

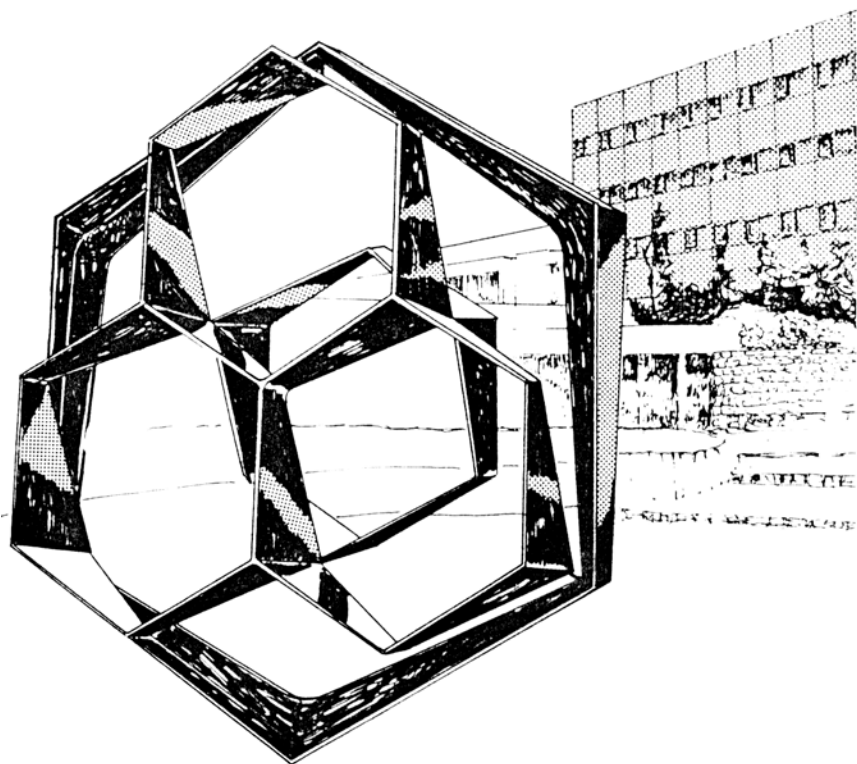
UNIVERSITE DE LIEGE

Faculté des Sciences - Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Inorganique Structurale

Professeurs A. Rulmont et R. Cloots

**Études des Mécanismes
Structuraux et Microstructuraux
lors de la Synthèse et Mise en Œuvre
du Conducteur Anionique $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$**



Dissertation présentée par

Karl TRAINA

pour l'obtention du grade de

Docteur en Sciences

Année Académique 2007-2008

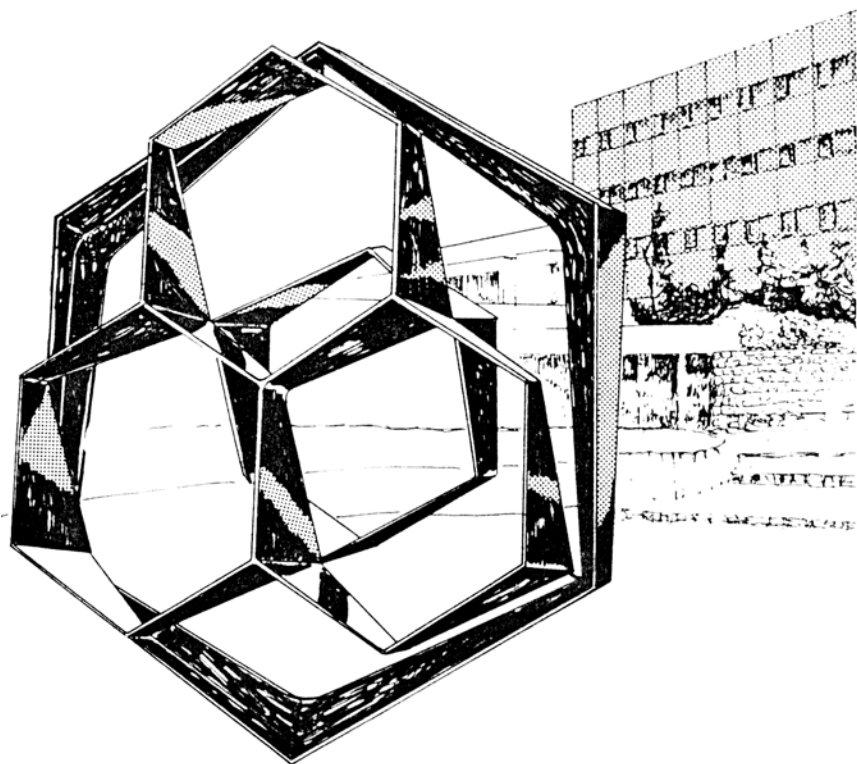
UNIVERSITE DE LIEGE

Faculté des Sciences - Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Inorganique Structurale

Professeurs A. Rulmont et R. Cloots

**Études des Mécanismes
Structuraux et Microstructuraux
lors de la Synthèse et Mise en Œuvre
du Conducteur Anionique $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$**



Dissertation présentée par

Karl TRAINA

pour l'obtention du grade de

Docteur en Sciences

Année Académique 2007-2008

Remerciements

Le fruit de mon travail de recherche n'aurait pu aboutir si, sur ma route, je n'avais pas rencontré bon nombre de personnes qui m'ont parfois accompagné, parfois arrêté et parfois relancé.

Je tiens tout premièrement à remercier mes parents sans qui, sans eux, je ne ferais pas partie de ce monde et ne pourrais vivre et m'enrichir de toutes les expériences qui font de la vie ce qu'elle est. Je les remercie également, ainsi que ma sœur, pour tous les sacrifices qu'ils ont réalisés tout au long de mes études et surtout tout au long de ce travail de rédaction. À eux et à ces remerciements, vient s'ajouter, celui, qui, malheureusement parti trop tôt, a été ma source d'énergie et compagnon d'aventure : mon petit Snoopy.

Je remercie ensuite Messieurs les professeurs André Rulmont et Rudi Cloots pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire. Je les remercie sincèrement pour m'avoir laissé la liberté de conduire ce travail de recherche à mon gré sans que je n'aie constamment à justifier l'orientation de mes choix ; je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée durant ces années et pour la liberté qu'ils m'ont laissé quant à l'organisation de mon horaire au quotidien. Je les remercie également pour le partage de leurs connaissances dans des domaines aussi variés que la philosophie, la politique, l'écologie ou l'humanité. Leur vision des choses m'a permis et me permet encore d'avancer encore un peu sur le chemin de la vérité.

Je tiens également à remercier quelques autres personnes du laboratoire et plus particulièrement John (Jonathan Noël) et Berr (Bernard Guillaume), pour leurs conseils, leurs partages de connaissances scientifiques, leur rigueur et leur professionnalisme. Je les remercie aussi et surtout car sans eux deux, l'idée et la faisabilité de la nouvelle méthode de synthèse n'auraient sans nul doute jamais vu le jour. Par ailleurs, je remercie encore le premier pour sa bonne humeur et son humilité ; le second pour le regard minutieux et pointilleux qu'il a sur le monde et espère être présent le jour où, chose rare, ses dires seront mis en défaut.

Je remercie Fred (Frédérique Boschini) dit aussi le Bosh pour le partage de ses connaissances mais surtout pour l'esprit de camaraderie et de bonne humeur qu'il a su créer et apporter au sein de notre bureau. Je le remercie pour sa spontanéité et pour sa joie de vivre. Je remercie aussi Dave (David Marguillier), appelé également « Margou-il » par les seuls quelques rares initiés, pour sa légendaire gentillesse, son calme et sa "paisibilité". Je le remercie aussi pour la multitude de services rendus.

À vous quatre, les années passées à vos côtés, nos discussions typiques et vos personnalités m'ont énormément enrichi. Je peux dire que le plaisir à réaliser mon travail de recherche n'aurait pas été le même si je ne vous n'aviez été là. Encore une fois, je vous remercie chaleureusement.

Je n'oublie pas aussi tous mes autres condisciples et collègues de laboratoire.

Je tiens à remercier Sixty-nine (Sébastien Rahier) et le boxeur (Laurent Dusoulier) pour les repas de midi passé ensemble où le rire était souvent de mise... tout du moins surtout avec le premier. Dans le même état d'esprit, je remercie Nic (Nicole Fonder) pour sa décontraction et sa zen attitude ainsi que Jee Pee (Jean-Philippe Matthieu) pour son humour décalé. Je tiens encore à remercier le Herv (Hervé Limage) pour l'attribution officielle du nom de la nouvelle voie de synthèse, pour les services rendus et pour le partage de sa vision du monde qui, à mes yeux, mérite d'être connue et reconnue...

