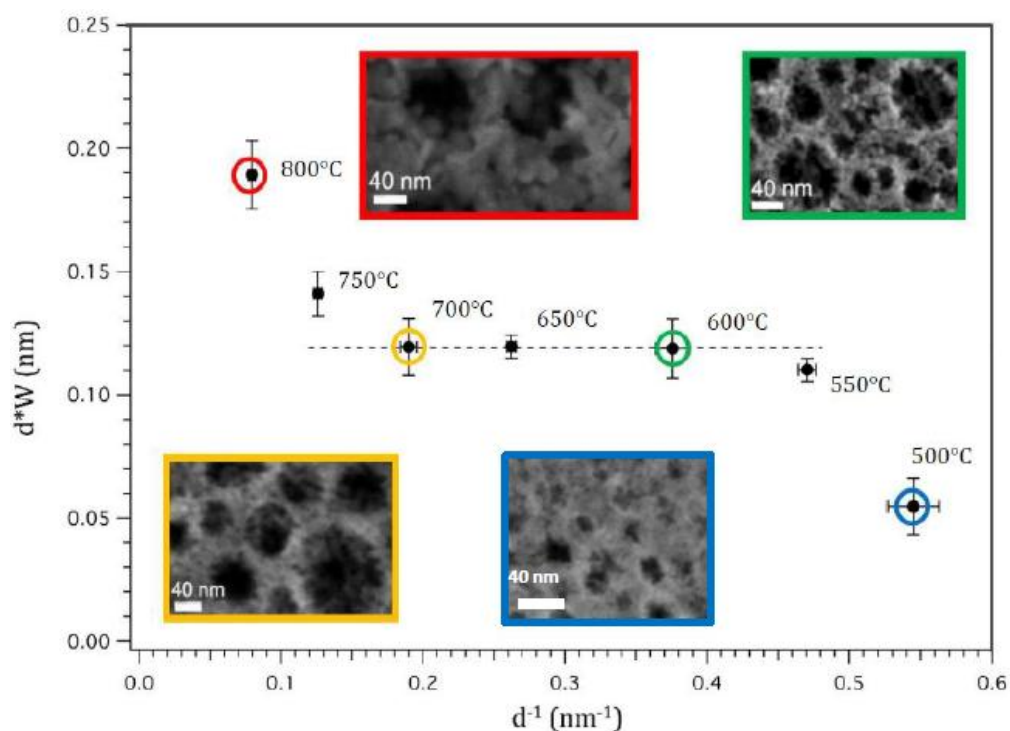
Les films minces mésoporeux sont intégrés dans des dispositifs électrochimiques qui fonctionnent à haute température. Il est important d'estimer la stabilité de la microstructure dans ces conditions. Pour cela, nous avons mesuré les microcontraintes dans des films minces poreux de NiO50–CGO50 calcinés à différentes températures. Ces microcontraintes sont estimées à partir des pics de diffraction et représentent l'écart-type de la valeur de la contrainte  $\varepsilon$ .

Les contacts anisotropiques entre les particules présentent une probabilité de distribution isotropiques<sup>16</sup> car l'échantillon n'est pas texturé. Par conséquent, ces films minces poreux peuvent être modélisés comme un ensemble de particules sphériques subissant une force sans torsion axisymétrique. Suivant l'approche d'Lur'E<sup>17</sup>, le champ de déplacement des cristallites sphériques élastiques a été calculé. A l'interface cristalline, la contrainte radiale  $\sigma_r$  peut être exprimée avec les polynômes de Legendre.

$$\sigma_r = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_n P_n(\cos\theta) \quad \text{Eq 3-4}$$

Dans cette relation, le premier terme de l'expression,  $\sigma_0$ , correspond à la contrainte observée dans le cas d'un nanocristal isolé. Cette valeur  $\sigma_0$  est celle observée dans l'équation de Young-Laplace. Le second terme,  $\sigma_1$ , disparaît pour une force appliquée équilibrée, c'est-à-dire sans torsion axisymétrique. Les autres termes,  $\sigma_2, \dots, \sigma_n$ , dépendent de la topologie des contacts entre particules. En considérant l'effet de la contrainte générée par deux contacts symétriques, le premier terme du développement est  $\sigma_2$ . Cette composante de la contrainte représente une interface de type solide–solide, et la valeur de son module peut aller de  $-\sigma_0$  pour une interface plane (continuité parfaite des plans cristallins entre deux cristallites) à 0 lorsqu'il n'y a aucune modification de la contrainte de surface.

Cette valeur  $\sigma_2$  est proportionnelle à une constante  $W$  provenant de l'écart type de la contrainte sur le volume du nanocrystal. Par conséquent, la contrainte radiale peut s'exprimer en fonction des microcontraintes. Dans ce cas, on peut tracer l'évolution des microcontraintes en fonction de  $d$ , diamètre des nanoparticules. Pour plus de lisibilité, nous avons choisi de représenter l'évolution de  $d*W$  en fonction de  $1/d$  et les résultats sont reportés sur la Figure 3-16.



**Figure 3-16 : Evolution du produit du diamètre des particules et de la microcontrainte en fonction de l'inverse du diamètre des particules de CGO dans les films minces poreux de NiO50–CGO50. La microcontrainte  $W$  est proportionnelle à l'écart-type  $\langle \varepsilon^2 - \langle \varepsilon \rangle^2 \rangle^{1/2}$  et ces valeurs sont calculées en radian.**

Entre 550°C et 700°C, ce produit est constant, ce qui indique que le contact particule–particule n'évolue pas. Ce résultat montre que la microstructure reste stable, malgré l'augmentation de la taille des particules. En dessous de 550°C (1h), la valeur du produit varie, faiblement, ce qui indique une modification de l'interface particule–particule dans les films. En effet à cette température, le film mince poreux contient de la matière amorphe et des cristallites de CGO et NiO. A l'inverse au-dessus de 700°C, le produit  $d*W$  varie avec  $1/d$  et présente des valeurs plus importantes. Ce résultat montre que la modification du contact particule–particule est liée à une évolution de la microstructure. Ces résultats sont confirmés par les analyses MEB (Figure 3-16, en encadrés).

L'augmentation de la microdéformation au-dessus de 700°C peut être liée à l'apparition d'une importante densité de dislocations<sup>18</sup> aux interfaces accompagnée d'un grossissement des nanoparticules. Ces dislocations permettent d'accommoder en particulier l'excès d'énergie aux interfaces.

### **3.3.2.6 Conclusion**

Cette partie porte sur la synthèse, la caractérisation de films composites NiO-CGO de composition variable synthétisés à partir du procédé sol-gel, et calcinés à différentes températures.

Le premier point de cette partie porte sur la compréhension des mécanismes de nucléation-croissance dans les films lors du traitement thermique. Cette étude a été réalisée par l'utilisation d'une technique originale : la thermo-ellipsométrie. Nous avons mis en évidence un mécanisme multi-étapes où la décomposition du bloc polystyrène avait lieu après la formation de CGO et la nucléation de l'oxyde de NiO. Cette étude couplée à d'autres résultats expérimentaux a permis de définir les conditions de traitement thermique adéquates pour synthétiser un film poreux cristallin.

Le deuxième point de cette partie concerne la caractérisation du réseau poreux. Il a été montré que le réseau poreux était constitué de pores ouverts de dimension variable comprise entre 2 et 50 nm de diamètre. Ce réseau est continu, ce qui devrait permettre une bonne diffusion des gaz. La partie suivante est consacrée à la caractérisation du réseau inorganique et à la détermination du mécanisme de croissance des nanoparticules de CGO dans ce réseau poreux. Le réseau inorganique synthétisé est constitué de nanoparticules de NiO et de CGO réparties de manière homogène, et agencées dans un réseau en 3-D délimitant le réseau poreux. La croissance des nanoparticules dans ce réseau complexe est liée principalement à la courbure de l'interface des premiers nucléi formés. Une analyse détaillée des diagrammes de diffraction des rayons X associée à une modélisation des propriétés mécaniques des nanoparticules dans le film a permis d'évaluer les contraintes dans les nanoparticules de CGO et la microcontrainte dans ces films poreux. De ces résultats, le domaine de stabilité de ces films a été déterminé. Enfin pour la première fois, la tension de surface de nanoparticules agencées dans un film en 3-D a pu être mesurée.

## **3.4 Caractérisation électrochimique des films minces de Ni(O)-CGO**

L'obtention d'un film mince poreux de cermet Ni-CGO utilisé comme anode, nécessite la réduction *in situ* de la phase NiO en Ni métallique durant la première mise en fonctionnement de la cellule. Cette réduction influe sur la microstructure et les performances de conduction

électrique de l'anode. Tout d'abord, la porosité de l'anode augmente due à la différence du volume de maille cristalline des phases NiO et Ni <sup>19</sup>. Cette augmentation de la porosité change l'architecture du réseau poreux de l'anode, modifiant la diffusion des gaz au sein du film. Au niveau du réseau inorganique, s'en suit la percolation des particules de nickel, assurant alors la conduction électronique dans le matériau. Le pourcentage volumique minimum théorique de nickel métallique dans l'anode est de 30% environ. Lors de la réduction de l'anode à haute température, des phénomènes de coalescence des particules de nickel sont fréquemment observés, entraînant une perte de la percolation et donc une chute de la conduction électronique.

L'oxyde de cérium substitué au gadolinium constitue la phase oxyde du cermet. Il est connu que sous atmosphère réductrice, à haute température, le cérium peut se réduire avec une transformation des Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> et une compensation de charges par la libération d'électrons. Alors que pour un matériau d'électrolyte ceci est néfaste au bon fonctionnement du générateur, ce problème est mineur dans le cas du cermet puisqu'on cherche à avoir un matériau conducteur mixte, par ions oxyde et par électrons. Cette réduction partielle du cérium due à la faible pression en oxygène côté anode, peut au contraire compenser la perte de percolation électronique du réseau métallique de nickel qui résulte de la coalescence des particules comme décrit précédemment. La température « critique » correspondant au début de la réduction du cérium est classiquement de 600°C pour des particules cristallines de Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> <sup>20</sup>.

Dans cette partie, nous traiterons de la réduction du matériau d'anode et ses conséquences sur les propriétés microstructurales et électrochimiques suivant deux stratégies :

- une première étude concerne la caractérisation *ex situ* de films minces poreux d'anode préalablement réduits,
- une seconde approche consiste à suivre *in situ*, par spectroscopie d'impédance et par diffraction des rayons X, la réduction de l'oxyde de nickel. Dans ce travail, l'évolution des propriétés de conduction sera corrélée aux changements microstructuraux des films minces poreux anodiques (Ni(O)-CGO). Cette corrélation devrait conduire à une compréhension des différents phénomènes observés lors de la mise en fonction de la cellule mais aussi au cours de son fonctionnement. Nous avons effectué des études dynamiques (rôle de la température) et cinétiques (évolution temporelle à une température fixée) par ces deux techniques. Ainsi, les différents phénomènes de percolation, réduction, coalescence ont été observés et seront discutés.

### 3.4.1 Films minces d'anode étudiés et conditions expérimentales

Des films minces poreux de NiO–CGO, ont été déposés sur des substrats d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> denses et de silicium avec des épaisseurs variant de 50 à 200 nm. Plusieurs compositions ont été synthétisées de manière à atteindre après réduction de l'oxyde de NiO en Ni métallique les compositions suivantes : Ni/CGO de 30/70, 40/60, 50/50 et 70/30 ; ces rapports sont exprimés en pourcentage volumique. Ces films minces ont été traités thermiquement jusqu'à 700°C pendant 10h (vitesse de montée et de descente en température : 1°C.min<sup>-1</sup>) (cf. Annexe 1). Ce protocole a été effectué pour chaque échantillon caractérisé par un suivi *in situ* de la réduction des films de NiO-CGO par spectroscopie d'impédance et diffraction des rayons X.

Pour les mesures réalisées par spectroscopie d'impédance, nous avons choisi une configuration classique à deux électrodes de surface pour l'analyse, des films minces (cf. Annexe 2). Les mesures ont été effectuées sous un flux de 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> avec un débit de 3 L.h<sup>-1</sup> dans une enceinte hermétique à l'atmosphère extérieure. L'amplitude du signal en tension est de 50 à 200 mV, et aucune tension continue n'est appliquée. La gamme de fréquence balayée est de 1 MHz à 1 Hz, avec 11 points par décade et réalisée à partir d'un potentiostat PGSTAT20, Autolab Ecochemie BV.

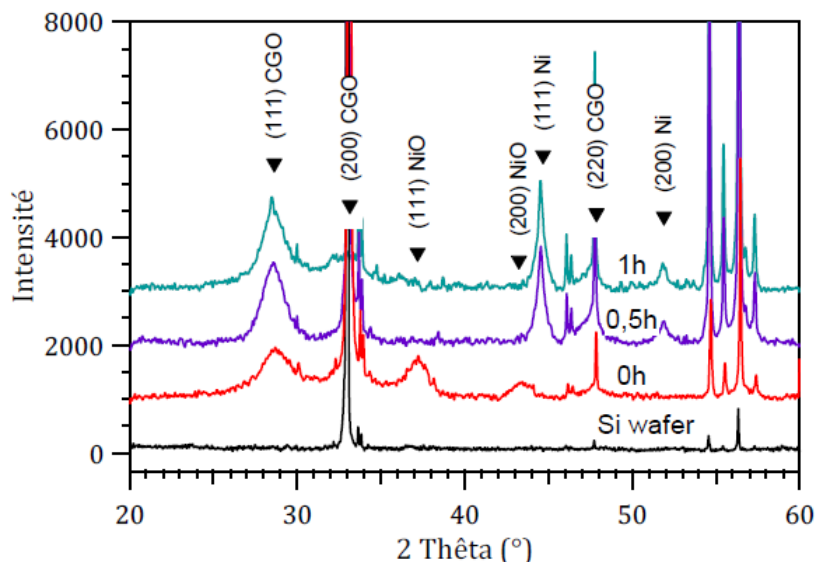
Pour les mesures *in situ* du suivi de la réduction par diffraction des rayons X, un mélange gazeux constitué de 3%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à un débit de 6 L.h<sup>-1</sup> a été utilisé dans une cellule hermétique avec des fenêtres en carbone amorphe, laissant passer les rayons X. Pour l'étude cinétique de réduction, la montée en température jusqu'à la valeur de mesure a été effectuée sous flux d'azote (N<sub>2</sub>) avec un pallier de 2 h, ensuite un débit de 6 L.h<sup>-1</sup> de 3%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a été utilisé. L'introduction du mélange gazeux correspond au temps, t = 0. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Rose-Noëlle Vannier de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide de Lille.

### 3.4.2 Caractérisation *ex situ* de films minces poreux de Ni(O)–CGO après réduction

Les films minces poreux de NiO50–CGO50 de 120 ± 10 nm d'épaisseur calcinés sous air à 700 °C (vitesse de montée et descente en température : 1 °C.min<sup>-1</sup>) pendant 10 h ont été réduits sous 10%H<sub>2</sub>/Ar à 580 °C pendant 30 min, 1h et 15h.

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur ces films avant et après réduction. Avant réduction, (Figure 3-17) les phases cristallines NiO et CGO sont observées alors qu'après le traitement sous 10% H<sub>2</sub>/Ar, les pics relatifs au Ni métallique apparaissent alors que ceux relatifs au CGO ne bougent quasiment pas. L'équation de Scherrer a permis d'estimer la taille des cristallites de chacune des phases. Le diamètre moyen des cristallites de CGO ne varie quasiment pas et est de 4,2 nm. Par contre, dans le cas du Ni, il varie en fonction du traitement. Il

passe de  $14 \pm 2$  nm pour un traitement de 30 min à  $16 \pm 2$  nm pour un traitement de 1 h. Le diamètre des cristallites de NiO avant réduction est de  $5 \pm 1$  nm (0h).



**Figure 3-17 : Diagrammes de DRX de films minces poreux de Ni(O)50–CG050 calcinés à 700°C sous air (0h), et réduits à 580°C pendant 30 min (0,5h) et 1h sous 10% $H_2$ /Ar.**

La Figure 3-18 présente les clichés de microscopie électronique à balayage des films minces poreux de Ni50–CG050 avant et après réduction. Nous observons des agglomérats de 40 nm pour un traitement de 30 min, de 70 nm pour un traitement de 1 h et de 100 nm pour un traitement de 15 h. En effet, plus le temps de réduction est long, plus la taille moyenne des agglomérats est importante.

Ces résultats montrent que la cinétique de réduction des films minces poreux est rapide. Ceci peut s'expliquer par la faible épaisseur des films étudiés et leur porosité structurée et accessible. De plus, nous constatons que les particules de Ni coalescent et ce phénomène est d'autant plus important que le temps de réduction est long. En revanche, le diamètre des particules de CGO ne change pas. Pour mieux comprendre les changements qui ont lieu lors du traitement de réduction, nous avons suivi *in situ* la réduction de l'oxyde de nickel par diffraction des rayons X et spectroscopie d'impédance.

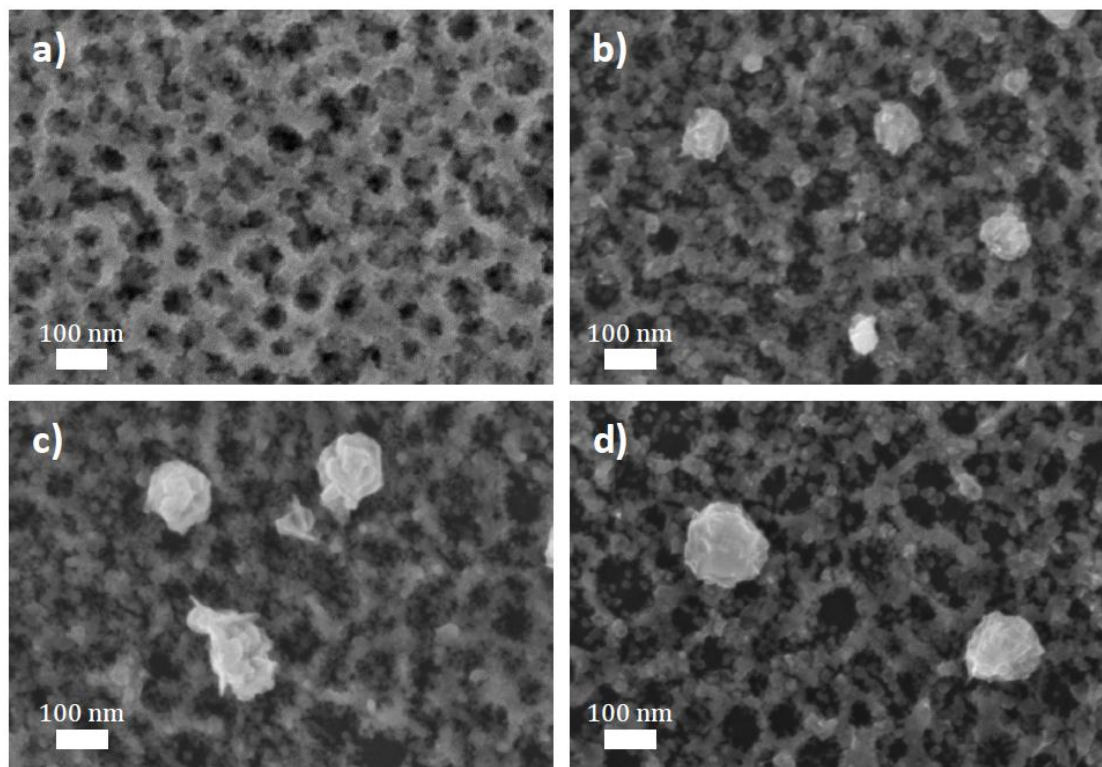


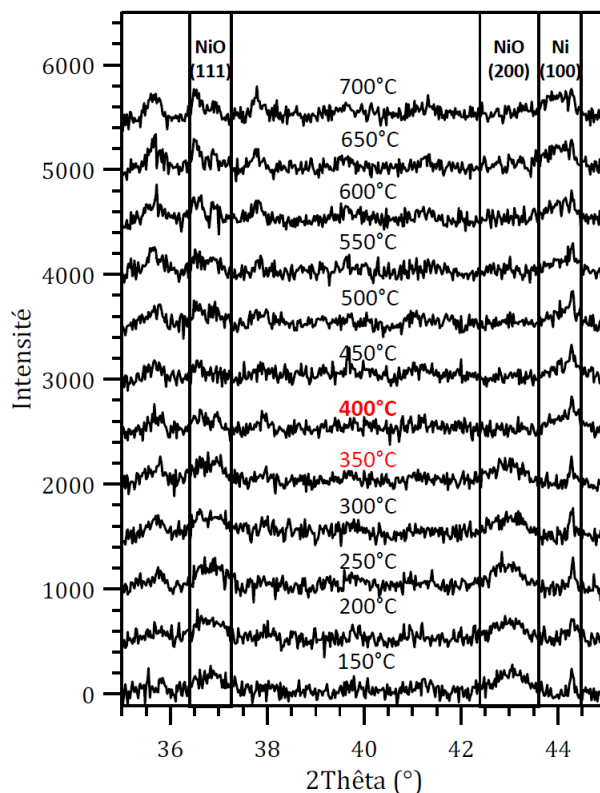
Figure 3-18 : Images SEM-FEG de surface de films minces poreux de Ni(O)50-CGO50 calcinés à 700°C sous air (a) puis réduits à 580°C pendant 30 min (b), 1h (c), 15h (d) sous 10% $H_2$ /Ar.

### 3.4.3 Suivi dynamique *in situ* des propriétés électriques et microstructurales lors de la réduction des films minces poreux de NiO-CGO

#### 3.4.3.1 Suivi *in situ* de la réduction de NiO par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour suivre *in situ* la réduction de l'oxyde de nickel. Un film mince poreux de NiO50-CGO50 calciné à 700°C pendant 10h a été analysé sous un flux de 3% $H_2$ /Ar en fonction de la température (Figure 3-19). Nous observons dans le domaine angulaire choisi ( $35^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ), trois pics de diffraction correspondant aux plans (111) et (200) de la phase NiO et au plan (100) de la phase Ni.

Entre 350 et 400°C, nous observons un changement de phase de l'oxyde de nickel vers la phase nickel métallique, correspondant à une diminution de l'intensité des pics de diffraction de l'oxyde de nickel et à une augmentation de celle relative au nickel métallique. Cette température de réduction de l'oxyde NiO en Ni se situe dans le domaine de température visé, 400–600°C, pour le fonctionnement de la cellule complète.



**Figure 3-19 : Diffractogrammes X d'un film mince poreux de Ni(O)50–CGO50 calciné à 700°C (2°C/min, 10h) sous air, et réduit sous 3% $H_2$ /Ar (6 L.h<sup>-1</sup>) à différentes températures. Elles varient de 150°C à 700°C. NiO (JCPDS : 089-5881) et Ni (JCPDS : 065-2865).**

### 3.4.3.2 Suivi *in situ* de la réduction de NiO par spectroscopie d'impédance

Sur la Figure 3-20, sont représentés les diagrammes d'impédance enregistrés pour un film de Ni(O)70–CGO30 au cours du cycle de montée et de descente en température de 350°C à 550°C sous 10% $H_2$ / $N_2$ . Pour chaque température, nous avons attendu une heure de stabilisation avant de faire la mesure. Les diagrammes d'impédance présentent un demi-cercle sur l'ensemble de la gamme de fréquences utilisées et ce quelque soit la température considérée. Il n'a pas été possible de les analyser en plusieurs contributions qui auraient pu représenter les phases inorganiques, les grains et joints de grains, les différentes porosités. Ceci est lié à la taille nanométrique des particules dans nos échantillons<sup>1</sup>.

De fait, nous avons mesuré la résistance totale du film mince de Ni(O)70–CGO30 aux différentes températures par la valeur de l'intercepte entre le diagramme et l'axe des parties réelles de l'impédance totale, aux plus basses fréquences de mesure. Entre 350°C et 400°C, la résistance diminue, de 5,4 M $\Omega$  à 65 $\Omega$ , ce qui correspond à la percolation des particules de nickel métallique dans le film. La conductivité du film mince poreux de Ni(O)70–CGO30 évolue d'une conductivité majoritairement ionique (1,1 S.m<sup>-1</sup>) à une conductivité de type métallique



( $9 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ ). Au-delà, la résistance du film augmente avec la température et atteint  $1,3 \text{ k}\Omega$  à  $550^\circ\text{C}$ . Au cours de la descente en température, la résistance se stabilise et est de  $30 \text{ k}\Omega$  environ à  $350^\circ\text{C}$ .

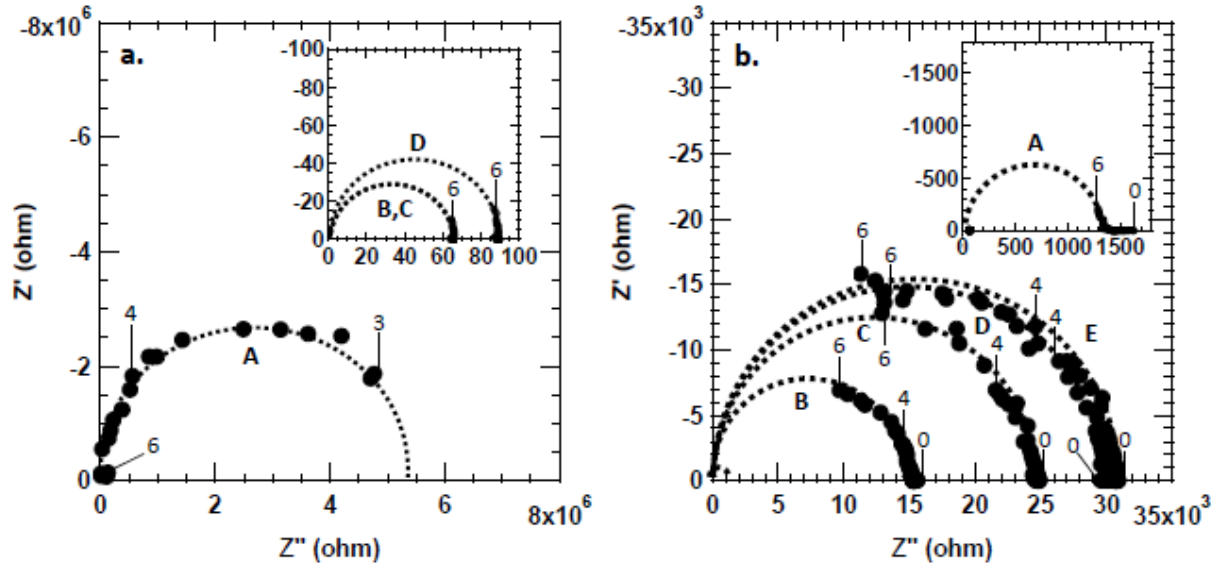


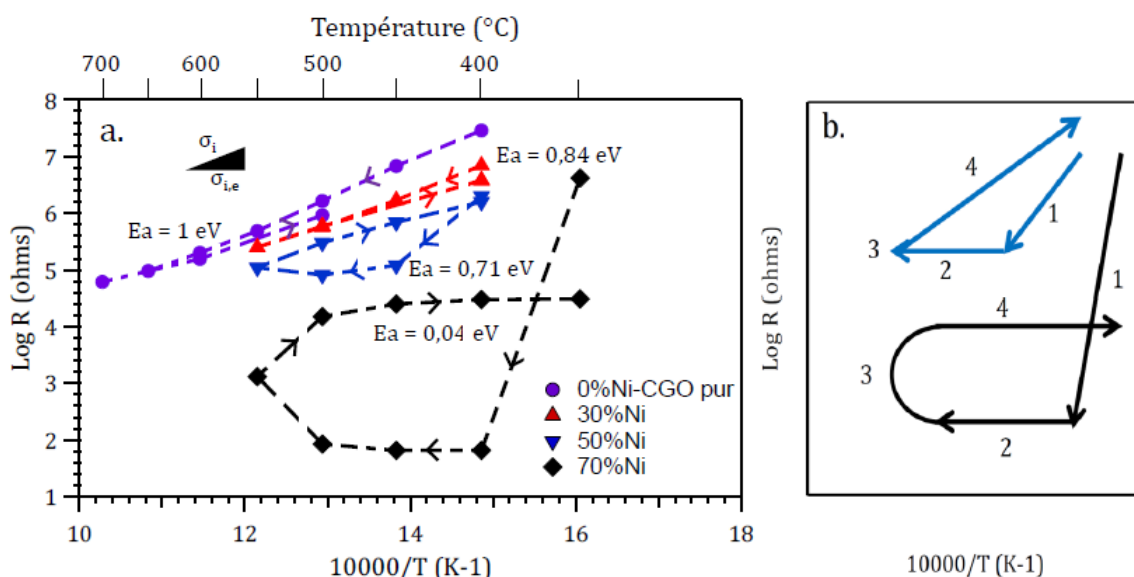
Figure 3-20 : Diagrammes d'impédance d'un film mince poreux de Ni(O)70-CGO30 d'épaisseur  $\sim 120 \text{ nm}$  enregistrés lors de la montée en température :  $350^\circ\text{C}$  (Aa),  $400^\circ\text{C}$  (Ba),  $450^\circ\text{C}$  (Ca),  $500^\circ\text{C}$  (Da),  $550^\circ\text{C}$  (Ab), et lors de la descente en température à  $550^\circ\text{C}$  (Ab),  $500^\circ\text{C}$  (Bb),  $450^\circ\text{C}$  (Cb),  $400^\circ\text{C}$  (Db),  $350^\circ\text{C}$  (Eb), sous flux ( $3 \text{ L.h}^{-1}$ ) d'hydrogène ( $10\% \text{ H}_2/\text{N}_2$ ). Le logarithme des fréquences de mesure a été reporté sur les diagrammes.

La capacité C du film a été évaluée à partir de ces diagrammes. Cette valeur varie de  $2,7 \cdot 10^{-11} \text{ F}$  pour un échantillon qui présente une conduction ionique et elle est de  $4 \cdot 10^{-8} \text{ F}$  pour un échantillon de type métallique. Enfin, elle est de  $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ F}$  à  $350^\circ\text{C}$ . Ces valeurs correspondent aux données de la littérature<sup>1, 21, 22</sup>. Ces modifications de conductivité et de capacité confirment la réduction du NiO en Ni et la coalescence des particules de nickel au cours du traitement.

#### 3.4.3.2.1 Influence du pourcentage de nickel

La Figure 3-21a présente l'évolution de la résistance totale dans les coordonnées d'Arrhenius de films minces poreux en fonction de la température pour des pourcentages en Ni variables. La courbe représentant le film mince poreux de CGO pur sert de référence aux autres courbes pour les films composites. Ces évolutions changent en fonction de la teneur en nickel. Pour des teneurs en NiO (faible), le comportement observé est comparable à celui observé pour CGO pur. La résistance varie linéairement avec la température. Néanmoins lorsque l'échantillon est traité à plus haute température, c'est-à-dire dès  $600^\circ\text{C}$ , nous pouvons observer un changement de pente qui peut être lié à la réduction du  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ . Le film présente alors une

conductivité mixte. Des analyses *ex situ* mettent en évidence une modification de la microstructure qui peut expliquer le phénomène d'hystérésis observé pour cet échantillon.



**Figure 3-21 : (a) Log R en fonction de 1/T pour des films minces poreux de Ni(O)-CGO (30%, 50%, 70% en Ni) et CGO pur d'épaisseur ~120 nm déposés sur substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (b) Schéma des différentes étapes du traitement de réduction : 1-percolation/réduction, 2-conduction mixte ( $\sigma_{i,e}$ ), 3-Coalescence, 4- Conduction mixte (noir, 70%) ou ionique (bleu, 50%) (coalescence qui entraîne une perte de la percolation).**

Pour les échantillons contenant une teneur supérieur à 30% en Ni, l'allure observée est très différente. Nous remarquons une diminution de la résistance suivie d'une stabilisation de cette dernière. Enfin, la résistance augmente lorsque le film est chauffé à plus de 450°C.

Les évolutions peuvent être attribuées à la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique jusqu'à l'obtention d'un réseau conducteur entre 350°C et 450°C. En effet, c'est précisément dans ce domaine de température que nous observons l'apparition de pic de diffraction correspondant au nickel métallique. Le film présente alors une conductivité mixte. Au-delà de 500°C, il y a coalescence des particules de nickel, ce qui s'accompagne d'une modification des propriétés électriques du film. En particulier, les chemins de conduction sont moins nombreux, ce qui a pour conséquence une chute de la conductivité. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le teneur en nickel est faible et voisine de 30%.

Dans le cas d'un film à 50% de Ni, on retrouve après le traitement de réduction, la valeur de résistance initiale. Ce résultat montre qu'après ce traitement de réduction, le film reste seulement conducteur ionique bien que sa microstructure ait évoluée au cours du traitement thermique. En revanche, pour les films composés de 70% de Ni, la valeur de la résistance après

le cycle thermique est plus faible que la résistance initiale, d'un facteur 100. Une conductivité mixte subsiste dans ces conditions.

A la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique s'ajoute des modifications microstructurales du film poreux. La Figure 3-22 présente les images MEB et les analyses cartographiques par dispersion d'énergie (EDX) des échantillons de films minces poreux de Ni(O)-CGO avant et après réduction.

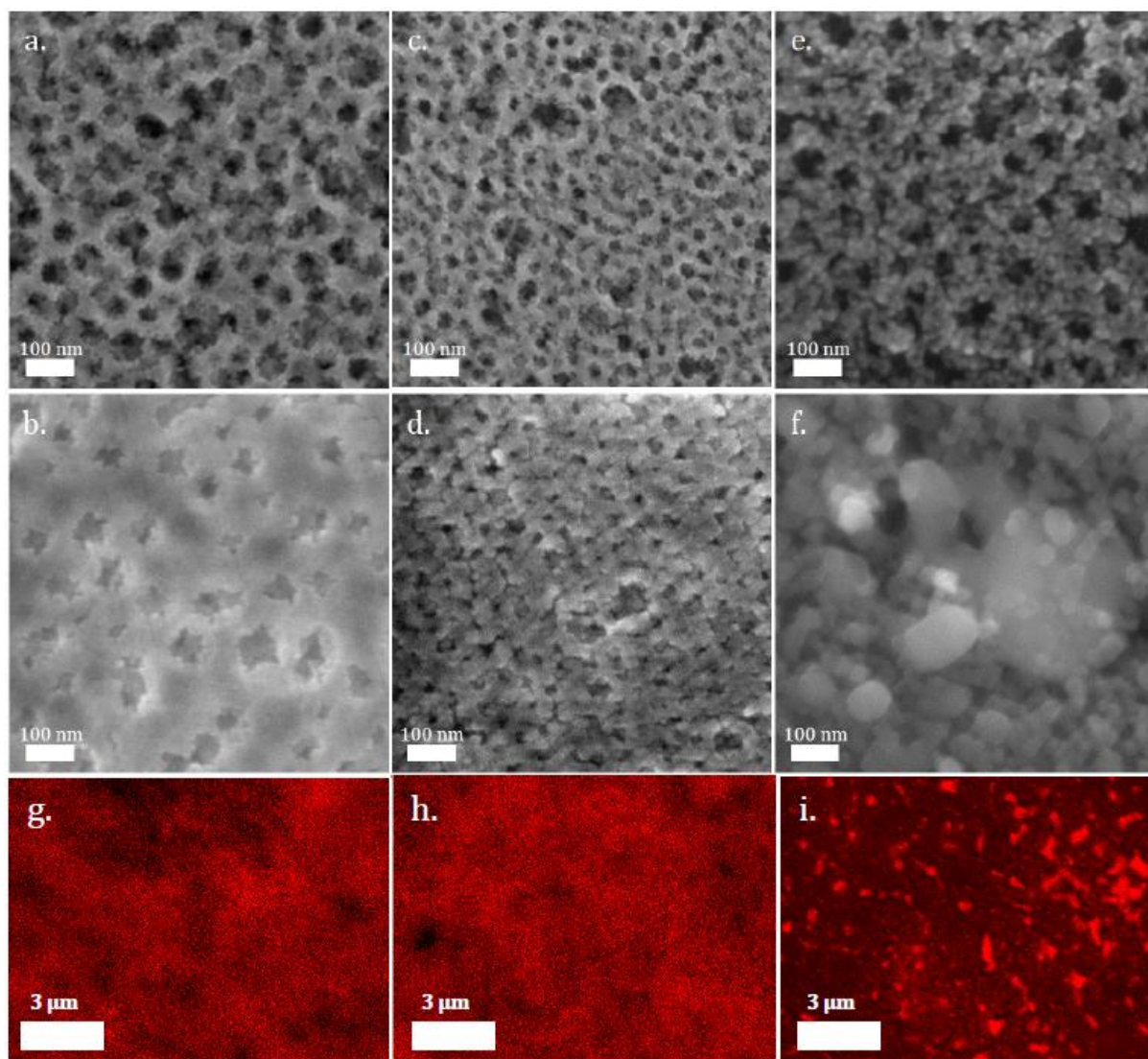


Figure 3-22 : Images SEM-FEG de films minces poreux de Ni(O)-CGO, avant réduction (a) 30%, (c) 50%, (e) 70% et après réduction (b) 30%, (d) 50%, (f) 70% sous 10% $H_2/N_2$  jusqu'à 550°C. Cartographies EDX en Ni (rouge) de films minces poreux de Ni(O)-CGO après réduction (g) 30%, (h) 50%, (i) 70% sous 10% $H_2/N_2$  jusqu'à 550°C.

Les microstructures évoluent pour les trois échantillons de Ni(O)-CGO. La porosité a tendance à se refermer pour les échantillons avec 30% et 50% de nickel et est totalement

déformée pour l'échantillon avec 70% de nickel. Parallèlement, une forte augmentation de la taille des grains de nickel est observée dans ce dernier échantillon (Figure 3-22i).

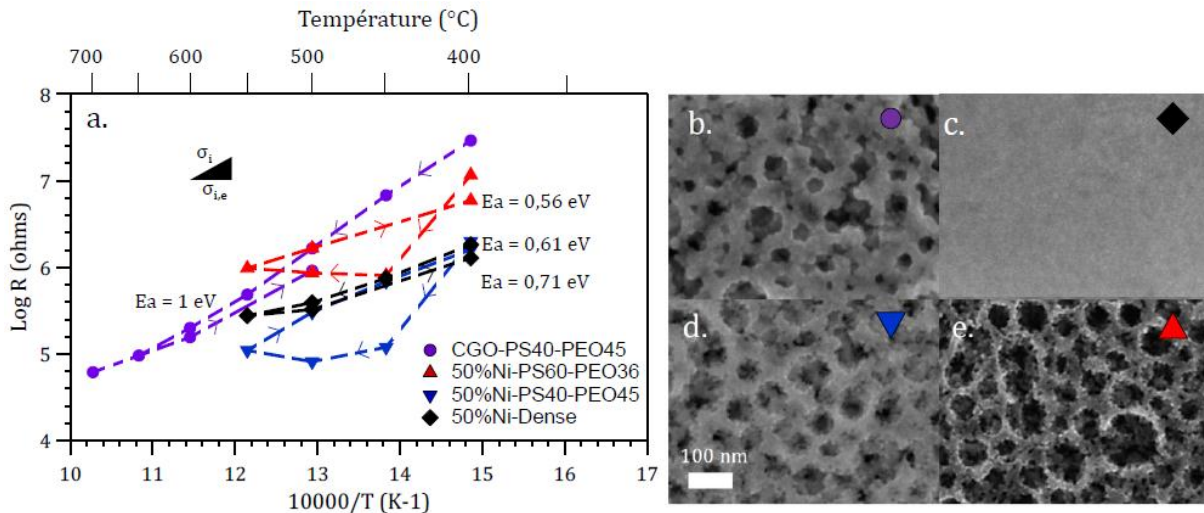
Ces variations de la résistance totale en fonction de la température lors de la réduction de NiO peuvent être décomposées en plusieurs étapes correspondant à différents phénomènes :

- 1- Percolation du réseau de Ni et dominance de la conduction électronique métallique.
- 2- Domaine de stabilité de la conduction mixte, ionique et électronique.
- 3- Coalescence des particules de Ni
- 4- Conduction mixte (70%) ou ionique (50%) ( la coalescence des particules de nickel entraîne une modification importante du réseau de Ni métallique qui conduit à une rupture dans les chemins de conduction électronique )

#### **3.4.3.2.2 Influence de la microstructure**

L'évolution de la résistance totale de films minces de Ni(O)50–CGO50 avec différentes tailles de pores en fonction de la température est présentée Figure 3-23a. Nous observons une augmentation de la taille des pores avec la longueur des chaînes PS du tensio-actif (Figure 3-23). Les échantillons de Ni(O)50–CGO50 (synthétisés avec les tensio-actifs : PS60–PEO36, PS40–PEO45 ) qui ont une porosité ouverte plus importante présentent des évolutions semblables. Dans ce cas, la réduction de l'oxyde de nickel conduit à une percolation des particules de nickel observable par une chute de la résistance entre 400°C et 450°C. Cette observation n'est pas présente dans le cas de l'échantillon de Ni(O)50–CGO50 dense où les résistances en montée et descente en température restent proches.

Nous remarquons que l'évolution de la résistance en fonction de la température dépend de la taille des pores et de la largeur de murs inorganiques. Nous constatons que l'échantillon dense a un comportement similaire à CGO, avec des valeurs de résistance plus faibles sur tout le domaine de températures étudiées. Les échantillons qui présentent des pores connectés se comportent de manière similaire. Nous observons une chute de la résistance, puis sa stabilisation et enfin son augmentation avec la température. Par contre, les valeurs de résistances observées sont plus faibles dans le cas d'échantillons qui présentent des tailles de murs inorganique plus importantes. Globalement, c'est l'échantillon PS40–PEO45 qui présente de meilleures propriétés électriques. Ceci peut être relié au réseau de pore qui permet une bonne diffusion des gaz et à l'épaisseur des murs inorganiques, qui permet d'accueillir plusieurs particules. Ainsi, le contact particule–particule est plus important ce qui permet d'avoir des chemins de conduction plus nombreux.



**Figure 3-23 : (a) Evolution des résistances en coordonnées d'Arrhenius et images SEM-FEG (avant réduction) de films minces à différentes porosités de CGO pur (b) PS40-PEO45 et de Ni(O)-CGO (c) dense, (d) PS40-PEO45, (e) PS60-PEO36 d'épaisseur ~120 nm déposés sur substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

### 3.4.3.3 Conclusion

L'étude *in situ* de la réduction de films minces de Ni(O)-CGO par spectroscopie d'impédance et diffraction des rayons X, nous a permis de montrer qu'il existait une teneur en nickel minimale qui permettait d'obtenir un chemin de conduction pour les électrons à travers le film poreux. Cette teneur se situe au alentour de 30% volumique en Ni. Nous avons également mis en évidence l'importance de la microstructure et plus particulièrement l'influence des pores et de la taille des murs inorganique sur les propriétés électriques. Les meilleures propriétés sont obtenues pour des films qui présentent des pores uniformes de 20 nm de diamètre et d'une épaisseur de mur supérieure à 20 nm.

En parallèle, le suivi de la réduction des films composite NiO-CGO par spectroscopie d'impédance, nous a permis de distinguer les différents phénomènes qui ont lieu au cours de ce traitement. Ainsi, nous avons mis en évidence la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique jusqu'à l'obtention d'un réseau continu constitué de nanoparticules de Ni. Un traitement à plus hautes températures, dans certain cas, entraîne la coalescence de nanoparticules de Ni, ce qui se traduit par une diminution de la conductivité. Ce phénomène est observé pour des teneurs en Ni métallique supérieur à 30% en volume, teneur minimale pour que le réseau correspondant au nickel métallique soit continu.

Le choix de la microstructure et de la composition du film mince poreux de NiO-CGO se fera à partir de ces données. Pour que le matériau soit performant, il faudra un compromis entre

une taille de pore suffisante pour la diffusion des gaz, une épaisseur de mur inorganique suffisamment importante pour que les propriétés électriques soient optimales.

### **3.4.4 Suivi cinétique *in situ* des propriétés électriques et microstructurales lors de la réduction des couches mésoporeuses de NiO–CGO**

Lors de la première mise en fonctionnement d'une micro-SOFC, la réduction de l'anode s'effectue généralement à la température de fonctionnement de la pile. Dans notre cas, le domaine de températures visé est situé entre 350°C et 550°C. Afin d'étudier l'évolution de la microstructure des films poreux lors du traitement de réduction, nous avons suivi *in situ* par spectroscopie d'impédance et diffraction des rayons X la réduction des films poreux à une température donnée en fonction du temps.

#### **3.4.4.1 Suivi *in situ* de la réduction de NiO par spectroscopie d'impédance**

Sur la Figure 3-24 est représentée l'évolution de la conductivité totale de films minces poreux de Ni(O)–CGO en fonction du temps pour des températures comprises entre 350°C et 500°C. La conductivité totale a été calculée en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{d}{RS} \quad \text{Eq 3-5}$$

où  $R$  est la résistance mesurée sur les diagrammes d'impédance, elle correspond à l'intersection avec l'axe des abscisses,  $d$  la distance entre les deux électrodes de platine (7 mm) et  $S$  la surface. La surface se calcule en faisant le produit de  $e$  l'épaisseur du film et de  $l$  la longueur des électrodes de platine ( $e * 10$  mm) (cf. Annexe 2).

Nous remarquons plusieurs comportements en fonction de la teneur en nickel. Pour une teneur en nickel de 30%, la conductivité est stable quelque soit la température et le temps. Ce résultat indique que la teneur en nickel dans l'échantillon n'est pas suffisante pour obtenir un réseau continu de particules de nickel métallique.

A partir de 50% de teneur en nickel, nous remarquons des évolutions de la conductivité qui changent en fonction de la température à laquelle a été faite le traitement de réduction. A une température de 350°C, nous observons une conductivité stable au cours du temps, puis une augmentation de la conductivité qui se stabilise avec le temps. Pour les températures plus importantes, nous constatons que le premier pallié disparaît. Enfin, pour une température égale à 500°C, nous remarquons qu'après une augmentation brusque de la conductivité cette dernière diminue au cours du temps.

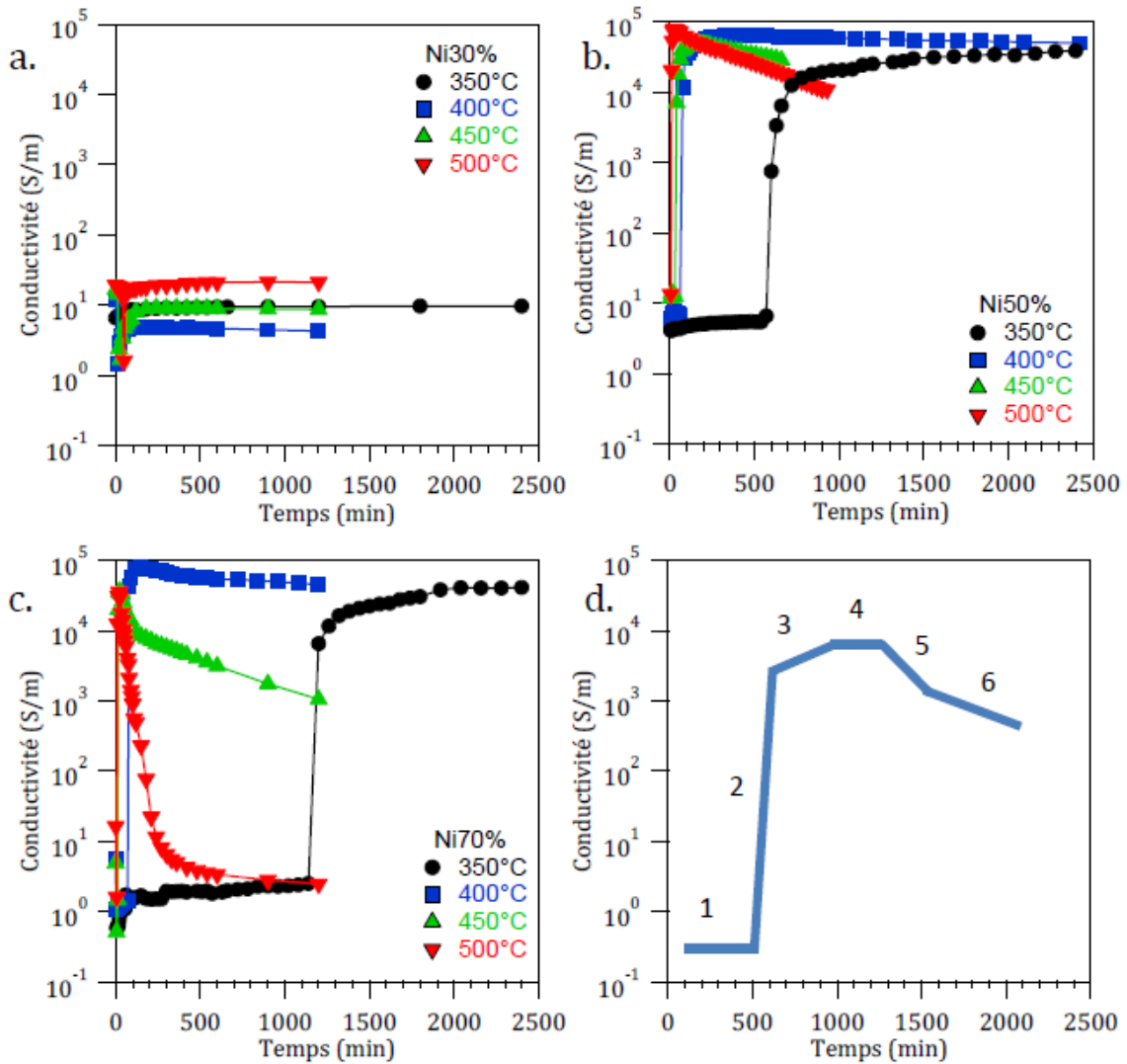


Figure 3-24 : Evolution de la conductivité des films minces poreux de Ni(O)-CGO pour différente teneur en Ni : (a) 30%, (b) 50% et (c) 70%. Les films d'épaisseur ~250 nm sont déposés sur substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La réduction a été effectuée avec un flux de 3L.h<sup>-1</sup> de 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en fonction du temps pour des températures : 350°C, 400°C, 450°C, 500°C. (d) Schéma des différentes étapes identifiées lors du traitement de réduction : 1-Conduction ionique ( $\sigma_i$ ), 2-Réduction et percolation du réseau de Ni, 3-Réduction de NiO vers Ni, 4-Conduction mixte ( $\sigma_{i,e}$ ), 5-6-Domaine de coalescence avec différents mécanismes de diffusion surfacique et volumique qui correspond à un changement de pente.

Nous avons attribué ces différentes étapes à différents phénomènes. La conductivité mesurée à l'étape 1 correspond à la conductivité ionique du CGO. L'augmentation de la conductivité est attribuée à la réduction de NiO jusqu'à obtention d'un réseau constitué de nanoparticules de nickel connectées dans l'épaisseur du film. La conductivité continue à évoluer, ce qui correspond à la réduction de NiO en Ni. Puis, nous observons un plateau qui correspond à une conductivité mixte (ionique, électronique). Enfin pour des températures supérieures ou égales à 450°C, nous constatons une diminution de la conductivité totale qui est liée à la

coalescence des particules de nickel. Cette coalescence peut se faire par un mécanisme de diffusion aux joints de grain et en surface, suivie d'une diffusion dans le volume. Dans ce cas, des modifications microstructurales peuvent également avoir lieu ce qui altèrent d'autant plus les propriétés électriques du film. Ces différentes étapes sont résumées dans la Figure 3-24d.

Par la suite, nous allons étudier plus en détail ces phénomènes de percolation, de réduction et de coalescence de Ni(O) dans les films minces poreux de Ni(O)-CGO. Chaque phénomène est caractérisé par un domaine d'énergie d'activation spécifique. Les énergies d'activation déterminées à partir de l'étude cinétique, ont été confrontées aux valeurs trouvées dans la littérature.

#### 3.4.4.1.1 Conductivité totale sous azote avant réduction

La conductivité totale de films minces de NiO-CGO à différentes température (350°C-550°C) a été déterminée par spectroscopie d'impédance sous flux d'azote. Les résultats sont rassemblés Figure 3-25. La conductivité totale est très différente pour les échantillons contenant des teneurs en nickel supérieures à 70%. Les énergies d'activation varient entre  $0,4 \pm 1$  eV et  $0,6 \pm 1$  eV

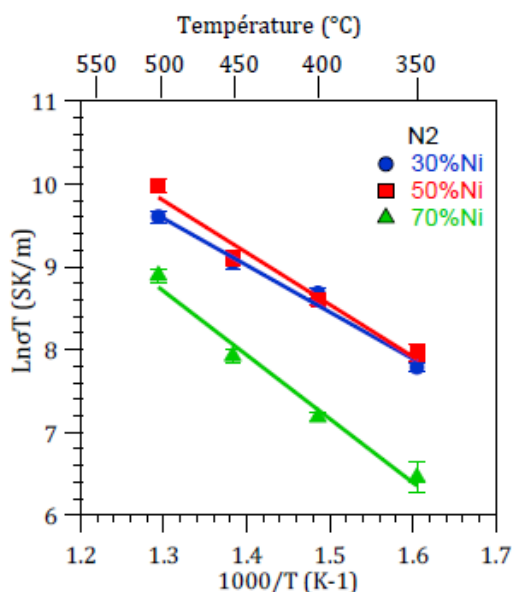


Figure 3-25 : Conductivité totale et énergie d'activation de films minces de NiO-CGO en température sous flux d' $N_2$ .

Rupp et al. ont montré que l'énergie d'activation pour la conduction ionique du CGO varie en fonction de la taille des particules dans les films minces. Elle est de  $\sim 1$  eV pour des particules de 75 nm, et diminue jusqu'à  $\sim 0,8$  eV pour des particules de 50 nm<sup>23</sup>. Dans notre cas, les particules sont de l'ordre de  $\sim 10$  nm de diamètre, ce qui correspondrait à une énergie d'activation de  $\sim 0,6$  eV. Cette valeur se situe dans la fourchette des valeurs mesurées dans ce



travail. Les différences observées peuvent s'expliquer par une réduction partielle des échantillons qui contiennent beaucoup de nickel aux températures étudiées (350°C–550°C).

#### **3.4.4.1.2 Percolation du nickel**

Pour concevoir des films minces performants, le réseau de nickel doit être continu dans l'épaisseur du film, c'est-à-dire il faut qu'il y ait une percolation suffisante de la phase nickel dans le cermet Ni-CGO. Cette percolation sera atteinte dans différentes conditions de température qui dépendront du pourcentage volumique de nickel initiale dans le film mince. Les travaux précédents ont montré que le pourcentage volumique de nickel doit atteindre un minimum pour que la percolation puisse se faire.

Dans la suite du travail, nous avons étudié l'influence du taux de nickel dans les films et le temps de réduction à une température donnée sur le phénomène de percolation.

##### Temps de percolation

La conductivité totale augmente fortement lorsque le niveau de percolation du nickel dans le film est atteint. Cette augmentation brusque de conductivité dépend de la température à laquelle la mesure est réalisée et du pourcentage volumique de nickel dans le film (cf. Figure 3-24). Par exemple, pour un film de Ni(O)50-CGO50, il faut attendre 10h à 350°C pour observer une augmentation de conductivité alors qu'à 500°C, après 7,5 min, nous constatons une augmentation de conductivité.

La variation des temps de percolation ( $t_p$ ) qui correspondent au temps nécessaire pour la formation d'un réseau de nickel continu est tracée en fonction de la température (Figure 3-26a). Nous constatons qu'il est difficile de déterminer avec précision le temps de percolation à 500°C pour un film contenant 70% volumique de Ni. En effet, la percolation du réseau de nickel est très rapide et est obtenue après un temps de traitement de seulement 5 min. Nous remarquons également que pour des températures supérieures à 390°C, les temps de percolation sont plus importants pour les échantillons moins riches en nickel, c'est-à-dire ceux qui contiennent 50% en volume de Ni. Cela peut être expliqué par le fait que pour des teneurs en nickel plus faibles l'obtention d'un réseau continu de particules de nickel métallique (la percolation) nécessite une réorganisation plus importante de ces dernières. De plus, l'accessibilité des particules de nickel au sein des films poreux est différente. L'énergie d'activation de ce mécanisme a été quantifiée en traçant l'évolution de  $\alpha$  en fonction de la température en utilisant une loi d'Arrhenius pour les deux compositions en nickel (Figure 3-26b).  $\alpha$  représente le rapport entre le temps de percolation à une température T et le temps de percolation observé à T = 350°C. Cette loi prévoit que ces deux courbes sont des droites, ce qui

est le cas. A partir des coefficients directeurs de ces droites, il est possible de déterminer les énergies d'activation. Nous obtenons 1,2 eV pour un film contenant 50% en volume de Ni et 1,8 eV pour un film contenant 70% en volume de Ni. Ces différences peuvent s'expliquer par un environnement de l'oxyde de nickel dans la couche non identique. Nous pouvons donc conclure que l'accessibilité du réseau de nickel est différente pour les deux échantillons. Nos films sont constitués de nanoparticules de Ni et CGO agglomérées entre elles dans un réseau «3-D», ce qui laisse une mésoporosité ouverte et connectée. Lors de la réduction de NiO en Ni métallique, il y a des variations de volume importantes, qui créent une porosité supplémentaire facilitant l'accessibilité des particules au gaz réducteur. Dans le cas des films contenant 70% en volume de Ni, le volume poreux est plus important, ce qui facilite l'accessibilité des gaz. A cela s'ajoute une surface spécifique plus importante qui peut permettre la réduction d'un plus grand volume de nanoparticules de NiO à même temps de traitement. Cependant, une autre morphologie de film pourrait conduire à d'autre effet, les interactions étant différentes.

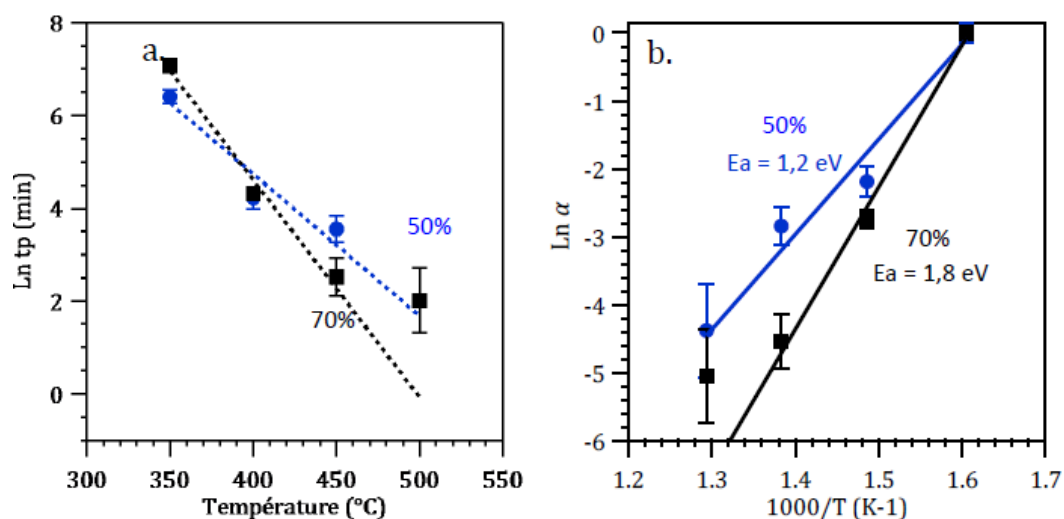


Figure 3-26 : (a) Tracé du temps de percolation  $t_p$  en fonction de la température pour 50%Ni (bleu) et 70%Ni (noir). (b) Tracé de  $\ln \alpha$  en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius dans des films minces poreux de Ni(O)50-CGO50 (bleu) et Ni(O)70-CGO30 (noir).  $\alpha = t_p(T) / t_p(350^\circ\text{C})$ .

### Seuil et dimensionnalité de la percolation

La théorie de la percolation indique que la conductivité d'un mélange d'une phase Ni et d'une phase CGO dont les conductivités vérifient  $\sigma_{\text{Ni}} > \sigma_{\text{CGO}}$ , varie en fonction de  $p$ , la fraction volume de la phase Ni en suivant les lois de puissance suivantes<sup>24, 25</sup> :

- $p > p_c$                        $\sigma = \sigma_{\text{Ni}} (p - p_c)^t$
- $p < p_c$                        $\sigma = \sigma_{\text{CGO}} (p_c - p)^{-s}$

- $p = p_c$        $\sigma = \sigma_{Ni} (\sigma_{CGO}/\sigma_{Ni})^u$

avec  $p_c$  la fraction volumique critique appelée le seuil de percolation,  $\sigma_{Ni}$  la conduction du nickel,  $\sigma_{CGO}$  la conduction de l'oxyde de cérium dopé gadolinium,  $t$ ,  $s$  et  $u$  étant les exposants critiques du modèle qui dépendent de la topologie du système,  $u$  étant égale à  $t/(t+s)$ .

Lorsque  $p > p_c$ , la relation peut s'écrire de la manière suivante :  $\ln \sigma = \ln \sigma_{Ni} + t \ln (p-p_c)$ . Le tracé de  $\ln \sigma$  en fonction de  $\ln (p-p_c)$  est donc une droite. Dans notre cas,  $p_c$  ne varie pas en fonction de la température et de la teneur en nickel. Sur la Figure 3-27a, le tracé de la conductivité totale ( $\sigma$ ) en fonction du pourcentage volumique de nickel permet de déterminer la valeur de  $p_c$ . Cette valeur est obtenue en modélisant le profil de la conductivité en fonction de la teneur en nickel après réduction totale de l'oxyde de nickel dans les films. Grâce à cette modélisation, nous avons déterminé le seuil de percolation de notre système. La valeur de  $p_c$  est de 31,1% et est en accord avec les estimations précédentes obtenues à partir de la variation de la conductivité en fonction de la température ( $p_c \geq 30\%$  vol. en Ni). Cette valeur est généralement obtenue dans le cas où le réseau formé par le Ni est un réseau tridimensionnel.

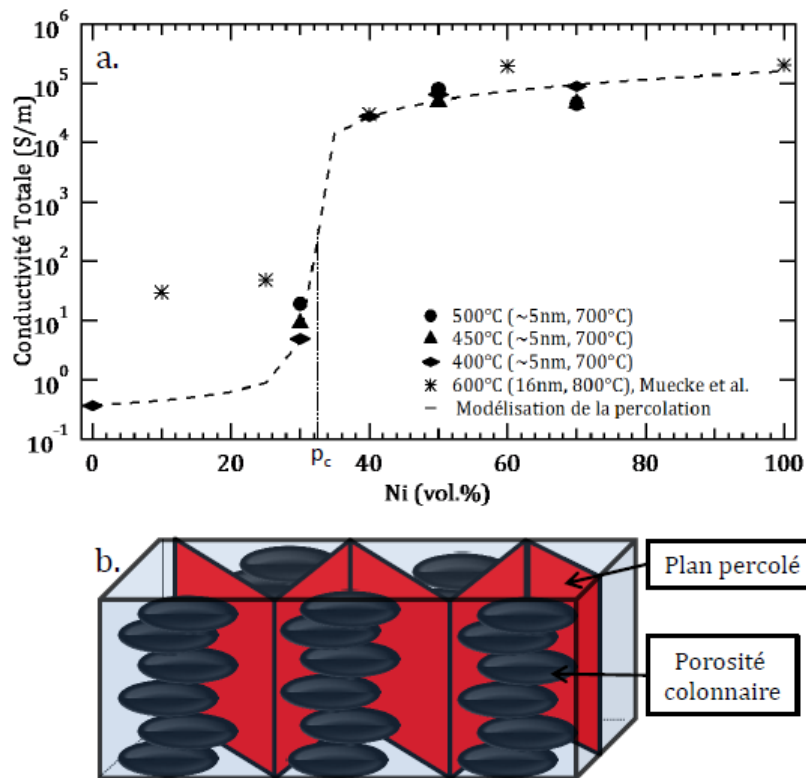


Figure 3-27 : (a) Conductivité totale de films minces de Ni–CGO en fonction du %vol. en Ni pour différentes températures avec modélisation du profil de conductivité à 400°C. Valeurs de Muecke et al. en référence <sup>5</sup> (b) Schéma simplifié de la porosité colonnaire et des plans de percolation 2D des films minces poreux de Ni–CGO.

Dans les lois de puissance précédemment définies, les exposants  $t$  et  $s$  peuvent prendre différentes valeurs dépendant de la topologie du système. Kirkpatrick<sup>26</sup> et Scher<sup>27</sup> ont défini les valeurs des exposants critiques et du seuil de percolation en fonction de la dimensionnalité du réseau étudié. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3-2. Ainsi, ces exposants valent 1 si on a un ensemble de chaînes conductrices (chaînes qui se connectent entre elles peu importe l'architecture) et sont compris entre 1 et 1,4 pour ( $t$ ) ou 1,3 pour ( $s$ ) dans le cas de réseau bidimensionnels (feuilletés,...). Dans le cas de réseau tridimensionnels, ces exposants valent 2,0 pour ( $t$ ) et 0,73 pour ( $s$ ). Ces exposants sont les coefficients directeurs des droites en coordonnées logarithmiques. Ainsi dans notre cas ces coefficients sont de  $1,1 \pm 0,08$  pour  $t$  et  $0,6 \pm 0,1$  pour  $s$ , démontrant une percolation des particules de nickel dans un réseau bidimensionnel.

**Tableau 3-2 : Valeurs des exposants critiques  $t$  et  $s$  de conductivité, de la coordination  $z$  et du seuil de percolation dans le modèle de sites  $p_{sc}$  selon la nature du réseau et de sa dimensionnalité<sup>26-28</sup>.**

<b>Dimension</b>	<b>Réseau</b>	<b><math>P_{sc}</math></b>	<b><math>z</math></b>	<b><math>t</math></b>	<b><math>s</math></b>
2D	Triangulaire	0,5	6	1-1,4	1-1,3
	Carré	0,5927	4		
	Kagomé	0,6527	4		
	Nid d'abeille	0,6962	3		
3D	CFC	0,198	12	1,7-2,2	0,5-0,76
	CC	0,245	8		
	CS	0,311	6		
	Diamant	0,428	4		

Les résultats de dimensionnalité obtenue par la valeur du seuil de percolation et par les valeurs des exposants critiques sont en contradiction. Ceci est possible dans le cas où une anisotropie de la conductivité existe<sup>13, 14, 28</sup>. Cette anisotropie peut correspondre à des chemins de conduction privilégiés selon l'axe perpendiculaire au plan du substrat. Ceci a pour effet de déformer la dimensionnalité 3D du réseau de percolation en un réseau 2D.

Ces résultats sont en accord avec les caractérisations microstructurales réalisées sur les films poreux de NiO–CGO. En effet, dans le §3.3.1.3, nous avons montré que les pores sont connectés entre eux dans une direction perpendiculaire au plan du film, délimitant des colonnes. Ainsi, la connectivité des particules de nickel se fait dans un plan perpendiculaire au réseau du film délimité par la structure colonnaire du réseau poreux (Figure 3-27b).

### 3.4.4.1.3 Etude cinétique de la réduction

Lors de l'évolution de la conductivité en fonction du temps, nous observons un domaine linéaire après la percolation du réseau de nickel. Cela correspond à la poursuite de la réduction du nickel. Cette réaction est contrôlée par les interfaces, c'est-à-dire que la vitesse de réduction est limitée par la vitesse de la réaction ayant lieu à l'interface entre le gaz réducteur ( $H_2$ ) et la surface de NiO <sup>29</sup>. Nous pouvons en déduire, la vitesse de réaction  $k_{red}$  qui correspond au coefficient directeur de la droite :  $\sigma = k_{red} t$ . Nous avons, par la suite, tracé l'évolution de cette vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température pour les deux films étudiés dans le domaine de températures 350°C–550°C. La Figure 3-28 présente l'évolution de  $\ln k_{red}$ , vitesse de réaction de réduction en fonction de  $1/T$ . Nous observons une droite et le coefficient directeur de ces droites nous permet de calculer l'énergie d'activation pour ce phénomène. La valeur est de 0,9 eV pour une teneur en Ni de 50% et de 0,95 eV pour une teneur en Ni de 70%. Ces valeurs d'énergie d'activation correspondent aux valeurs de la littérature de 0,5eV à 1,1eV <sup>30, 31</sup>.

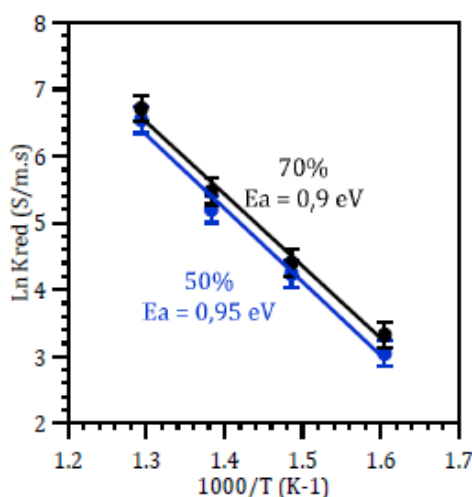
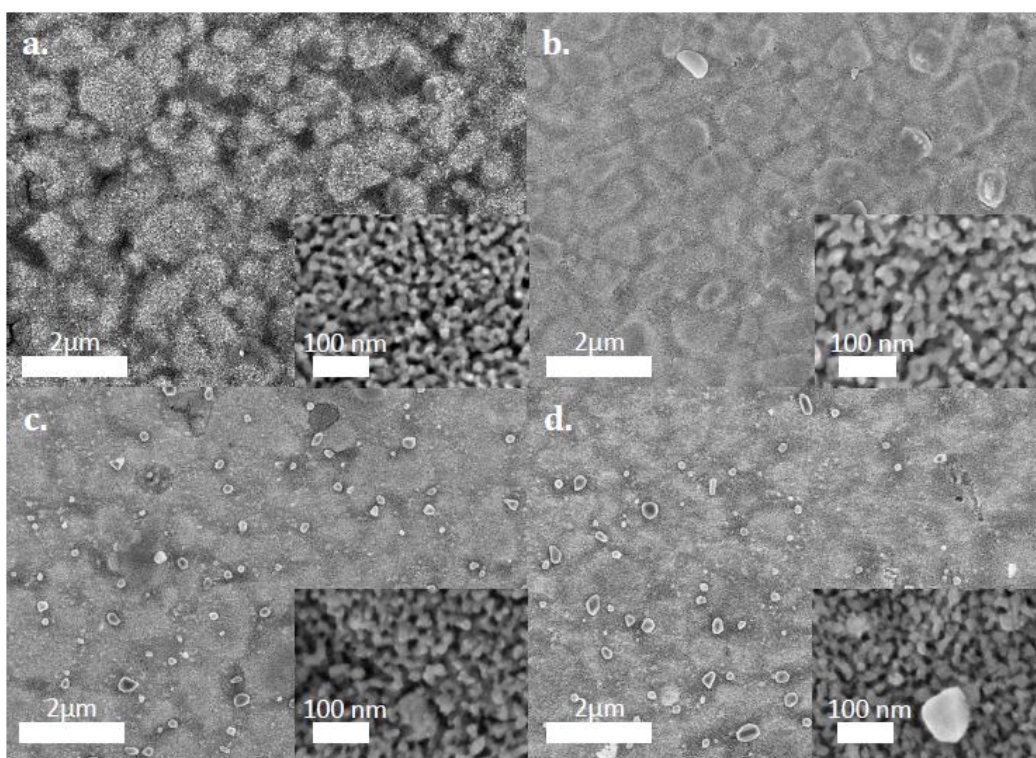


Figure 3-28 :  $\ln k_{red}$  (vitesse de réaction de réduction) en fonction de  $1/T$  pour des films minces poreux de Ni–CGO avec 50% et 70% en Ni entre 350 et 550°C.

### 3.4.4.1.4 Etude cinétique de la coalescence

Dans certaines conditions, nous constatons une diminution de la conductivité totale en fonction du temps. La variation de la conductivité observée est plus importante en fonction de la température (Figure 3-24 et Figure 3-29). Ce phénomène a été attribué à un phénomène de coalescence. Nous remarquons que plus la teneur en nickel augmente, plus la conductivité diminue, attestant d'un phénomène d'agglomération des particules plus important. Ce phénomène est thermiquement activé, puisqu'il est plus important aux températures plus élevées.

La Figure 3-24 montre que cette diminution s'effectue de deux manières différentes. Nous avons donc deux phénomènes de coalescence qui sont dépendant de la diffusion aux joints de grain et/ou en surface des particules de nickel et de la diffusion dans le volume. Dans le cas d'une diffusion aux joints de grain et/ou de surface, la conductivité totale varie comme  $\sigma^2 = D_{\text{coal}} t$ . A partir de cette loi, nous avons estimé, pour différentes températures et des teneurs en nickel variables, le paramètre  $D_{\text{coal}}$  : coefficient de diffusion. Le tracé de  $\ln D_{\text{coal}}$  en fonction de l'inverse de la température permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation (Figure 3-30a). Cette valeur varie entre 0,72 eV pour 70% en volume de Ni et 0,62 eV pour 50% en volume de Ni. Ces valeurs sont comparables à celles reportées dans la littérature comprises entre 0,48 eV et 0,88 eV pour un phénomène de coalescence bidimensionnel (joints de grain, surface) <sup>17, 32-34</sup>.



**Figure 3-29 : Images MEB de la surface de films minces poreux de Ni50-CGO50, après réduction à (a) 350°C durant 40h et à (b) 400°C, (c) 450°C et (d) 500°C durant 20h sous 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.**

Dans le cas d'une diffusion dans le volume, la conductivité totale varie comme  $\sigma^3 = D_{\text{coal}} t$ . Comme dans le cas précédent, nous avons estimé  $D_{\text{coal}}$  pour différentes températures et teneur en nickel. L'énergie d'activation est déterminée à partir du tracé de  $\ln D_{\text{coal}}$  en fonction de l'inverse de la température. Les valeurs des énergies d'activation sont dans ce cas plus importantes que précédemment, supérieures à 2,2 eV. Ces valeurs sont comparables à celles de la littérature obtenues avec un monocristal de nickel (2,90 eV) <sup>35, 36</sup>. Cette énergie dépend très fortement de la taille des particules et donc de leur volume.

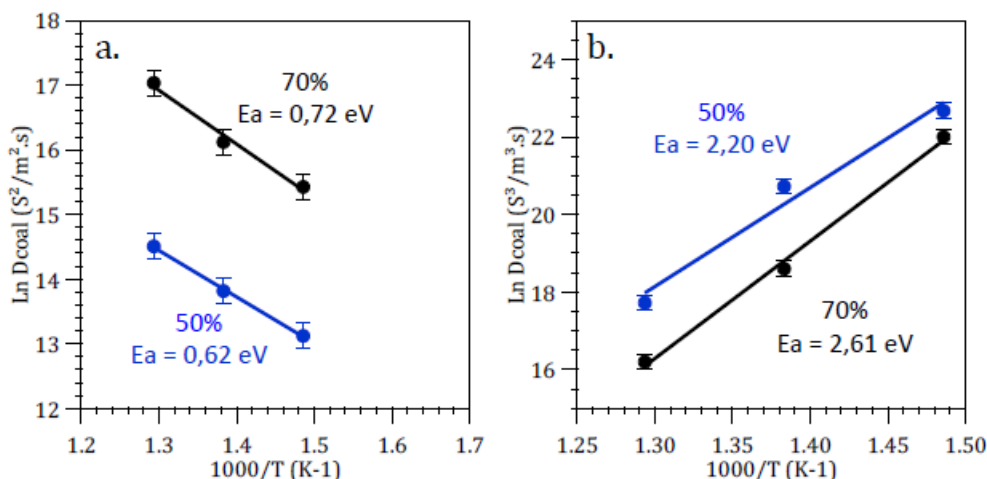


Figure 3-30 :  $\text{Ln } D_{\text{coal}}$  en fonction de  $1/T$  pour des vitesses de réaction de coalescence (a) aux joints de grain et en surface, (b) en volume pour des films minces poreux de Ni-CGO avec 50% et 70% en Ni entre 350 et 550°C

#### 3.4.4.2 Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance pour étudier la réduction de l'oxyde de nickel dans un film composite de NiO–CGO poreux. Ces mesures ont été effectuées selon deux modes : en dynamique et en statique. Pour chacun des modes, nous avons pu montrer que la cinétique de la réduction de l'oxyde de nickel se faisait selon différents mécanismes : (i) réduction et percolation du réseau de nickel, (ii) poursuite de la réduction de l'oxyde de nickel, (iii) coalescence des particules de nickel. Pour chacune de ces étapes, nous avons déterminé les énergies d'activation. Les valeurs obtenues sont comparables à celles observées dans la littérature obtenues par d'autres techniques expérimentales. Ainsi, nous avons montré que la spectroscopie d'impédance pouvait être utilisée pour étudier les mécanismes de la réduction.