Je tiens à remercier les docteurs Catherine Henrist et Bénédicte Vertruyen : la première, pour la patience dont elle a su faire preuve et pour la qualité des 1800 micrographies électroniques enregistrées, la seconde, pour son exceptionnelle pertinente ahurissante désobligeante intimidante et rigoureuse approche scientifique. Je remercie aussi le docteur Isabelle Lecomte pour les nombreuses analyses thermiques réalisées.

Je remercie aussi l'ancienne nouvelle génération vieillissante (Natacha Krins, Gilles Toussaint, Audrey Schrijnemakers, Adeline Lafort et Pierre Colson) ; à quelques uns, pour l'assiduité ou regards perdus qu'ils m'ont manifestés lorsque je leur faisais part des grandes théories chimiques lors de leur première formation ; à certains, pour la patience dont ils ont fait preuve lors des interminables corrections de rapports de laboratoire ; aux autres pour la motivation dont ils ont fait preuve lors de leurs venues au LCIS et aux derniers pour la persévérance qu'ils montrent actuellement.

Je remercie aussi l'arrivée de la fraîche et dernière génération toute féminine (Céline Bodson, Magali Bribois, Sophie Delvaux, Jennifer Dewalque, Alice Docquier). Depuis leur arrivée, l'odeur du couloir n'est plus vraiment la même... pour notre bonheur, je vous rassure.

Pour ne pas les oublier, je remercie également David Wicky et Benoît Braconnier d'être présents au sein de notre laboratoire et espère qu'ils s'enrichiront tout autant que j'ai pu le faire durant ces dernières années. Pour le premier, j'espère qu'il apprécie notre compagnie sur le sol belge, pour le second, tout le monde sait que le petit passage dans le monde de la biochimie n'était qu'une erreur de prime jeunesse.

Pour terminer, je n'oublie pas non plus Nicolas Nutal et Jean-Yves Picalausa : collègues et "remplaçants" de luxe qui ont su parfaitement s'intégrer et intégrer dans ce qui restera comme étant maintenant mon « ancien » bureau : le « bureau des garçons ».

Dans un autre registre, je remercie Monsieur le professeur Jean-Paul Pirard pour m'avoir autorisé à utiliser librement ses installations. Je le remercie également pour la rigueur et la gentillesse dont il a fait preuve et dont il continue de faire preuve. Toujours au sein du laboratoire de génie chimique, mes remerciements vont aussi à Nathalie Job et Cédric Gommès pour les services rendus, les discussions scientifiques et autres discussions partagées.

Je remercie aussi Messieurs Philippe Mottet, Michel Krausch et Carlo Alfonso pour leur professionnalisme : le premier pour sa disponibilité et sa vitesse d'exécution, les seconds pour leur complaisance et serviabilité.

Pour terminer, je tiens à remercier tout particulièrement le docteur Marlu César Steil pour m'avoir initié à la spectroscopie d'impédance, pour m'avoir appris les embûches à éviter et pour m'avoir transmis ce savoir sans retenue aucune. Je le remercie également pour sa bonne humeur et son sourire samba.

À Mme Liégeois, à Mme Gérardin, à Mr Lardinois, à Christine Deneil, à Damien Braekers, à Martine, aux André, à JC, à Alice, à Jérôme Paris, à David Thonon, à Nicolas Willet, à Marcel, à Aurélie, à Laetitia Urbanczyk, à Sylvano, à Bénédicte Robertz, à Valérie Moise... à tous ceux dont le chemin croisa le mien et à tous ceux dont j'ai probablement oublié le nom au moment où j'écris ces quelques lignes mais pour lesquels ils me reviendront plus tard...

À vous tous, je vous remercie pour ce que vous êtes, pour ce que vous m'avez appris, pour ce que vous m'avez enrichi. Mes journées n'auront pas seulement été confectionnées d'un partage de connaissances mais également gratifiées de riches rencontres... et parfois pas 😊.

Bien à vous tous,

Sincèrement,

Karl

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES À COMBUSTIBLE	4
I.1. DÉCOUVERTE DE LA PILE À COMBUSTIBLE	6
I.2. DÉVELOPPEMENT DES PILES À COMBUSTIBLE DEPUIS LES ANNÉES 50 JUSQU'À NOS JOURS	8
I.2.1. Programmes de recherche	8
I.2.1.1. Les programmes spatiaux et sous-mariniens	8
I.2.1.2. Les développements dans l'industrie automobile	8
I.2.2. Causes économiques et environnementales	9
I.2.3. Piles actuelles	10
I.2.4. Avantages des piles à combustible	10
I.2.5. Avantages d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)	12
I.3. FONCTIONNEMENT D'UNE PILE À COMBUSTIBLE À OXYDE SOLIDE	13
I.3.1. Électrolytes conducteurs en proton H^+	13
I.3.1.1. Matériaux	13
I.3.1.2. Mécanisme de conduction	13
I.3.2. Électrolytes conducteurs en anions oxygène O^{2-}	14
I.3.2.1. Matériaux	14
I.3.2.2. Mécanisme de conduction	15
I.4. CHOIX DU MATÉRIAU	16
I.5. EN RÉSUMÉ	17
CHAPITRE II : INFORMATIONS RELATIVES AU GALLATE DE LANTHANE SUBSTITUÉ AU STRONTIUM ET AU MAGNÉSIUM	20
II.1. DÉCOUVERTE ET UTILISATION DU LSGM	22
II.1.1. Bref historique	23
II.1.2. Choix de la composition : LSGM12	24
II.2. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES	24
II.2.1. Phase perovskite	25
II.2.2. Formation des lacunes anioniques V_O	27
II.3. RELATIONS EXISTANT ENTRE LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES	29
II.3.1. Loi d'Arrhénius et énergie d'activation E_a	30
II.3.2. Groupe d'espace du LSGM12 à température ambiante	32
II.3.2.1. Diffraction aux rayons X	32
II.3.2.2. Diffraction aux électrons	32
II.3.2.3. Diffraction aux neutrons	34
II.4. PROPRIÉTÉS MICROSTRUCTURALES	38
II.4.1. Un matériau dense	38
II.4.1.1. Première raison : Pile court-circuitée	38
II.4.1.2. Seconde raison : Effet de la porosité sur les mesures d'impédance	39
II.4.2. Conditions de mise en forme	40
II.4.2.1. Contrôle granulométrique et microstructurale	40
II.4.2.2. Contrôle structural	41
II.5. EN RÉSUMÉ	42
CHAPITRE III : SYNTHÈSE EN VOIE SOLIDE	47
III.1. DIFFUSION EN VOIE SOLIDE	49
III.1.1. Principe du mécanisme	49
III.1.2. Broyages intermédiaires	51
III.1.3. Importance de la granulométrie	52
III.1.4. Une composition à quatre cations	53
III.1.5. Préliminaires	54
III.2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS DES POUDRES DE DÉPART	55
III.2.1. Préparation de l'oxyde de gallium	55
III.2.2. Granulométrie des poudres de départ	55
III.2.2.1. Oxyde de lanthane La_2O_3	57
III.2.2.2. Carbonate de strontium $SrCO_3$	59
III.2.2.3. Oxyde de gallium Ga_2O_3	60
III.2.2.4. Oxyde de magnésium MgO	62
III.2.3. Tableau récapitulatif	65
III.2.4. Réactions parasites	66