#### 3.4.4.3 Suivi *in situ* de la réduction de NiO par diffraction des rayons X

Nous avons ensuite réalisé un suivi *in situ* de la réduction de l'oxyde de nickel par diffraction des rayons X, afin de comparer ces résultats à ceux obtenus par spectroscopie d'impédance. Les résultats présentés concernent uniquement des films minces poreux de Ni(O)–CGO avec 50%vol. en Ni. La Figure 3-31 représente un exemple à 500°C de l'évolution des diagrammes de DRX de films minces poreux de Ni(O)50–CGO50 en fonction du temps lors de la réduction de l'oxyde de nickel en nickel, le débit de 3% $\text{H}_2/\text{N}_2$  est de 6 L.h<sup>-1</sup>. Dans le domaine angulaire étudié ( $35^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ), nous observons deux pics de diffraction correspondant au plan (200) de la phase NiO et au plan (100) de la phase Ni. A 500°C, nous observons que le pic

correspondant à la phase NiO disparaît complètement au profit du pic relatif à la phase Ni et cela après seulement 45 min sous 3% $H_2/N_2$ .

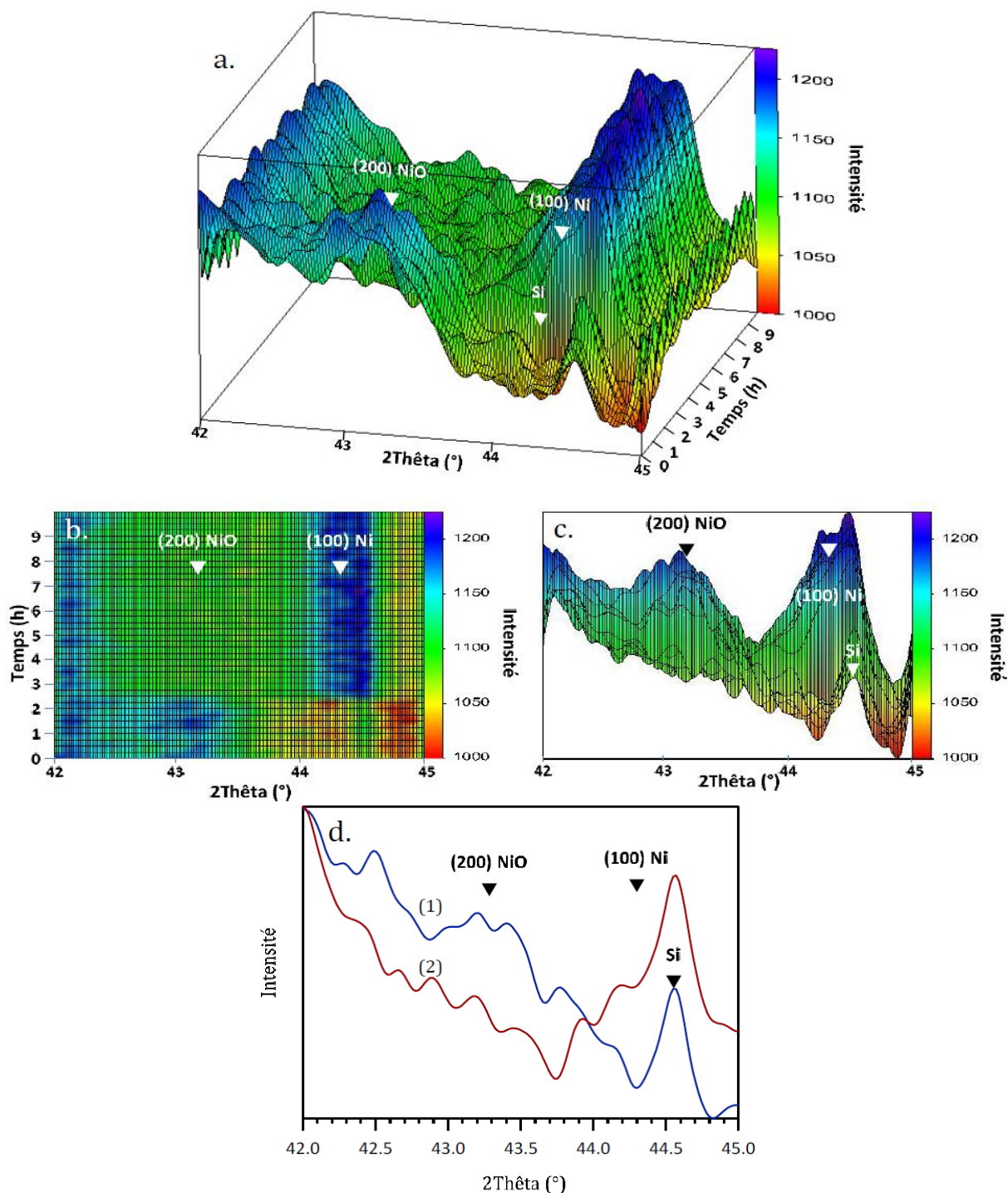
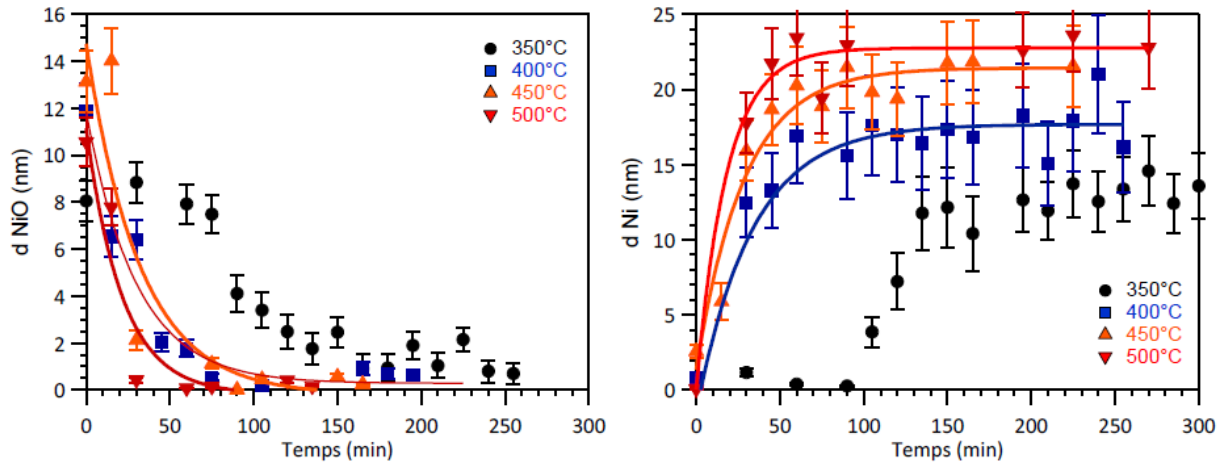


Figure 3-31 : Diagrammes de DRX d'un film mince poreux de Ni(O)50-CG050 d'épaisseur ~250 nm déposé sur substrat de silicium lors de la réduction de NiO sous un flux de 6 L.h<sup>-1</sup> de 3% $H_2/N_2$  en fonction du temps à 500°C. Diagramme 3-D (a), vue de dessus (b), vue de face (c). Le flux de 3% $H_2/N_2$  est introduit après 2h en température sous  $N_2$ . (d) Diagrammes de DRX du film à température ambiante avant (1) et après (2) réduction.



A partir de ces diagrammes de diffraction, nous avons déterminé la taille moyenne des cristallites de NiO et Ni en utilisant l'équation de Scherrer (Figure 3-32). Nous remarquons que le diamètre moyen final des cristallites de Ni est plus important que le diamètre moyen initial des cristallites de NiO quelque soit la température. Ce résultat confirme les résultats précédents et s'explique par la coalescence des particules de nickel.



**Figure 3-32 : Diamètres moyens des cristallites de NiO (a) et Ni (b) en fonction du temps de réduction de films minces poreux de Ni(O)50-CGO50 à différentes températures de 350 à 500°C sous un flux de 6L.h<sup>-1</sup> de 3%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.**

#### 3.4.4.3.1 Etude cinétique de la réduction

Les travaux de la littérature proposent une loi cinétique du premier ordre pour décrire la cinétique de réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique. Cette loi est représentée par la relation suivante :

$$x_{NiO} = 1 - e^{-k(t-t_0)} \quad \text{Eq 3-6}$$

où  $x_{NiO}$  est la fraction de conversion de l'oxyde de nickel,  $k$  la constante de la vitesse de réduction et  $t_0$  le temps initial de réduction. La Figure 3-33b représente le tracé de  $\ln x_{NiO}$  en fonction du temps  $t$  et le coefficient directeur de la droite nous donne l'énergie d'activation. La valeur est de 0,62 eV. Elle est comprise entre les valeurs de la littérature de 0,5eV à 1,1eV<sup>30,31</sup>.

La différence entre la valeur de l'énergie d'activation obtenue par spectroscopie d'impédance (0,95 eV, 50%Ni) et celle obtenue par DRX (0,62 eV, 50%Ni) peut être liée aux différentes techniques utilisées. Les valeurs observées diffèrent et ce résultat peut s'expliquer par le fait que chacune des techniques est sensible à différents phénomènes. La diffraction des rayons X détecte de très faibles différences de structure cristalline et cela pour des teneurs dans l'échantillon d'environ 5%. La spectroscopie d'impédance est sensible aux phénomènes de

conduction. Dans notre cas, il faut qu'il y ait une percolation électronique suffisante pour que la mesure puisse se faire. Ici, elle est obtenue pour des teneurs supérieures à 30% en volume de nickel. Ces différences ont déjà été mises en évidence par Richardson et al. <sup>31</sup> qui ont mis en évidence des valeurs d'énergie d'activation différentes en fonction de la technique utilisée.

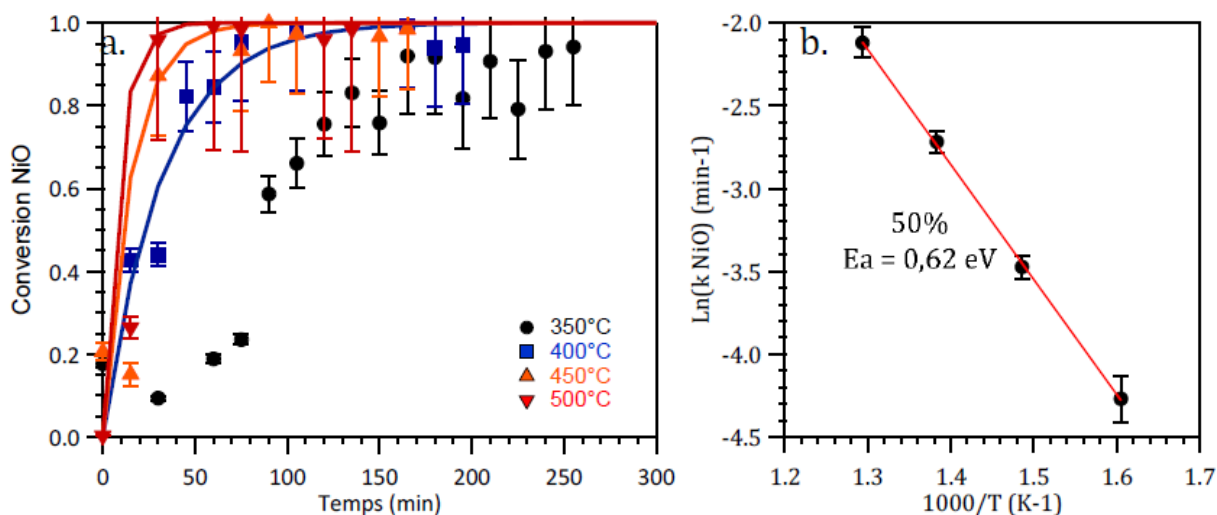


Figure 3-33 : (a) Evolution du taux de conversion de la phase NiO en Ni dans les films minces poreux de Ni(O)50–CGO50 au cours du temps. Le débit de gaz de 3% $H_2/N_2$  est de 6L.h<sup>-1</sup>. Les expériences ont été réalisées à différentes températures comprises entre 350 et 500°C. Modélisation par une loi cinétique du premier ordre. (b) Evolution de Ln  $k_{NiO}$  en fonction de  $1/T$ .

#### 3.4.4.3.2 Etude cinétique de la coalescence

Afin d'étudier la coalescence, des particules de nickel, nous avons évalué à partir du diamètre moyen des cristallites de NiO, le diamètre moyen théorique des cristallites de Ni après réduction, nommé  $d_{Ni^{th}}$ , dans le cas où le phénomène de coalescence n'existait pas. Le rapport entre les diamètres de particules de Ni<sup>th</sup> et NiO est théoriquement de 0,83 et cela en utilisant la différence de volume de maille cristalline entre NiO ( $V_{NiO} = 7,6.10^{-29} m^3$ ) et Ni ( $V_{Ni} = 4,4.10^{-29} m^3$ ). La Figure 3-34a représente le diamètre des cristallites de  $d_{NiO}$ ,  $d_{Ni^{exp}}$  estimé expérimentalement et  $d_{Ni^{th}}$  estimé théoriquement. Nous constatons que la différence de diamètre entre les cristallites de Ni<sup>exp</sup> et ceux estimés à partir des tailles de particules de nickel Ni<sup>th</sup> augmente linéairement avec la température. Cette différence peut être décrite par la relation suivante <sup>34</sup>:

$$d_{Ni^{(exp)}}^N(T) - d_{Ni^{(th)}}^N(T) = C_0 D_0 t e^{-E_a/k_B T} \quad \text{Eq 3-7}$$

où  $C_0$  est la constante de proportionnalité,  $t$  le temps passé à la température  $T$ ,  $D_0$  le facteur pré-exponentiel de la constante de diffusion,  $E_a$  l'énergie d'activation et  $k_B$  la constante de Boltzmann. L'exposant  $N$  varie entre 2 et 4 en fonction du modèle de diffusion <sup>34</sup>. Nous avons tracé  $\ln d_{Ni^{(exp)}}^N(T) - d_{Ni^{(th)}}^N(T)$  en fonction de l'inverse de la température pour  $N = 4$ . Nous avons

choisi  $N = 4$ , qui correspond à une diffusion aux joints de grain et en surface (Figure 3-34b). L'énergie d'activation estimée à partir de ces données est de 0,86 eV pour un domaine de températures de 350 à 450°C. Cette valeur se situe dans la fourchette de valeurs de la littérature 0,48 eV à 0,88 eV <sup>17, 32-34</sup>. Si nous comparons cette valeur à celle obtenue par spectroscopie d'impédance (0,62 eV, 50%), nous constatons que cette valeur est plus importante (0,86 eV, 50%). Ce résultat peut s'expliquer par les domaines de températures explorés différentes : [500-400°C] par la spectroscopie d'impédance et [450 à 350°C] par la diffraction des rayons X. Elle peut également s'explique par un recouvrement des phénomènes de diffusion aux joints de grain, en surface et en volume dans le cas de la DRX.

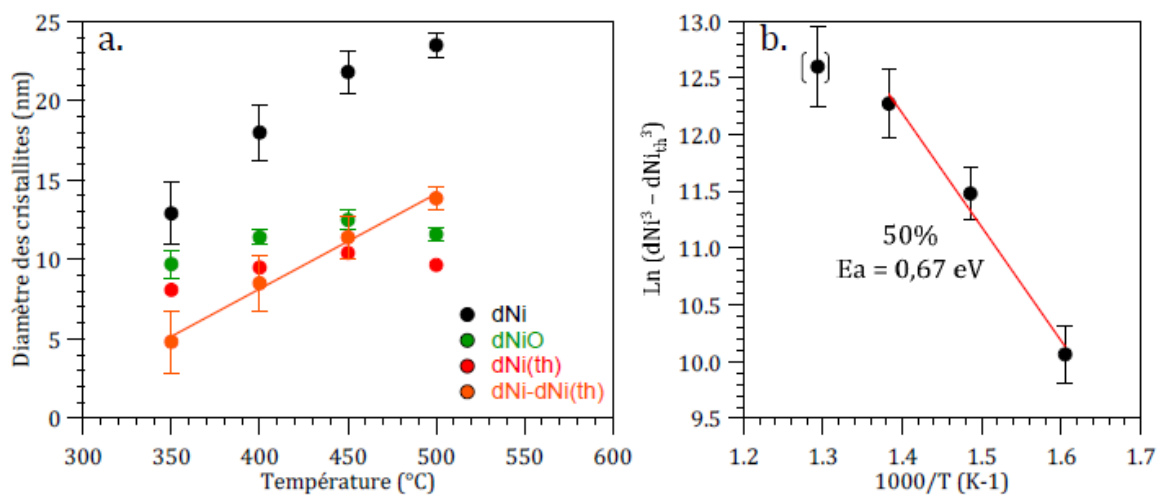


Figure 3-34 : (a) Diamètre moyen expérimental et théorique des cristallites de NiO et Ni dans des films minces poreux de Ni(O)50-CGO50 avant et après réduction à température ambiante. (b) Diagramme d'Arrhenius de la coalescence de Ni.

### 3.4.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit la synthèse de films minces poreux de Ni-CGO, obtenus après un traitement thermique sous hydrogène en température. Nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation, *in situ* et *ex situ* pour étudier les processus de réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique. En particulier, nous avons mis au point la spectroscopie d'impédance pour ce type d'étude. Le seuil de percolation de ce réseau à base de nickel est de 31% en volume. Les films ainsi synthétisés présentent à la fois une conduction électronique à travers le réseau de nanoparticules de Ni, et une conduction ionique assurée par le réseau de nanoparticules de CGO. La conductivité totale du film augmente avec le traitement thermique (temps et température), ce que nous avons attribué à une poursuite de la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique. Cependant, la conductivité totale du film diminue à partir de 450°C. Ce phénomène est attribué à une coalescence des particules de nickel entre elles. Cette coalescence est due à la diffusion du nickel en surface et aux joints de grain et ensuite

dans le volume. Ces mécanismes sont activés thermiquement et facilités par la taille nanométrique des particules et la surface spécifique importante de ces films. Cette étude est importante puisqu'elle permet de définir par la suite les conditions expérimentales à mettre en œuvre pour assembler la pile jusqu'à sa mise en fonctionnement.

### **3.5 Conclusion du chapitre**

Nous avons synthétisé des films minces, poreux de NiO–CGO par le procédé « sol-gel » associé à la méthode de trempage retrait. Ces films se composent d'un réseau poreux, connecté et de deux réseaux inorganiques. L'un est constitué de nanoparticules de NiO alors que l'autre est composé de nanoparticules de CGO, conductrice ionique. Quelque soient la teneur en NiO et la température de traitement thermique, les particules sont de taille nanométrique. La croissance de ces nanoparticules dans ces films poreux a été étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante. Nous avons vu qu'elle était dépendante de la courbure de l'interface des premiers nucléis et indépendante de l'environnement de la nanoparticule.

La réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique dans ces films a été étudiée *in situ* par des techniques de caractérisation classiques comme la diffraction des rayons X et par des techniques plus originales comme la spectroscopie d'impédance. Ces différentes techniques nous ont permis de définir la quantité minimale de nickel présente dans notre film pour avoir des propriétés de conduction électrique intéressantes. Cette étude nous a également permis d'étudier la stabilité des performances électrochimiques de nos films Ni–CGO au cours du temps et en température. Nous avons notamment montré que la teneur en nickel dans ces films doit être supérieure à 50% en volume, pour conserver des propriétés électriques intéressantes.

## Références

1. Hierso, J.; Sel, O.; Ringuede, A.; Laberty-Robert, C.; Bianchi, L.; Grosso, D.; Sanchez, C., Design, Synthesis, Structural and Textural Characterization, and Electrical Properties of Mesoporous Thin Films Made of Rare Earth Oxide Binaries. *Chem. Mat.* **2009**, 21, (11), 2184-2192.
2. Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C., Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir* **2005**, 21, (26), 12362-12371.
3. Gil, V.; Moure, C.; Tartaj, J., Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFCs. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, (13-15), 4205-4209.
4. Datta, P.; Majewski, P.; Aldinger, F., Synthesis and reactivity study of gadolinia doped ceria-nickel: A potential anode material for solid oxide fuel cell. *J. Alloy. Compd.* **2008**, 455, (1-2), 454-460.
5. Muecke, U. P.; Graf, S.; Rhyner, U.; Gauckler, L. J., Microstructure and electrical conductivity of nanocrystalline nickel- and nickel oxide/gadolinia-doped ceria thin films. *Acta Mater.* **2008**, 56, (4), 677-687.
6. Rupp, J. L. M.; Infortuna, A.; Gauckler, L. J., Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics. *Acta Mater.* **2006**, 54, (7), 1721-1730.
7. Gao, J. H.; Thompson, R. G.; Patterson, B. R., Computer simulation of grain growth with second phase particle pinning. *Acta Mater.* **1997**, 45, (9), 3653-3658.
8. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS SOLID SYSTEMS WITH SPECIAL REFERENCE TO THE DETERMINATION OF SURFACE-AREA AND POROSITY (RECOMMENDATIONS 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, (4), 603-619.
9. Liu, Y.; Patterson, B. R., GRAIN-GROWTH INHIBITION BY POROSITY. *Acta Metall. Mater.* **1993**, 41, (9), 2651-2656.
10. Suzuki, T.; Kosacki, I.; Anderson, H. U., Defect and mixed conductivity in nanocrystalline doped cerium oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, 85, (6), 1492-1498.
11. Suzuki, T.; Kosacki, I.; Anderson, H. U., Microstructure-electrical conductivity relationships in nanocrystalline ceria thin films. *Solid State Ion.* **2002**, 151, (1-4), 111-121.
12. Atkinson, H. V., THEORIES OF NORMAL GRAIN-GROWTH IN PURE SINGLE-PHASE SYSTEMS. *Acta Metallurgica* **1988**, 36, (3), 469-491.
13. Straley, J. P., EXPONENT THEORY OF THE HALL-EFFECT AND CONDUCTIVITY ANISOTROPY NEAR THE PERCOLATION-THRESHOLD. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1980**, 13, (28), L773-L776.
14. Straley, J. P., CONDUCTIVITY ANISOTROPY AND THE HALL-EFFECT IN INHOMOGENEOUS CONDUCTORS NEAR THE PERCOLATION-THRESHOLD. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1980**, 13, (23), 4335-4345.
15. Navrotsky, A.; Ma, C. C.; Lilova, K.; Birkner, N., Nanophase Transition Metal Oxides Show Large Thermodynamically Driven Shifts in Oxidation-Reduction Equilibria. *Science* **2010**, 330, (6001), 199-201.
16. Weissmuller, J.; Cahn, J. W., Mean stresses in microstructures due to interface stresses: A generalization of a capillary equation for solids. *Acta Mater.* **1997**, 45, (5), 1899-1906.
17. Blakely, J. M.; Mykura, H., SURFACE SELF DIFFUSION MEASUREMENTS ON NICKEL BY THE MASS TRANSFER METHOD. *Acta Metallurgica* **1961**, 9, (1), 23-31.
18. Penn, R. L.; Banfield, J. F., Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science* **1998**, 281, (5379), 969-971.
19. Sarantaridis, D.; Atkinson, A., Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: A review. *Fuel Cells* **2007**, 7, (3), 246-258.

20. Kudo, T.; Obayashi, H., MIXED ELECTRICAL-CONDUCTION IN FLUORITE-TYPE CE<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, (3), 415-419.
21. Primdahl, S.; Mogensen, M., Oxidation of hydrogen on Ni/yttria-stabilized zirconia cermet anodes. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, (10), 3409-3419.
22. Laberty-Robert, C.; Long, J. W.; Lucas, E. M.; Pettigrew, K. A.; Stroud, R. M.; Doescher, M. S.; Rolison, D. R., Sol-gel-derived ceria nanoarchitectures: Synthesis, characterization, and electrical properties. *Chem. Mat.* **2006**, 18, (1), 50-58.
23. Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J., Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. *Solid State Ion.* **2006**, 177, (26-32), 2513-2518.
24. Straley, J. P., CRITICAL PHENOMENA IN RESISTOR NETWORKS. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1976**, 9, (5), 783-795.
25. Straley, J. P., POSITION-SPACE RENORMALIZATION METHOD AND THE EXPONENT THEORY OF RANDOM CONDUCTORS. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1979**, 12, (18), 3711-3716.
26. Kirkpatr.S, PERCOLATION AND CONDUCTION. *Rev. Mod. Phys.* **1973**, 45, (4), 574-588.
27. Scher, H.; Zallen, R., CRITICAL DENSITY IN PERCOLATION PROCESSES. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, (9), 3759-&.
28. Celzard, A., CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE PERCOLATION DANS DES MATÉRIAUX COMPOSITES À PROPRIÉTÉS ANISOTROPES. *Thèse* **1995**.
29. Tikekar, N. M.; Armstrong, T. J.; Virkar, A. V., Reduction and reoxidation kinetics of nickel-based SOFC anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, (4), A654-A663.
30. Szekely, J.; Evans, J. W., STRUCTURAL MODEL FOR GAS-SOLID REACTIONS WITH A MOVING BOUNDARY .2. EFFECT OF GRAIN SIZE, POROSITY AND TEMPERATURE ON REACTION OF POROUS PELLETS. *Chem. Eng. Sci.* **1971**, 26, (11), 1901-&.
31. Richardson, J. T.; Scates, R.; Twigg, M. V., X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, 246, (1), 137-150.
32. Bokstein, B. S.; Brose, H. D.; Trusov, L. I.; Khvostantseva, T. P., Diffusion in nanocrystalline nickel. *Nanostruct. Mater.* **1995**, 6, (5-8), 873-876.
33. Bonzel, H. P.; Gjostein, N. A., DIFFRACTION THEORY OF SINUSOIDAL GRATINGS AND APPLICATION TO IN SITU SURFACE SELF-DIFFUSION MEASUREMENTS. *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, (7), 3480-&.
34. Tsyganov, S.; Kastner, J.; Rellinghaus, B.; Kauffeldt, T.; Westerhoff, F.; Wolf, D., Analysis of Ni nanoparticle gas phase sintering. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, (4).
35. Wazzan, A. R., LATTICE AND GRAIN BOUNDARY SELF-DIFFUSION IN NICKEL. *J. Appl. Phys.* **1965**, 36, (11), 3596-&.
36. Maier, K.; Mehrer, H.; Lessmann, E.; Schule, W., SELF-DIFFUSION IN NICKEL AT LOW-TEMPERATURES. *Phys. Status Solidi B-Basic Res.* **1976**, 78, (2), 689-698.



# Chapitre 4

---

Conception d'une cellule de micro-SOFC





## Chapitre 4- Conception d'une cellule de micro-SOFC

<b>4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>138</b>
<b>4.2</b>	<b>Synthèse et caractérisation de l'électrolyte.....</b>	<b>138</b>
4.2.1	Dépôt par « trempage-retrait » .....	138
4.2.1.1	Composition, structure et microstructure de films mince de CGO.....	139
4.2.1.1.1	Influence de la température du traitement thermique .....	141
4.2.1.1.2	Influence de la durée du traitement thermique.....	141
4.2.1.1.3	Influence de l'épaisseur du film mince de CGO .....	142
4.2.1.1.4	Utilisation d'un film intermédiaire .....	142
4.2.1.1.5	Conclusion .....	144
4.2.1.2	Densification par Spark Plasma Sintering.....	144
4.2.1.3	Densification par dépôts multiples de films de CGO .....	145
4.2.1.4	Conclusion .....	147
4.2.2	Dépôt par couches atomiques (ALD) .....	148
4.2.2.1	Synthèse des dépôts de CGO par ALD.....	148
4.2.2.2	Caractérisation de la microstructure des dépôts de CGO .....	149
4.2.2.3	Composition des dépôts de CGO .....	150
4.2.2.4	Structure des dépôts de CGO.....	150
4.2.2.5	Variation de l'épaisseur des films de CGO .....	150
4.2.2.6	Conclusion .....	152
<b>4.3</b>	<b>La cellule de micro-SOFC.....</b>	<b>152</b>
4.3.1	Assemblage de la micro-SOFC .....	152
4.3.1.1	Support d'alumine poreux.....	152
4.3.1.2	Dépôt de la cellule micro-SOFC.....	153
4.3.2	Caractérisation de la microstructure de la cellule .....	155
4.3.2.1	Microstructure de l'électrolyte .....	155
4.3.2.2	Microstructure des électrodes .....	156
4.3.2.3	Composition chimique de la cellule.....	157
4.3.2.4	Influence de la température du traitement thermique .....	158
4.3.2.5	Conclusion .....	159
<b>4.4</b>	<b>Conclusion du chapitre.....</b>	<b>160</b>
<b>Références</b>	<b>.....</b>	<b>161</b>

## 4.1 Introduction

A l'issue du chapitre 2 sur l'étude de films minces de LSCF-CGO, nous avons retenu une cathode constituée de films minces poreux de LSCF pur et d'un film mince poreux à l'interface avec l'électrolyte du composite LSCF70-CGO30. Dans le chapitre 3, l'étude de films minces de Ni(O)-CGO a permis de définir la composition et l'architecture à mettre en œuvre pour l'assemblage de l'anode jusqu'à sa mise en fonctionnement. Dans ce chapitre 4, l'objectif est d'élaborer un film mince d'électrolyte dense et de l'assembler avec l'empilement précédemment présenté de la cathode et de l'anode pour constituer une cellule élémentaire.

La première partie de ce chapitre porte sur la conception d'un film mince d'électrolyte dense élaboré soit par le procédé « sol-gel » couplé au trempage retrait (dip-coating), soit par le dépôt de couches atomiques (ALD). La difficulté majeure du dépôt de l'électrolyte est l'obtention d'une densité suffisante afin de séparer les gaz réactifs ( $H_2$ , Air/ $O_2$ ). Nous avons pour chaque technique de dépôt étudié la microstructure, la structure et la composition des films minces de CGO obtenus.

La deuxième partie du chapitre concerne l'assemblage de cellules complètes sur substrat poreux d'alumine et leurs caractérisations électrochimiques. Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec Marlu César Steil du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble.

Les travaux présentés dans ce chapitre sont particulièrement innovants puisqu'il s'agit des premières synthèses de cellules complètes de micro-SOFC entièrement réalisé par le procédé « sol-gel » couplé au trempage retrait. Pour certaines cellules, l'électrolyte a été synthétisé par la technique d'ALD. La caractérisation électrochimique de cinq cellules de micro-SOFC est en cours, leurs spécificités sont décrites à la fin de ce chapitre.

## 4.2 Synthèse et caractérisation de l'électrolyte

Cette partie décrit la synthèse et la caractérisation de films minces d'électrolyte denses déposés par deux types de méthodes : le trempage-retrait de sol et le dépôt de couches atomiques.

### 4.2.1 Dépôt par « trempage-retrait »

Les sols de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$  (CGO) ont été préparés à partir de chlorures de cérium et de gadolinium à la concentration de 0,25 mol/L dans un mélange d'eau et d'éthanol. Une très faible quantité (0,4% en masse) de tensio-actif (Pluronic® F127) a été ajoutée afin d'obtenir une accroche et mouillabilité suffisante du film formé sur les substrats (Silicium,  $Al_2O_3$ ,...). Le pH de

la solution est de 4-5. Les sols restent stables durant plusieurs semaines dans ces conditions de synthèse.

A partir de ce sol, les films minces d'électrolyte de CGO ont été déposés à température ambiante sur des substrats de silicium et d'alumine par la méthode dite de « trempage–retrait » à vitesse constante (4-6 mm/s). Les films obtenus sont ensuite chauffés sous air jusqu'aux températures choisies entre 500°C et 1200°C. Afin de diminuer les contraintes thermiques, nous avons mis en œuvre des rampes lentes de montée et descente en température de 1-5°C/min avec un palier à la température choisie de 1h à 10h. Les films obtenus sont homogènes en épaisseur. Dans l'Annexe 1 sont décrites les conditions de synthèse optimales pour réaliser un film « dense » de CGO.

#### 4.2.1.1 Composition, structure et microstructure de films mince de CGO

Le Tableau 4-1 présente les résultats obtenus par EDX pour des films minces de CGO calcinés à différentes températures. Les résultats donnent un pourcentage atomique de substitution de Ce en Gd proche de 10% confirmant la composition des films,  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ .

**Tableau 4-1 : Pourcentages atomiques de Ce et Gd évalués par EDX dans plusieurs films minces de CGO calcinée à différentes températures. L'erreur de mesure est de 0,4%.**

Analyse EDX	500°C	800°C	1000°C	Moyenne	Théorique
%atomique de Ce	91,5	89,2	89,8	90,2	90,0
%atomique de Gd	8,5	10,8	10,2	9,8	10,0

La Figure 4-1 présente les analyses *ex situ* de diffraction des rayons X de films minces de CGO calcinés à différentes températures. Les pics de diffraction correspondent à une phase pure de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$  de structure fluorine (JCPDS no. 75-0161). Aucune phase secondaire n'est détectée. Les valeurs du diamètre moyen des cristallites sont rassemblées dans la Figure 4-1b en fonction de la température. L'évolution du diamètre des cristallites suit une courbe de type parabolique en fonction de la température. Le diamètre des cristallites est faible de l'ordre de 6 nm à 500°C et de 22 nm à 1200°C. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs estimées par les analyses de microscopie électronique en transmission haute résolution présentées dans la Figure 4-2. En effet, nous pouvons observer que les films sont constitués de nanoparticules sphériques de CGO. Le diamètre des nanoparticules est centré autour de 6 nm à 500°C (Figure 4-2c). Les nanoparticules de CGO dans le film mince sont alors monocristallines. La diffraction des électrons confirme la présence de la phase cristalline CGO (fiche JCPDS no. 75-0161). Les

anneaux de diffraction sont caractéristiques des plans cristallins de l'oxyde. L'attribution des anneaux de la Figure 4-2b donne 1 : (111) CGO, 2 : (200) CGO, 3 : (220) CGO, 4 : (311) CGO.

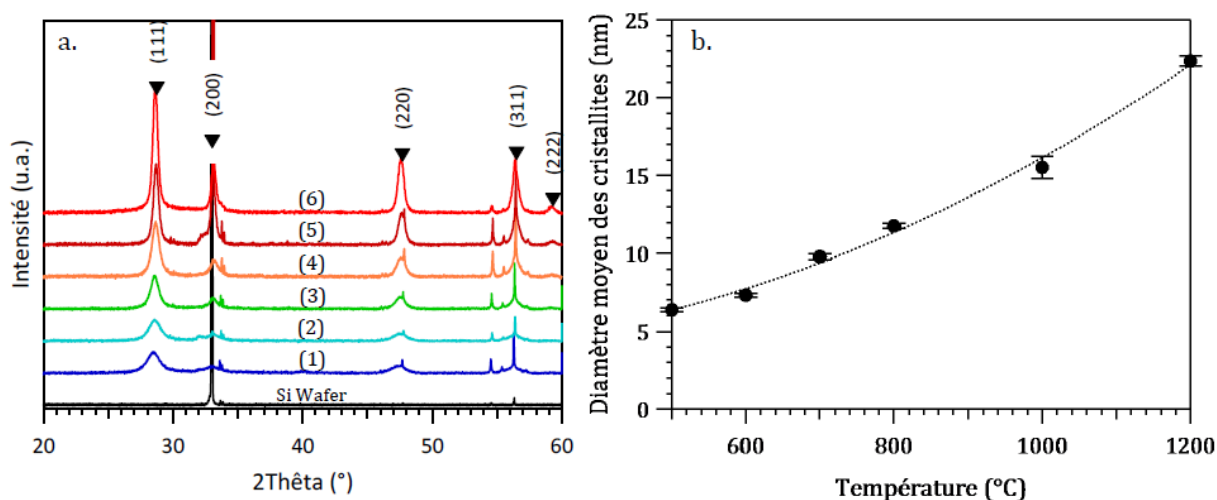


Figure 4-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X (a) et diamètre moyen des cristallites (b) de films minces de CGO calcinés pendant 1h à (1) 500°C (2) 600°C (3) 700°C (4) 800°C (5) 1000°C (6) 1200°C sous air (2 °C.min<sup>-1</sup>). Les pics fins supplémentaires correspondent au substrat de silicium (Si wafer).

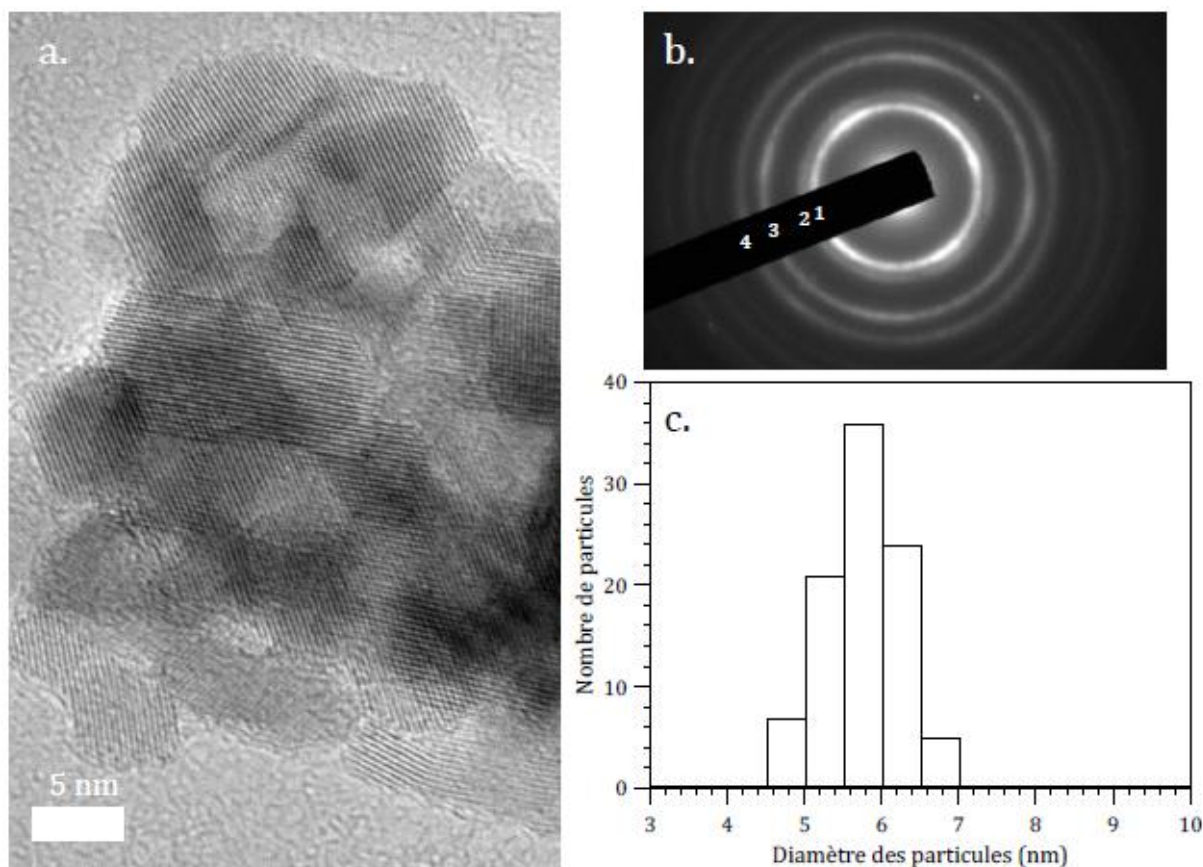
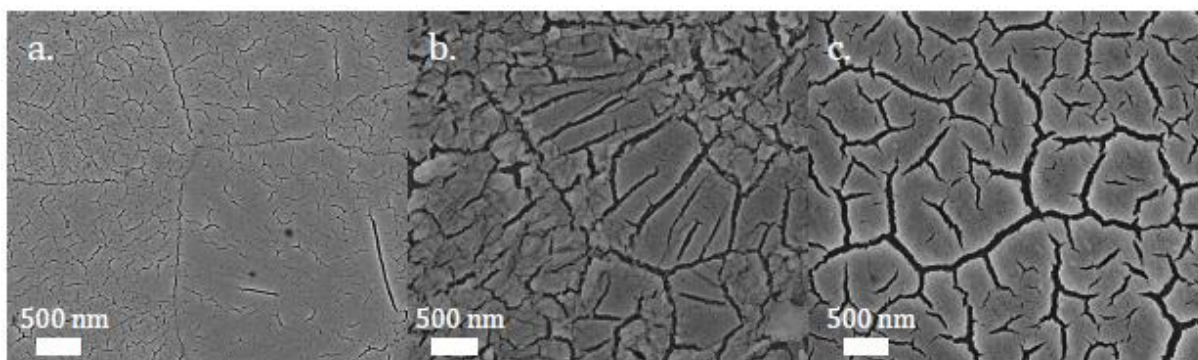


Figure 4-2 : (a) Images MET-HR et (b) Cliché de diffraction des électrons d'un film mince de CGO calciné pendant 1h à 500°C sous air (2 °C.min<sup>-1</sup>) ; 1 : (111) CGO, 2 : (200) CGO, 3 : (220) CGO, 4 : (311) CGO. (c) Distribution du diamètre des particules d'un film mince de CGO calciné à 500°C. (b)

Nous avons montré que les films minces synthétisés sont constitués de nanoparticules monocristallines de  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  dont la taille augmente avec la température. Nous allons maintenant étudier la microstructure des films minces formés qui doivent posséder une densité suffisante à la séparation des gaz ( $\text{H}_2$ , Air).

#### 4.2.1.1.1 Influence de la température du traitement thermique

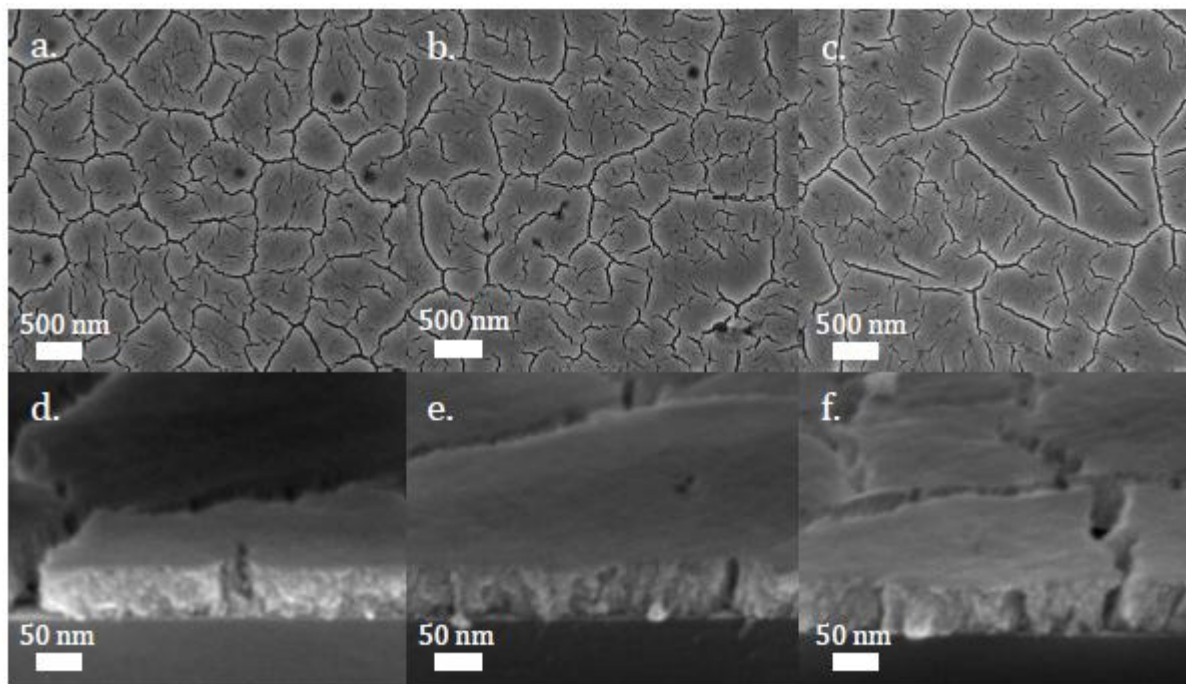
Les images de microscopie électronique à balayage présentées sur la Figure 4-3 montrent que la surface des films minces de CGO est parsemée de fissures. Nous constatons un élargissement des fissures avec l'augmentation de la température. La largeur des fissures augmente de 10-30 nm à 500 °C jusqu'à 50-100 nm à 1000°C. La présence de ces fissures est due aux contraintes subies par le film lors de sa synthèse. Ces contraintes sont liées à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film de CGO ( $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>1</sup> et le substrat en silicium ( $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ou en alumine ( $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Dans ces conditions, le film se rétracte plus que le substrat lors de la descente en température. Ce phénomène a pour effet de contraindre le film mince dans le plan du substrat et de libérer les contraintes en se fissurant. Ce phénomène est d'autant plus important que la température augmente.



**Figure 4-3 : Images MEB de surface de films minces de CGO calcinés pendant 1h à (c) 500°C, (d) 800°C, (e) 1000°C sous air ( $2 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ ).**

#### 4.2.1.1.2 Influence de la durée du traitement thermique

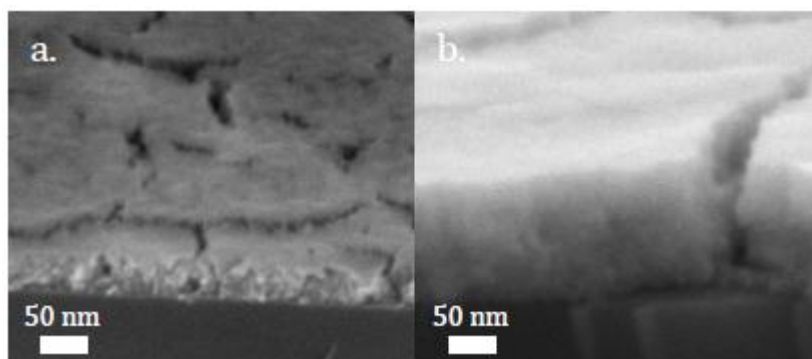
En augmentant le temps passé à la température maximale du traitement thermique, nous n'observons pas d'évolution de la largeur des fissures (Figure 4-4). A 600°C, quelque soit le temps de traitement thermique, des fissures de largeur de  $\sim 40\text{-}50 \text{ nm}$  traversent entièrement le film de CGO d'une épaisseur de  $\sim 60 \text{ nm}$ . L'augmentation de la durée du traitement thermique n'accommode donc pas les contraintes dues à la différence des coefficients de dilatation thermique. Cela confirme également que les fissures se forment lors de la descente en température, et non au cours de la montée. (cf. Chapitre 1)



**Figure 4-4 : Images MEB de surface et de section de films minces de CGO calcinés à 600°C pendant (a,d) 1h, (b,e) 5h, (c,f) 10h sous air ( $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).**

#### **4.2.1.1.3 Influence de l'épaisseur du film mince de CGO**

Sur la Figure 4-5 on observe que les deux films minces de CGO d'une épaisseur de  $\sim 50\text{ nm}$  et  $\sim 150\text{ nm}$  présentent tous les deux des fissures traversant le film. Le fait d'augmenter l'épaisseur du film ne permet pas d'éviter la formation des fissures.

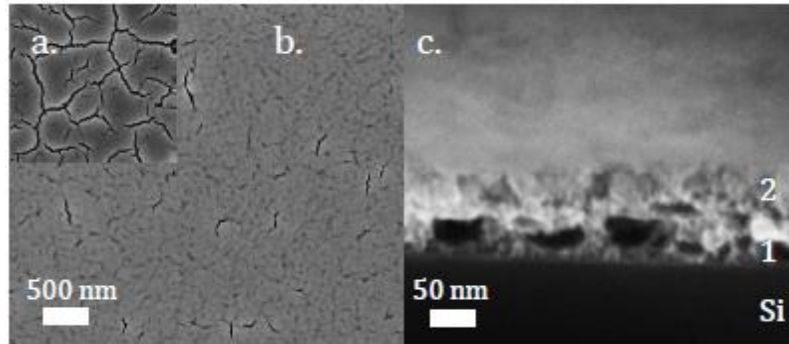


**Figure 4-5 : Images MEB de section de films minces de CGO, d'épaisseur (a) 50 nm et (b) 150 nm calcinés à 600°C pendant 1h sous air ( $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).**

#### **4.2.1.1.4 Utilisation d'un film intermédiaire**

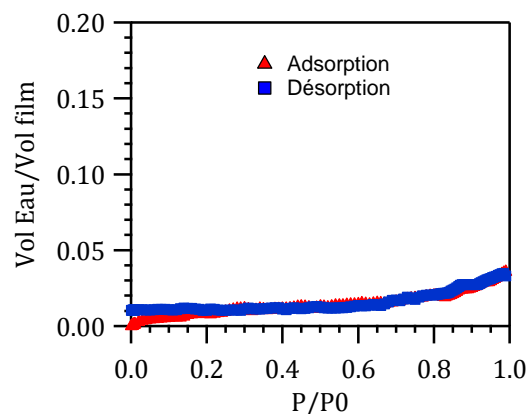
Afin d'accommoder la différence de coefficient de dilatation thermique entre les substrats et le film mince de CGO, nous avons déposé un film intermédiaire de NiO50-CGO50 poreux. Sur la Figure 4-6, nous remarquons que le film mince de CGO de  $\sim 60\text{ nm}$  d'épaisseur calciné à 600°C pendant 1h, possède des fissures moins larges et en moins grand nombre. Ce

phénomène est dû (i) à la proximité des valeurs de coefficient de dilatation thermique du composite NiO50-CGO50 de  $13,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et de celui du CGO pur de  $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et (ii) à l'accommodation des contraintes en déformant la porosité du film de NiO50-CGO50. Ce dernier effet est possible car les murs du film mince poreux de NiO50-CGO50 sont composés de nanoparticules ce qui augmente le nombre de joints de grains permettant cette déformation.



**Figure 4-6 : Images MEB de la surface (a,b) et de la section (c) de films minces de CGO calcinés à 600°C pendant 1h sous air ( $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). (a) film de CGO, (b, c) film de CGO-NiO-poreux (1)/CGO(2) – Substrat : Si wafer.**

Le volume poreux de ce film a été mesuré par ellipsométrie par des mesures d'adsorption et désorption d'eau suivies. Nous remarquons sur la Figure 4-7 que le volume poreux total mesuré par cette technique ne dépasse pas 3,5%. La densité du film est estimée à 96,5%. De plus, l'isotherme ne présente pas d'hystérésis représentative d'une porosité bien définie. Le film mince de NiO-CGO présente une porosité de 40% en volume, qui a été déterminé au chapitre 3.



**Figure 4-7 : Isotherme d'adsorption/désorption d'eau réalisée à température ambiante du double film mince de NiO50-CGO50/CGO calciné à 600 °C pendant 1 h sous air ( $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).**



La porosité évaluée pour l'architecture (NiO-CGO + CGO ) de 3,5% indique qu'au cours de cette mesure seule la micro-porosité de la couche de CGO a été sondée. De plus, ces résultats montrent que les quelques fissures présentes dans le film de CGO ne traversent que très peu ce dernier.

### **4.2.1.1.5 Conclusion**

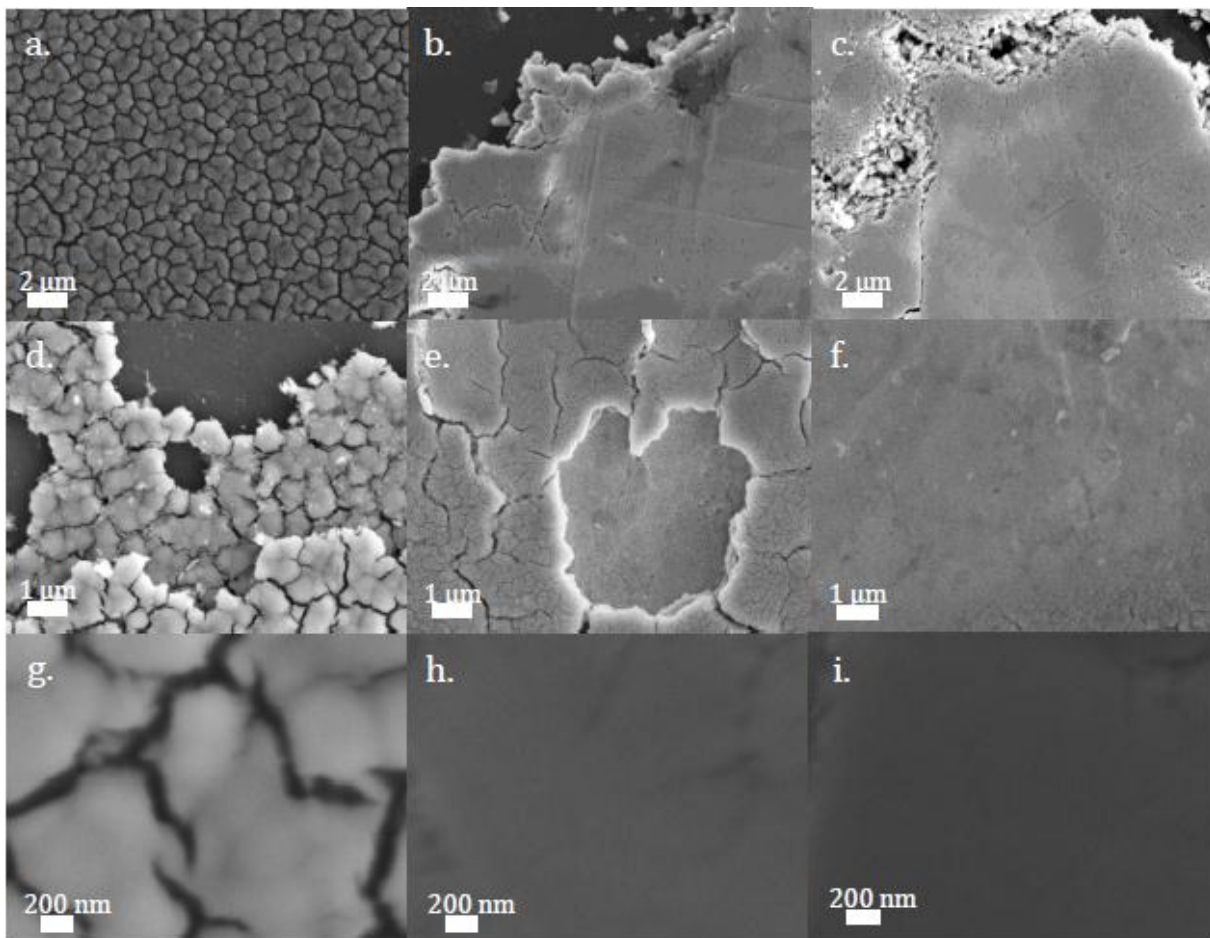
Nous avons vu l'importance de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le film de CGO et le substrat sur la densité du film d'électrolyte de CGO après traitement thermique. Cette différence entraîne la formation de fissures au travers du film mince en libérant les contraintes subites par le film lors de la descente en température. Aucun des paramètres de température, de temps de traitement thermique ou d'épaisseur du film n'a permis de pallier la formation des fissures. Néanmoins, l'adjonction d'un film mince poreux du composite NiO50-CGO50 entre le substrat et le film mince d'électrolyte a conduit à limiter la formation des fissures et leur propagation dans l'épaisseur des couches.

Après avoir mis en évidence la difficulté de former un film mince dense de CGO par la méthode de trempage-retrait, les paragraphes suivants porteront sur la caractérisation de la microstructure de multi-films densifiés par frittage sous courant (SPS : Spark Plasma Sintering) et par une méthode de multi-traitements thermiques de films de CGO déposés par trempage-retrait. Le support est un wafer de silicium sur lequel un film mince d'anode a été déposé.

### **4.2.1.2 Densification par Spark Plasma Sintering**

Plusieurs travaux<sup>2, 3</sup> de la littérature portent sur le frittage sous courant de matériaux à haute température diminuant leur porosité tout en gardant une taille de particules nanométriques. Cette méthode consiste à faire passer un courant de plusieurs dizaines d'ampère à travers un moule de carbone contenant l'échantillon sous pression, ce qui a pour effet d'augmenter brusquement la température localement. Les essais ont été réalisés avec une rampe de montée en température de 100°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 400°C et respectivement de 50°C.min<sup>-1</sup> et 25°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 450°C et 500°C. La descente en température de l'échantillon se fait sous pression à une vitesse de 25°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température ambiante. L'échantillon comporte un empilement de trois films minces de CGO déposé sur substrat de silicium ou or avec une épaisseur totale de ~400 nm. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Damien Bregiroux du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris à l'ENSCP Chimie-Paristech. La Figure 4-8 présente des images de microscopie électronique à balayage de films de CGO chauffés à 500°C dans un four et sous courant suivant la procédure décrite précédemment. Nous observons que le film de CGO chauffé classiquement dans un four présente de nombreuses fissures sur chacune des couches du film avec une largeur de 50 à 100 nm. Les films frittés sous

courant présentent *a contrario* des inhomogénéités de microstructure avec des zones fissurées et d'autres denses. Le concept de densification de films minces de CGO est démontré mais des problèmes d'homogénéité persistent. Cette inhomogénéité de microstructure peut être expliquée par une irrégularité du contact et de la pression appliquée à la surface du film mince de CGO. La technique est bien adaptée pour des pastilles d'électrolyte de plusieurs dizaines de micromètre d'épaisseur, mais est difficile à mettre en œuvre pour des épaisseurs de film inférieur au micromètre. Des substrats de silicium et d'or ont été utilisés de coefficients de dilatation thermique de  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectivement. Malgré cela, l'hétérogénéité de la microstructure des films minces de CGO fritté sous courant est toujours constatée.



**Figure 4-8: Images MEB de la surface de multi-films minces de CGO d'une épaisseur totale de ~400 nm (a,d,g) calcinés à 500°C pendant 5h sous air ( $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et (b, e, h) sur wafer de Si, (c, f, i) sur substrat d'or, calcinés à 300°C pendant 1h sous air ( $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et ensuite à 500°C sous courant ( $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).**

#### 4.2.1.3 Densification par dépôts multiples de films de CGO

L'accommodation des contraintes grâce à l'intercalation d'un film mince poreux de NiO50-CGO50 entre le film mince de CGO et le substrat (Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a été mise en évidence

précédemment (§ 4.2.1.1.4). Ainsi, nous avons fabriqué un multi-film de CGO d'une épaisseur totale de  $\sim 500$  nm, sur un film poreux d'anode lui-même déposé sur un substrat de silicium. Un film déposé sur deux est traité thermiquement à  $300^\circ\text{C}$  et l'autre à  $700^\circ\text{C}$ . La Figure 4-9 présente les images MEB de surface et de section du multi-film ainsi déposé. Nous observons en surface la présence de fissures de largeur inférieure à  $30$  nm. Nous remarquons que ces fissures ne traversent pas le multi-film, mais seulement le film à l'interface avec l'air, d'une épaisseur de  $\sim 50$  nm (Figure 4-9b). Le cœur du multi-film de CGO présente une microstructure compacte à l'échelle de la microscopie électronique à balayage.

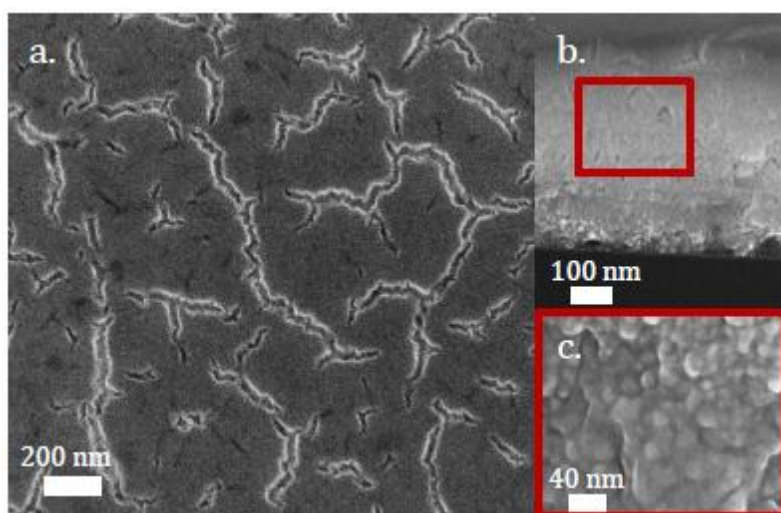


Figure 4-9 : Images MEB de surface (a) et de section (b,c) d'un multi-films mince de CGO d'une épaisseur totale de  $\sim 500$  nm calcinés à la température finale de  $500^\circ\text{C}$  pendant 5h sous air ( $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

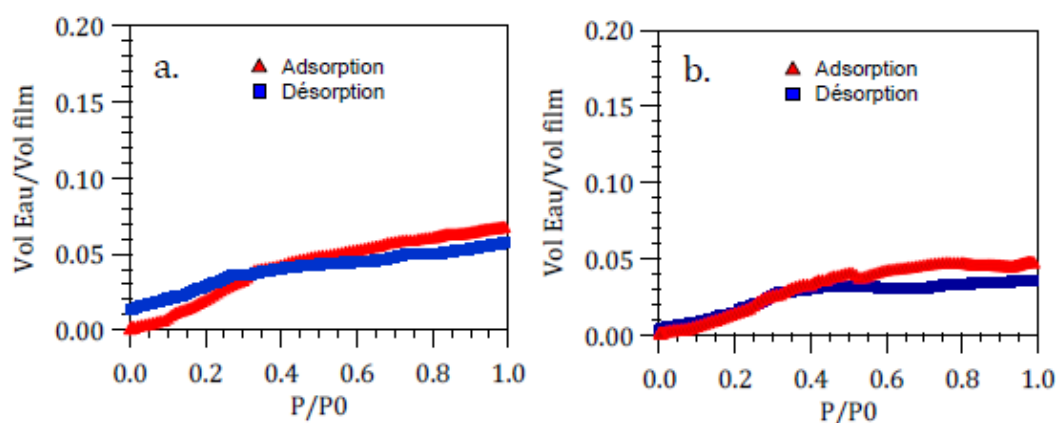


Figure 4-10 : Isothermes d'adsorption/désorption d'eau du multi-film de CGO calciné à  $500^\circ\text{C}$  (a) et  $700^\circ\text{C}$  (b) pendant 5h sous air ( $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Afin d'évaluer la densité du multi-film de CGO, le volume poreux a été mesuré par ellipsométrie en réalisant des isothermes d'adsorption et désorption d'eau. Le volume poreux total du film est de  $6,5 \pm 1 \%$  à  $500^\circ\text{C}$  et de  $4,5 \pm 1 \%$  à  $700^\circ\text{C}$  (Figure 4-10). Les isothermes d'adsorption/désorption présentent de très faibles hystérésis, qui correspondent à une porosité éparsée et non interconnectée. Ces résultats montrent que les fissures présentes ne traversent pas le multi-film d'électrolyte de CGO.

La conductivité totale du film mince dense de CGO calciné à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h a été déterminée par spectroscopie d'impédance sous air pour différentes températures, entre  $500^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ . Les résultats sont rassemblés Figure 4-11. Quelque soit l'épaisseur du film, la conductivité totale augmente avec la température. Pour un film d'une épaisseur de 600 nm, elle augmente de  $0,2 \text{ S/m}$  à  $2,2 \text{ S/m}$  de  $500^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ . Les énergies d'activation varient de  $0,80 \text{ eV}$  à  $0,91 \text{ eV}$  en fonction de l'épaisseur du film dans la gamme étudiée (200 nm-600 nm). Les résultats de conductivité et d'énergie d'activation correspondent aux valeurs reportées dans la littérature<sup>4, 5</sup>. Ces valeurs de conductivité varient autour de  $0,45 \text{ S/m}$  à  $550^\circ\text{C}$  et les énergies d'activation sont proches de  $0,80 \text{ eV}$ .

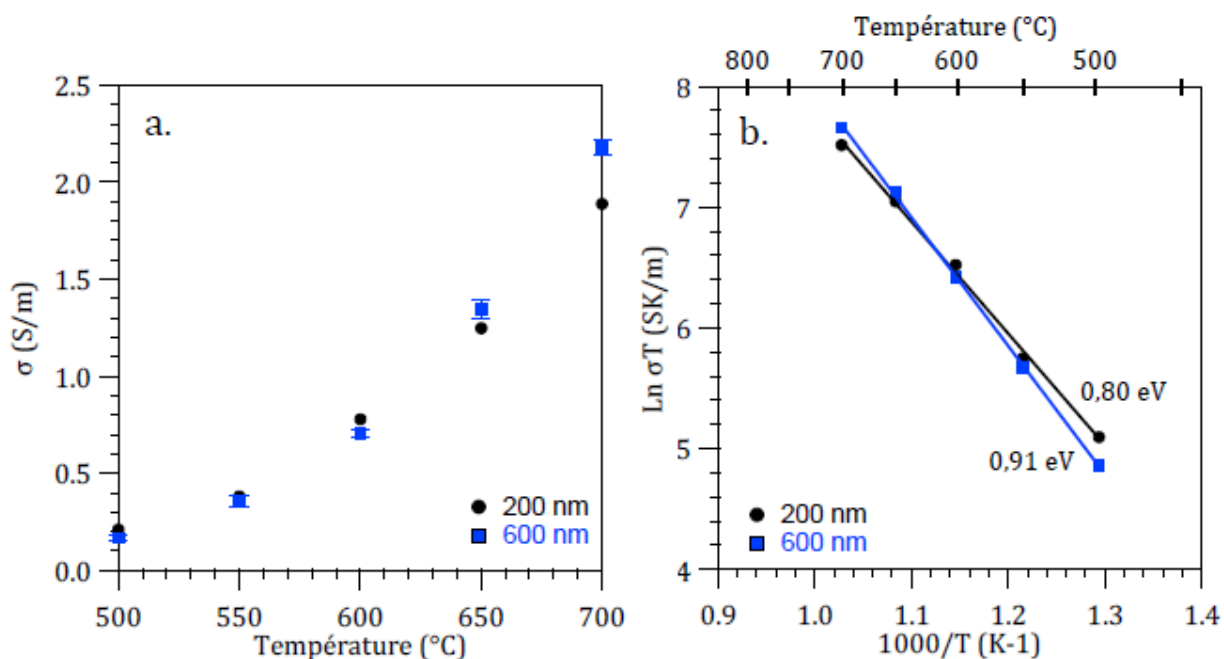


Figure 4-11 : Conductivité totale (a) et énergie d'activation (b) d'un multi-film mince de CGO calciné à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h en température sous flux d'air.

#### 4.2.1.4 Conclusion

La densification d'un multi-film de CGO de 500 nm d'épaisseur par frittage sous courant (SPS) a été démontrée. Malheureusement, l'inhomogénéité constatée ne permet pas d'utiliser ces couches comme film d'électrolyte.

L'élaboration de films minces de CGO dense, d'épaisseur 500 nm a été réalisée par la technique sol-gel et le procédé de dépôt par trempage-retrait. La densité de ces films évaluée par la mesure du volume poreux par ellispométrie varie entre 93,5% à 500°C et 95,5% à 700°C. Le dépôt d'un film mince d'anode poreux entre l'électrolyte et le substrat a permis de libérer les contraintes thermiques qui existent au sein du film de CGO lors du traitement de densification. Quelques fissures sont néanmoins observées, mais *a priori* sans effet néfaste vis-à-vis d'un bon fonctionnement de la cellule en micro-SOFC. En effet, ces dernières sont présentes à la surface du film mais ne sont pas traversantes.

#### 4.2.2 Dépôt par couches atomiques (ALD)

Le dépôt de couches atomiques (*atomic layer deposition- ALD*) est une technique d'élaboration de couches nanométriques. Cette technique est utilisée dans le domaine de l'industrie de la microélectronique pour produire des films denses et uniformes sur des substrats denses ou poreux.

Les films minces de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$  ont été déposés sur des substrats nus (Si,  $Al_2O_3$ ) ou recouverts de films minces poreux (NiO-CGO ou LSCF-CGO). Ces dépôts ont été réalisés au LECIME dans l'équipe « Piles à combustible haute température et sels fondus » dirigé par Pr. Michel Cassir . Des travaux concernant l'élaboration de films minces d'YSZ<sup>6,7</sup>, d'IDZ<sup>8</sup>, d'YDC<sup>9</sup> et de CGO<sup>10,11</sup> au sein du LECIME ont déjà été menés ; ces films étaient envisagés comme électrolytes conducteurs ioniques, ou comme couches interfaciales, pour les SOFC<sup>12</sup>.

##### 4.2.2.1 Synthèse des dépôts de CGO par ALD

Les dépôts ont été effectués dans un réacteur commercial à flux alternés Sunale™ R-150B commercialisé par la société finlandaise PICOSUN. La configuration de la chambre de réaction permet de réaliser un dépôt sur plusieurs substrats en même temps.

Les précurseurs de cérium et de gadolinium utilisés sont des précurseurs métalliques de type  $\beta$ -dicétonate. Le  $Ce(C_{11}HH_{19}O_2)_4$  et le  $Gd(C_{11}HH_{19}O_2)_3$  se présentent sous la forme de poudre de couleur blanche dont leurs formules développées sont les suivantes :

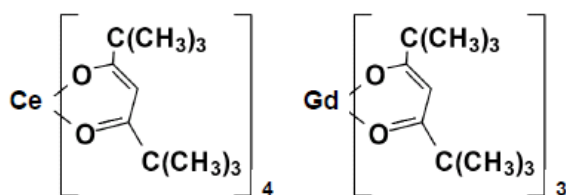


Figure 4-12 : Formules développées des précurseurs de  $Ce(thd)_4$  et  $Gd(thd)_3$ .

Nous avons utilisé l'ozone ( $O_3$ ) comme oxydant, produit à partir d' $O_2$  (99,99%) par un générateur d'ozone. De l'azote (99,99%,) est utilisé comme gaz vecteur et gaz de purge. Le Tableau 4-2 donne la séquence d'un cycle retenu pour le dépôt de CGO.

**Les conditions de dépôt :**

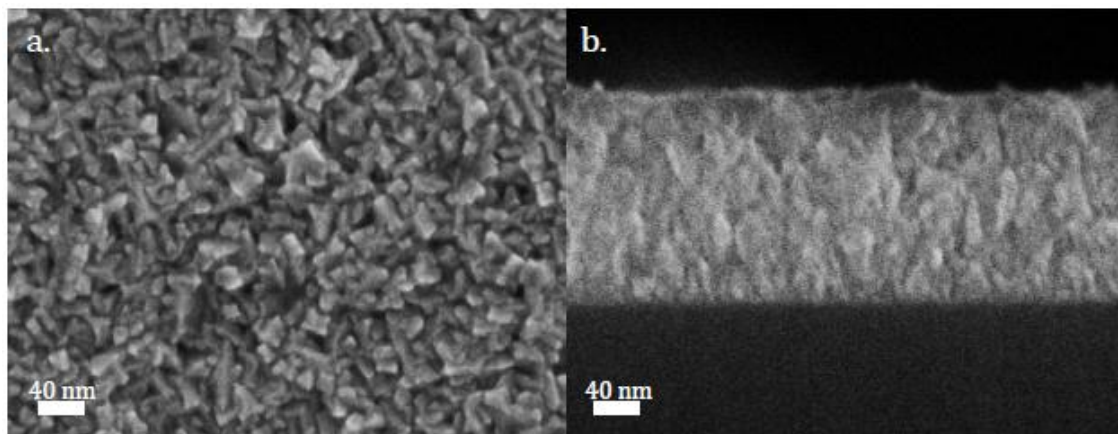
- Pression de travail dans l'enceinte : 2 hPa
- Température des différentes zones :  $T_{Ce(thd)_3} = 180\text{ °C}$  ;  $T_{Gd(thd)_3} = 170\text{ °C}$  ;  $T_{dépôt} = 300\text{ °C}$ .

**Tableau 4-2 : Séquence utilisée pour un cycle de dépôt de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$  par ALD.**

Rapport	Précurseurs	Source d'oxygène	Temps de pulse (s)	Purge avec $N_2$ (s)
7	$Ce(thd)_4$		3,0	2,5
		$O_3$	4,0	2,5
1	$Gd(thd)_3$		2,0	3,0
		$O_3$	2,0	3,0

**4.2.2.2 Caractérisation de la microstructure des dépôts de CGO**

Le nombre de cycles détermine l'épaisseur du dépôt. Dans un premiers temps nous avons effectué des dépôts sur substrat de silicium (100) avec un nombre de cycles égal à 800. La microstructure du film mince de CGO a été observée par microscopie électronique à balayage. Le film présente une surface rugueuse avec une épaisseur de  $\sim 170\text{ nm}$  (Figure 4-13). Le film de CGO est dense (à l'échelle de la microscopie électronique) et uniforme en épaisseur.



**Figure 4-13 : Images MEB de surface (a) et de section (b) d'un film mince de CGO d'une épaisseur de 170 nm déposé par ALD à la température de 300 °C sur un substrat de silicium (100).**

#### 4.2.2.3 Composition des dépôts de CGO

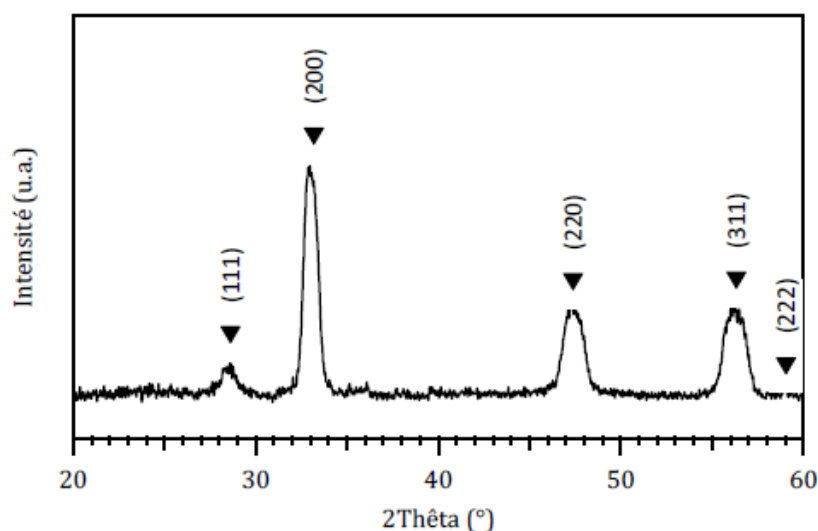
Le Tableau 4-3 présente les résultats obtenus par EDX pour des films minces de CGO déposés par ALD à 300°C. Les résultats donnent un pourcentage atomique de substitution de Ce en Gd proche de 10% confirmant la composition des films,  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ .

**Tableau 4-3 : Pourcentages atomiques de Ce et Gd évalués par EDX de films minces de CGO déposés par ALD à 300°C. Les erreurs moyennes de mesures sont de 0,7%.**

Analyse EDX	1	2	3	Moyenne	Théorique
%atomique de Ce	87,8	89,9	89,5	89,1	90,0
%atomique de Gd	12,2	10,1	10,5	10,9	10,0

#### 4.2.2.4 Structure des dépôts de CGO

La Figure 4-14 présente une analyse *ex situ* de diffraction des rayons X d'un film mince de CGO déposé par ALD à 300°C. Les pics de diffraction correspondent à une phase pure de  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$  de structure fluorine (JCPDS no. 75-0161). Le diamètre des cristallites déterminé par l'équation de Scherrer est de l'ordre de  $6 \pm 1$  nm à la température de dépôt de 300°C. Le dépôt de films minces de CGO par ALD permet à 300°C d'avoir des films déjà cristallisés.



**Figure 4-14 : Diagramme de diffraction des rayons X d'un film mince de CGO déposé par ALD à 300°C sur silicium. Mesure de diffraction réalisée à un angle rasant de 1°.**

#### 4.2.2.5 Variation de l'épaisseur des films de CGO

Le dépôt de films minces de CGO d'une épaisseur de ~600 nm sur un multi-film de cathode poreux (LSCF-CGO) a été réalisé. 3000 cycles ont été effectués. La Figure 4-15 présente les images MEB de surface et de section du film mince de CGO déposé sur un multi-film de LSCF50-CGO50 sur substrat de silicium (100). Nous observons une rugosité de surface

importante avec la présence « d'aiguilles ». Dans la section, nous pouvons distinguer deux zones. La première correspond à un dépôt de CGO dense d'une épaisseur de  $\sim 150$  nm. Ce dépôt suit parfaitement la rugosité et les dénivellations de la surface du multi-film poreux sans pénétrer à l'intérieur de celui-ci. Puis, nous observons dans la deuxième zone l'apparition de défauts avec une porosité apparente, non contrôlée. La microstructure croît d'une manière colonnaire avec la formation des « aiguilles » observées en surface. Deux solutions peuvent alors être envisagées. La première solution est de limiter l'épaisseur des films d'électrolyte à 150 nm. La seconde serait de déposer en quatre fois les 600 nm d'épaisseur souhaitée.