III.3.	ÉVOLUTION STRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION	68
III.3.1.	<i>Diffraction aux rayons X</i>	68
III.3.2.	<i>Broyages intermédiaires</i>	74
III.4.	ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION	76
III.4.1.	<i>Micrographies électroniques à balayage</i>	76
III.4.2.	<i>Isothermes d'adsorption d'azote</i>	78
III.4.3.	<i>Distribution en taille des particules</i>	79
III.5.	ÉPILOGUE – PARTIE I	81
CHAPITRE IV : LA MÉTHODE PECHINI		85
IV.1.	HISTORIQUE ET PRINCIPE DE LA MÉTHODE	87
IV.1.1.	<i>Préparation de la solution cationique</i>	87
IV.1.2.	<i>Description du mode opératoire et caractérisations du précurseur formé</i>	87
IV.2.	DÉGRADATION DU POLYMÈRE	91
IV.3.	UNE COMPOSITION À QUATRE ÉLÉMENTS	93
IV.4.	ÉVOLUTION STRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION	94
IV.5.	ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION	96
IV.5.1.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	96
IV.5.2.	<i>Distribution en taille de particules</i>	97
IV.6.	ÉPILOGUE : PARTIE 2 – AVANTAGES VIS À VIS DE LA RÉACTION EN VOIE SOLIDE	99
IV.7.	CHIMIE DOUCE : AUTRES CHEMINS RÉACTIONNELS POSSIBLES	101
CHAPITRE V : PROCÉDÉ PVA - SYNTHÈSE PAR PRISE AU PIÈGE STÉRIQUE		103
V.1.	PRÉPARATION DE LA MOUSSE POLYMÉRIQUE	105
V.2.	DÉGRADATION DU POLYMÈRE	106
V.3.	ÉVOLUTION STRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION	107
V.4.	ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION	110
V.4.1.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	110
V.4.2.	<i>Isothermes d'adsorption d'azote</i>	112
V.4.3.	<i>Distribution en taille de particules</i>	113
V.5.	ÉPILOGUE : PARTIE 3 – ÉLABORATION D'UNE NOUVELLE VOIE DE SYNTHÈSE	115
CHAPITRE VI : PROCÉDÉ GLA - GEL, LYOPHILISATION ET AUTOCOMBUSTION		118
VI.1.	ÉTABLISSEMENT DU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE	120
VI.1.1.	<i>Réflexions et principe</i>	120
VI.1.2.	<i>Contraintes et conditions</i>	120
VI.1.3.	<i>L'hydroxypropylméthyle cellulose</i>	121
VI.1.4.	<i>Corrections envisagées au procédé imaginé</i>	123
VI.1.4.1.	Un imprévu : la synérèse – Une solution : la lyophilisation	123
VI.1.4.2.	Détermination de la teneur minimale en HPMC à utiliser	125
VI.2.	DESCRIPTION DU MODE OPÉRATOIRE	125
VI.3.	CARACTÉRISATIONS DU PRÉCURSEUR ET DES POUDRES RÉSULTANTES	126
VI.3.1.	<i>Le précurseur</i>	126
VI.3.2.	<i>Les poudres résultantes</i>	127
VI.3.2.1.	Caractérisation par la diffraction aux rayons X	128
VI.3.2.2.	Caractérisation par microscopie électronique à balayage et à transmission	130
VI.3.2.3.	Isothermes d'adsorption d'azote et analyses BET	133
VI.3.2.4.	Caractérisation du volume poreux par porosimétrie au mercure	135
VI.3.2.4.1.	Évolution de la porosité en fonction de la température de calcination	135
VI.3.2.4.2.	Évaluation de la porosité ouverte de l'échantillon calciné à 1200°C	137
VI.3.2.5.	Analyse granulométrique par diffusion laser	139
VI.3.3.	<i>Mécanismes intervenants lors de la formation du LSGM12</i>	141
VI.3.3.1.	Évolution des propriétés structurales	143
VI.3.3.2.	Évolution de la texture	144
VI.4.	CONCLUSIONS	147
CHAPITRE VII : MISE EN FORME ET DENSIFICATION		151
VII.1.	MÉCANISME DE DENSIFICATION EN PHASE SOLIDE	153
VII.1.1.	<i>Les différents stades du frittage</i>	153
VII.1.2.	<i>Force motrice et chemins de diffusion</i>	155
VII.1.2.1.	Consolidation sans retrait et consolidation avec retrait	156
VII.1.2.2.	Grossissement des grains en début de frittage	157

VII.1.3. Stade ultime du frittage en phase solide	159
VII.1.3.1. Changements microstructuraux	159
VII.1.3.1.1. Transport de la matière	159
VII.1.3.1.2. Élimination de la porosité	161
VII.1.3.2. Activation du frittage	162
VII.2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS DES POUDRES UTILISÉES	164
VII.2.1. Préparation des poudres	164
VII.2.2. Caractérisations des poudres	165
VII.3. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS DES COMPRIMÉS	168
VII.3.1. Préparation des comprimés à cru	169
VII.3.2. Étude de la microstructure en fonction de la température de frittage	170
VII.3.2.1. Étude du retrait dilatométrique	170
VII.3.2.2. Mesures de porosités et de densités (Archimède)	171
VII.3.2.3. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage	173
VII.3.2.3.1. Série Pechini	173
VII.3.2.3.2. Série PVA et GLA	175
VII.3.2.4. Formation de ponts et cohésion granulaire (Mesures de micro-dureté Vickers)	177
VII.3.2.5. Porosités des matériaux au stade ultime du frittage	181
VII.4. CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE	183

CHAPITRE VIII : CARACTÉRISATIONS DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES PAR LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

VIII.1. NOTIONS DE BASE	191
VIII.1.1. Concept d'impédance complexe	191
VIII.1.2. Fonction de transfert	191
VIII.1.3. Application aux grandeurs physiques R , L et C	193
VIII.1.4. Rappel mathématique	195
VIII.1.5. Plan complexe	196
VIII.1.5.1. Éléments idéaux	196
VIII.1.5.2. Résistance et capacité en série	197
VIII.1.5.3. Résistance et capacité en parallèle	198
VIII.1.5.3.1. Résistance et capacité seules	198
VIII.1.5.3.2. Ajout d'une inductance en série	200
VIII.1.5.3.3. Ajout d'une résistance en série : la cellule de Randles	201
VIII.1.5.4. Déconvolution des temps de relaxation et séparation des contributions résistives	202
VIII.1.6. Éléments distribués	203
VIII.1.6.1. Impédance de Warburg	204
VIII.1.6.1.1. Équation de Nernst – Planck	204
VIII.1.6.1.2. Impédance de Warburg de longueur semi-infinie	206
VIII.1.6.1.3. Impédance de Warburg de longueur finie généralisée	207
VIII.1.6.1.4. Impédance de Warburg de longueur finie	208
VIII.1.6.2. Éléments de phase constante (CPE)	209
VIII.1.6.2.1. Distribution en temps de relaxation	209
VIII.1.6.2.2. Plan complexe	210
VIII.2. MICROSTRUCTURE ET CIRCUITS ÉQUIVALENTS	212
VIII.2.1. Choix et représentation d'un circuit équivalent	212
VIII.2.2. Microstructure	213
VIII.3. LIMITATIONS INSTRUMENTALES	215
VIII.3.1. Temps de relaxation et choix d'une température judicieuse	216
VIII.3.2. Facteur géométrique et normalisation	216
VIII.3.3. Choix des électrodes	218
VIII.3.4. La cellule électrochimique	219
VIII.4. CONDITIONS DE LINÉARITÉ	220
VIII.5. PARTIE EXPÉRIMENTALE	221
VIII.5.1. Préparation des pastilles	221
VIII.5.2. Caractérisation des propriétés électriques	221
VIII.5.2.1. Artéfact instrumental	222
VIII.5.2.2. Contrôle de la température	223
VIII.5.2.3. Unité de l'élément de phase constante	223
VIII.5.2.4. Résultats	223
VIII.5.2.5. Analyses des résultats	225
VIII.5.2.6. Diagramme d'Arrhénius et énergie d'activation E_a	235
VIII.5.3. Relaxation diélectrique	237
VIII.5.3.1. Permittivité complexe et facteur de dissipation diélectrique	237
VIII.5.3.2. Fréquence de résonance et énergie d'activation	240
VIII.6. CONCLUSIONS	242

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 247

ANNEXE 1 : STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DU $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$	A1-1
A1.1 REPRÉSENTATIONS DES GROUPES D'ESPACE À TEMPÉRATURE AMBIANTE	A1-2
A.1.1. Représentations des positions atomiques	A1-2
A.1.2. Représentations à l'aide des octaèdres	A1-4
A.1.3. Représentations à partir des premiers voisins du lanthane	A1-7
A1.2 ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU LSGM12 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	A1-8
ANNEXE 2 : SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX PAR LA MÉTHODE DE CZOCHRALSKI	A2-1
ANNEXE 3 : ANALYSE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE	A3-1
A3.1 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES SELON LEUR FORME ET LEUR BOUCLES D'HYSTÉRÈSES	A3-2
A3.2 MÉTHODE BET	A3-5
A3.2.1. Hypothèse de la théorie BET	A3-5
A3.2.2. Détermination de l'équation BET	A3-6
A3.2.3. Domaine de validité et limitation du modèle	A3-7
A3.3 MÉTHODE-t DE LIPPENS ET DE BOER	A3-8
A3.3.1. Concept d'isotherme standard	A3-8
A3.3.2. Principe de la Méthode-t	A3-9
A3.4 CALCUL DU DIAMÈTRE MOYEN DE SPHÈRES ÉQUIVALENTES	A3-10
A3.5 CALCUL DE LA DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES PAR LA MÉTHODE GÉNÉRALISÉE DE BROEKHOFF – DE BOER (MÉTHODE BDB)	A3-11
A3.5.1. Loi de Kelvin	A3-11
A3.5.2. Modèle de Broekhoff – de Boer	A3-12
A3.5.2.1. Cas général d'une surface plane et d'une surface non plane	A3-12
A3.5.2.2. Un pore cylindrique	A3-13
A3.5.2.3. Généralisation du modèle	A3-17
A3.5.3. Distribution en taille de pore	A3-17
A3.5.3.1. Exemple pratique	A3-17
A3.5.3.2. Déconvolution de l'isotherme d'adsorption	A3-18
A3.5.4. Validité de la méthode Broekhoff – de Boer généralisée	A3-19
ANNEXE 4 : RÉSULTATS DES AJUSTEMENTS RELATIFS AUX MESURES DE SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE	A4-1
A4.1. CALCUL DE L'ERREUR RELATIVE SUR LA CAPACITÉ	A4-2
A4.2. DONNÉES RELATIVES AUX MESURES D'IMPÉDANCE	A4-2