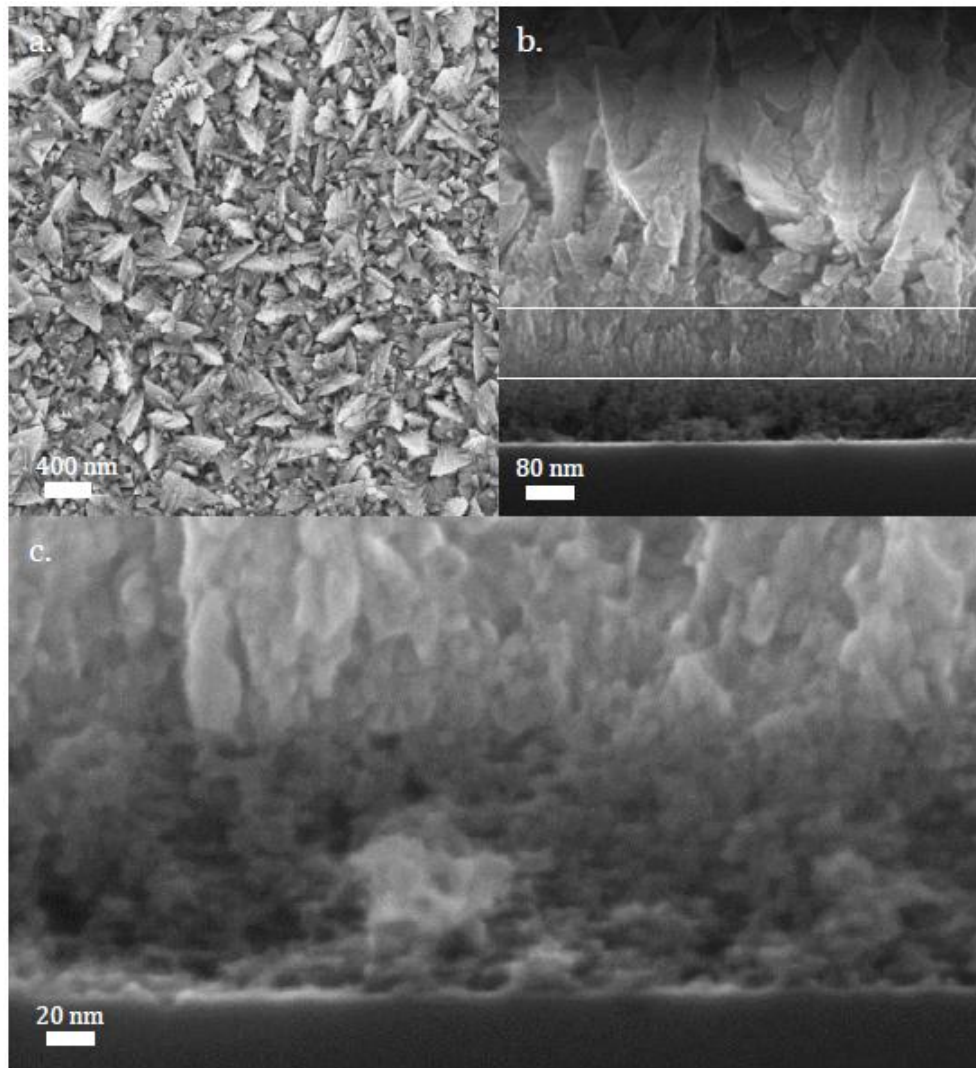


Figure 4-15 : Images MEB de surface (a) et de section (b,c) d'un film mince de CGO d'une épaisseur de  $\sim 600$  nm déposé par ALD, en une fois, à la température de  $300$  °C sur un multi-film de LSCF50-CG050 sur substrat de silicium (100) et chauffé à  $500$ °C pendant 1h.



#### **4.2.2.6 Conclusion**

Le dépôt de films minces denses de CGO par ALD sur substrat de silicium ou de LSCF-CGO poreux, a été réalisé. Les films minces élaborés par ALD présentent de bonnes propriétés microstructurales. La composition, et la microstructure de films minces de ~150 nm d'épaisseur correspondent aux résultats attendus, soit 10 %at. de Gd en substitution du cérium et une microstructure dense. L'ALD permet également d'obtenir des dépôts directement cristallisés à des températures relativement basses de fabrication (300 °C), sans traitement thermique ultérieur et présentant les caractéristiques structurales de la phase fluorine. Le temps de dépôt de films de CGO de 600 nm d'épaisseur est en revanche très important (75 heures), et correspond à une vitesse de croissance très faible (~8 nm/h). Ceci limite l'utilisation de l'ALD à des couches sub-microniques ce qui répond cependant aux besoins pour les électrolytes des micro-SOFC.

### **4.3 La cellule de micro-SOFC**

Cette partie concerne la mise en forme de la cellule complète sur substrat d'alumine dense et poreux. L'objectif est de conserver les microstructures intéressantes des électrodes décrites dans les chapitres précédents (cf. Chapitre 2 et Chapitre 3), tout en s'assurant de l'étanchéité aux gaz de l'électrolyte.

#### **4.3.1 Assemblage de la micro-SOFC**

##### **4.3.1.1 Support d'alumine poreux**

Un substrat d'alumine poreux recouvert d'un film mince poreux de platine a été choisi comme support mécanique et conducteur électronique pour la cellule de micro-SOFC. Notre choix s'est porté sur ce type substrat pour sa stabilité chimique en milieu oxydant à haute température (côté cathode) et pour des raisons de coût. Dans cette configuration, la quantité de Pt déposée pour assurer le contact électrique est faible.

Le support mécanique d'alumine poreux de la micro-SOFC est obtenu par un traitement thermique à 1100°C pendant 4h de pastilles de 4 cm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur constituées de nanoparticules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 100 nm de diamètre. La Figure 4-16(a,b) présente la microstructure poreuse du substrat d'alumine après frittage. Sa densité théorique calculée est de ~35% en volume, ce qui permet aux gaz réactifs d'atteindre la cellule de micro-SOFC. Un film mince de ~200 nm d'épaisseur de platine est ensuite déposé par pulvérisation cathodique sur toute la surface du substrat poreux d'alumine. Ce film jouera le rôle de collecteur de courant cathodique. L'ensemble du support Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est chauffé à la température de 700°C pour stabiliser la microstructure du film de Pt avant le dépôt de la cellule. La résistance de part et

d'autre du substrat reste inférieure à  $5 \Omega$ . Cette résistance s'ajoute aux résistances de contact et doit être la plus faible possible. La Figure 4-16(c,d) montre que la microstructure du support de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  reste poreuse ce qui est favorable à la diffusion des gaz. Dans la suite du travail ce substrat de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  poreux et conducteur sert comme support mécanique à l'assemblage des films de la cellule de micro-SOFC.

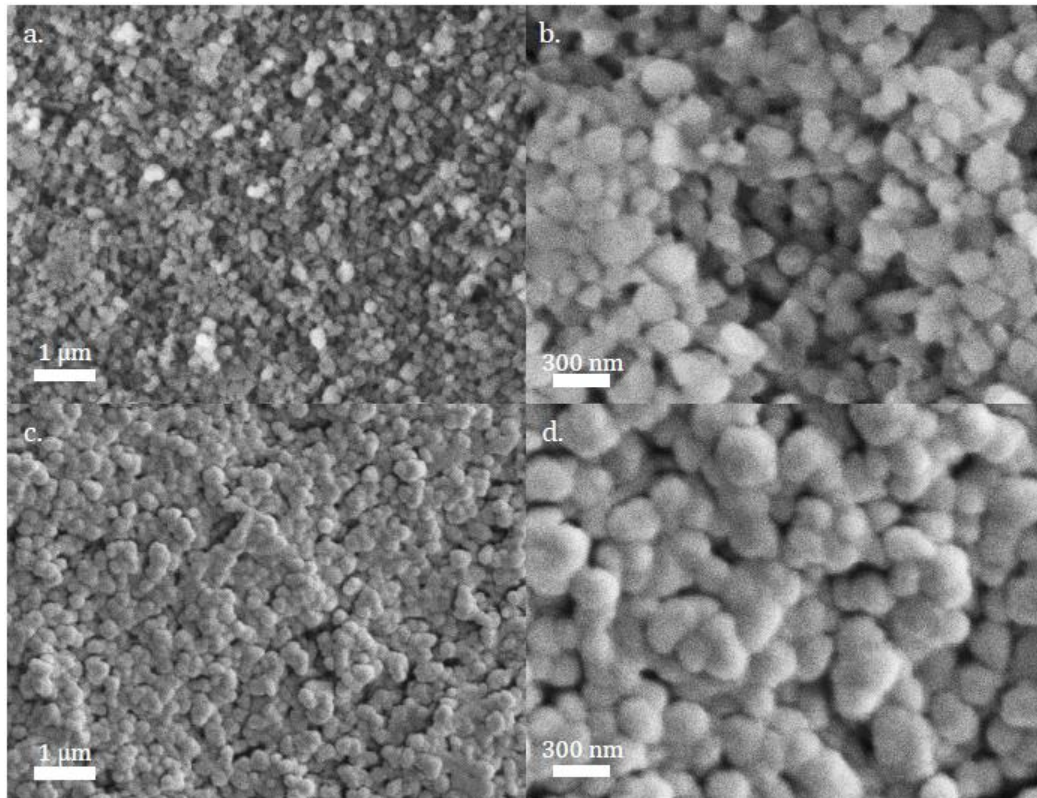


Figure 4-16 : Images MEB de surface (a,b) du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  fritté à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 4h et (c,d) du substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  recouvert d'un film de Pt de  $\sim 200 \text{ nm}$  d'épaisseur déposé par pulvérisation cathodique et chauffé à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5h.

#### 4.3.1.2 Dépôt de la cellule micro-SOFC

La cellule est constituée d'un empilement de films minces de compositions et de porosités différentes. L'intérêt que présente une telle architecture de films minces, basé sur des gradients de composition et de porosité au niveau des électrodes, est d'améliorer les performances de la micro-SOFC en diminuant les chutes ohmiques et les surtensions aux électrodes<sup>13, 14</sup>. La différence de porosité des films est obtenue en utilisant des blocs copolymères différents. Le protocole de préparation de la cellule est résumé ci-dessous. Notons que toutes les étapes de fabrication des films minces ont déjà été développées dans les parties

précédentes et sont détaillées dans l'Annexe 1. Les étapes de dépôt de la cellule sont schématisées Figure 4-17 et décrites ci-dessous :

- i. Les films minces poreux de la cathode sont déposés par dip-coating ( $v = 4 \text{ mm/s}$ ) sur une surface délimitée par un masque collé sur le substrat poreux de  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ . Les dépôts sont composés de LSCF pur poreux (PS40-PEO45) et du composite LSCF70-CGO30 poreux (PS16-PEO110). Entre chaque dépôt, une calcination à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1h est effectuée. Un traitement final de la cathode est réalisé à  $700^\circ\text{C}$  pendant 1h. L'épaisseur totale du multi-film de cathode est de  $\sim 300 \text{ nm}$ .
- ii. L'électrolyte est constitué d'un empilement de douze films minces denses de la même composition ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-6}$ ) déposé par dip-coating ( $v = 4 \text{ mm/s}$ ) ou d'un film continu de CGO déposé par ALD (cf. §4.2.2.1 et Annexe 1). Le film mince d'électrolyte est déposé sur la totalité du substrat poreux de  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ , recouvrant la cathode. Entre chaque dépôt par dip-coating un traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  pendant 1h est réalisé. L'épaisseur totale du film d'électrolyte est de  $650\text{-}700 \text{ nm}$ . Le temps global de dépôt et traitement thermique pour l'électrolyte est de  $\sim 48\text{h}$ .
- iii. Les films minces poreux de l'anode sont déposés par dip-coating ( $v = 4 \text{ mm/s}$ ) sur la même surface délimitée du substrat poreux de  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  que pour la cathode. Les quatre films minces déposés ont les compositions suivantes : NiO30-CGO70, NiO50-CGO50 et NiO70-CGO30 avec l'utilisation des bloc-copolymères PS16-PEO110, PS40-PEO45 et PS60-PEO36, respectivement. Le film le plus riche en NiO est déposé à l'interface électrode/ $\text{H}_2$ . Chaque film est chauffé à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1h. Un traitement final de l'anode est réalisé à  $700^\circ\text{C}$  pendant 1h. L'épaisseur totale du multi-film d'anode est de  $\sim 300 \text{ nm}$ .
- iv. Enfin, l'ensemble de la cellule sur le substrat  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  est chauffé à la température finale choisie ( $700^\circ\text{C}$  à  $1200^\circ\text{C}$ ) pendant 10h ou plus afin de stabiliser la microstructure de la micro-SOFC.

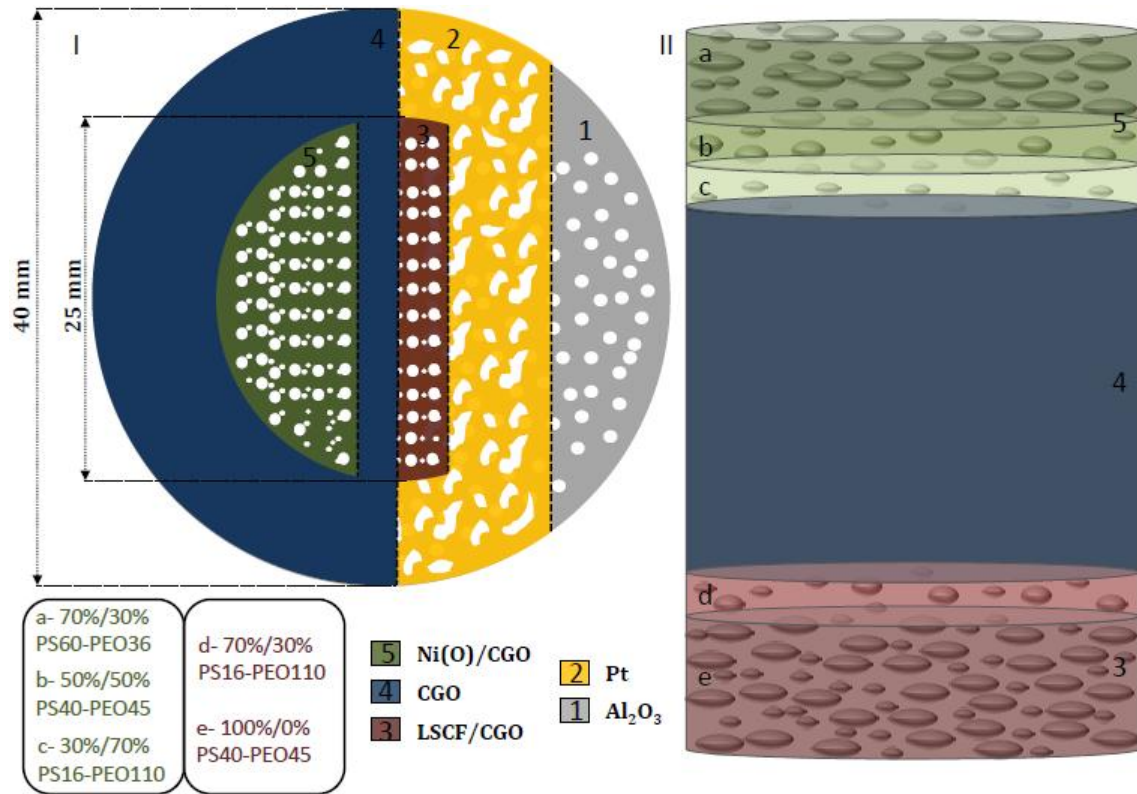
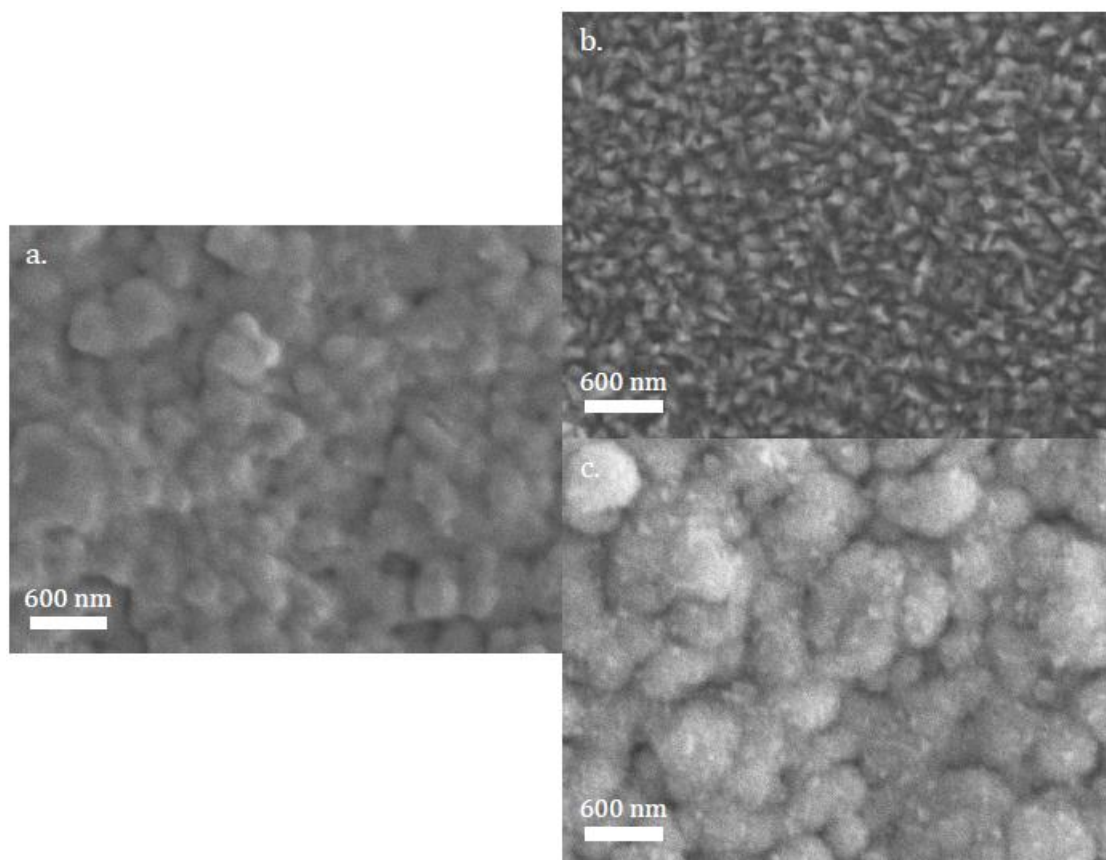


Figure 4-17 : Schéma de l'assemblage d'une cellule de micro-SOFC déposée sur un substrat poreux de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I) Vue de dessus et II) vue en coupe de la cellule.

### 4.3.2 Caractérisation de la microstructure de la cellule

#### 4.3.2.1 Microstructure de l'électrolyte

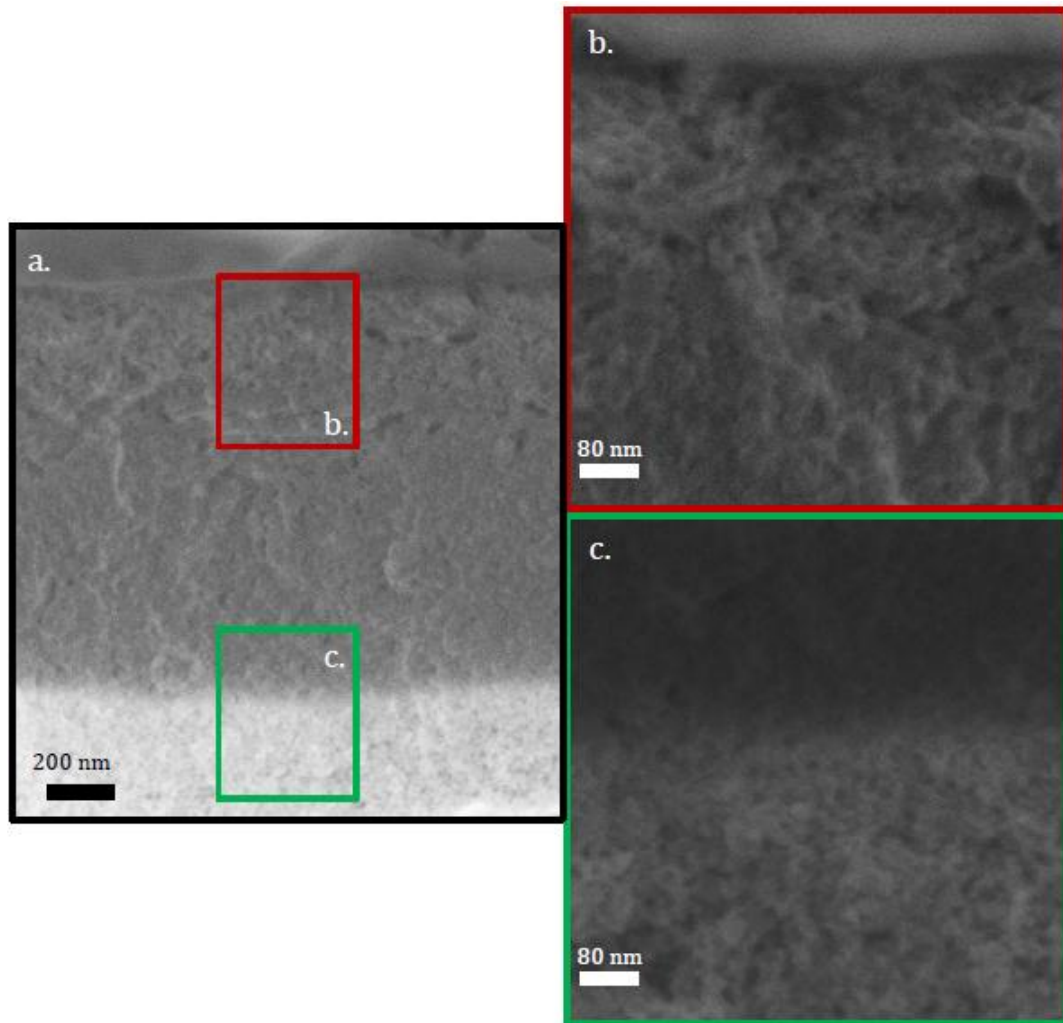
L'électrolyte de la cellule a été déposé par dip-coating/sol-gel et ALD. La Figure 4-18(a) présente la microstructure du dépôt d'électrolyte réalisé par dip-coating sur l'ensemble du support composé de deux parties : cathode/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La présence ou non du film de cathode ne change pas la microstructure dense (à l'échelle d'observation de la microscopie électronique à balayage) de l'électrolyte. Par contre, le dépôt de l'électrolyte réalisé par ALD présente deux microstructures différentes, qui dépendent de la présence ou non du film de cathode. Nous observons, une microstructure de type « aiguille », déjà rencontrée au §4.2.2.2, en présence du film de cathode. Alors qu'en absence du film de cathode, la microstructure du dépôt est proche de celle du dépôt réalisé par dip-coating. Chacun des dépôts présentent un certain nombre de trous qui peuvent éventuellement être connectés entre eux dans l'épaisseur du film et donc créer des défauts qui seraient susceptible de permettre le mélange des gaz. Leur présence peut abaisser la tension du circuit ouvert (OCV, *open circuit voltage*) de la pile et diminuer ses performances. Ce phénomène peut potentiellement s'accroître avec le temps.



**Figure 4-18 : Images MEB de surface de l'électrolyte (CGO) (a) déposé par dip-coating sur un empilement cathode/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et chauffé à 700 °C pendant 10h et (b,c) déposé par ALD sur (b) un empilement de cathode/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sur (c) un empilement Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, chauffé à 700 °C pendant 10h.**

#### **4.3.2.2 Microstructure des électrodes**

La Figure 4-19 présente l'analyse par microscopie électronique à balayage de la microstructure des multi-films d'électrodes à gradients de composition et de porosité calcinés à 700°C. Ces observations montrent que la microstructure des électrodes présente bien une porosité croissante de l'interface électrode/électrolyte vers l'extérieur. L'architecture poreuse de l'anode semble mieux contrôlée. En effet, à 700 °C, la croissance des particules de LSCF déforme la microstructure de la cathode (cf. Chapitre 2), ce qui n'est pas le cas pour les matériaux d'anode. Les interfaces électrodes/électrolyte présentent bien une transition de la microstructure poreuse vers une microstructure dense.



**Figure 4-19:** Images MEB de section (a) d'une cellule complète « tout sol-gel » chauffée à 700°C pendant 10h sous air (1 °C.min<sup>-1</sup>). (b) Zoom de l'interface cathode/électrolyte et (c) zoom de l'interface électrolyte/anode

#### **4.3.2.3 Composition chimique de la cellule**

Une cartographie d'analyses élémentaires de la section d'une cellule a été effectuée par EDX et le résultat est présenté sur la Figure 4-20. Cette cellule est déposée directement sur un support d'alumine dense et est chauffé à 500°C pendant 10h. Sur la cartographie, les éléments nickel (NiO) et fer (LSCF) sont répartis de manière séparée dans leur partie respective, anode et cathode. L'élément cérium est présent dans l'ensemble de la cellule et principalement dans la partie électrolyte. La répartition des éléments correspond aux dépôts successifs des films minces d'anode, d'électrolyte et de cathode effectués lors de la synthèse.

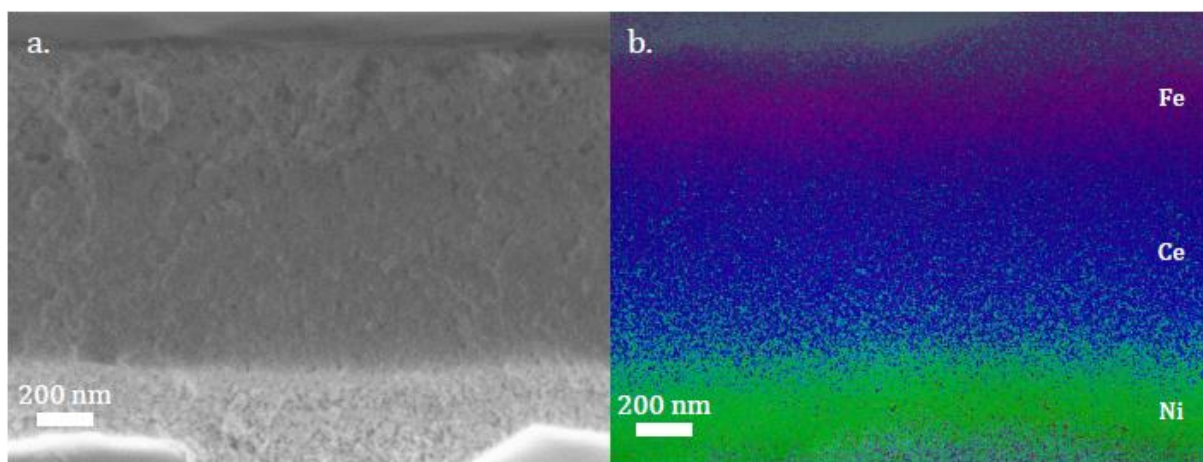
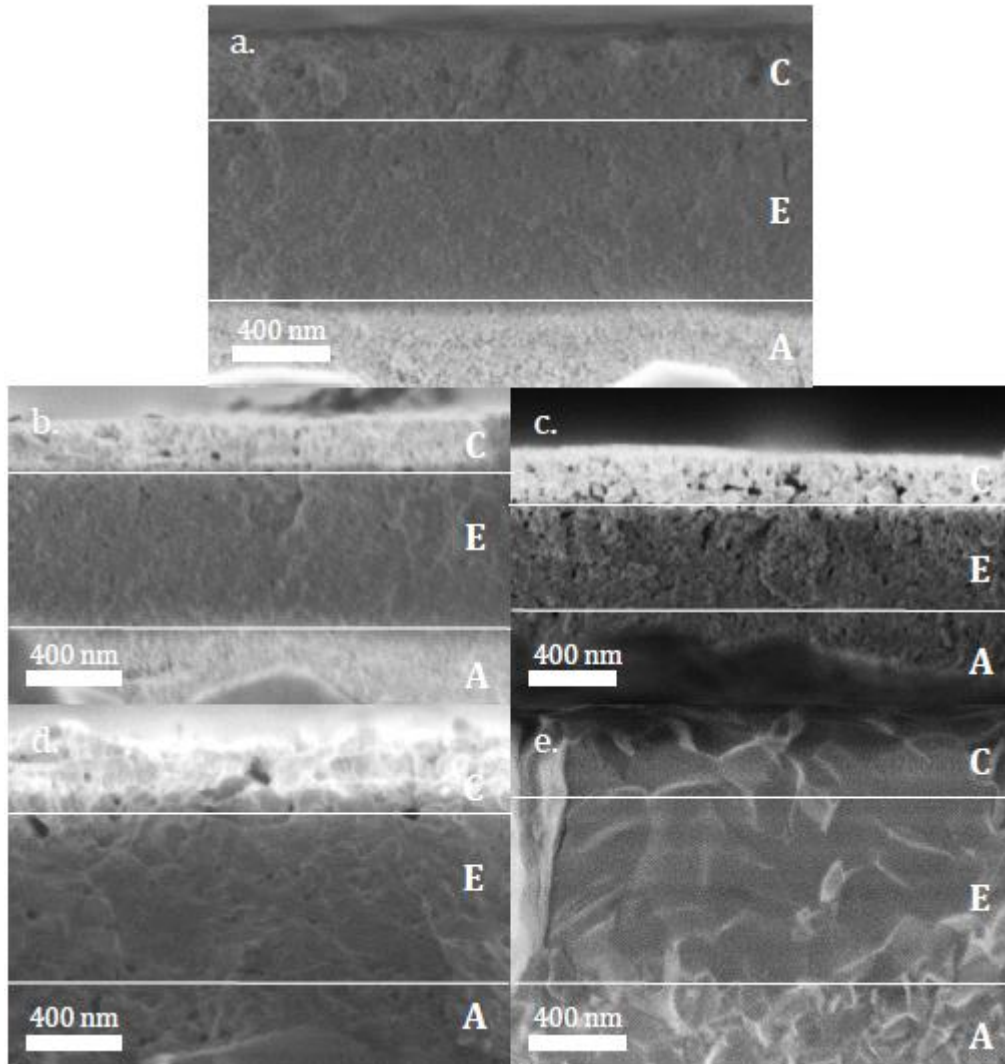


Figure 4-20 : (a) Image MEB de section et (b) cartographie EDX des éléments Ni, Ce, Fe d'une cellule complète avec ~300 nm d'épaisseur d'anode (NiO-CGO) et de cathode (LSCF-CGO) et ~700 nm d'électrolyte (CGO), chauffée à 500 °C pendant 10h sous air (1 °C.min<sup>-1</sup>).

#### 4.3.2.4 Influence de la température du traitement thermique

L'influence de la température du traitement thermique sur la microstructure de la cellule a été étudiée (Figure 4-21). Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage, montrent que la taille des grains de LSCF, CGO et NiO de la cellule augmente avec la température. Dans le cas des électrodes, cela provoque une déformation et un effondrement de l'architecture poreuse, jusqu'au frittage complet de l'anode et de la cathode vers 1200°C. En augmentant la température du traitement thermique, les gradients de porosité de l'architecture de la cellule ne sont pas conservés. Pour l'électrolyte, de 500°C à 800°C, l'augmentation de la température entraîne la formation d'une porosité plus importante. A partir de 1000°C, on observe un frittage des grains de CGO entre eux pour aboutir à une microstructure dense à 1200°C (Figure 4-21e). A 1200°C, l'interface entre les électrodes et l'électrolyte n'est plus observable, les trois parties étant frittées les unes aux autres.



**Figure 4-21 : Images MEB de section de cellules complètes chauffées à (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 1000°C, (e) 1200°C pendant 10h sous air (1 °C.min<sup>-1</sup>). A : anode, E : électrolyte, C : cathode.**

#### 4.3.2.5 Conclusion

Des  $\mu$ -SOFC ont été synthétisées au cours de ce travail. Deux stratégies ont été développées pour la synthèse de l'électrolyte : le dépôt multi-couche par le procédé dip-coating/sol-gel et le dépôt par ALD. Ces micro-SOFC sont supportés par un substrat poreux d'alumine rendu conducteur par un dépôt de platine à sa surface. Les électrodes intègrent des gradients de composition et de porosité, afin de limiter les phénomènes éventuels de chute ohmique et de surtension aux électrodes. La microstructure de l'électrolyte diffère selon la méthode de dépôt. Dans les deux cas, la présence de « nanopores » a été observée sur les images obtenues sur des coupes de cellule complète. Le traitement thermique final influence la microstructure de l'empilement. En particulier, l'augmentation de la température entraîne (i) une augmentation de la taille des grains, (ii) un effondrement de l'architecture poreuse de la



cellule et (iii) un frittage des grains entre eux qui entraîne une densification de la microstructure de la cellule.

La caractérisation électrochimique des cellules de micro-SOFC sont en cours au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble. Ces cellules sont au nombre de cinq. Le Tableau 4-4 rassemble les caractéristiques des cellules qui seront testées.

**Tableau 4-4 : Caractéristiques des cellules en cours de test.**

Cellule	Electrolyte		Electrodes		Température finale (°C)
	sol-gel	ALD	gradients	Sans gradient	
C1	X		X		700
C2	X			X	700
C3		X	X		700
C4		X		X	700
C5	X			X	1100°C

#### 4.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, des films minces denses de CGO ont été synthétisés par deux méthodes de dépôt qui sont le procédé « sol-gel » associé à la méthode de dip-coating et le dépôt de couche atomique (ALD). La microstructure des films diffère selon le mode de dépôt. Les dépôts synthétisés par ALD présentent des microstructures denses de type colonnaire et ceux par sol-gel, des microstructures denses de type particulaires. L'obtention des microstructures denses dépend des facteurs (i) température de traitement thermique, (ii) différence de coefficient de dilatation thermique entre matériaux et (iii) nombre (sol-gel) ou temps (ALD) de dépôt.

Des cellules de micro-SOFC ont été synthétisées sur un substrat d'alumine poreux recouvert d'un film mince poreux de platine. Ce support a été choisi afin de limiter la quantité de Pt à utiliser pour réaliser les contacts électriques. Ce point est très important, puisqu'il permettra de mesurer ou pas des densités de courant élevées. Des cellules de micro-SOFC ont été synthétisées avec des architectures innovantes d'électrode basées sur des gradients de composition et de porosité. Cette architecture peut être conservée tout dépend du traitement thermique final appliqué, qui sera défini par les conditions expérimentales de tests (en particulier le verre utilisé pour réaliser l'étanchéité de la cellule de test définira la température de traitement thermique finale). Elle est stable jusqu'à 700°C.

## Références

1. Kharton, V. V.; Figueiredo, F. M.; Navarro, L.; Naumovich, E. N.; Kovalevsky, A. V.; Yaremchenko, A. A.; Viskup, A. P.; Carneiro, A.; Marques, F. M. B.; Frade, J. R., Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, (5), 1105-1117.
2. Perez-Coll, D.; Mather, G. C., Electrical transport at low temperatures in dense nanocrystalline Gd-doped ceria. *Solid State Ion.* 181, (1-2), 20-26.
3. Chesnaud, A.; Dezanneau, G.; Estournes, C.; Bogicevic, C.; Karolak, F.; Geiger, S.; Geneste, G., Influence of synthesis route and composition on electrical properties of  $\text{La}_{9.33+x}\text{Si}_6\text{O}_{26+3x/2}$  oxy-apatite compounds. *Solid State Ion.* **2008**, 179, (33-34), 1929-1939.
4. Rupp, J. L. M.; Gauckler, L. J., Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. *Solid State Ion.* **2006**, 177, (26-32), 2513-2518.
5. Karageorgakis, N. I.; Heel, A.; Rupp, J. L. M.; Aguirre, M. H.; Graule, T.; Gauckler, L. J., Properties of Flame Sprayed  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  Electrolyte Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, (3), 532-539.
6. Bernay, C.; Ringuède, A.; Colombari, P.; Lincot, D.; Cassir, M., Yttria-doped zirconia thin films deposited by atomic layer deposition ALD: a structural, morphological and electrical characterisation. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, (9-10), 1761-1770.
7. Brahim, C.; Ringuède, A.; Cassir, M.; Putkonen, M.; Niinisto, L., Electrical properties of thin yttria-stabilized zirconia overlayers produced by atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, (8), 3962-3968.
8. Brahim, C.; Chauveau, F.; Ringuède, A.; Cassir, M.; Putkonen, M.; Niinisto, L.,  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  thin layers with gradual ionic to electronic composition synthesized by atomic layer deposition for SOFC applications. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, (6), 760-766.
9. Ballee, E.; Ringuède, A.; Cassir, M.; Putkonen, M.; Niinisto, L., Synthesis of a Thin-Layered Ionic Conductor,  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , by Atomic Layer Deposition in View of Solid Oxide Fuel Cell Applications. *Chem. Mat.* **2009**, 21, (19), 4614-4619.
10. Gourba, E.; Ringuède, A.; Cassir, M.; Billard, A.; Paivasaari, J.; Niinisto, J.; Putkonen, M.; Niinisto, L., Characterisation of thin films of ceria-based electrolytes for Intermediate Temperature - Solid oxide fuel cells (IT-SOFC). *Ionics* **2003**, 9, (1-2), 15-20.
11. Gourba, E.; Ringuède, A.; Cassir, M.; Paivasaari, J.; Niinisto, J.; Putkonen, M.; Niinisto, L., *Microstructural and electrical properties of gadolinium doped ceria thin films prepared by atomic layer deposition (ALD)*. Electrochemical Society Inc: Pennington, 2003; Vol. 2003, p 267-274.
12. Cassir, M.; Ringuède, A.; Niinisto, L., Input of atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, (41), 8987-8993.
13. Zhao, F.; Virkar, A. V., Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *J. Power Sources* **2005**, 141, (1), 79-95.
14. DeCaluwe, S. C.; Zhu, H.; Kee, R. J.; Jackson, G. S., Importance of anode microstructure in modeling solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, (6), B538-B546.



# Conclusion générale

---

Ce travail concerne la synthèse, la caractérisation structurale, microstructurale et électrochimique de films minces denses et poreux de composition et de structure variées : LSCF-CGO, Ni(O)-CGO et CGO. Ces matériaux seront intégrés comme cathode, anode et électrolyte respectivement dans un dispositif type micro-SOFC. L'objectif de cette thèse était de concevoir, synthétiser et caractériser une cellule élémentaire de micro-SOFC avec des quantités de Pt limitées qui puisse fonctionner vers 400-600°C à partir de H<sub>2</sub> comme carburant

L'architecture de la cellule et son procédé de synthèse diffèrent de ceux proposés dans la littérature. En effet, des gradients de porosité et de composition ont été réalisés aux électrodes de manière à limiter les phénomènes de polarisation d'activation et de concentration. De plus, le choix du procédé de synthèse, sol-gel couplé à la méthode de trempage-retrait pour la mise en forme des matériaux, a été guidé par des critères économiques, de facilité de mise en œuvre et de disponibilité.

Un aperçu de l'état de l'art des micro-SOFC nous a permis de souligner les facteurs qui influencent leur fonctionnement et leur efficacité. Sur la base de cette étude, la composition des matériaux d'électrodes et d'électrolyte a été choisie. De plus, pour la synthèse de films minces et denses, une autre méthode de synthèse (ALD) sera explorée.

Ce travail est principalement divisé en deux approches. La première est liée à la caractérisation structurale, microstructurale et électrochimique de films minces poreux d'électrodes et les relations existant entre ces propriétés, dans les conditions de synthèse et de fonctionnement *in fine* de la cellule (Chapitre 2 et 3). La deuxième porte sur la fabrication et l'évaluation des propriétés de cellules de micro-SOFC déposées sur un support poreux de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chapitre 4).

Dans le cas des films minces poreux de LSCF-CGO et Ni(O)-CGO, nous avons mis en évidence l'interdépendance qu'il existe entre les évolutions structurale et microstructurale et les propriétés électriques selon leurs conditions de synthèse (température, composition, atmosphère).

Pour les films de LSCF-CGO, la porosité présente des déformations importantes au-delà de 500°C avec une diminution du volume poreux de 32% à 500°C jusqu'à 17% à 900°C. Nous avons mis en évidence que l'évolution de la croissance cristalline, qui dépend de la température de recuit et de la teneur en LSCF, jouait sur cette diminution de volume poreux tout en maintenant sa continuité et assurant ainsi la diffusion des gaz au sein de la cathode. En suivant *in situ* les évolutions des propriétés de conduction électrique de films minces de composition LSCF-CGO variant de 60% à 100% en LSCF, lors de leur cristallisation, nous avons obtenu une

conduction majoritairement électronique pour des cristallites de taille  $\sim 9$  nm dans le cas de LSCF80-CGO20 et LSCF pur. La teneur en LSCF dans des films de  $\sim 120$  nm d'épaisseur influence les propriétés électriques. Elle doit être supérieure à 80% en volume pour conserver des propriétés électriques satisfaisantes pour l'application envisagée. En augmentant l'épaisseur des films, la conductivité électrique augmente. Une conductivité maximale de  $2,3 \cdot 10^3$  S/m est mesurée à 400 °C et de  $2,8 \cdot 10^3$  S/m à 700 °C pour un film mince poreux de LSCF pur d'épaisseur 500 nm. Ces valeurs prennent en compte la porosité du matériau. Lors de traitements thermiques *ex situ*, nous avons vérifié que les propriétés de conduction des films de LSCF-CGO étaient conservées.

Pour les films de Ni(O)-CGO, leur microstructure se compose d'un réseau poreux connecté (40% en volume dans le film) qui est défini par deux réseaux inorganiques constitués de nanoparticules de NiO et CGO. Quelque soient la teneur en NiO et la température de recuit, les particules restent de taille nanométrique. La croissance de ces nanoparticules dans ces films poreux a été étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante. Nous avons vu qu'elle dépendait de la courbure de l'interface des premiers nuclei et non de l'environnement de la nanoparticule. Ce travail a permis de montrer que la microstructure était stable de 550°C à 700°C, température au delà de laquelle le réseau poreux s'effondre du à une croissance cristalline trop importante. A partir de ce dernier résultat, un suivi *in situ* de la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique dans des films calcinés à 700°C a été réalisé par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'impédance. Ces techniques nous ont permis de montrer que la teneur en nickel dans ces films doit être supérieure à 50% en volume pour conserver les propriétés électriques requises. Une étude de la stabilité des performances électrochimiques des films Ni-CGO au cours du temps et en température a également été effectuée. Selon la teneur en nickel dans ces films et la température de fonctionnement de l'anode, la conductivité électrique diminue au cours du temps. Cette évolution de la conductivité est surtout attribuée à une modification du réseau conducteur électronique, liée en partie à la coalescence des particules de Ni. Cette coalescence s'explique par une diffusion du nickel en surface et aux joints de grain pour s'étendre dans tout le volume du matériau. Ces mécanismes diffusionnels sont activés thermiquement et facilités par la surface spécifique importante de ces films.

Ces études portant sur les propriétés des films minces poreux d'électrodes, nous ont permis de définir, par la suite, les conditions expérimentales (composition, température de recuit) à mettre en œuvre pour assembler la pile jusqu'à sa mise en fonctionnement.

Pour l'électrolyte, des films minces denses de CGO ont été synthétisés par deux méthodes de dépôt qui sont le procédé « sol-gel » associé à la méthode de trempage-retrait et le dépôt de

couche atomique (ALD). La microstructure des films diffère selon le mode de dépôt. Les dépôts synthétisés par ALD présentent des microstructures compactes de type colonnaire et ceux par sol-gel, des microstructures denses de type particulaire. L'obtention des microstructures denses dépend de différents facteurs comme (i) la température de recuit, (ii) la différence de coefficient de dilatation thermique entre matériaux et (iii) le nombre de dépôt pour le sol-gel ou le temps de dépôt pour l'ALD. Des densités d'électrolyte supérieures à 95% ont pu être obtenues par le dépôt sol-gel, sur un film mince poreux d'électrolyte. Cet électrolyte dense recuit à 700°C, est obtenu par l'empilement successif de couches de CGO de manière à obtenir une épaisseur finale de 500 à 600 nm. Il présente une conductivité de 0,2 S/m à 500°C et de 2,2 S/m à 700°C avec une énergie d'activation de 0,91 eV. Des films minces, denses de CGO cristallisés de 150 nm d'épaisseur ont pu également être obtenus par le dépôt de couches atomiques (ALD) à 300°C, sans traitement thermique ultérieur.

Des cellules de micro-SOFC ont été synthétisées sur un substrat d'alumine poreux recouvert d'un film mince, poreux, de platine. Le dépôt cathodique a été réalisé directement sur ce support poreux, rendu conducteur pour faciliter les contacts électriques. Cette configuration de micropile a été choisie afin d'éviter les problèmes de délamination aux interfaces, qui auraient pu se produire lors de la réduction de l'oxyde de nickel si l'anode avait été le premier composant déposé sur le Pt/Alumine. Des architectures innovantes d'électrode basées sur des gradients de composition et de porosité par le procédé sol-gel ont été intégrées dans les cellules de micro-SOFC. En revanche, dans le cas du film d'électrolyte (CGO), deux approches ont été utilisées : le dépôt successifs de films par le procédé sol-gel et le dépôt de couches atomique (ALD). La microstructure des différentes architectures testées a été évaluée et elle est stable jusqu'à 700°C, quelque soit les approches de synthèse utilisées (« tout sol-gel ou sol-gel/ALD»). Cette température limite les conditions expérimentales à utiliser pour réaliser les tests électrochimiques. En particulier, les matériaux utilisés pour l'étanchéité de la cellule (verre, bague métallique,...) devront remplir ce critère. Les performances de ces dispositifs sont en cours de test.

Ce travail montre la faisabilité de notre approche pour concevoir des dispositifs de micro-SOFC à partir du procédé « sol-gel » associé à la méthode de trempage-retrait de couches. Les premiers tests réalisés sur les cellules de micro-SOFC guideront notre choix pour la synthèse des différents éléments de la pile afin d'optimiser ses performances. En particulier, une attention particulière devra être portée sur la synthèse de l'électrolyte. Des dépôts en une ou deux étapes et moins coûteux en temps devront être utilisés tout en conservant une densité importante et une conductivité ionique du film satisfaisante. Pour l'approche sol-gel, un dépôt de plusieurs centaines de nanomètre par la méthode de trempage-retrait dans le régime capillaire d'un sol

mixte de précurseurs et de nanoparticules préformés de CGO pourrait être une des solutions. Ici, la synthèse se réduirait à une seule étape de dépôt et de recuit diminuant le temps et le coût de synthèse. Pour les films minces déposés par ALD, des études complémentaires devront être réalisées comme l'éllipsométrie-porosimétrie et la spectroscopie d'impédance pour caractériser ces matériaux en termes de densité et de conductivité. Parallèlement, les mesures électriques dans ce travail ont été réalisées sur un dispositif qui permet d'obtenir des propriétés surfaciques. Il serait intéressant, en particulier, de les comparer à des mesures volumiques.

Pour les électrodes, une modélisation de leur microstructure et composition comparée à leurs performances électrochimiques permettrait de définir les conditions optimales en termes d'architecture de pile (épaisseur des différentes couches, microstructure des électrodes) pour obtenir des électrodes performantes pour un couple de matériau (anode/électrolyte/cathode) donné. Par exemple, d'autres combinaisons de matériaux pourraient être testées tout en limitant le nombre de cellules synthétisées. Cette approche, jusqu'ici peu réalisée dans ces micro-SOFC, constituerait un outil indispensable pour la conception de micro-systèmes performants. Enfin, les différentes approches menées au cours de ce travail pourraient être étendues à d'autres micro-systèmes électrochimiques comme les batteries ou les super-condensateurs.





# Annexes

---

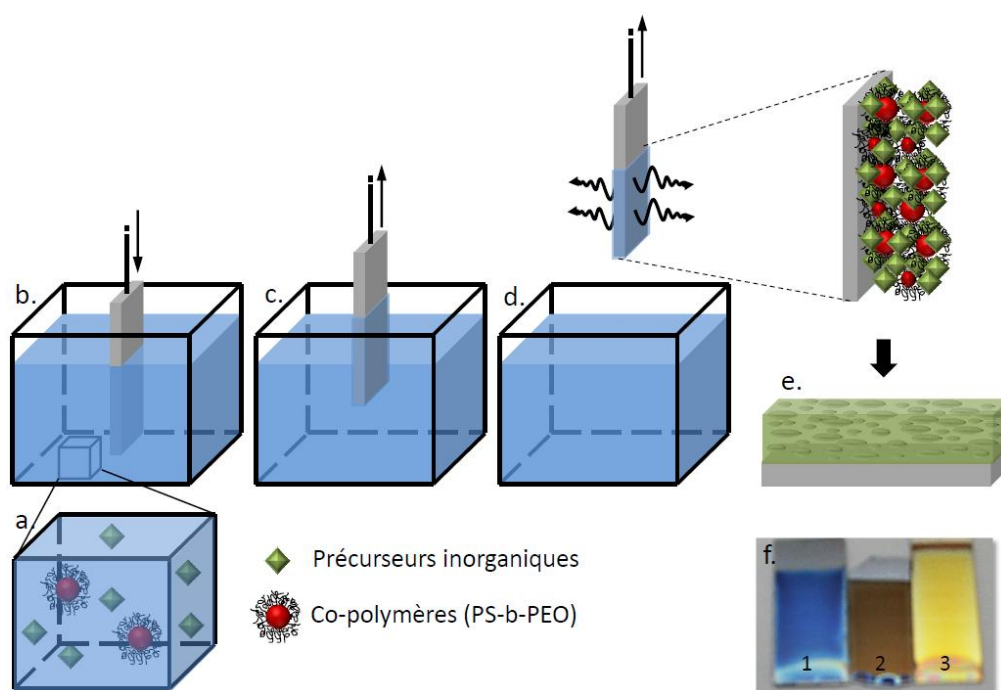


<b>ANNEXE 1-</b>	<b>SYNTHÈSE DES FILMS MINCES PAR « DIP-COATING ».....</b>	<b>172</b>
1.1	Le principe du dip-coating .....	172
1.2	Les produits et substrats utilisés .....	173
1.3	Sols d'électrode .....	174
1.4	Sols d'électrolyte .....	175
1.5	La taille des micelles de tensio-actifs en solution .....	175
1.6	Conditions de dépôts des films par dip-coating .....	176
<b>ANNEXE 2-</b>	<b>TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION UTILISÉES.....</b>	<b>178</b>
2.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier .....	178
2.2	Spectroscopie UV-Visible .....	178
2.3	Ellipsométrie .....	179
2.4	Diffraction des rayons X.....	185
2.5	Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante .....	187
2.6	Microscopie électronique à balayage à effet de champ .....	188
2.7	Microscopie électronique à transmission .....	188
2.8	Traitement des images de microscopie.....	188
2.9	Spectroscopie d'impédance .....	189
	Références.....	196

## Annexe 1- Synthèse des films minces par « dip-coating »

### 1.1. Le principe du dip-coating

Le procédé de dépôt par trempage retrait ou dip-coating comporte plusieurs étapes : (a) la synthèse du sol initial (b) l'immersion du substrat dans le sol initial ; (c) le retrait du substrat à vitesse constante, (d) la formation du film mince par évaporation des composés les plus volatils et (e) le traitement chimique ou thermique du film. Ces étapes sont représentées sur la Figure A1. 1.



**Figure A1. 1 : Schéma du procédé de dépôt par dip-coating. (a) sol initial, (b) immersion du substrat, (c) retrait à vitesse constante, (d) évaporation des solvants, (e) obtention du film mince solide après traitement thermique. (f) Photographie de films minces de 80 nm d'épaisseur de (1) CGO et (2) NiO-CGO poreux et (3) de 200 nm d'épaisseur de NiO-CGO poreux déposés sur substrat de silicium après calcination à 600°C.**

Lors du retrait, le film liquide déposé sur le substrat évolue rapidement. Les précurseurs inorganiques et organiques sont concentrés à la surface du substrat par drainage et par évaporation des solvants. Il se forme alors un réseau tridimensionnel rempli de solvant ; ce dernier est ensuite éliminé par séchage. L'épaisseur du dépôt dépend de plusieurs paramètres relatifs aux paramètres physico-chimiques du sol initial (viscosité, concentration, tension de surface), au substrat (rugosité, énergie de surface) et aux conditions du dépôt (vitesse de retrait,

température, flux d'air). Cette technique conduit à des revêtements homogènes sur des substrats à géométries complexes.

Dans le cas des matériaux étudiés dans ce travail, un traitement thermique complémentaire est nécessaire. A basse température (60-180°C), le solvant restant est éliminé et les réactions d'hydrolyse et de condensation sont thermiquement activées ce qui permet de stabiliser le réseau hybride (organique-inorganique). Au-delà de 200°C, le traitement thermique induit une dégradation de la phase organique, la cristallisation et la croissance de la phase inorganique.

## 1.2. Les produits et substrats utilisés

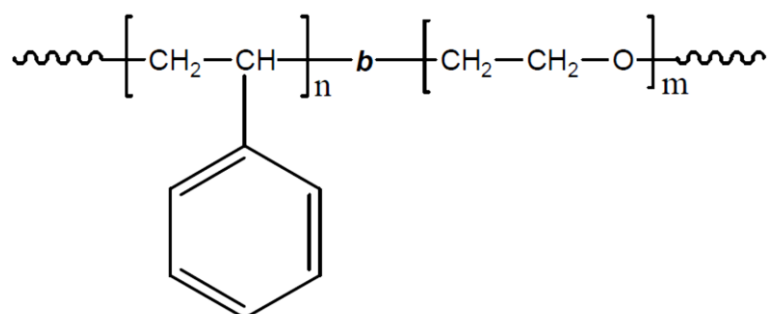
Les précurseurs inorganiques qui sont utilisés dans la synthèse des films minces de **cathode** sont des chlorures de cérium ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Aldrich®), de gadolinium ( $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Aldrich®) et de strontium ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Aldrich®), des acétates de lanthane ( $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99,9%, Aldrich®) et de cobalt ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Aldrich®) et nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Aldrich®).

Les précurseurs inorganiques qui seront utilisés dans la synthèse des films minces d'**anode** sont des sels métalliques, plus précisément des chlorures de cérium ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Aldrich®) de gadolinium ( $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Aldrich®) et de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Aldrich®) hydratés.

Les précurseurs inorganiques qui seront utilisés dans la synthèse des films minces d'**électrolyte** sont des sels de chlorures de cérium ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Aldrich®) et de gadolinium ( $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%, Aldrich®) hydratés.

Les **tensio-actifs** qui servent d'agents texturants sont des copolymères à bloc formés d'une chaîne polymère hydrophile et d'une autre hydrophobe. Dans le cas des synthèses de films minces de cathode et d'anode, les deux homopolymères qui constituent le copolymère sont le polyoxyde d'éthylène (PEO) pour la chaîne hydrophile et le polystyrène (PS) pour la chaîne hydrophobe. La longueur des chaînes peut varier, changeant les dimensions des micelles que le copolymère formera en solution. On notera PS40-b-PEO45, un copolymère de longueur de chaînes de  $M_n = 40000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la partie PS et de  $M_n = 45000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour la partie PEO. Ce bloc copolymère est fourni par Polymer Source Inc., sous référence P4740-SEO.

Dans le cas de la synthèse des films minces d'électrolyte, une faible quantité de copolymère Pluronic® F127 est utilisé comme agent mouillant et d'accroche des films sur les substrats. Cette quantité est de 0,4% en masse par rapport à celle des précurseurs inorganiques.



**Figure A1. 2 : Copolymère à bloc : PS-b-PEO**

Parmi les **solvants** utilisés, l'éthanol et le tétrahydrofurane (THF) sont fournis par Aldrich (pureté : 99,9%). Une attention particulière à l'hydratation non contrôlée du THF a été faite en conservant ce solvant dans un flacon à part car cela modifierait la quantité d'eau dans les solutions, modifiant les caractéristiques physico-chimiques du sol. Dans les solutions, est introduit seulement de l'eau ultra-pure Millipore.

Les **substrats** utilisés sont du silicium (dopage au bore, type P, orientation (100)) en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , denses et poreux) ou du verre. Les substrats sont tous immergés dans de l'acide nitrique (1 mol/L) pendant 24h afin d'éliminer les dépôts organiques et d'oxyder leur surface, pour augmenter son caractère hydrophile. Les substrats de silicium polis miroir ont été utilisés, en particulier, pour les caractérisations par ellipsométrie (poro-ellipsométrie et thermo-ellipsométrie) qui nécessitent des surfaces parfaitement planes et réfléchissantes. Cependant, le coefficient de dilatation thermique de ce matériau ( $\sim 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est éloigné de celui de la céline dopée au gadolinium ( $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Nous avons alors utilisé des substrats d'alumine de coefficient de dilatation thermique de  $\sim 7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  afin de réduire les contraintes mécaniques subies par les films au cours des traitements thermiques. Des plaques d'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  denses (Good Fellow (Réf : LS331013/1 - 99,6% - 2 cm x 4 cm)) ont été utilisées pour les caractérisations par spectroscopie d'impédance de par leurs propriétés isolantes et ainsi caractériser seulement les films synthétisés. Pour réaliser les tests en pile complète, des substrats d'alumine poreux (diamètre : 4 cm, épaisseur : 1mm) ont été utilisés comme support mécanique aux cellules de micro-SOFC. Des substrats de verre transparents ont été utilisés pour caractériser les films minces par UV-Visible.

### 1.3. Sols d'électrode

Les sols initiaux à pH = 3-4 contiennent une concentration en tensio-actif de  $C_{\text{PS-b-PEO}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  et une concentration en précurseurs métalliques totale de  $C_{\text{sels inorganiques}} = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Solution A : 100 mg de tensio-actif (PS40-b-PEO45) sont dissous dans 2g de THF. La dissolution du tensio-actif est activée thermiquement durant 1 min à 70°C dans une étuve puis est refroidie et agitée à température ambiante durant 1h.

Solution B :  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de précurseurs métalliques, avec des rapports molaires désirés, sont dissous dans un mélange hydro-alcoolique contenant 0,75 g d'eau et 4 g d'éthanol. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante durant 1h.

Les deux solutions ainsi préparées sont ensuite mélangées de la solution A vers la solution B, formant le sol final. Ce mélange de solutions reste 24h sous agitation afin d'homogénéiser le sol final. Les sols homogénéisés sont conservés à température ambiante et évoluent peu au cours du temps. Pourtant lors de l'ouverture répétée des sols, l'évaporation progressive des solvants modifie la solubilité des micelles qui s'accompagne d'une augmentation de la viscosité. L'épaisseur des films déposés est ainsi plus élevée. Par soucis, de reproductibilité les sols sont gardés moins de deux semaines.

### 1.4. Sols d'électrolyte

Pour déposer des films minces « denses », aucun tensio-actif n'est utilisé dans le sol ou alors en très faible quantité (0,4% massique/précurseurs, Pluronic® F127) afin d'obtenir une mouillabilité du sol suffisante.

Le sol initial de pH = 3-4 contient une concentration en précurseurs métalliques totale de  $C_{\text{sels inorganiques}} = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ , soit  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de précurseurs métalliques sont dissous dans un mélange hydro-alcoolique de 0,75 g d'eau et 6 g d'éthanol. Le mélange est laissé sous agitation durant 24h.

La concentration des sols d'électrode et d'électrolyte peut être diminuée ou augmentée afin de jouer sur l'épaisseur de chaque film mince déposé par dip-coating. Lorsque la concentration augmente, l'épaisseur augmente également et inversement.



### 1.5. La taille des micelles de tensio-actifs en solution

La taille des micelles en solution détermine la taille moyenne des pores finaux. En fonction des différents blocs hydrophile/hydrophobe utilisés, la taille des micelles dépend du rapport entre solvants aqueux et non-aqueux (solvant de la partie hydrophobe). Il est donc nécessaire de déterminer la taille de ces micelles dans les solvants de synthèse. La méthode de caractérisation par diffusion dynamique de la lumière (DLS) a été choisie. La taille des micelles est alors liée à son rayon hydrodynamique. Dans le cas des solutions utilisées, la concentration en sels métalliques ( $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ ) et le  $\text{pH}=3-4$  sont restés constants. Plusieurs rapports de THF/solvants aqueux ont été expérimentés ce qui conduit à des tailles de micelle différentes. Le THF a été choisi comme solvant pour sa capacité de solvation de la partie polystyrène du copolymère. Pour des concentrations en tensio-actif de  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  dans des mélanges de solvants (éthanol, eau et THF), les résultats sont reportés dans le Tableau A1. 1.

**Tableau A1. 1: Diamètre moyen hydrodynamique des micelles de copolymères en solution à  $25^\circ\text{C}$  et  $C \text{ PS-b-PEO} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .**

Copolymère	$M_n \text{ PS}$ (g/mol)	$M_n \text{ PEO}$ (g/mol)	Diamètre des micelles (nm)	R mol. THF/ $\text{H}_2\text{O}$	Rmol. THF/ ( $\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$ )
PS40-b-PEO45	40 000	45 000	112	0,67	0,22
PS40-b-PEO45	40 000	45 000	139	0,83	0,23
PS40-b-PEO45	40 000	45 000	144	0,75	0,24
PS40-b-PEO45	40 000	45 000	89	0,58	0,19
PS40-b-PEO32	40 000	32 000	78	0,67	0,22
PS40-b-PEO45	16 000	36 000	38	0,67	0,22

La taille des micelles en solution augmente avec le rapport THF/solvant aqueux pour de mêmes longueurs de chaînes polymères. Lorsqu'on augmente le rapport THF/ $\text{H}_2\text{O}$ , la taille des micelles a tendance à augmenter également. La partie THF responsable de la dissolution du bloc hydrophobe PS, donne plus d'espace à cette chaîne augmentant le diamètre global de la micelle. Dans le cas où les chaînes PEO ou PS sont plus courtes, la taille de la micelle diminue. La longueur des chaînes est fortement liée à la taille de la micelle, pour des rapports entre solvant identiques.

Ces résultats donnent les tailles des micelles en solution. Cependant, le rapport entre solvants évolue lors du dépôt et la taille des micelles peut elle aussi changer. De plus, le

traitement thermique qui suit le dépôt du film mince entraîne également une variation de la taille finale de la porosité libérée par le copolymère, due aux différents phénomènes de nucléation et croissance des nanoparticules. Dans certains cas, le copolymère peut prendre la forme de sphère poreuse avec un rapport, THF/H<sub>2</sub>O=2 et une concentration massique en polymère de 1,5% dans la solution<sup>1</sup>. Dans le travail réalisé ici, les conditions expérimentales choisies conduisent toujours à la formation de micelles sphériques.

### **1.6. Conditions de dépôts des films par dip-coating**

Les films minces sont déposés par trempage-retrait (dip-coating) sur les divers substrats traités. Ces dépôts s'effectuent dans une enceinte fermée afin d'éviter les courants de convection d'air extérieur entraînant des inhomogénéités d'épaisseur. La température et le taux d'humidité lors du dépôt sont fixés : T~20°C, taux d'humidité : 60 ± 10%). La vitesse de retrait est de 3, 4 ou 6 mm/s, correspondant à environ 50, 80 et 160 nm d'épaisseur de film mince poreux après un traitement thermique à 700°C. Ce traitement thermique s'effectue dans un four avec une montée et descente en température variant de 1 à 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température finale comprise entre 200°C et 1200°C.

## **Annexe 2- Techniques de caractérisation utilisées**

### **2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier**

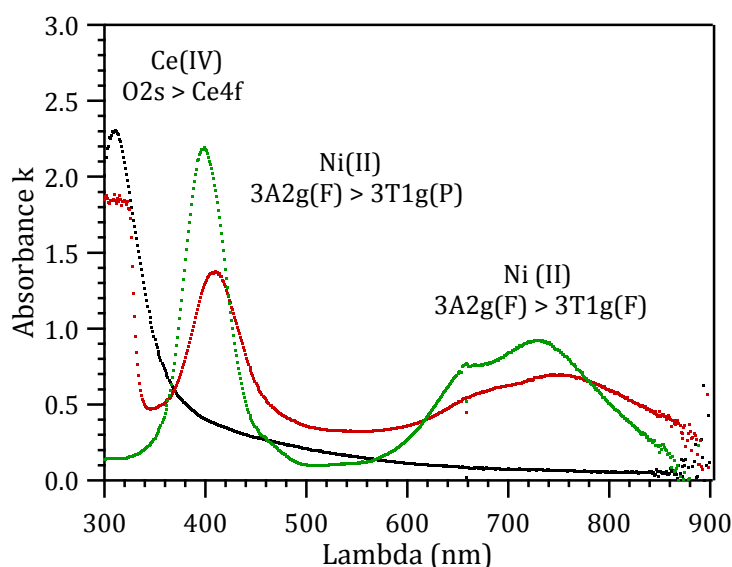
Un spectromètre Spectrum 400 de chez PerkinElmer a été utilisé lors des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La gamme de longueur d'onde utilisée est de 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 600  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse des films minces déposés sur substrat miroir de silicium a été effectuée en mode réflexion. Un substrat de silicium chauffé à 800°C durant 4h a servi de référence.

### **2.2. Spectroscopie UV-Visible**

Les analyses de spectroscopie UV-visible sur films minces et en solution ont été réalisées avec un spectromètre UVIKON XL 160 de la société Secoman. Les mesures sont effectuées dans la gamme de longueur d'onde de 300 à 900 nm. Les références utilisées sont dans le cas des films minces : un substrat de verre et en solution : un mélange des solvants utilisés lors de la synthèse des sols initiaux (éthanol, eau, THF)

#### **Evolution du Profil d'absorption du sol initiale au film mince de NiO50-CGO50 dans le domaine de l'UV-visible**

Cette étude est complémentaire de l'analyse effectuée par ellipsométrie thermique sur des films minces de CGO, NiO et NiO50-CGO50 (Chapitre 3). L'analyse des profils d'absorption dans l'UV-visible de sols initiaux de NiO50-CGO50 et de NiO pur ainsi que d'un film mince poreux calciné à 500°C permet d'observer l'évolution des pics d'absorption des précurseurs avant et après traitement thermique. Sur la Figure A2. 1, des bandes d'absorption centrées sur 300 nm, 400 nm et 720 nm sont observées. La première est due au transfert de charge entre les orbitales  $s$  de l'oxygène (ligand) et les orbitales  $f$  du cérium. Les deux dernières correspondent à des transitions de type d-d du nickel(II) octaédrique, du niveau  ${}^3A_{2g}(F)$  vers les niveaux  ${}^3T_{1g}(F)$  et  ${}^3T_{1g}(P)$ . Après calcination à 500°C du film mince formé de NiO50-CGO50, seul subsiste le pic d'absorption de transfert de charge Ce-O.

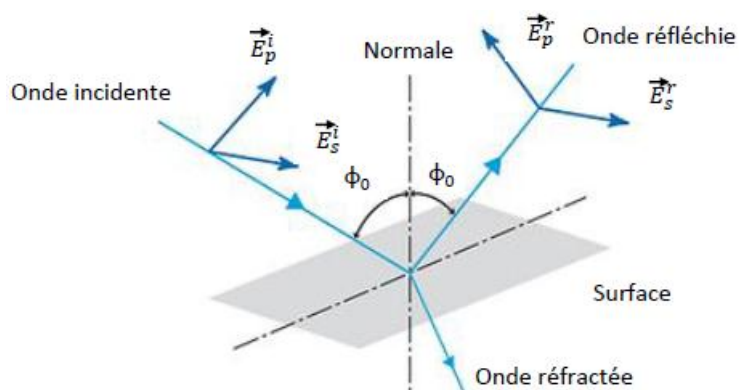


**Figure A2. 1 : Spectre d'absorption dans l'UV-Visible de sols de CGO50-NiO50 (rouge) et NiO (vert) et d'un film mince poreux de NiO50-CGO50 calcinés à 500°C pendant 1h, 10°C.min<sup>-1</sup> sous air (noir).**

L'existence de pics d'absorption dans le domaine du visible et leurs évolutions au cours du traitement thermique permet de choisir le modèle adéquate pour l'analyse des données lors des études d'ellipsométrie thermique. De plus, cela montre que seuls les pics correspondant au nickel subissent une évolution.

### 2.3. Ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode d'analyse optique de surface très sensible qui repose sur l'analyse du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Un ellipsomètre ne mesure physiquement que deux paramètres qui sont l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi.



**Figure A2. 2 : Réflexion et réfraction d'une onde plane sur une surface plane**

Les paramètres physiques de l'échantillon analysé sont issus de modèles qui rendent compte des interactions onde-matière. Une partie de l'onde est réfractée et/ou absorbée et une partie est réfléchi par la surface.  $E^i_p$ ,  $E^i_s$ ,  $E^r_p$ ,  $E^r_s$ , sont les composantes parallèles et perpendiculaires des faisceaux incidents et réfléchis et  $\Phi_0$ , l'angle d'incidence par rapport à la normale de la surface.

Après réflexion sur la surface, la polarisation du faisceau devient elliptique. Ce changement de polarisation est caractérisé par les paramètres  $\psi$  et  $\Delta$ , appelés angles ellipsométriques, qui sont spécifiques à la surface étudiée. Les deux paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  sont mesurés lors de l'analyse ellipsométrique et permettent de déterminer l'indice de réfraction,  $n$ , l'indice d'absorption  $k$  (ou coefficient d'absorption) et l'épaisseur  $e$ , de l'échantillon.

Le calcul des paramètres s'effectue à l'aide du produit matriciel décrivant la propagation de la lumière dans le système étudié : air ambiant, film mince et substrat. Il est nécessaire d'émettre un certain nombre d'hypothèses de départ sur les profils d'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et les valeurs de l'épaisseur du revêtement à analyser (les paramètres du substrat étant connus). Ces paramètres de départ sont alors ajustés de manière à minimiser l'écart avec la mesure.

Les profils d'indices de réfraction  $n$ , et de coefficient d'absorption  $k$ , de matériaux transparents (diélectrique, semi-conducteur) sont étudiés le plus souvent par une loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{Eq A4-1}$$

$$k(\lambda) = \alpha e^{\beta(12400(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma}))} \quad \text{Eq A4-2}$$

avec  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , les paramètres de l'équation de l'indice de réfraction  $n$ ,  $\alpha$ , l'amplitude,  $\beta$ , le facteur exponentiel et  $\gamma$  la largeur de bande de l'équation du coefficient d'absorption  $k$ . Ici,  $\lambda$  est la longueur d'onde et est exprimée en  $\mu\text{m}$ . D'autres modèles peuvent être utilisés, tels que le modèle de Lorentz (métaux, semi-conducteur avec bande interdite (bandgap)), de Drude (matériaux rugueux), ou d'autres qui tiennent compte de la porosité, des interfaces et des gradients de composition ou de propriétés.

Les analyses ellipsométriques dans cette étude sont réalisées avec un ellipsomètre spectroscopique UV-visible à angle variable de marque Wollman (M-2000U, EC-4000). Il est couplé au logiciel de traitement de données WVASE 32. Les modèles de Cauchy, Lorentz et Drude sont utilisés en fonction du matériau analysé (métallique, semi-conducteur,...) et de l'aspect du

film mince (poreux, rugueux,...). Les mesures sont effectuées à un angle d'incidence de 70° et dans une gamme de longueur d'onde de 250 à 1000 nm.

### **Ellispométrie thermique**

#### **Description de la méthode**

L'étude du traitement thermique de films minces est réalisée au LCMCP grâce à un dispositif de mesure couplant l'ellispométrie spectroscopique à un four plat. Ce four est contrôlé par un régulateur de température relié à l'ordinateur pilotant également les mesures d'ellispométrie. Le changement des propriétés optiques ( $n, k$ ) du matériau lors de la montée et de la descente en température, permet de suivre de manière indirecte l'évolution des espèces moléculaires absorbantes, de la microstructure (tel que l'épaisseur  $e$ ) et de la structure du film. L'atmosphère utilisée dans notre cas est l'air ambiant. Lors de l'analyse, le film étudié est déposé sur un substrat de silicium avec une vitesse de retrait de 4 mm/s, puis placé directement dans la cellule de l'ellispomètre dont la température a préalablement été réglée à 60°C. Nous avons estimé cette température initiale afin de conserver les propriétés optiques optimales du film pour réaliser l'analyse. Puis, les mesures sont effectuées en augmentant la température avec une rampe choisie de 2°C/min à 20°C/min. Les données recueillies à l'aide du logiciel WVASE 32 sont ensuite analysées par le modèle adéquate (Cauchy, Lorentz,...) et les variations des indices de réflexion, d'absorption et de l'épaisseur du film mince sont interprétées en fonction de la température.

Cette technique a été utilisée afin d'identifier les processus chimiques thermiquement activés tels que la décomposition des agents structurants, la cristallisation et la densification du réseau inorganique.

#### **Etude du profil d'absorption de film mince de NiO-CGO**

Les résultats présentés dans cette partie sont complémentaires des résultats de l'étude du traitement thermique effectuée par ellispométrie thermique sur des films minces de CGO, NiO et NiO<sub>50</sub>-CGO<sub>50</sub> (Chapitre 3). Des études antérieures d'ellispométrie thermique ont été effectuées sur des films minces d'oxyde non absorbant dans le domaine du visible<sup>2, 3</sup>. Le modèle utilisé pour ces études était celui de Cauchy. Dans notre cas où les matériaux présentent une absorption dans le domaine de l'UV-visible, un autre modèle a dû être utilisé. Le modèle de Lorentz, qui tient compte de l'absorption lumineuse des matériaux, est basé sur des fonctions de Lorentz donnant l'Eq A4-4:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i \frac{AE_c}{E_c^2 - E^2 - iBE} \quad \text{où } E = h\nu \cong \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Eq A4-4}$$

Ici,  $\tilde{\varepsilon}$  est la constante diélectrique complexe du film mince avec  $\varepsilon_1$  sa partie réel et  $\varepsilon_2$  la partie imaginaire modélisé par des fonctions de Lorentz. Plusieurs fonctions de Lorentz peuvent être ajoutées dans le modèle selon le nombre de pics d'absorption existant dans le domaine d'énergie étudié.  $A$  est l'amplitude,  $B$  est la largeur à mi-hauteur et  $E_c$  est l'énergie à laquelle la fonction est placée dans la gamme de longueur d'onde. La modélisation des données  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$  amène à la détermination de l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}$ , avec la partie réel  $n$  et la partie imaginaire  $k$  qui correspond à l'absorption du matériau (Eq A4-5).

$$\tilde{n} = n + ik \quad \text{Eq A4-5}$$

Dans le cas des oscillateurs de Lorentz, les indices de réfraction  $n$  et  $k$  sont calculés à partir des équations suivantes :

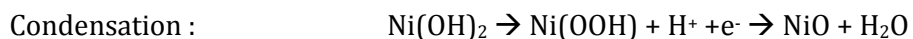
$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 \quad \text{Eq A4-6}$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}} \quad \text{Eq A4-7}$$

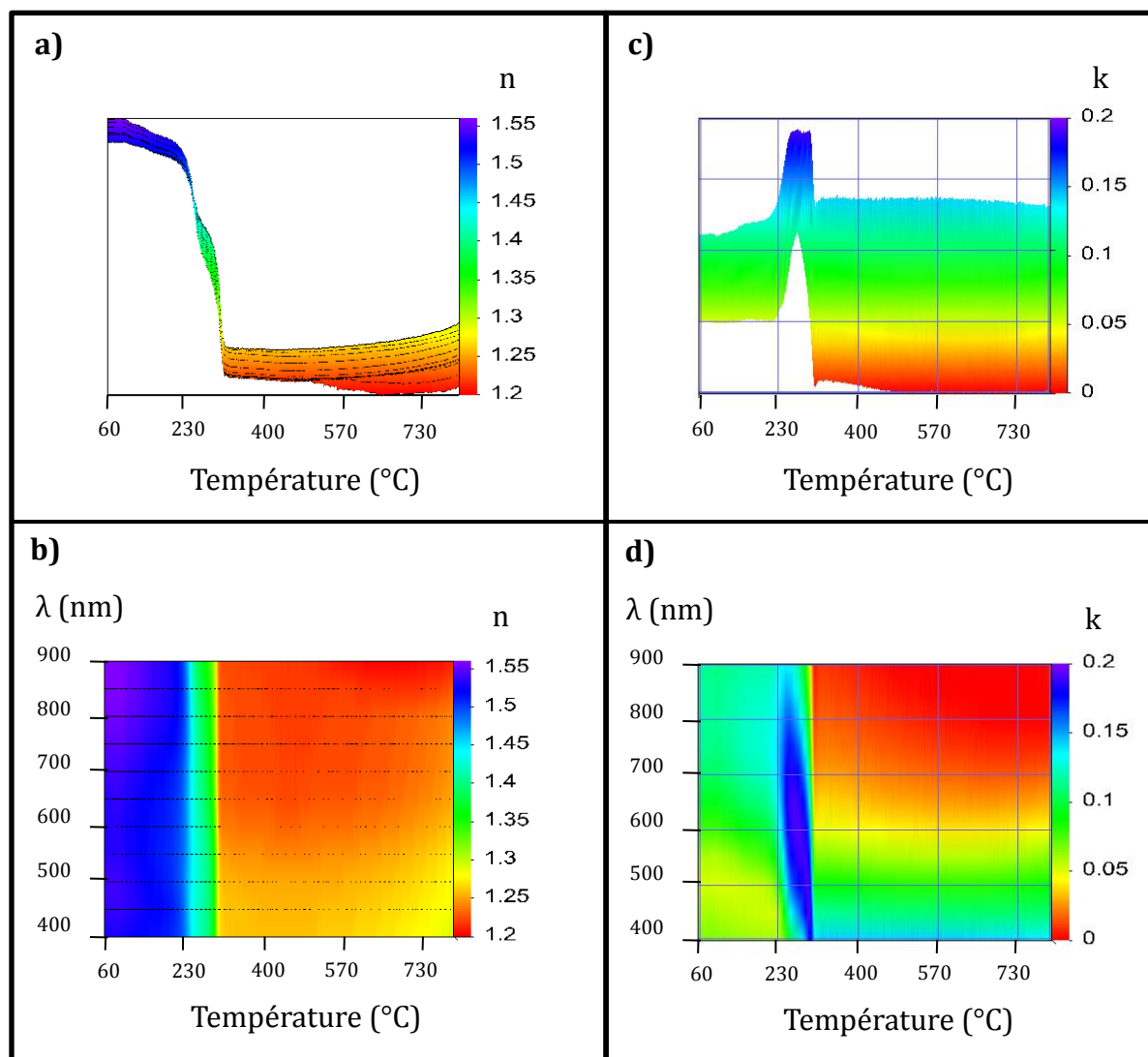
$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad \text{Eq A4-8}$$

La Figure A2. 3 représente l'évolution des indices de réfraction  $n$  et d'absorption  $k$  en fonction de la température et de la longueur d'onde  $\lambda$ . Dans le domaine de longueur d'onde choisie, l'absorption due aux espèces de nickel est seulement observée. Le profil d'absorption à 60°C entre 400 et 900 nm correspond au profil déjà observé par spectroscopie UV-Visible (Figure A2. 1) pour les espèces en solution. Lorsque la température augmente, les pics d'absorption de  $\text{Ni}^{2+}$  centrés sur 400 nm et 750 nm se déplacent vers l'UV. Ce déplacement de l'absorption dans le domaine UV est dû au changement du champ des ligands du cation  $\text{Ni}^{2+}$  de forme aquo, hydroxo à oxo<sup>4, 5</sup>. Le pic centré sur 750 nm augmente en intensité entre ~230 et ~300°C tout en continuant à se déplacer vers l'UV. Alder et Feinleib<sup>6</sup> observent le même déplacement de pic d'absorption à des températures de 227-327°C pour des formes oxydées de nickel. Ce déplacement est dû à des transitions  $d^8-d^8^*$ . Les réactions d'hydrolyse et de condensation de l'oxyde de nickel sont présentées ci-dessous :





A partir de 300°C le profil d'absorption du film mince reste quasi constant avec un déplacement du spectre vers le proche IR. Le champ des ligands de  $\text{Ni}^{2+}$  ne varie alors plus selon la température et le profil reste inchangé.