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les objectifs de cette thèse peuvent être scindés en trois. Le premier consiste à choisir un matériau conducteur en ions en vue de son utilisation comme électrolyte au sein d'une pile à combustible à oxyde solide. Ce matériau doit être stable dans une atmosphère aussi bien réductrice qu'oxydante ; compatible avec les autres composants de la pile (cathode, anode et interconnecteur) tant dans le domaine chimique (interactions limitées entre les composants) que physique (coefficient de dilatation thermique proche de ceux des autres composants) ; et finalement, présenter une conductivité en ions suffisante au bon fonctionnement de la pile dans le domaine des température considéré (entre 500°C – 800°C). La réponse à cet objectif est détaillée dans les deux premiers chapitres. Comme plusieurs matériaux s'offraient potentiellement à nous, nous avons choisi d'étudier un type de solution solide dérivé du gallate de lanthane.

Lors de l'élaboration de pièces céramiques, le choix de la granulométrie des poudres de départ ainsi que leur mise en forme sont sans nul doute les étapes qui revêtent le plus d'attention : elles sont responsables des défauts structuraux et/ou microstructuraux des pièces à cru. Par conséquent, une mauvaise homogénéité chimique ou une distribution en taille de particules inadaptée, mais également, des conditions de mise en forme trop douces ou trop sévères conféreront aux pièces produites des propriétés déplorables qu'il sera probablement difficile d'améliorer par la suite. Afin de minimiser la nature et le nombre de ces défauts, une compréhension plus détaillée du « chemin réactionnel » présente donc un intérêt tout particulier. Cette compréhension peut être réalisée en étudiant les mécanismes structuraux et microstructuraux survenant tout au long du cycle de production des pièces.

Ainsi, le deuxième objectif établi, plus expérimental, porte sur l'élaboration d'une poudre de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ chimiquement homogène et de distribution en taille de particules adaptée à la mise en forme par compaction (Chapitre III à VI). Dans ces chapitres, nous étudierons l'influence du procédé de synthèse sur les mécanismes structuraux et microstructuraux. Cette poudre sera ensuite employée pour préparer une pastille à cru qui servira à obtenir, après un traitement thermiquement, une pièce céramique dense (les mécanismes du frittage seront étudiés au Chapitre VII).

Pour terminer, la troisième partie de ce travail repose sur la compréhension des corrélations « structure – propriétés » et « microstructure – propriétés » ; plus particulièrement sur les propriétés de conduction des anions O^{2-} qui seront étudiées à l'aide de la spectroscopie d'impédance complexe sur plusieurs échantillons frittés (Chapitre VIII).

Par conséquent, ce travail peut être résumé de la manière suivante.

Le premier chapitre décrit sommairement les différents types de piles à combustible et, plus particulièrement, la pile à combustible à oxyde solide. Il discute ces avantages et inconvénients et détaille quelques mécanismes de conduction présents aux électrodes et dans l'électrolyte. Finalement, il explique les raisons pour lesquelles le gallate de lanthane substitué au strontium et au magnésium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$) a été choisi comme matériau d'étude.

Le deuxième chapitre explique les raisons pour lesquelles la composition $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ a été retenue. Il décrit également les mécanismes de conduction à l'échelle atomique et montre la corrélation existant entre la structure cristallographique et les propriétés électriques. Finalement, il présente les propriétés microstructurales essentielles que doit posséder un électrolyte pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible et fixe ainsi les objectifs expérimentaux de ce travail.

Les quatre chapitres suivants décrivent les procédés de synthèse employés. Ils expliquent comment le composé multi-cationique $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ se forme à l'échelle atomique et montrent également l'influence du procédé de synthèse sur la granulométrie des poudres obtenues.

Ainsi, le chapitre III décrit la réaction à l'état solide. Il montre que les phases secondaires ne peuvent être évitées, que seule une granulométrie relativement grossière est obtenue et que les étapes de broyage restent nécessaires.

Pour éviter ces inconvénients, nous avons exploré quelques procédés de synthèse dits de "chimie douce". Dans ce cas, l'homogénéisation des réactifs réalisée à l'échelle moléculaire permet de limiter, ou au moins, de mieux contrôler la formation des phases secondaires. De plus, les propriétés des poudres obtenues (distribution en taille de particules, morphologie...) dépendent alors essentiellement de l'agent texturant employé dans le procédé de synthèse.

Le chapitre IV décrit la méthode Pechini où le composé est préparé à partir d'acide citrique et d'éthylène glycol. Le chapitre V décrit un procédé de prise au piège stérique qui utilise l'alcool polyvinylique et, finalement, le chapitre VI décrit un procédé de synthèse innovant qui utilise l'hydroxypropylméthylcellulose comme agent texturant et qui permet de préparer le précurseur du $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ en trois étapes (Gélification – Lyophilisation – Autocombustion).

Le chapitre VII débute par la description des mécanismes de densification en phase solide. Il présente ensuite les caractéristiques de chacune des poudres retenues et décrit leur mise en forme. Les comprimés à cru sont caractérisés et traités thermiquement en suivant leur évolution microstructurale jusqu'au matériau fritté.

Pour terminer, le chapitre VIII introduit la spectroscopie d'impédance appliquée à l'étude des matériaux conducteurs ioniques. Il présente la corrélation « microstructure – circuits équivalents » ainsi que les limitations instrumentales. Les propriétés électriques des comprimés frittés sont étudiées et le matériau est considéré selon son caractère résistif ou selon ses temps de relaxation diélectrique. Finalement, les énergies d'activation des mécanismes de conduction sont déterminées.

Le lecteur notera que tout au long de cette thèse, nous nous sommes plutôt intéressés aux aspects fondamentaux de l'étude qu'à la résolution de problèmes de nature technologique.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES À COMBUSTIBLE

De Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta
à Sir William Grove et Christian Friedrich Schönbein

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES À COMBUSTIBLE

Alors que la plupart des personnes ont déjà entendu parlé de la “pile à combustible”, beaucoup pensent encore que seule la très célèbre pile à hydrogène demeure, peu savent que d’autres types existent. Afin de combler ces éventuelles lacunes, nous entrons sommairement dans ce chapitre la porte s’étendant sur le monde DES PILES À COMBUSTIBLE.

Ainsi, après un bref historique portant sur la découverte de la fameuse pile¹ à combustible par Sir William Grove, ce chapitre s’arrêtera quelques instants sur les premiers prototypes développés dans les années 50 tant dans les secteurs spatiaux, maritimes (sous-marins) qu’automobiles. Il présente ensuite les raisons économiques et environnementales responsables du regain d’intérêt porté sur ces piles à partir du début des années 70 jusqu’à nos jours.

Nous décrivons ensuite quelques piles actuelles. Celles-ci sont classées selon la nature de leur électrolyte (membrane polymère conductrice de protons, sels fondus, etc.), la nature de leur espèce conductrice (H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , O^{2-}) et le domaine de température sous lequel la pile fonctionne. Leurs principaux avantages (haute efficacité électrique, faible émission de gaz polluant ou très faible perturbation sonore) ainsi que leurs domaines d’application (applications portables, automobiles, cogénération, etc.) sont développés.

Nous discuterons les avantages particuliers de la pile à combustible à oxyde solide (SOFC²) en la comparant avec les autres types de piles (Polymer Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC, Alkaline Fuel Cell - AFC, ...) : hautes températures de fonctionnement, utilisation de différents types de combustible (essence, alcool, gaz naturel...), composants de la pile entièrement solides, etc.

Par ailleurs, nous verrons que les piles à combustible à oxyde solide peuvent être classées en deux types selon la nature de l’espèce conductrice : les électrolytes conducteurs en H^+ et ceux conducteurs en O^{2-} . Dans les deux cas, quelques matériaux étudiés sont présentés : à titre d’exemples, les cerates et les zirconates d’alcalino-terreux sont utilisés pour les premiers et les structures Brownmillerite ou Scheelite peuvent convenir pour les seconds. Les mécanismes généraux de conduction sont également décrits et montrent que, selon la nature de l’espèce conductrice, le dégagement d’eau se réalise soit à la cathode soit à l’anode. Une description plus détaillée des mécanismes est réalisée pour une pile à combustible à oxyde solide constituée d’une cathode en platine,

¹ Alors que, rigoureusement, le terme “pile” est associé à un assemblage de cellules électrochimiques, dans le cas des piles à combustible, le terme de “cellule à combustible” (fuel cell) devrait être utilisé. Toutefois, en raison des us et coutumes à la fois populaires et scientifiques, la dénomination de “pile à combustible” pour désigner une seule cellule sera conservée.

² SOFC est l’acronyme anglo-saxon pour “Solid Oxide Fuel Cell”

d'un électrolyte composé de zircone stabilisée en yttrium (YSZ³) et conducteur en O²⁻ ; l'anode est formée d'un cermet⁴ Ni-YSZ.

Finalement, nous procéderons à la justification du choix et des raisons qui nous ont décidé à étudier un composé de la famille des gallates de lanthane substitué au strontium et au magnésium $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ comme matériau électrolytique.

I.1. DÉCOUVERTE DE LA PILE À COMBUSTIBLE

Le comte Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (18 février 1745 - 5 mars 1827), physicien italien, est connu pour l'invention de la pile électrique et pour ses travaux sur l'électricité. Il fut, en outre, le premier à coordonner, sur une base scientifique, les observations faites sur les premiers phénomènes électriques.

À la même époque, également connu sous le nom du fondateur de l'électrochimie, J. W. Ritter (1776 – 1810) continua à développer la compréhension des phénomènes électriques initiés par Volta qui deviendront, par la suite, la base de l'électricité.

Quelques décennies plus tard, Sir William Grove (1811 – 1896), avocat britannique et physicien, travailla en 1838 sur le développement d'une batterie composée de cellules électrochimiques.



Figure I - 1 : Sir William Grove

La même année, Christian Friedrich Schönbein (1799 – 1868), professeur suisse – allemand de l'université de Bâle, observa, le premier, le principe des piles à combustible. Dans son expérience, il utilisait un tube en U avec deux électrodes en platine plongeant dans un récipient contenant de l'eau distillée. Grâce à un courant électrique, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. Il constata, en coupant ce courant, que les gaz ainsi formés donnaient lieu à un courant électrique de sens inverse au premier.

William Robert Grove n'aurait sans doute pas découvert le principe des piles à combustible s'il n'avait pas rencontré Schönbein lors d'un meeting à Birmingham en 1839. Les deux hommes sympathisèrent et, dans leurs correspondances, se mirent au courant de leurs recherches respectives. Durant cette même année, Grove réalisa sa célèbre expérience avec une pile à combustible [I-1]. Il s'agissait d'une cellule hydrogène – oxygène dans laquelle des lames poreuses de platine étaient utilisées

³ YSZ est l'acronyme anglo-saxon pour "Yttria Stabilized Zirconia"

⁴ Le mot cermet est la contraction des mots "Céramique et Métal". Il s'agit de matériaux constitués d'une phase céramique et d'une phase métallique.

comme électrodes et une solution d'acide sulfurique comme électrolyte. Ce fut donc Grove, et non Schönbein, qui revendiqua⁵ cette découverte en 1845. Grove sera également le concepteur d'une batterie composée de cinquante cellules pouvant produire de l'oxygène et de l'hydrogène depuis l'électrolyse de l'eau.

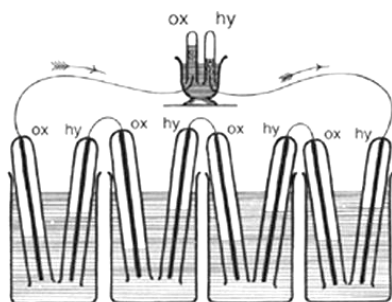


Figure I - 2 : Piles à combustible de Sir William Grove

Cette découverte restera ensuite plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les machines thermiques, les accumulateurs et les piles électriques. Néanmoins, certains chercheurs [I-2] continuèrent à s'intéresser à cette technologie. Pour ne citer que certains d'entre eux :

- en 1889, L. Mond et C. Langer utilisèrent de fines électrodes de platine perforées et remplacèrent l'électrolyte liquide par un électrolyte sec à base de charbon ;
- au début du XX^{ème} siècle, Walther Hermann Nernst (1864 – 1941) découvrit la conduction en anion O^{2-} que présentaient certains solides (zircone dopée avec 15 % d'oxyde d'yttrium) quand il inventa une lampe dans laquelle le filament de carbone était remplacé par la céramique précitée [I-3] ;
- en 1937, E. Baur et H. Preis découvrirent l'importance de la cinétique et construisirent la première cellule électrochimique utilisant comme électrolyte une céramique conductrice en O^{2-} [I-4]. La force électromotrice observée en circuit ouvert était comprise entre 1,1 et 1,2 V à 1000°C ;
- l'électrolyte sera ensuite amélioré au travers de l'introduction de nouveaux matériaux tels que les carbonates fondus, l'acide phosphorique ou encore les oxydes solides. Ceux-ci constitueront la base des différents types de piles existant de nos jours.

Mais c'est véritablement Francis T. Bacon qui réalisa des progrès substantiels. En 1953, il construisit une pile hydrogène – oxygène constituée d'un électrolyte alcalin (LiOH) et d'électrodes poreuses de nickel et d'oxyde de nickel. Elle fonctionnait entre 80 et 200°C pour une pression de quelques à 40 atmosphères. Ce prototype donnera naissance aux piles utilisées ensuite dans les programmes spatiaux.

⁵ Pour les lecteurs soucieux de connaître la controverse historique, ils peuvent, si ils le souhaitent, lire la référence de Helge Kragh "Nuova Voltiana : Studies on Volta and his Times", vol. 1 (2000) pp. 133-157 (Confusion and Controversy : Nineteenth – Century Theories of the Voltaic Pile) chez F. Bevilacqua et L. Fregonese, eds.

I.2. DÉVELOPPEMENT DES PILES À COMBUSTIBLE DEPUIS LES ANNÉES 50 JUSQU'À NOS JOURS

Les piles à combustible seront d'abord développées dans le cadre de différents programmes de recherche avant de voir s'étendre leur utilisation, et ce, essentiellement pour des raisons économiques et environnementales.

I.2.1. Programmes de recherche

I.2.1.1. LES PROGRAMMES SPATIAUX ET SOUS-MARINIERS

Le prototype de 1953 démontra l'intérêt des piles à combustible dans les domaines spatiaux et océanographiques. D'une puissance de quelques kW, il présentait une densité de courant de 1 A/cm² pour une tension de 0,8 V. Ce fut d'abord la NASA qui les utilisa pour ses engins spatiaux dans les années 60. Les piles servaient de générateur pour les véhicules spatiaux habités : Gemini en 1963 (piles de type PEMFC - Polymer Exchange Membrane Fuel Cell - de General Electrics) et Apollo en 1968 (piles AFC - Alkaline Fuel Cell - de Pratt et Whitney). Ayant prouvé leur efficacité, les piles sont toujours employées dans les navettes américaines.



Figure I – 3 : Pile à combustible utilisée dans le vaisseau spatial Gemini 7, 1965

Au cours des mêmes années, une pile de 20 kW était utilisée par l'U.S. Navy dans un sous-marin capable de descendre jusqu'à 6 000 mètres de profondeur.

I.2.1.2. LES DÉVELOPPEMENTS DANS L'INDUSTRIE AUTOMOBILE

Les premiers prototypes de véhicules avec piles embarquées apparaissent aux États-Unis avec une pile de type AFC de 15 kW pour un tracteur électrique (Allis-Chalmers Manufacturing Company), puis avec une pile de type AFC de 6 kW (avec des batteries plomb/acide) pour une Austin A40 à propulsion électrique associée. Cette voiture qui utilisait de l'hydrogène sous pression et avait une autonomie de 300 km a fonctionné pendant 3 ans en effectuant plus de 16 000 km. Par la suite, la technologie des piles profitera des résultats des travaux de développement réalisés sur les véhicules électriques et hybrides.