**Figure A2. 3 : Variation de l'indice de réfraction n (a,b) et d'indice d'absorption k (c,d) en fonction de la température (10°C.min-1) et de la longueur d'onde  $\lambda$  pour un film mince poreux de NiO50-CGO50 stabilisé à 60°C.**

### **Ellipsométrie porosimétrie**

L'ellipsométrie porosimétrie permet de caractériser la porosité de films minces poreux de manière non destructive. Le principe général de la technique consiste à suivre le changement des propriétés optiques d'un film mince poreux pendant l'adsorption et la désorption d'un solvant volatil (la molécule sonde). Cette analyse permet de déterminer le volume de solvant



adsorbé ou condensé dans les pores du matériau, et ainsi de remonter à la porosité ouverte du matériau et à son volume. Pour cela, un dispositif d'ellipsométrie est installé dans une chambre dans laquelle la pression partielle d'un solvant peut être contrôlée. Lorsque la pression partielle augmente, le solvant remplit progressivement les pores du matériau. Des spectres sont alors enregistrés pour plusieurs pressions partielles de solvant. Pour chaque spectre, l'indice de réfraction effectif de la couche est mesuré. Dans ce cas, le film est considéré comme un matériau hétérogène (inorganique/pores). L'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}$  d'un matériau hétérogène peut être décomposé en plusieurs termes correspondant chacun à une phase homogène d'après le modèle de Bruggeman (Eq A4-9).

$$\sum f_i \frac{\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_i - 2\tilde{\epsilon}} = 0 \quad \text{Eq A4-9}$$

avec  $f_i$ , la fraction volumique de la phase  $i$ ,  $\tilde{\epsilon}_i$ , la constante diélectrique de la phase  $i$  et  $\tilde{\epsilon}$ , la constante diélectrique du film. Notons la relation d'égalité entre  $\tilde{\epsilon}$  et  $\tilde{n}$  :  $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$ . Le taux de porosité du matériau est alors donné par le volume de solvant adsorbé à la pression de vapeur saturante  $P$ . Le volume poreux peut être déterminé à partir de l'équation de Kelvin :

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = \gamma V_L \cos \theta \frac{dS}{dV} \quad \text{Eq A4-10}$$

où,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $P$  la pression dans la chambre et  $P_0$  la pression de vapeur saturante du solvant,  $\gamma$  la tension de surface du solvant,  $V_L$  le volume molaire du solvant,  $\theta$  l'angle de contact du solvant avec le matériau,  $dS$  et  $dV$  les variations de surface et de volume du solvant liquide. Boissière et al.<sup>7</sup> ont mis en évidence la déformation de pores sphériques en pores ellipsoïdaux par une relation (Eq A4-11) qui permet d'estimer le rapport d'anisotropie des pores,  $R_{a/b}$ .

$$Ra / b = \frac{d_{film,25^\circ C}}{d_{Film,T}} \left( \frac{d_{REF,T}}{d_{REF,25^\circ C}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq A4-11}$$

avec  $d_{film,T}$  et  $d_{REF,T}$ , les épaisseurs du film poreux et du film de référence (dense) à une température donnée. L'équation de Kelvin peut être alors modifiée dans le cas de pores de forme ellipsoïdaux :

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = \gamma V_L \cos \theta \left[ 1 + \frac{C}{2R_{a/b}^2} \right] / b \quad \text{Eq A4-12}$$

avec

$$C = \frac{\ln \left[ \frac{1+E}{1-E} \right]}{E} \quad \text{Eq A4-13}$$

et

$$E = \frac{(R_{a/b}^2 - 1)^{1/2}}{R_{a/b}} \quad \text{Eq A4-14}$$

où,  $R_{a/b}$  est le rapport d'anisotropie du pore avec  $R_{a/b} = a/b$  (a le grand rayon et b le petit rayon), E est le facteur d'excentricité.

Les analyses d'ellipsométrie-porosimétrie sont réalisées avec un ellipsomètre spectroscopique UV-visible à angle variable de marque Wollman (M-2000U, EC-4000). Il est couplé au logiciel de traitement de données WVASE 32. Les mesures sont effectuées avec un angle d'incidence de  $70^\circ$  et dans une gamme de longueur d'onde de 250 à 1000 nm. Un cycle d'adsorption/désorption d'eau ou de toluène est réalisé sur l'échantillon en effectuant une augmentation progressive de l'humidité relative de 0 à 100% puis une diminution progressive jusqu'à RH = 0%. Le choix du solvant dépend de la taille de pore mesurée. On prendra le toluène si la taille des pores est supérieure à  $\sim 50$  nm de diamètre, puisque sa tension de vapeur est plus importante que celle de l'eau.

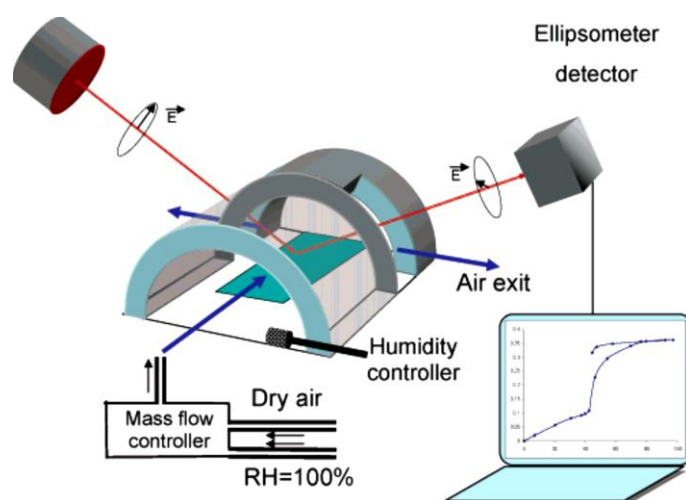


Figure A2. 4 : Schéma du montage d'ellipsométrie porosimétrie<sup>7</sup>

## 2.4. Diffraction des rayons X

Les études portant sur la structure des films minces de CGO, NiO et NiO-CGO ont été effectuées à l'aide de plusieurs diffractomètres de configurations et marques différentes.

**a) Etude du mécanisme de croissance cristallin, de tension de surface et de stabilité microstructurale des films minces de NiO<sub>50</sub>-CGO<sub>50</sub> (Chapitre 3):**

Un diffractomètre D8 Advance de marque Bruker équipé d'un miroir Göbel produisant un faisceau parallèle d'émission de rayons X de la raie  $K\alpha_1$  du cuivre (40 kV, 40mA) a été utilisé. La section du faisceau de rayons X est de  $0,1 \times 6 \text{ mm}^2$  et irradie une surface de  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  du film mince avec un angle d'incidence de  $1^\circ$ . Un détecteur à position de type Vantec a été utilisé pour mesurer le signal diffracté. L'intervalle  $2\theta$  est compris entre  $10^\circ$  et  $140^\circ$  avec un pas de mesure de  $0,035^\circ$ . Les diagrammes ont été analysés par la méthode de Rietveld avec le logiciel XND (<ftp://ftp.grenoble.cnrs.fr/xnd>). Cette étude a été réalisée en collaboration avec Gianguido Baldinozzi du Laboratoire de Structure, Propriétés et Modélisation des Solides- UMR CNRS CEA 8580 (SPMS) au Commissariat de l'Energie Atomique de Saclay.

**b) Etude du suivi in situ de la réduction de NiO dans des films minces de NiO50-CGO50 (Chapitre 3):**

Un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) équipé d'un détecteur linéaire de type Vantec permettant des temps d'acquisition très courts, et d'une chambre Anton Paar XRK900 permettant des mesures de l'ambiante à  $900^\circ\text{C}$  sous différentes atmosphères, a été utilisé. Le diffractomètre utilise la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). L'acquisition des diffractogrammes a été effectuée en collaboration avec Rose-Noëlle Vannier de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide- UMR CNRS 8181 (UCCS) à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL).

Pour le suivi de la réduction de NiO en fonction de la température, un film mince poreux de NiO50-CGO50 a été placé sous un flux de  $3\% \text{H}_2/\text{N}_2$  à un débit de  $6 \text{ L.h}^{-1}$ . Une mesure de diffraction des rayons X est réalisée entre  $35^\circ$  et  $45^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0,02^\circ$  ( $0,23^\circ.\text{min}^{-1}$ ) toutes les heures en augmentant la température de  $50^\circ\text{C}$  de  $150^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  ( $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ ).

Pour le suivi de la réduction de NiO à température fixe ( $350\text{-}500^\circ\text{C}$ ) en fonction du temps, un film mince poreux de NiO50-CGO50 a été utilisé. Il a été placé sous un flux de  $\text{N}_2$  à un débit de  $6 \text{ L.h}^{-1}$  pendant 2h à la température de mesure choisie. Puis un flux de  $3\% \text{H}_2/\text{N}_2$  à un débit de  $6 \text{ L.h}^{-1}$  est introduit dans la chambre. Une mesure de diffraction des rayons X est réalisée entre  $42^\circ$  et  $45^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0,02^\circ$  ( $0,43^\circ.\text{min}^{-1}$ ) toutes les 15 minutes à la température fixée de  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  ou  $500^\circ\text{C}$ .

**c) Autres études de structures des films minces :**

Un diffractomètre D8 Advance de marque Bruker, opérant en mode Bragg-Brentano, équipé d'un détecteur à scintillation LinxEye, de fentes variables et d'un filtre de nickel a été utilisé. Les enregistrements sont effectués à température ambiante avec un intervalle en  $2\theta$  compris entre  $20^\circ$  et  $60^\circ$  par pas de  $0,01^\circ$  à une vitesse de  $0,3^\circ.\text{min}^{-1}$ .

Pour les études b) et c), les pics des diagrammes de diffraction des rayons X ont été modélisés par une fonction Gaussienne avec le logiciel IgorPro. L'évaluation de la taille des cristallites a été ensuite effectuée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer<sup>8</sup> :

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq A4-15}$$

avec  $\beta$  la largeur intégrale du pic (en rad),  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident (en Å) et  $\theta$  l'angle de diffraction (en rad).

## 2.5. Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante

Cette technique non destructive permet d'accéder à l'organisation d'objets nano- ou mésoscopiques (nanoparticules, mésopores, rugosité...) répartis sur une surface plane et à leur type de morphologie (taille, forme, agrégats...)<sup>9</sup>. Cette technique est bien adaptée à l'étude de l'organisation de la porosité de films minces car elle permet de sonder autant l'épaisseur que la surface du film. Lors de la mesure, le faisceau est diffusé lorsqu'il rencontre une différence de densités électroniques entre les objets diffusants et le milieu continu (les pores dans la matrice inorganique). La diffusion des rayons X est recueillie sur un détecteur 2D présentant sa distribution dans le réseau réciproque selon  $q_z$  et  $q_y$  (Figure A2. 5). On obtient un cliché de diffusion dont l'analyse permet de déterminer la morphologie et/ou l'organisation des objets (ici les pores) dans le film.

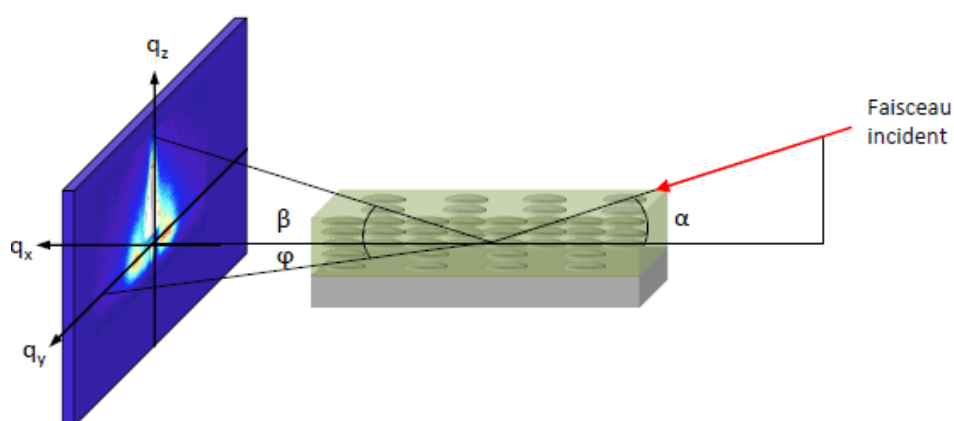


Figure A2. 5 : Schéma de principe d'analyse par GISAXS.

L'appareil utilisé est un GISAXS Rigaku S-max 3000 équipé d'un détecteur 2D de type Gabriel placé à 1480 mm de distance du film mince. Les mesures sont effectuées avec un angle d'incidence de 0,2° pendant 2h.

## **2.6. Microscopie électronique à balayage à effet de champ**

Pour les observations à haute résolution, l'appareil utilisé est un microscope électronique à effet de champ (MEB-FEG ; FEG pour Field Emission Gun). Le microscope utilisé est un Hitachi SU-70 couplé à un système EDX (Spectroscopie de diffraction des rayons X à énergie dispersive) oxford X-Max 50 mm<sup>2</sup> et ces travaux ont été menés à l'Institut des Matériaux de Paris-Centre- FR2482-(IMPC) sous la responsabilité de David Montéro. Ce microscope possède une résolution élevée (1,6 nm à 1KeV) et permet un grandissement maximal de 500000 x. Le faisceau d'électron est extrait par effet tunnel d'une pointe métallique très fine par un champ électrique. De cette manière, des objets de l'ordre de la dizaine de nanomètre peuvent être observés. Ces observations ont été couplées à des analyses EDX. Cette technique permet de cartographier et de déterminer la composition chimique des films analysés. Dans ce travail, les échantillons ont été analysés sans métallisation préalable afin de ne pas modifier la microstructure des films étudiés.

## **2.7. Microscopie électronique en transmission**

Cette technique permet d'observer la forme et la taille des particules mais aussi à haute résolution, les plans de diffraction atomique. Des mesures de diffraction des électrons ont également été effectués afin d'étudier la cristallinité des échantillons. Le microscope utilisé est un JEOL JEM 2011 (200 KV), équipé d'un analyseur EDX (PGT) et d'une caméra CCD Gatan (Orius) qui possède une résolution de 1,8 Å. L'observation des films mésostructurés par cette technique demande une préparation particulière. Des petites parties du film ont été détachées de la surface du substrat à l'aide d'un scalpel. Ces parties de film ont été ensuite déposées sur une grille de carbone avec quelques gouttes d'éthanol. Après séchage, l'échantillon du film a été observé au microscope en transmission. Des analyses de diffraction des électrons et d'EDX ont également été effectuées. Ces observations ont été réalisées par Sandra Casale du Service Commun de Microscopie électronique de l'université Pierre et Marie Curie.

## **2.8. Traitement des images de microscopie**

Les Images de microscopie électronique en transmission et à balayage ont été analysés en utilisant des macros personnalisées du logiciel IgorPro (<http://www.wavemetrics.com/>). La taille des particules en MET ou des pores en MEB a été déterminée en mesurant la taille une zone contiguë de pixels définie par un seuil fixé du niveau de gris pour chaque micrographie. Cette zone est ensuite utilisée pour déterminer le diamètre équivalent des particules ou pores sphérique. Une valeur de circularité définie par  $P^2/4\pi A$  (où P est le périmètre et A l'aire de la zone), est égale à 1 dans le cas d'un cercle idéal. Les particules ou pores dont la valeur de

circularité était supérieur à 6 n'ont pas été pris en compte, ce qui diminue l'erreur d'analyse du à des agrégats ou autre. L'anisotropie de particules ou de pores peut être évaluée en associant deux valeurs de diamètres différents pour chaque objet analysé. Le rapport des deux diamètres nous donne la valeur de l'anisotropie de l'objet. Les erreurs de l'analyse sont principalement du au choix de la valeur du seuil de niveau de gris pour le détour des zones de pixel.

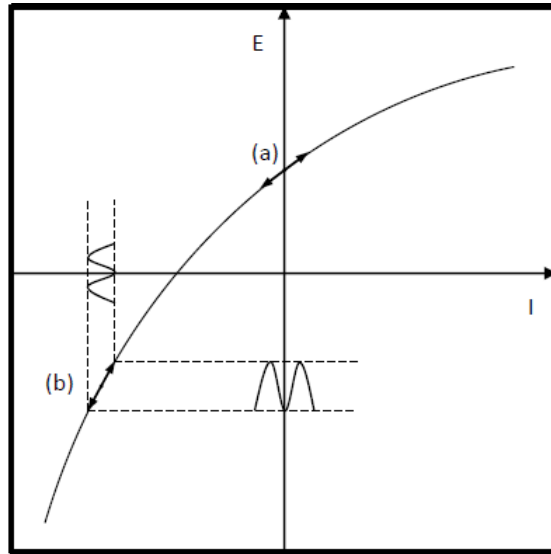
## 2.9. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse, qui permet d'étudier les processus électrochimiques et électroniques dans divers domaines de recherche (corrosion, réaction chimique d'interface et de surface, propriétés de conduction, ...). De plus, elle présente l'avantage de pouvoir distinguer différents phénomènes : i) les résistances intrinsèques des matériaux, les résistances dues aux interfaces internes (joints de grain, phases secondaires, porosité) ainsi que les résistances dues aux processus d'électrode.

### Description de la technique

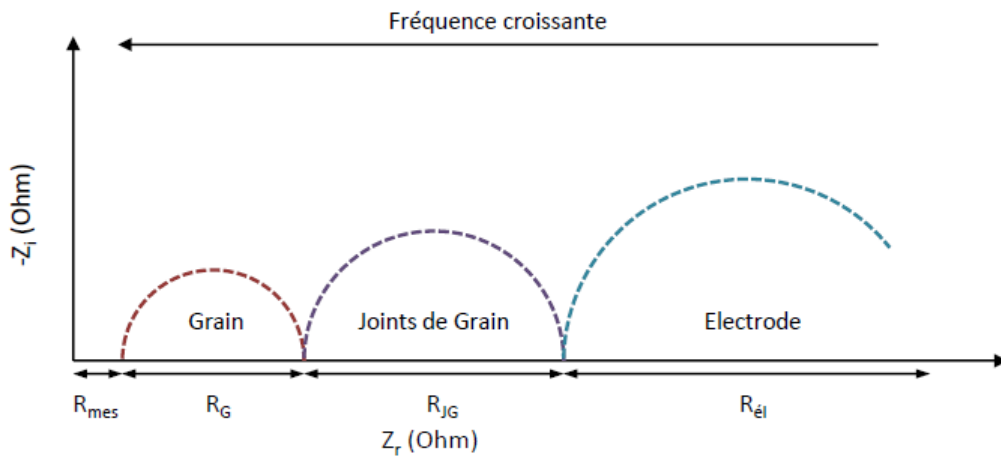
Cette technique de caractérisation consiste à imposer une perturbation sinusoïdale d'amplitude constante et de fréquence variable  $f$  (de pulsation  $\omega = 2\pi f$ ) au système étudié et à analyser la réponse du système. Dans notre cas, la pile à combustible est un système non linéaire et non stationnaire. On ne peut donc mesurer sa fonction de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée des mesures (Figure A2. 6).

L'impédance électrique  $Z(\omega)$  d'un système est le rapport entre la tension alternative appliquée  $E(\omega) = E_0 \exp(j\omega t)$  et le courant résultant  $I(\omega) = I_0 \exp(j(\omega t + \varphi))$ .  $E_0$  et  $I_0$  sont, dans ces expressions, l'amplitude de la tension et du courant respectivement.  $\omega$  est la pulsation du signal appliqué,  $\varphi$  est le déphasage du courant par rapport à la tension.  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut s'écrire  $Z(\omega) = Z_r + jZ_i$  avec  $Z_r$  et  $Z_i$  les parties réelle et imaginaire de l'impédance. Le mode de représentation associé à ce formalisme, c'est-à-dire  $-Z_i = f(Z_r)$  est appelé diagramme de Nyquist. Pour chaque pulsation  $\omega$ , seule l'extrémité du vecteur  $\vec{Z}(\omega)$  est représentée. L'ensemble des points décrit une courbe caractéristique du système étudié.



**Figure A2. 6 : Analyse par spectroscopie d'impédance en état stationnaire. (a) Montage à deux électrodes avec un point de fonctionnement autour de  $I=0$  et (b) montage à trois électrodes avec un point de fonctionnement quelconque<sup>10</sup>.**

De nombreuses études ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur des matériaux céramiques d'électrolyte et d'électrode. En général, le diagramme d'impédance peut se décomposer en trois grandes parties (arc de cercle) selon l'intervalle de fréquences considéré (Figure A2. 7).



**Figure A2. 7 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist avec contribution des grains, joints de grain d'un matériau avec une électrode.**

- $R_{mes}$  est la résistance externe de mesure qui est dépendante de la longueur des fils de connexion et des appareils utilisés.

- Le premier arc de cercle, aux hautes fréquences, est représentatif des propriétés massiques de la céramique. Dans le cas de matériaux polycristallins, la résistance  $R_G$  représente la résistance du grain (résistance intrinsèque du matériau).

- Le second arc de cercle, aux moyennes fréquences, représente la contribution des joints de grains.  $R_{JG}$  est la résistance de cette contribution.

- Le dernier arc de cercle, aux plus basses fréquences, est représentatif de l'interface du matériau avec l'électrode de résistance  $R_{el}$  avec existence de phénomène de transfert de charge et de diffusion à cette interface.

Dans le cas des matériaux à taille de grains nanométrique, la réponse des grains et joints de grain se confondent. Effectivement, lorsque la taille des grains diminue, le nombre de joints de grains dans un même volume augmente amenant à une indifférenciation des zones de grain et de joints de grain. La réponse finale d'un matériau nanocristallin est un seul arc de cercle en représentation de Nyquist, conjuguant la réponse des grains et de joints de grain (Figure A2. 8). De plus la résistance totale du aux matériaux diminue du micro- vers le nanomètre. Ce cas précis correspond à nos matériaux synthétisés sous forme de films minces.

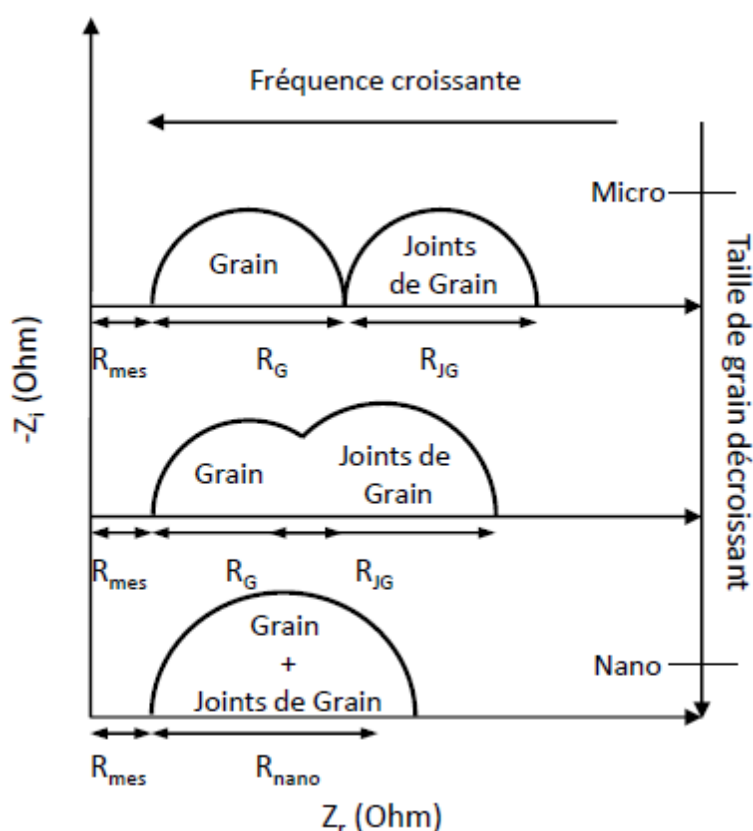


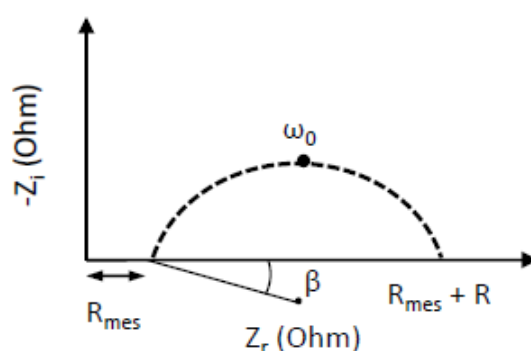
Figure A2. 8 : Evolution de la réponse en impédance selon la taille de grain du matériau.



Les diagrammes expérimentaux que nous avons obtenus dans le plan de Nyquist sont composés d'un ou plusieurs arcs de cercle plus ou moins décentrés par rapport à l'axe des réels. La distribution en fréquence des impédances sur chaque arc de cercle obéit à l'équation:

$$Z = R_{mes} + \frac{R}{\left[1 + \left(j \frac{f}{f_0}\right)^{\left(1 - \frac{2\beta}{\pi}\right)}\right]} \quad \text{Eq A4-16}$$

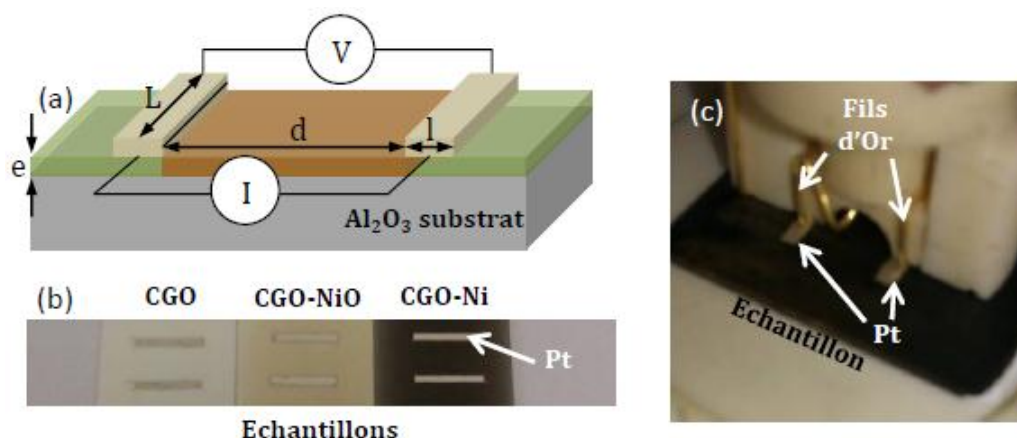
où  $R_{mes}$ , la résistance due à la mesure, est le point d'intersection hautes fréquences du demi-cercle avec l'axe des réels,  $R$  est la différence entre le points d'intersection basses fréquences et  $R_{mes}$ ,  $f$  est la fréquence du signal de mesure alternatif,  $f_0$  est la fréquence de relaxation et  $\beta$  représente le paramètre angulaire de « décentrage » du demi-cercle. Ce dernier paramètre traduit l'inhomogénéité du matériau céramique étudié, en terme notamment de distribution des grains et taille de grains et par conséquent de propriétés électriques et diélectriques à l'échelle macroscopique.



**Figure A2. 9 : Caractéristiques d'un arc de cercle obtenu sur un diagramme d'impédance en représentation de Nyquist.**

### **Partie expérimentale**

Pour les études réalisées dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'utiliser un montage à deux électrodes en surface (Figure A2. 10). Ce type de configuration permet de limiter les complications géométriques liées à la porosité des films minces l'électrode. Le principal inconvénient de cette configuration est que les contributions résistives sont importantes, à cause d'une faible aire de contact électrode/électrolyte. De fortes résistances peuvent rendre les mesures électriques plus sensibles au bruit et aux vibrations extérieures au dispositif. Le contrôle systématique par spectroscopie d'impédance de la valeur de la résistance totale entre l'électrode de travail et la contre électrode permet de tenir compte des éventuelles modifications de l'aire de la surface de contact électrode/électrolyte.



**Figure A2. 10 : (a) Configuration de mesure à deux électrodes de surface. (b) Echantillons de films minces déposés sur substrat dense d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec deux électrodes de Pt. (c) Echantillon CGO-Ni possédant deux électrodes de Pt connectés à deux fils d'or dans le porte échantillon de mesure de spectroscopie d'impédance.**

Le film mince est déposé sur une des faces d'un substrat dense d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isolant. La collecte du courant est assurée par deux électrodes de Pt déposés à travers un masque sur la surface du film par pulvérisation cathodique (dimension  $S$ :  $L \cdot l = 1 \cdot 0,1$  cm, épaisseur : 200 nm). Ces électrodes sont séparées d'une distance  $d$  de 7 mm. Le contact entre les électrodes de Pt et les fils d'or de mesures est assuré par une faible pression exercée par un ressort. Le porte échantillon et le système de chauffe (four tubulaire, contrôle de température) ont été achetés à la plateforme de montage M2E de Grenoble.

#### **Etudes de films minces poreux d'anode (NiO-CGO) :**

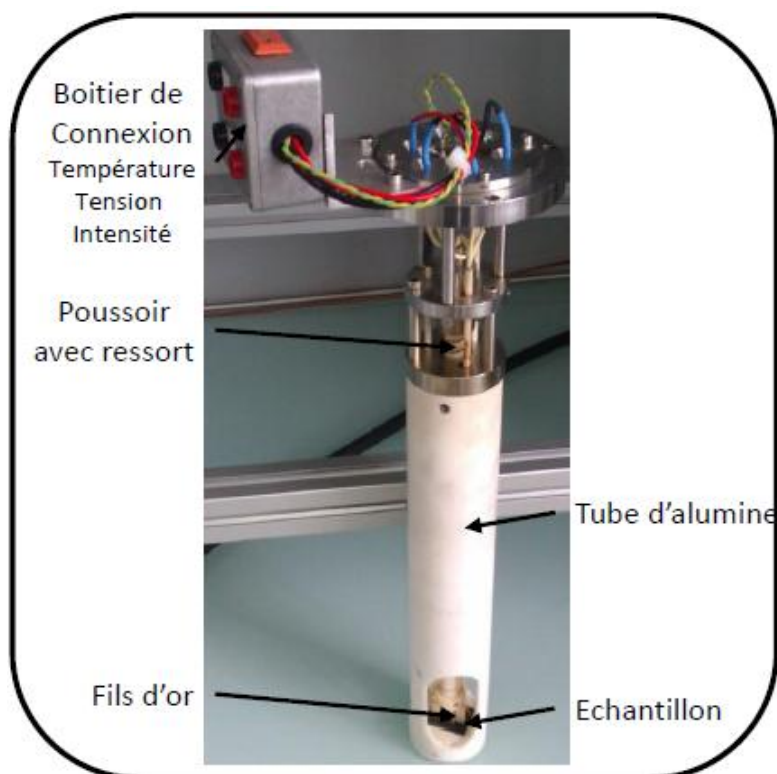
Pour ces études, les mesures ont été effectuées à partir d'un potentiostat Autolab Ecochemie B.V PGSTAT20 qui fonctionne dans une gamme de fréquence de  $10^{-3}$  Hz à  $10^6$  Hz et qui délivre une tension sinusoïdale d'amplitude pouvant varier de 0 à 350 mV. Toutes les mesures sont réalisées au potentiel d'abandon, c'est-à-dire sans polarisation continue. L'électrode de référence et la contre électrode du potentiostat ont été court-circuitées. Le porte échantillon (Figure A2. 11) a été placé dans un four tubulaire permettant de travailler dans une large gamme de températures allant de l'ambiante à 800°C. Les mesures sont effectuées sous différentes atmosphères (N<sub>2</sub>, 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). La gamme de fréquences choisie est de  $10^0$  Hz à  $10^6$  Hz en prenant 11 points par décade de fréquence et une amplitude du signal en tension qui varie de 50 à 300 mV.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie – UMR 7575 à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

**Etudes de films minces poreux de cathode (LSCF-CGO) et denses d'électrolyte (CGO) :**

Pour ces études, les mesures ont été effectuées à partir d'un impédancemètre Solartron 1260A couplé à une interface diélectrique Solartron 1296A développant une gamme de fréquence de  $10^{-4}$  Hz à  $10^7$  Hz. L'impédancemètre délivre une tension sinusoïdale d'amplitude pouvant varier de 0 à 1 V. Les mesures sont réalisées au potentiel d'abandon. L'électrode de référence et la contre électrode du potentiostat ont été court-circuitées. Le porte échantillon a été placé dans un four tubulaire permettant de travailler dans une large gamme de températures allant de l'ambiante à  $800^{\circ}\text{C}$ . Les mesures sont effectuées sous air. La gamme de fréquence choisie est de  $10^0$  Hz à  $10^6$  Hz en prenant 11 points par décade de fréquence et une amplitude du signal en tension qui varie de 50 à 300 mV.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris – UMR 7574 au Collège de France à Paris.



**Figure A2. 11 : Photographie du porte échantillon de mesure utilisé en spectroscopie d'impédance.**

Les diagrammes d'impédance expérimentaux ont été analysés à l'aide du logiciel commercial Zview® (Scribner Associates) et EC-LAB® (Biologic), à l'aide de circuits électriques équivalents parallèles connectés en série. Des éléments à angle de phase constant (CPE, *Constant*

*Phase Element*) ont été utilisés afin de traduire l'hétérogénéité des propriétés microstructurales. L'impédance d'un CPE est donnée par la relation suivante :

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad \text{Eq A4-17}$$

où  $Q$  et  $n$  ( $-1 \leq n \leq 1$ ) sont les paramètres spécifique d'un CPE.

La capacitance  $C$  associée s'exprime en fonction de ces deux paramètres et de la résistance  $R$  associée au demi-cercle considéré :

$$C = R^{\frac{1-n}{n}} Q^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq A4-18}$$

La fréquence caractéristique  $f_0$  du processus décrit par le demi-cercle, correspondant au minimum de la partie imaginaire de l'impédance mesurée, est définie par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \quad \text{Eq A4-19}$$

La conductivité des matériaux a été calculée à partir des résistances  $R$  obtenues par spectroscopie d'impédance selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{d}{eL} \quad \text{Eq A4-20}$$

avec  $d$  la distance entre les deux électrode de Pt,  $L$  la longueur des électrodes de Pt et  $e$  l'épaisseur du film mince étudié (Figure A2. 10).

---

## Références

---

1. Scher, H.; Zallen, R., CRITICAL DENSITY IN PERCOLATION PROCESSES. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, (9), 3759-&.
2. Bass, J. D.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Sanchez, C., Pyrolysis, crystallization, and sintering of mesostructured titania thin films assessed by in situ thermal ellipsometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (25), 7882-7897.
3. Louis, B.; Krins, N.; Faustini, M.; Grosso, D., Understanding Crystallization of Anatase into Binary SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Optical Thin Films: An in Situ Thermal Ellipsometry Analysis. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, (7), 3115-3122.
4. Chigane, M.; Ishikawa, M.; Inoue, H., Further XRD characterization of electrochromic nickel oxide thin films prepared by anodic deposition. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 64, (1), 65-72.
5. Zhou, Y.; Geng, Y. Y.; Gu, D. H.; Gu, W. B.; Jiang, Z., Effect of film thickness on the optical constants and optical absorption properties of NiOx thin films. *Physica B* **2010**, 405, (18), 3875-3878.
6. Adler, D.; Feinleib, J., Electrical and optical properties of narrow-band materials. *Physical Review B-Solid State* **1970**, 2, (8), 3112-3134.
7. Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C., Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir* **2005**, 21, (26), 12362-12371.
8. Debye, P.; Scherrer, P., Interference on inordinate orientated particles in x-ray light. III. *Physikalische Zeitschrift* **1917**, 18, 291-301.
9. Renaud, G.; Lazzari, R.; Leroy, F., Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering. *Surf. Sci. Rep.* **2009**, 64, (8), 255-380.
10. Briois, P., Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes solides en couches minces pour piles a combustible à oxydes solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire. *Thèse* **2005**.