I.2.2. Causes économiques et environnementales

Un des moments clefs du développement des piles à combustible est le premier choc pétrolier de 1973. Pour la première fois apparaît la nécessité d'être indépendant sur le plan énergétique. Cet événement provoquera une intensification des recherches tant aux États-Unis qu'en Europe et au Japon. Les recherches menées pendant cette période seront essentiellement fondamentales et viseront à développer et améliorer les différents composants (membrane, électrodes, électrolyte) de la pile.

Pendant les années 80 et au début des années 90, on assistera alors à une différenciation entre, d'une part, l'Amérique du Nord et le Japon où sera développée une intense activité de recherche sous l'impulsion de leur gouvernement respectif et d'autre part, l'Europe (sauf en Allemagne) où cette activité restera assez faible. Ainsi, les PEMFC connaîtront leur envol après 1987 avec la création de la firme canadienne Ballard.

Ce n'est réellement qu'à partir du milieu des années 90, en raison de plusieurs facteurs déterminants, que les piles à combustible connaissent un regain d'intérêts :

- l'aggravation des problèmes environnementaux liés à l'effet de serre relance la recherche dans les domaines de la pile à combustible ;
- les progrès technologiques (membranes plus performantes pour les PEMFC, catalyseurs, reformage⁶) réalisés au sein des matériaux ;
- le développement des premiers prototypes (véhicules, installations stationnaires) ;

En 2001-2002, les piles à combustible ont profité de l'accélération des recherches et d'un certain consensus sur leur intérêt dans les applications stationnaires, mobiles et portables.

Ainsi, deux types de piles à combustible semblent s'imposer : les PEMFC (**P**olymer **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell) et les SOFC (**S**olid **O**xide **F**uel **C**ell).

Les PEMFC sont susceptibles d'être les premières à être commercialisées dans le domaine stationnaire (petite et moyenne cogénération⁷). Endéans les quelques années à venir, les premières ventes à des particuliers (sous forme de programmes tests dans un premier temps) devraient alors voir le jour. Parallèlement à cela, les percées dans le domaine automobile (sous forme de flottes captives de véhicules) et dans celui des systèmes portables (téléphone, caméra et ordinateur) devraient survenir.

Les SOFC, en revanche, pourront être commercialisées pour des applications de production plus centralisées de courant (en particulier couplées avec des turbines à gaz) et devraient directement entrer en concurrence avec les systèmes actuels, entraînant ainsi le risque éventuel de freiner leur développement. Par ailleurs, elles pourront aussi être utilisées dans des dispositifs de cogénération de faible puissance ou en tant que générateurs auxiliaires ou APU (Auxiliary Power Unit) pour des véhicules.

⁶ Procédé thermique ou catalytique de traitement de fractions légères de pétrole en vue d'obtenir une essence ayant une teneur en hydrocarbures aromatiques et un indice d'octane plus élevé que la charge.

⁷ Technique de production simultanée d'électricité et d'énergie thermique utile (ex. : vapeur, eau chaude, gaz de combustion) à partir d'un combustible (ex. : gaz naturel, copeaux de bois).

I.2.3. Piles actuelles

On compte aujourd'hui 6 types de pile à combustible. Ces piles se différencient selon la nature de leur électrolyte, leur domaine de température de fonctionnement, leur architecture et leur domaine d'application. Par ailleurs, chaque pile présente également des exigences variées en terme de combustible.

Le [tableau I-1](#) reprend les différents types de piles classés selon leur électrolyte ainsi que leurs caractéristiques principales [[I-2](#) ; [I-5](#) à [I-7](#)].

Tableau I - 1 : Caractéristiques des différents types de piles à combustible

Type de pile (Acronyme anglo-saxon)	PEMFC	AFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom anglo-saxon	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Alkaline Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Électrolyte	Membrane polymère conductrice de protons (acide perfluorosulfonique)	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique contenu dans du SiC (électrolyte support)	Li ₂ CO ₃ et K ₂ CO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂ (électrolyte support)	ZrO ₂ stabilisée à l'oxyde d'yttrium ou LaGaO ₃ substitué
Ions dans l'électrolyte	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Domaine de température	60-100°C	50-200°C	60-200°C	160-210°C	600-660°C	600-1000°C
Combustible	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ ou hydrazine	Méthanol	H ₂ (pur ou reformé)	H ₂ (pur ou reformé), CO, gaz naturel, propane, diesel marin	H ₂ (pur ou reformé), gaz synthétiques ⁸
Oxydants	Air	O ₂ (pur)	Air	Air	Air	Air
Tolérance de contamination	< 50 ppm de CO, pas de sulfure	Pas de CO ₂ , pas de CO et pas de sulfure	-	< 1 à 2% de CO, < 50 ppm de sulfure	< ppm de sulfure	< 10-100 ppm de sulfure
Niveau de développement	Prototypes	Utilisée	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

I.2.4. Avantages des piles à combustible

Malgré l'inconvénient majeur de leur coût actuel, les piles à combustible présentent cependant de nombreux avantages [[I-5](#)] qui s'expriment différemment selon la nature des piles considérées et de leurs champs d'application. Ceux-ci incluent :

⁸ Il s'agit d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone en proportions variées obtenu depuis la réaction de coke, de gaz naturel ou autres matériaux riches en carbone (biomasse) avec de l'air contenant encore de l'azote. Par conséquent, ce type de mélange contient encore des traces d'azote et autres impuretés provenant des combustibles initiaux.

L'efficacité

Contrairement aux systèmes de puissance thermique conventionnels (moteurs à combustion) où l'énergie chimique du carburant est d'abord transformée en énergie thermique avant d'être convertie en énergie mécanique et finalement, à l'aide d'une turbine, en énergie électrique, les piles à combustible offrent la possibilité d'une conversion combustible – électricité plus immédiate [1-2] laissant ainsi l'opportunité d'obtenir un rendement global plus important.

La faible émission de gaz polluants

Les émissions de polluants en provenance des piles à combustible sont généralement de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à celles produites par les générateurs de puissance conventionnels. La production de substances indésirables telles que les NO_x ou les SO_x est soit négligeable soit indétectable pour les systèmes fonctionnant sur base de piles à combustible.

Dans la pile à hydrogène, le produit de la réaction est de l'eau pure. On peut donc considérer qu'une telle pile fonctionne sans émission de composés toxiques ou gênants. Cette propriété constitue ainsi l'avantage principal de son utilisation dans les systèmes de transport.

Il est à noter cependant, qu'à l'heure actuelle, la production industrielle d'hydrogène engendre encore une certaine quantité de CO₂. Le développement de systèmes de production de H₂, parallèlement aux recherches électrochimiques, reposant sur les énergies renouvelables est donc vivement encouragé.

Le silence

Les piles à combustible sont assez silencieuses. Ceci est très important à la fois dans les applications portables ou pour la génération locale de puissance obtenue depuis des systèmes fonctionnant en cogénération.

Un autre point clef est le très large domaine d'application couvert par les piles à combustible. Depuis des systèmes produisant quelques watts jusqu'à des installations générant des mégawatts, les piles à combustible sont, à cet égard, des convertisseurs d'énergie assez uniques. Leur domaine d'applications dépasse largement celui de tous les autres systèmes de conversion d'énergie.

Les domaines d'application des piles sont notamment :

- les applications portables (ordinateurs portables, téléphones mobiles, équipements de communication militaire),
- les applications spatiales,
- les applications navales (sous-marins),
- les groupes de secours (systèmes de réanimation),
- les applications automobiles (voitures et bus),
- la cogénération (industrielle ou groupements d'habitations),
- ou encore la production centralisée d'électricité.

Le [tableau I-2](#) suivant résume les applications et les principaux avantages des différents types de piles à combustible [I-5].

Tableau I - 2 : Applications et principaux avantages des différents types de pile à combustible

Applications caractéristiques	Équipements de portables électroniques			Voitures, bateaux et cogénération domestique		Génération de puissance distribuée, cogénération, bus			
	1	10	100	1k	10k	100k	1M	10M	
Principales avantages	Énergie plus importante que batteries classiques, recharge plus rapide			Émission nulle de gaz polluants, plus haute efficacité		Plus haute efficacité, moindre pollution, silencieux			
Domaine d'application des différents types de piles à combustible	<p>Le diagramme illustre le domaine d'application des différents types de piles à combustible en fonction de la puissance et des applications. Les types de piles sont représentés par des double flèches horizontales :</p> <ul style="list-style-type: none"> PEMFC : s'étend de la puissance 100W à 100kW. AFC : s'étend de la puissance 100W à 10kW. PAFC : s'étend de la puissance 10kW à 100kW. MCFC : s'étend de la puissance 100kW à 10MW. SOFC : s'étend de la puissance 100kW à 10MW. 								