## Liste des figures et tableaux

FIGURE 1-1 : CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS TYPES DE PILE A COMBUSTIBLE .....	9
FIGURE 1-2 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN CŒUR DE PILE SOFC .....	11
FIGURE 1-3 : SCHEMA D'UNE CELLULE DE SOFC AVEC GRADIENTS DE COMPOSITION ET DE POROSITE AUX ELECTRODES.....	14
FIGURE 1-4 : ENERGIE SPECIFIQUE ET DENSITE D'ENERGIE DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES POUR LE PORTABLE <sup>19, 20</sup> . * VALEURS ESTIMEES POUR LES TECHNOLOGIES DEVELOPPEES A L'ECHELLE DU LABORATOIRE.....	16
FIGURE 1-5 : VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION D* A 700°C EN FONCTION DU PARAMETRE REDUIT A <sub>c</sub> POUR LES CONDUCTEURS MIXTES DE STRUCTURE PEROVSKITE <sup>137</sup> .....	27
FIGURE 1-6 : TYPES DE DEFORMATIONS DES FILMS MINCES DUES A L'APPARITION DE CONTRAINTES THERMIQUES LORS DU TRAITEMENT THERMIQUE DES FILMS. (A,C) LE COEFFICIENT D'EXPANSION THERMIQUE DU FILM EST PLUS IMPORTANT QUE LE SUBSTRAT, LE FILM EST DANS UN ETAT DE TRACTION. (B,D) LE COEFFICIENT D'EXPANSION THERMIQUE DU FILM EST MOINS IMPORTANT QUE LE SUBSTRAT, LE FILM EST DANS UN ETAT DE COMPRESSION.....	30
FIGURE 1-7 : (A) CONCEPT DE MICRO-SOFC DE FORME « ONDULEE » ET (B) IMAGE MEB DE LA MEMBRANE DE YSZ D'APRES <sup>39</sup> . .....	31
FIGURE 1-8 : ARCHITECTURE DE MICRO-SOFC UTILISANT DES SUBSTRATS D'ALUMINE POREUX (AAO), (A) SUR UN SUPPORT POREUX DE NI <sup>163</sup> ET (B) SUR UN SUBSTRAT DE SI GRAVE <sup>157, 159</sup> . .....	31
FIGURE 1-9 : SCHEMA REPRESENTANT LA SYNTHESE PAR (A) PULVERISATION CATHODIQUE, (B) ABLATION LASER ET (C) DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR. ....	33
FIGURE 1-10 : SCHEMA DE LA MICRO-SOFC AVEC GRADIENTS DE COMPOSITION ET DE POROSITE AUX ELECTRODES SUR SUPPORT POREUX DE PT/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	42
FIGURE 2-1: IMAGES MEB DE LA SURFACE (A,C,E,F) ET DE LA SECTION (B,D) DE FILMS MINCES POREUX DE LSCF50-CGO50 CALCINES A 500°C (A,B), 700°C (C,D) ET 1200°C (E,F) PENDANT 5H, SOUS AIR.63	
FIGURE 2-2 : IMAGES MEB DE LA SURFACE (A,C,E,G) ET DE LA SECTION (B,D,F,H) DE FILMS MINCES POREUX DE LSCF-CGO DE COMPOSITION VOLUMIQUE EN LSCF DE 30 % (A,B), 50 % (C,D), 70 % (E,F) ET 100 %(G,F) CALCINES A 700 °C PENDANT 5H, SOUS AIR.....	64
FIGURE 2-3 : IMAGES MEB DE LA SURFACE (A) ET DE LA SECTION (B) D'UN FILM MINCE POREUX DE LSCF50-CGO50 CALCINE A 500°C PENDANT 5H (C) ISOTHERME D'ADSORPTION/DESORPTION D'EAU DANS UN FILM MINCE POREUX DE LSCF50-CGO50 CALCINE A 500°C PENDANT 1H. (D) DISTRIBUTION DES DIAMETRES MOYENS D <sub>A</sub> ET D <sub>B</sub> DES PORES TENANT COMPTE DE L'ANISOTROPIE R <sub>A/B</sub> . ....	65
FIGURE 2-4 : (A) IMAGES MET-HR D'UN FILM MINCE POREUX DE LSCF70-CGO30 CALCINE A 700°C (LE FILM A ETE OTE DU SUPPORT PAR ABRASION MECANIQUE). (B) DISTRIBUTION DU DIAMETRE DES PARTICULES PROVENANT DE L'ANALYSE D'IMAGES MET-HR D'UN FILM MINCE POREUX DE LSCF70-CGO30 CALCINE A 700°C. ....	66
FIGURE 2-5 : EXEMPLE DE SPECTRE EDX OBTENU POUR UN FILM MINCE POREUX DE LSCF70-CGO30 DEPOSE SUR UNE GRILLE DE CUIVRE (LES FILMS SONT OTES DU SUPPORT PAR ABRASION MECANIQUE).....	67
FIGURE 2-6 : (A) DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE FILMS MINCES POREUX DE LSCF50- CGO50 ET (B) DIAMETRES MOYENS DES CRISTALLITES DE CGO ET LSCF MESURES PAR ANALYSE DRX <i>EX SITU</i> DE FILMS MINCES POREUX DE LSCF50-CGO50, CGO PUR ET LSCF PUR CALCINES PENDANT 5H A DIFFERENTES TEMPERATURES SOUS AIR (5°C.MIN <sup>-1</sup> ). LES PICS FINS SUPPLEMENTAIRES CORRESPONDENT AU SUBSTRAT DE SILICIUM. ....	69
FIGURE 2-7 : (A) DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE FILMS MINCES POREUX DE LSCF- CGO EN FONCTION DU %VOL. DE LSCF CALCINES A 700°C ET (B) DIAMETRES MOYENS DES CRISTALLITES DE CGO ET LSCF MESURES PAR L'ANALYSE DES DRX <i>EX SITU</i> SUR DES FILMS MINCES POREUX DE LSCF-CGO EN FONCTION DU %VOL. DE LSCF ET DE LA TEMPERATURE : 500°C (1), 600°C (2), 700°C (3), 900°C (4), (5°C.MIN <sup>-1</sup> ,5H). LES PICS FINS SUPPLEMENTAIRES CORRESPONDENT AU SUBSTRAT DE SILICIUM.....	70

FIGURE 2-8 : DIAGRAMMES D'IMPEDANCE D'UN FILM MINCE POREUX LSCF PUR D'ÉPAISSEUR ~500 NM ENREGISTRÉS EN MONTEE DE TEMPERATURE A 400 °C (A), 450 °C (B), 500 °C (C), SOUS AIR AVANT PERCOLATION ELECTRONIQUE. LE LOGARITHME DES FREQUENCES DE MESURE A ÉTÉ REPORTE SUR LES DIAGRAMMES..... 72

FIGURE 2-9 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE EN COORDONNEES D'ARRHENIUS LORS DE LA MONTEE ET DESCENTE EN TEMPERATURE POUR LES FILMS MINCES POREUX DE LSCF-CGO (60 %, 80 %, 100 % EN LSCF) D'ÉPAISSEUR ~120 NM DEPOSES SUR SUBSTRAT D'AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> APRES STABILISATION DE CES FILMS A 300°C PENDANT 1H (5°C.MIN<sup>-1</sup>). ..... 73

FIGURE 2-10 : (A) EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE EN COORDONNEES D'ARRHENIUS DE FILMS MINCES POREUX DE LSCF PUR D'ÉPAISSEUR 120, 250 ET 500 NM DEPOSES SUR SUBSTRAT D'AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (B) VARIATION PARABOLIQUE DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DU FILM AVANT ET APRES PERCOLATION ELECTRONIQUE A 400°C..... 74

FIGURE 2-11 : DIAGRAMME D'ARRHENIUS DE LA CONDUCTIVITE RELATIVES AUX FILMS MINCES POREUX DE LSCF-CGO (50 %, 80 %, 100 % EN LSCF) D'ÉPAISSEUR ~120 NM DEPOSES SUR SUBSTRAT D'AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> APRES TRAITEMENT THERMIQUE A 700°C PENDANT 10H (5°C.MIN<sup>-1</sup>) ..... 76

FIGURE 3-1 : VARIATION DE L'ÉPAISSEUR H EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (10°C.MIN<sup>-1</sup>) D'UN FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50. LA VARIATION D'ÉPAISSEUR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR NIO50-CGO50 (ROUGE), CGO (BLEU) ET NIO (VERT)..... 86

FIGURE 3-2 : SPECTRE INFRA-ROUGE DE FILMS MINCES DE NIO50-CGO50 CALCINES A DIFFERENTES TEMPERATURES. (A) 150 °C, (B) 300 °C, (C) 400 °C, (D) 500 °C, (E) 800 °C..... 88

FIGURE 3-3: DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE FILMS MINCES POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINES PENDANT 1H A DIFFERENTES TEMPERATURES SOUS AIR (1 °C.MIN<sup>-1</sup>). LES PICS FINS SUPPLEMENTAIRES CORRESPONDENT AU SUBSTRAT DE SILICIUM (SI WAFER). ..... 89

FIGURE 3-4 : TEMPERATURE DE CRISTALLISATION DE CGO (BLEU) ET NIO (VERT) EN FONCTION DU POURCENTAGE VOLUMIQUE DE NI(O) DANS LES FILMS MINCES POREUX DE NIO-CGO, DETERMINEE PAR ANALYSE *IN SITU* DE THERMO-ELLIPSOMETRIE. .... 90

FIGURE 3-5 : IMAGES MEB DE SURFACE (A) ET DE SECTION (B) D'UN FILM MINCE A POROSITE HIERARCHISEE DE NIO50-CGO50 CALCINE A 600 °C PENDANT 1H. (C) LA DISTRIBUTION DU DIAMETRE MOYEN DE SURFACE DES PORES DU MEME FILM MINCE. (D) LE DIAMETRE D, LE PARAMETRE D'ANISOTROPIE R<sub>(A/B)</sub> ET LE VOLUME POREUX (%) PROVENANT DE L'ANALYSE D'IMAGE MEB DE FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINE A DIFFERENTES TEMPERATURES PANDANT 1 H. .... 91

FIGURE 3-6 : (A) ISOTHERME D'ADSORPTION/DESORPTION DE TOLUENE DANS UN FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINE A 600 °C PENDANT 1 H. (B) DISTRIBUTION DES DIAMETRES MOYENS D<sub>A</sub> (DIAMETRE DANS LE PLAN DU FILM) ET D<sub>B</sub> (DIAMETRE PERPENDICULAIRE AU FILM) DES PORES TENANT COMPTE DE L'ANISOTROPIE R<sub>ANI</sub>. (C) DISTRIBUTION DU DIAMETRE DES COLS DE SORTIE DE LA POROSITE DU FILM. (D) RESULTATS DE L'ANALYSE POUR DES FILMS MINCES POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINES A DIFFERENTES TEMPERATURES PANDANT 1H..... 92

FIGURE 3-7: (A) CLICHE GISAXS D'UN FILM MINCE NIO50-CGO50 POREUX (PS40-B-PEO45) CALCINE A 700 °C PENDANT 10 H SOUS AIR ET (B) PROFIL LINEAIRE A Q<sub>z</sub> = 0 NM<sup>-1</sup>. (C) IMAGE SEM-FEG DE LA SECTION D'UN FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINE A 700 °C-10 H. (D) SCHEMA DE L'ORGANISATION COLONNAIRE DES PORES CONNECTES DANS LE FILM MINCE. .... 94

FIGURE 3-8 : (A) IMAGE MEB DE SURFACE, (B) CLICHE DE DIFFRACTION DES ELECTRONS D'UN FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINE A 600°C ; 1 : (111) CGO, 2 : (200) CGO, 3 : (111) NIO, 4 : (200) NIO, 5 : (220) CGO ET (C) IMAGE MET. (D) DISTRIBUTION DU DIAMETRE DES PARTICULES PROVENANT DE L'ANALYSE D'IMAGES MET D'UN FILM MINCE POREUX DE CGO-NIO CALCINE A 600°C..... 95

FIGURE 3-9 : (A) DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE FILMS MINCES POREUX DE NIO-CGO CALCINES PENDANT 1H A DIFFERENTES TEMPERATURES SOUS AIR (1°C.MIN<sup>-1</sup>). LES PICS FINS SUPPLEMENTAIRES CORRESPONDENT AU SUBSTRAT DE SILICIUM. (B) DIAMETRES MOYENS DES CRISTALLITES DE CGO ET NIO MESURES PAR ANALYSE DRX *EX SITU* SUR DES FILMS MINCES POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINES A DIFFERENTES TEMPERATURES. .... 96

FIGURE 3-10 : (A) IMAGE SEM-FEG DE LA STRUCTURE D'UN FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINE A 600°C DEPOSE SUR SUBSTRAT DE SILICIUM. (B) IMAGE SEM-FEG (EN ELECTRONS RETRO DIFFUSES) UTILISEE POUR LES CARTOGRAPHIES EDX DE SI (C) ET NI (D) SUR FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINE A 600°C..... 97

FIGURE 3-11 : EXEMPLE DE SPECTRE EDX OBTENU POUR UN FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINE A 600°C. .... 98

FIGURE 3-12 : DIAMETRE MOYEN DES CRISTALLITES DE NIO (VERT) ET CGO (BLEU) DE FILMS MINCES POREUX EN FONCTION DU %VOL. DE NI ET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION (600°C, 700°C, 800°C, 1000°C), (1°C.MIN<sup>-1</sup>, 1H)..... 99

FIGURE 3-13 : VARIATION DE LN [T(D<sup>2</sup>-D<sub>0</sub><sup>2</sup>)] EN FONCTION DE 1/K<sub>B</sub>T POUR DES FILMS MINCES POREUX DE NIO50-CGO50. LE DIAMETRE D EST CALCULE POUR DES NANOPARTICULES DE CGO DANS LE FILM COMPOSITE. L'ENERGIE D'ACTIVATION EFFECTIVE DE MIGRATION DES NANOCRISTAUX DE CGO DANS LES FILMS MINCES POREUX DE NIO50-CGO50 EST Q<sub>M</sub> = 1,42(3) EV = 137(3) KJ.MOL<sup>-1</sup> AVEC UN DIAMETRE INITIAL DE CRISTALLITE DE D<sub>0</sub> = 1,7 NM..... 102

FIGURE 3-14 : A) IMAGES MET-HR DE FILMS MINCES POREUX CALCINES A 300°C PENDANT 1H SOUS AIR. B) DIAMETRE MOYEN DES PARTICULES POUR UN FILM DE NIO50-CGO50 CALCINE A 300°C, 1H SOUS AIR. .... 102

FIGURE 3-15 : (A) VARIATION DU PARAMETRE DE MAILLE, A, DES NANOCRISTALLITES DE CGO DANS DES FILMS MINCES POREUX DE CGO PUR ET NIO50-CGO50 COMPOSITE EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TAILLE DES NANOCRISTALLITES D. (B) MISE EN EVIDENCE DU COMPORTEMENT ELASTIQUE DES NANOCRISTALLITES DE CGO DANS LES FILMS MINCES POREUX DE CGO ET NIO50-CGO50. LA CONTRAINTE ( $E = 1-A/A_{\infty}$ ) SUIT UNE FONCTION LINEAIRE PAR RAPPORT A L'INVERSE DU DIAMETRE DES NANOPARTICULES..... 103

FIGURE 3-16 : EVOLUTION DU PRODUIT DU DIAMETRE DES PARTICULES ET DE LA MICROCONTRAINT EN FONCTION DE L'INVERSE DU DIAMETRE DES PARTICULES DE CGO DANS LES FILMS MINCES POREUX DE NIO50-CGO50. LA MICROCONTRAINT W EST PROPORTIONNELLE A L'ECART-TYPE  $\langle E^2 - \langle E \rangle^2 \rangle^{1/2}$  ET CES VALEURS SONT CALCULEES EN RADIAN..... 105

FIGURE 3-17 : DIAGRAMMES DE DRX DE FILMS MINCES POREUX DE NI(O)50-CGO50 CALCINES A 700°C SOUS AIR (0H), ET REDUITS A 580°C PENDANT 30 MIN (0,5H) ET 1H SOUS 10%H<sub>2</sub>/AR. .... 109

FIGURE 3-18 : IMAGES SEM-FEG DE SURFACE DE FILMS MINCES POREUX DE NI(O)50-CGO50 CALCINES A 700°C SOUS AIR (A) PUIS REDUITS A 580°C PENDANT 30 MIN (B), 1H (C), 15H (D) SOUS 10%H<sub>2</sub>/AR..... 110

FIGURE 3-19 : DIFFRACTOGRAMMES X D'UN FILM MINCE POREUX DE NI(O)50-CGO50 CALCINE A 700°C (2°C/MIN, 10H) SOUS AIR, ET REDUIT SOUS 3%H<sub>2</sub>/AR (6 L.H<sup>-1</sup>) A DIFFERENTES TEMPERATURES. ELLES VARIENT DE 150°C A 700°C. NIO (JCPDS : 089-5881) ET NI (JCPDS : 065-2865)..... 111

FIGURE 3-20 : DIAGRAMMES D'IMPEDANCE D'UN FILM MINCE POREUX DE NI(O)70-CGO30 D'EPaisseur ~120 NM ENREGISTRES LORS DE LA MONTEE EN TEMPERATURE : 350°C (AA), 400°C (BA), 450°C (CA), 500°C (DA), 550°C (AB), ET LORS DE LA DESCENTE EN TEMPERATURE A 550°C (AB), 500°C (BB), 450°C (CB), 400°C (DB), 350°C (EB), SOUS FLUX (3L.H<sup>-1</sup>) D'HYDROGENE (10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). LE LOGARITHME DES FREQUENCES DE MESURE A ETE REPORTE SUR LES DIAGRAMMES..... 112

FIGURE 3-21 : (A) LOG R EN FONCTION DE 1/T POUR DES FILMS MINCES POREUX DE NI(O)-CGO (30%, 50%, 70% EN NI) ET CGO PUR D'EPaisseur ~120 NM DEPOSES SUR SUBSTRAT D'AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (B) SCHEMA DES DIFFERENTES ETAPES DU TRAITEMENT DE REDUCTION : 1-PERCOLATION/REDUCTION, 2-CONDUCTION MIXTE ( $\Sigma_{I,E}$ ), 3-COALESCECE, 4- CONDUCTION MIXTE (NOIR, 70%) OU IONIQUE (BLEU, 50%) (COALESCECE QUI ENTRAINE UNE PERTE DE LA PERCOLATION). .... 113

FIGURE 3-22 : IMAGES SEM-FEG DE FILMS MINCES POREUX DE NI(O)-CGO, AVANT REDUCTION (A) 30%, (C) 50%, (E) 70% ET APRES REDUCTION (B) 30%, (D) 50%, (F) 70% SOUS 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> JUSQU'A 550°C. CARTOGRAPHIES EDX EN NI (ROUGE) DE FILMS MINCES POREUX DE NI(O)-CGO APRES REDUCTION (G) 30%, (H) 50%, (I) 70% SOUS 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> JUSQU'A 550°C. .... 114

FIGURE 3-23 : (A) EVOLUTION DES RESISTANCES EN COORDONNEES D'ARRHENIUS ET IMAGES SEM-FEG (AVANT REDUCTION) DE FILMS MINCES A DIFFERENTES POROSITES DE CGO PUR (B) PS40-PEO45 ET DE NI(O)-CGO (C) DENSE, (D) PS40-PEO45, (E) PS60-PEO36 D'EPaisseur ~120 NM DEPOSES SUR SUBSTRAT D'AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .... 116

FIGURE 3-24 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE DES FILMS MINCES POREUX DE NI(O)-CGO POUR DIFFERENTE TENEUR EN NI : (A) 30%, (B) 50% ET (C) 70%. LES FILMS D'EPaisseur ~250 NM SONT DEPOSES SUR SUBSTRAT D'AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. LA REDUCTION A ETE EFFECTUEE AVEC UN FLUX DE 3L.H<sup>-1</sup> DE 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> EN FONCTION DU TEMPS POUR DES TEMPERATURES : 350°C, 400°C, 450°C, 500°C. (D) SCHEMA DES DIFFERENTES ETAPES IDENTIFIEES LORS DU TRAITEMENT DE REDUCTION : 1-CONDUCTION IONIQUE ( $\Sigma_I$ ), 2-REDUCTION ET PERCOLATION DU RESEAU DE NI, 3-REDUCTION DE NIO VERS NI, 4-CONDUCTION MIXTE ( $\Sigma_{I,E}$ ), 5-6-DOMAIN DE COALESCECE AVEC DIFFERENTS MECANISMES DE DIFFUSION SURFACIQUE ET VOLUMIQUE QUI CORRESPOND A UN CHANGEMENT DE PENTE. .... 118



FIGURE 3-25 : CONDUCTIVITE TOTALE ET ENERGIE D'ACTIVATION DE FILMS MINCES DE NIO-CGO EN TEMPERATURE SOUS FLUX D'N <sub>2</sub> .....	119
FIGURE 3-26 : (A) TRACE DU TEMPS DE PERCOLATION T <sub>P</sub> EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR 50%NI (BLEU) ET 70%NI (NOIR). (B) TRACE DE LN A EN FONCTION DE LA TEMPERATURE EN COORDONNEES D'ARRHENIUS DANS DES FILMS MINCES POREUX DE NI(O)50-CGO50 (BLEU) ET NI(O)70-CGO30 (NOIR). A = T <sub>P</sub> (T)/ T <sub>P</sub> (350°C).....	121
FIGURE 3-27 : (A) CONDUCTIVITE TOTALE DE FILMS MINCES DE NI-CGO EN FONCTION DU %VOL. EN NI POUR DIFFERENTES TEMPERATURES AVEC MODELISATION DU PROFIL DE CONDUCTIVITE A 400°C. VALEURS DE MUECKE ET AL. EN REFERENCE <sup>5</sup> (B) SCHEMA SIMPLIFIE DE LA POROSITE COLONNAIRE ET DES PLANS DE PERCOLATION 2D DES FILMS MINCES POREUX DE NI-CGO.....	122
FIGURE 3-28 : LN K <sub>RED</sub> (VITESSE DE REACTION DE REDUCTION) EN FONCTION DE 1/T POUR DES FILMS MINCES POREUX DE NI-CGO AVEC 50% ET 70% EN NI ENTRE 350 ET 550°C. ....	124
FIGURE 3-29 : IMAGES MEB DE LA SURFACE DE FILMS MINCES POREUX DE NI50-CGO50, APRES REDUCTION A (A) 350°C DURANT 40H ET A (B) 400°C, (C) 450°C ET (D) 500°C DURANT 20H SOUS 10%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	125
FIGURE 3-30 : LN D <sub>COAL</sub> EN FONCTION DE 1/T POUR DES VITESSES DE REACTION DE COALESCENCE (A) AUX JOINTS DE GRAIN ET EN SURFACE, (B) EN VOLUME POUR DES FILMS MINCES POREUX DE NI-CGO AVEC 50% ET 70% EN NI ENTRE 350 ET 550°C .....	126
FIGURE 3-31 : DIAGRAMMES DE DRX D'UN FILM MINCE POREUX DE NI(O)50-CGO50 D'EPAISSEUR ~250 NM DEPOSE SUR SUBSTRAT DE SILICIUM LORS DE LA REDUCTION DE NIO SOUS UN FLUX DE 6 L.H <sup>-1</sup> DE 3%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> EN FONCTION DU TEMPS A 500°C. DIAGRAMME 3-D (A), VUE DE DESSUS (B), VUE DE FACE (C). LE FLUX DE 3%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> EST INTRODUIT APRES 2H EN TEMPERATURE SOUS N <sub>2</sub> . (D) DIAGRAMMES DE DRX DU FILM A TEMPERATURE AMBIANTE AVANT (1) ET APRES (2) REDUCTION. ....	127
FIGURE 3-32 : DIAMETRES MOYENS DES CRISTALLITES DE NIO (A) ET NI (B) EN FONCTION DU TEMPS DE REDUCTION DE FILMS MINCES POREUX DE NI(O)50-CGO50 A DIFFERENTES TEMPERATURES DE 350 A 500°C SOUS UN FLUX DE 6L.H <sup>-1</sup> DE 3%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	128
FIGURE 3-33 : (A) EVOLUTION DU TAUX DE CONVERSION DE LA PHASE NIO EN NI DANS LES FILMS MINCES POREUX DE NI(O)50-CGO50 AU COURS DU TEMPS. LE DEBIT DE GAZ DE 3%H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> EST DE 6L.H <sup>-1</sup> . LES EXPERIENCES ONT ETE REALISEES A DIFFERENTES TEMPERATURES COMPRISES ENTRE 350 ET 500°C. MODELISATION PAR UNE LOI CINETIQUE DU PREMIER ORDRE. (B) EVOLUTION DE LN K <sub>NIO</sub> EN FONCTION DE 1/T.....	129
FIGURE 3-34 : (A) DIAMETRE MOYEN EXPERIMENTAL ET THEORIQUE DES CRISTALLITES DE NIO ET NI DANS DES FILMS MINCES POREUX DE NI(O)50-CGO50 AVANT ET APRES REDUCTION A TEMPERATURE AMBIANTE. (B) DIAGRAMME D'ARRHENIUS DE LA COALESCENCE DE NI.....	130
FIGURE 4-1 : DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X (A) ET DIAMETRE MOYEN DES CRISTALLITES (B) DE FILMS MINCES DE CGO CALCINES PENDANT 1H A (1) 500°C (2) 600°C (3) 700°C (4) 800°C (5) 1000°C (6) 1200°C SOUS AIR (2 °C.MIN <sup>-1</sup> ). LES PICS FINS SUPPLEMENTAIRES CORRESPONDENT AU SUBSTRAT DE SILICIUM (SI WAFER). ....	140
FIGURE 4-2 : (A) IMAGES MET-HR ET (B) CLICHE DE DIFFRACTION DES ELECTRONS D'UN FILM MINCE DE CGO CALCINE PENDANT 1H A 500°C SOUS AIR (2 °C.MIN <sup>-1</sup> ) ; 1 : (111) CGO, 2 : (200) CGO, 3 : (220) CGO, 4 : (311) CGO. (C) DISTRIBUTION DU DIAMETRE DES PARTICULES D'UN FILM MINCE DE CGO CALCINE A 500°C. (B).....	140
FIGURE 4-3 : IMAGES MEB DE SURFACE DE FILMS MINCES DE CGO CALCINES PENDANT 1H A (C) 500°C, (D) 800°C, (E) 1000°C SOUS AIR (2 °C.MIN <sup>-1</sup> ).....	141
FIGURE 4-4 : IMAGES MEB DE SURFACE ET DE SECTION DE FILMS MINCES DE CGO CALCINES A 600°C PENDANT (A,D) 1H, (B,E) 5H, (C,F) 10H SOUS AIR (2 °C.MIN <sup>-1</sup> ). ....	142
FIGURE 4-5 : IMAGES MEB DE SECTION DE FILMS MINCES DE CGO, D'EPAISSEUR (A) 50 NM ET (B) 150 NM CALCINES A 600°C PENDANT 1H SOUS AIR (2 °C.MIN <sup>-1</sup> ).....	142
FIGURE 4-6 : IMAGES MEB DE LA SURFACE (A,B) ET DE LA SECTION (C) DE FILMS MINCES DE CGO CALCINES A 600°C PENDANT 1H SOUS AIR (2 °C.MIN <sup>-1</sup> ). (A) FILM DE CGO, (B, C) FILM DE CGO-NIO-POREUX (1)/CGO(2) – SUBSTRAT : SI WAFER.....	143
FIGURE 4-7 : ISOTHERME D'ADSORPTION/DESORPTION D'EAU REALISEE A TEMPERATURE AMBIANTE DU DOUBLE FILM MINCE DE NIO50-CGO50/CGO CALCINE A 600 °C PENDANT 1 H SOUS AIR (2 °C.MIN <sup>-1</sup> ).....	143
FIGURE 4-8: IMAGES MEB DE LA SURFACE DE MULTI-FILMS MINCES DE CGO D'UNE EPAISSEUR TOTALE DE ~400 NM (A,D,G) CALCINES A 500°C PENDANT 5H SOUS AIR (5 °C.MIN <sup>-1</sup> ) ET (B, E, H) SUR	

WAFER DE SI, (C, F, I) SUR SUBSTRAT D'OR, CALCINES A 300°C PENDANT 1H SOUS AIR (5 °C.MIN <sup>-1</sup> ) ET ENSUITE A 500°C SOUS COURANT (100 °C.MIN <sup>-1</sup> ).....	145
FIGURE 4-9 : IMAGES MEB DE SURFACE (A) ET DE SECTION (B,C) D'UN MULTI-FILMS MINCE DE CGO D'UNE EPAISSEUR TOTALE DE ~500 NM CALCINES A LA TEMPERATURE FINALE DE 500 °C PENDANT 5H SOUS AIR (1 °C.MIN <sup>-1</sup> ).....	146
FIGURE 4-10 : ISOTHERMES D'ADSORPTION/DESORPTION D'EAU DU MULTI-FILM DE CGO CALCINE A 500 °C (A) ET 700°C (B) PENDANT 5H SOUS AIR (2 °C.MIN <sup>-1</sup> ). ....	146
FIGURE 4-11 : CONDUCTIVITE TOTALE (A) ET ENERGIE D'ACTIVATION (B) D'UN MULTI-FILM MINCE DE CGO CALCINE A 700°C PENDANT 5H EN TEMPERATURE SOUS FLUX D'AIR.....	147
FIGURE 4-12 : FORMULES DEVELOPPEES DES PRECURSEURS DE CE(THD) <sub>4</sub> ET GD(THD) <sub>3</sub> . ....	148
FIGURE 4-13 : IMAGES MEB DE SURFACE (A) ET DE SECTION (B) D'UN FILM MINCE DE CGO D'UNE EPAISSEUR DE 170 NM DEPOSE PAR ALD A LA TEMPERATURE DE 300 °C SUR UN SUBSTRAT DE SILICIUM (100).....	149
FIGURE 4-14 : DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X D'UN FILM MINCE DE CGO DEPOSE PAR ALD A 300°C SUR SILICIUM. MESURE DE DIFFRACTION REALISEE A UN ANGLE RASANT DE 1°... 150	150
FIGURE 4-15 : IMAGES MEB DE SURFACE (A) ET DE SECTION (B,C) D'UN FILM MINCE DE CGO D'UNE EPAISSEUR DE ~600 NM DEPOSE PAR ALD, EN UNE FOIS, A LA TEMPERATURE DE 300 °C SUR UN MULTI-FILM DE LSCF50-CGO50 SUR SUBSTRAT DE SILICIUM (100) ET CHAUFFE A 500°C PENDANT 1H. ....	151
FIGURE 4-16 : IMAGES MEB DE SURFACE (A,B) DU SUBSTRAT D'AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FRITTE A 1100°C PENDANT 4H ET (C,D) DU SUBSTRAT D'AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RECOUVERT D'UN FILM DE PT DE ~200 NM D'EPAISSEUR DEPOSE PAR PULVERISATION CATHODIQUE ET CHAUFFE A 700 °C PENDANT 5H. ....	153
FIGURE 4-17 : SCHEMA DE L'ASSEMBLAGE D'UNE CELLULE DE MICRO-SOFC DEPOSEE SUR UN SUBSTRAT POREUX DE PT/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . I) VUE DE DESSUS ET II) VUE EN COUPE DE LA CELLULE. ....	155
FIGURE 4-18 : IMAGES MEB DE SURFACE DE L'ELECTROLYTE (CGO) (A) DEPOSE PAR DIP-COATING SUR UN EMPILEMENT CATHODE/PT/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ET CHAUFFE A 700 °C PENDANT 10H ET (B,C) DEPOSE PAR ALD SUR (B) UN EMPILEMENT DE CATHODE/PT/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ET SUR (C) UN EMPILEMENT PT/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CHAUFFE A 700 °C PENDANT 10H.....	156
FIGURE 4-19: IMAGES MEB DE SECTION (A) D'UNE CELLULE COMPLETE « TOUT SOL-GEL » CHAUFFEE A 700°C PENDANT 10H SOUS AIR (1 °C.MIN <sup>-1</sup> ). (B) ZOOM DE L'INTERFACE CATHODE/ELECTROLYTE ET (C) ZOOM DE L'INTERFACE ELECTROLYTE/ANODE.....	157
FIGURE 4-20 : (A) IMAGE MEB DE SECTION ET (B) CARTOGRAPHIE EDX DES ELEMENTS NI, CE, FE D'UNE CELLULE COMPLETE AVEC ~300 NM D'EPAISSEUR D'ANODE (NIO-CGO) ET DE CATHODE (LSCF-CGO) ET ~700 NM D'ELECTROLYTE (CGO), CHAUFFEE A 500 °C PENDANT 10H SOUS AIR (1 °C.MIN <sup>-1</sup> ). ....	158
FIGURE 4-21 : IMAGES MEB DE SECTION DE CELLULES COMPLETES CHAUFFEES A (A) 500°C, (B) 700°C, (C) 800°C, (D) 1000°C, (E) 1200°C PENDANT 10H SOUS AIR (1 °C.MIN <sup>-1</sup> ). A : ANODE, E : ELECTROLYTE, C : CATHODE.....	159
FIGURE A1. 1 : SCHEMA DU PROCEDE DE DEPOT PAR DIP-COATING. (A) SOL INITIAL, (B) IMMERSION DU SUBSTRAT, (C) RETRAIT A VITESSE CONSTANTE, (D) EVAPORATION DES SOLVANTS, (E) OBTENTION DU FILM MINCE SOLIDE APRES TRAITEMENT THERMIQUE. (F) PHOTOGRAPHIE DE FILMS MINCES DE 80 NM D'EPAISSEUR DE (1) CGO ET (2) NIO-CGO POREUX ET (3) DE 200 NM D'EPAISSEUR DE NIO-CGO POREUX DEPOSES SUR SUBSTRAT DE SILICIUM APRES CALCINATION A 600°C.....	172
FIGURE A1. 2 : COPOLYMERE A BLOC : PS-B-PEO.....	174
FIGURE A2. 1 : SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE DE SOLS DE CGO50-NIO50 (ROUGE) ET NIO (VERT) ET D'UN FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50 CALCINES A 500°C PENDANT 1H, 10°C.MIN <sup>-1</sup> SOUS AIR (NOIR). ....	179
FIGURE A2. 2 : REFLEXION ET REFRACTION D'UNE ONDE PLANE SUR UNE SURFACE PLANE.....	179
FIGURE A2. 3 : VARIATION DE L'INDICE DE REFRACTION N (A,B) ET D'INDICE D'ABSORPTION K (C,D) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (10°C.MIN <sup>-1</sup> ) ET DE LA LONGUEUR D'ONDE λ POUR UN FILM MINCE POREUX DE NIO50-CGO50 STABILISE A 60°C. ....	183

FIGURE A2. 4 : SCHEMA DU MONTAGE D'ELLIPSOMETRIE POROSIMETRIE <sup>7</sup> .....	185
FIGURE A2. 5 : SCHEMA DE PRINCIPE D'ANALYSE PAR GISAXS.....	187
FIGURE A2. 6 : ANALYSE PAR SPECTROSCOPIQUE D'IMPEDANCE EN ETAT STATIONNAIRE. (A) MONTAGE A DEUX ELECTRODES AVEC UN POINT DE FONCTIONNEMENT AUTOUR DE $I=0$ ET (B) MONTAGE A TROIS ELECTRODES AVEC UN POINT DE FONCTIONNEMENT QUELCONQUE <sup>10</sup> .....	190
FIGURE A2. 7 : DIAGRAMME D'IMPEDANCE EN REPRESENTATION DE NYQUIST AVEC CONTRIBUTION DES GRAINS, JOINTS DE GRAIN D'UN MATERIAU AVEC UNE ELECTRODE.....	190
FIGURE A2. 8 : EVOLUTION DE LA REPONSE EN IMPEDANCE SELON LA TAILLE DE GRAIN DU MATERIAU. .....	191
FIGURE A2. 9 : CARACTERISTIQUES D'UN ARC DE CERCLE OBTENU SUR UN DIAGRAMME D'IMPEDANCE EN REPRESENTATION DE NYQUIST. ....	192
FIGURE A2. 10 : (A) CONFIGURATION DE MESURE A DEUX ELECTRODES DE SURFACE. (B) ECHANTILLONS DE FILMS MINCES DEPOSES SUR SUBSTRAT DENSE D'AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AVEC DEUX ELECTRODES DE PT. (C) ECHANTILLON CGO-NI POSSEDANT DEUX ELECTRODES DE PT CONNECTES A DEUX FILS D'OR DANS LE PORTE ECHANTILLON DE MESURE DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE. ....	193
FIGURE A2. 11 : PHOTOGRAPHIE DU PORTE ECHANTILLON DE MESURE UTILISE EN SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE. ....	194
TABLEAU 1-1 : COMPARAISON DES PROPRIETES MICROSTRUCTURALES ET DE CONDUCTION ELECTRIQUE DE FILMS MINCES DE CGO REALISES PAR DIFFERENTES TECHNIQUES <sup>101</sup> . ....	22
TABLEAU 1-2 : CARACTERISTIQUES ET PERFORMANCES DE MICRO-SOFC REPORTEES DANS LA LITTERATURE.....	29
TABLEAU 2-1 : POURCENTAGES MOYENS ATOMIQUES EXPERIMENTAUX DE LA, SR, CO, FE, CE ET GD EVALUES PAR EDX ET LES POURCENTAGES ATOMIQUES THEORIQUES ( ) CALCULES POUR DES FILMS MINCES POREUX DE LSCF-CGO AVEC 30 %, 70 % ET 100 % VOLUMIQUE EN LSCF. L'ERREUR CALCULEE EST DE 0,5%. ....	67
TABLEAU 3-1 : POURCENTAGES ATOMIQUES DE NI, CE ET GD EVALUES PAR EDX DANS PLUSIEURS FILMS MINCES POREUX DE NIO <sub>50</sub> -CGO <sub>50</sub> FILM 1 : (1 ET 2), FILM 2 : (3ET 4), FILM 3 : (5). LES VALEURS ENTRE PARENTHESE REPRESENTENT LE POURCENTAGE ATOMIQUE POUR LA FORMULATION : GD <sub>x</sub> CE <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> ).L'ERREUR MOYENNE EST DE 0,7%. ....	98
TABLEAU 3-2 : VALEURS DES EXPOSANTS CRITIQUES T ET S DE CONDUCTIVITE, DE LA COORDINATION Z ET DU SEUIL DE PERCOLATION DANS LE MODELE DE SITES P <sub>SC</sub> SELON LA NATURE DU RESEAU ET DE SA DIMENSIONNALITE <sup>26-28</sup> . ....	123
TABLEAU 4-1 : POURCENTAGES ATOMIQUES DE CE ET GD EVALUES PAR EDX DANS PLUSIEURS FILMS MINCES DE CGO CALCINEE A DIFFERENTES TEMPERATURES. L'ERREUR DE MESURE EST DE 0,4%. .....	139
TABLEAU 4-2 : SEQUENCE UTILISEE POUR UN CYCLE DE DEPOT DE CE <sub>0,9</sub> GD <sub>0,1</sub> O <sub>2-Δ</sub> PAR ALD. ....	149
TABLEAU 4-3 : POURCENTAGES ATOMIQUES DE CE ET GD EVALUES PAR EDX DE FILMS MINCES DE CGO DEPOSES PAR ALD A 300°C. LES ERREURS MOYENNES DE MESURES SONT DE 0,7%. ....	150
TABLEAU 4-4 : CARACTERISTIQUES DES CELLULES EN COURS DE TEST.....	160
TABLEAU A1. 1: DIAMETRE MOYEN HYDRODYNAMIQUE DES MICELLES DE COPOLYMERES EN SOLUTION A 25°C ET C PS-B-PEO = 1,4.10 <sup>-4</sup> MOLL <sup>-1</sup> . ....	176