I.2.5. Avantages d'une pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

Lorsque les piles à combustible à oxyde solide sont comparées aux autres types de piles, certaines caractéristiques sont mises en avant :

- Aux hautes températures de fonctionnement, les réactions aux électrodes sont plus rapides et ne nécessitent pas la présence de catalyseurs (généralement des métaux nobles). En contrepartie et en raison des hautes températures de fonctionnement, la gamme des matériaux utilisables (comme électrode, électrolyte et interconnecteur) est plutôt limitée et exige de vérifier leur compatibilité chimique afin d'éviter de sérieux problèmes de dégradation accélérée.
- Les piles à combustible à oxyde solide ne souffrent pas de l'empoisonnement au monoxyde de carbone. En fait, le CO peut être utilisé directement comme combustible dans ce type de pile. La pile à combustible à oxyde solide peut tolérer des teneurs en impuretés relativement importantes au sein du combustible.
- Les piles à combustible à oxyde solide ont la capacité d'utiliser différents types de combustible. En plus de l'hydrogène, des combustibles tels que l'essence, l'alcool, le gaz naturel, des gaz synthétiques, et bien d'autres encore peuvent être envisagés.

- La pile à combustible à oxyde solide produit une haute température utile et une qualité de chaleur adéquate pour l'utilisation en cogénération. L'efficacité globale du système peut être augmentée de manière significative lorsque la chaleur sous-produite est pleinement utilisée.
- Entièrement constituée de composants solides, la pile à combustible à oxyde solide offre la possibilité, contrairement aux piles composées d'un électrolyte liquide, de réaliser des assemblages de géométries variées et complexes.
- Les composants d'une pile à combustible à oxyde solide montre une conductivité électrique relativement faible. Par conséquent, afin de réduire les pertes engendrées par la résistance interne, les composants des cellules fabriquées devront être d'épaisseur assez mince.

I.3. FONCTIONNEMENT D'UNE PILE À COMBUSTIBLE À OXYDE SOLIDE

La fonction principale de l'électrolyte de la pile à combustible à oxyde solide est de permettre le passage des ions entre la cathode et l'anode. Par conséquent et de manière générale, l'électrolyte d'une pile à combustible devra être un conducteur ionique d'un des éléments présents dans le combustible ou l'oxydant. En d'autres mots, l'espèce conductrice au sein de l'électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide devra découler des réactions électrochimiques issues soit de l'hydrogène soit de l'oxygène. La génération actuelle de piles peut être classée en deux types :

- celles basées sur les électrolytes conducteurs en proton H^+
- et celles basées sur les électrolytes conducteurs en anions oxygène O^{2-}

I.3.1. Électrolytes conducteurs en proton H^+

I.3.1.1. MATÉRIAUX

Plusieurs perovskites conductrices de protons (considérés comme interstitiels) ont été étudiées dans des atmosphères riches en hydrogène et/ou en eau [I-8 à I-9] afin d'être utilisées comme électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide. Les conducteurs protoniques les plus répandus étudiés à haute température sont des solutions solides de cérates de baryum $BaCeO_3$ [I-10 à I-11] ou de strontium $SrCeO_3$ [I-12 à I-14]. En plus de ces matériaux, plusieurs autres oxydes ont été étudiés tels que les zirconates d'alcalino-terreux substitués ($CaZrO_3$, $BaZrO_3$, $SrZrO_3$) [I-15 à I-16] et d'autres composés plus exotiques ($BaTh_{0,9}Gd_{0,1}O_{3-\delta}$; $Ba_2GdIn_{1-x}Ga_xO_3$ et $KTaO_3$).

I.3.1.2. MÉCANISME DE CONDUCTION

La figure I-4 montre les réactions présentes dans une pile à combustible à oxyde solide conducteur en protons. Ceux-ci sont produits à l'anode à partir de l'hydrogène. Ils migrent ensuite au travers de l'électrolyte pour atteindre les anions oxygène formés à la cathode pour finalement faire apparaître le produit de la réaction : l'eau.

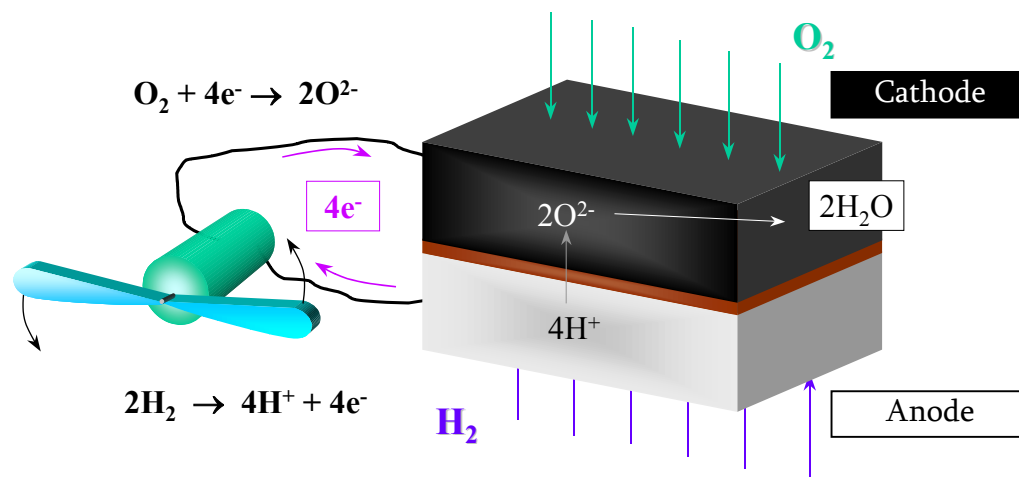


Figure I - 4 : Schéma illustrant le mécanisme de conduction par les protons H^+

Introduisons maintenant le second type de céramiques utilisées dans les piles à combustible à oxyde solide.

I.3.2. Électrolytes conducteurs en anions oxygène O^{2-}

I.3.2.1. MATÉRIAUX

Les piles à combustible à oxyde solide actuelles utilisent, presque exclusivement, de la zircone (ZrO_2) stabilisée et plus spécialement de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ, acronyme anglo-saxon pour "Yttria Stabilized Zirconia") comme matériau d'électrolyte. D'autres matériaux conducteurs en oxygène de la famille des fluorites (essentiellement des oxydes stabilisés de cérium ou de bismuth) ont également été proposés comme matériau pour les systèmes fonctionnant aux températures intermédiaires (entre $600^\circ C$ et $800^\circ C$).

Viennent s'ajouter à cette famille toute une série d'oxydes faisant partie d'autres familles structurales (les composés entre parenthèses sont ceux des familles présentant la plus haute conductivité), pour ne citer que certains d'entre eux :

- Brownmillerite et autres structures associées ($Ba_2In_{2-2x}M_{2x}O_{5+x}$ avec $M = Ce, Zr$ ou Hf ; la plus haute conductivité en anions oxygène est montrée par le composé $Ba_2In_{1,75}Ce_{0,25}O_{5+0,125}$) ;
- Structure Scheelite ($La_{1-x}Th_xNbO_{4+x/2}$ pour lequel la meilleure conductivité en O^{2-} est atteinte pour x égal à 0,07) ;
- Phase Aurivillius (A_2BO_6) déficiente en anion oxygène ($Bi_4V_2O_{11}$) où le vanadium est partiellement substitué par du magnésium ou un métal de transition laissant apparaître la famille des $BiMeVO_x$ [I-17 à I-20] ($Bi_2V_{1-x}Me_xO_{5,5-\delta}$ où $Me=Cu$ ou Ni et $0,07 < x < 0,12$) ;
- Structure Apatite : plusieurs groupes [I-21 à I-23] ont synthétisé des compositions à base de lanthane et de germanates ou de lanthane et de silicates : $La_{10-x}M_xGe_6O_{27+x/2}$ et $La_{10-x}M_xSi_6O_{27+x/2}$ ($La_9SrGe_6O_{26,5}$ atteint $0,14 S.cm^{-1}$ à $950^\circ C$ [I-24]) ;

- Composés faisant partie de la famille LaMO_x [I-25 à I-27] (famille dérivée du molybdate de lanthane La₂Mo₂O₉) ;
- Structure perovskite (LaGaO₃ substitué au strontium et au magnésium : La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ}).

I.3.2.2. MÉCANISME DE CONDUCTION

La figure I-5 montre les réactions présentes au sein d'une pile à combustible à oxyde solide où l'électrolyte est conducteur en anions O²⁻. Ceux-ci sont produits à la cathode depuis l'oxygène moléculaire et migrent au travers de l'électrolyte pour atteindre les protons et ainsi former l'eau à l'anode.

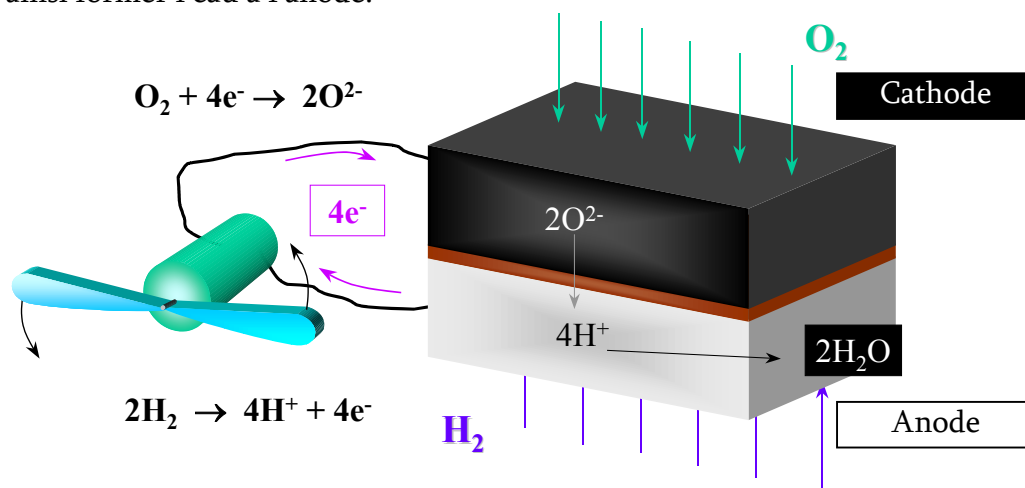


Figure I - 5 : Schéma illustrant le mécanisme de conduction par les anions O²⁻

Le lecteur notera que les demi-réactions représentées ci-dessus correspondent à des réactions bilans. De manière plus détaillée, les mécanismes physico-chimiques se réalisent généralement en plusieurs étapes. Après une étape d'adsorption des espèces moléculaires à la surface des électrodes, celle-ci est suivie conjointement par une étape de dissociation moléculaire et/ou de diffusion en surface avant d'observer finalement les réactions d'échanges électroniques au point de triple contact⁹. Il apparaît clairement que, dans ces situations, des intermédiaires réactionnels autres que O²⁻ et H⁺ doivent être envisagés (oxygène atomique, anion O⁻, groupement hydroxyle, ...). Les différentes étapes d'un cas où de la zircone stabilisée à l'yttrium est utilisée comme électrolyte sont décrites dans les tableaux I-3 et I-4. Une électrode de platine et un cermet de zircone stabilisée à l'yttrium contenant du nickel sont respectivement employés comme cathode et anode [I-2 ; I-28 et I-29].

⁹ Ce point constitue l'endroit où l'électrolyte, l'électrode considérée et son espèce électrochimique correspondante (par exemple, l'anode et l'hydrogène respectivement) sont en contact.

Tableau I - 3 : Mécanismes réactionnels de l'hydrogène moléculaire à l'anode

Anode : cermet Ni-YSZ	
Adsorption de l'hydrogène moléculaire sur le nickel	$2\text{H}_2 \text{ gaz} \rightarrow 2\text{H}_2 \text{ Ni-YSZ pore}$ $2\text{H}_2 \text{ Ni-YSZ pore} \rightarrow 2\text{H}_2 \text{ (ads-Ni)}$
Oxydation de l'hydrogène moléculaire	$2\text{H}_2 \text{ (ads-Ni)} \rightarrow 4\text{H}^+ \text{ (ads-Ni)} + 4 \text{e}^- \text{ (Ni)}$
Diffusion des hydrogènes adsorbés vers l'électrolyte et réaction avec les anions O^{2-} au point de triple contact	$4\text{H}^+ \text{ (ads-Ni)} + 4\text{O}^{2-} \text{ (YSZ)} \rightarrow 4\text{OH}^- \text{ (YSZ)}$
Élimination de l'eau	$4\text{OH}^- \text{ (YSZ)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}^{2-} \text{ (YSZ)}$
BILAN ANODIQUE	$2\text{H}_2 \text{ (gaz)} + 2\text{O}^{2-} \text{ (YSZ)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \text{ (Ni)}$

Tableau I - 4 : Mécanismes réactionnels de l'oxygène moléculaire à la cathode

Cathode : platine	
Adsorption de l'oxygène moléculaire sur le platine	$\text{O}_2 \text{ (gaz)} \rightarrow \text{O}_2 \text{ (Pt pore)}$ $\text{O}_2 \text{ (Pt pore)} \rightarrow \text{O}_2 \text{ (ads-Pt)}$
Dissociation moléculaire	$\text{O}_2 \text{ (ads-Pt)} \rightarrow 2\text{O} \text{ (ads-Pt)}$
Diffusion en surface vers le site électrochimique réactif (SER)	$2\text{O} \text{ (ads-Pt)} \rightarrow 2\text{O} \text{ (ads-SER)}$
Apport des électrons depuis le circuit extérieur vers le SER	$4\text{e}^- \text{ (Pt)} \rightarrow 4\text{e}^- \text{ (SER)}$
Réaction de transfert de charge au sein du site électrochimique réactif	$2\text{O} \text{ (ads-SER)} + 4\text{e}^- \text{ (SER)} \rightarrow 2\text{O}^{2-} \text{ (SER)}$
Diffusion de l'oxygène au sein de l'électrolyte	$2\text{O}^{2-} \text{ (SER)} \rightarrow 2\text{O}^{2-} \text{ (YSZ)}$
BILAN CATHODIQUE	$\text{O}_2 \text{ (gaz)} + 4 \text{e}^- \text{ (Pt)} \rightarrow 2\text{O}^{2-} \text{ (YSZ)}$

Ainsi, en considérant le passage des électrons depuis le nickel vers le platine en passant par le circuit extérieur, on obtient le bilan global de la réaction électrochimique.

Tableau I - 5 : Bilan global de la pile à combustible

Bilan anodique	$2\text{H}_2 \text{ (gaz)} + 2\text{O}^{2-} \text{ (YSZ)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \text{ (Ni)}$
Bilan cathodique	$\text{O}_2 \text{ (gaz)} + 4 \text{e}^- \text{ (Pt)} \rightarrow 2\text{O}^{2-} \text{ (YSZ)}$
BILAN GLOBAL	$2\text{H}_2 \text{ (gaz)} + \text{O}_2 \text{ (gaz)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

I.4. CHOIX DU MATÉRIAU

Dans le cadre de l'étude des propriétés électriques d'un matériau conducteur en anion O^{2-} , notre choix s'est porté sur un composé de gallate de lanthane substitué au strontium et au magnésium : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$, découvert par le groupe de Ishihara [I-30] et appartenant à la famille des perovskites.

La première raison de ce choix découle des connaissances accumulées, du savoir-faire et de la spécialisation, ces dernières années, du laboratoire de chimie inorganique structurale dans les céramiques de synthèse présentant un même type structural que celui du gallate de lanthane substitué tels que les composés supraconducteurs ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$) et le composé réfractaire BaZrO_3 .

La seconde provient des propriétés propres aux composés dérivés de gallate de lanthane. Ceux-ci possèdent non seulement une conductivité anionique supérieure à celle des autres composés étudiés mais présentent également une bonne stabilité chimique, un nombre de transport en O^{2-} très proche de l'unité et restent électriquement isolant dans un large domaine de pression en O_2 . Ainsi, ces propriétés le désignent comme un candidat prometteur au poste d'électrolyte des piles à combustible fonctionnant aux températures intermédiaires (entre 500°C et 800°C).

Notons que ce travail de recherche a essentiellement une vocation fondamentale. Dès lors, la question de l'avenir industriel de ce matériau, en raison entre autre du coût élevé du gallium, ne sera pas soulevée ici.

I.5. EN RÉSUMÉ

Une pile à combustible est un système de conversion énergétique qui produit de l'électricité et de la chaleur en associant un gaz combustible et un gaz oxydant à des électrodes reliées par un électrolyte conducteur en ions. Sa principale caractéristique est de transformer de manière immédiate l'énergie chimique en énergie électrique produisant ainsi une meilleure efficacité de conversion.

D'un point de vue environnementale et économique, la pile à combustible est probablement l'alternative la plus appropriée en tant que source d'énergie. En plus d'appartenir aux systèmes produisant de l'énergie verte renouvelable, elle offre l'avantage, d'une part, de pouvoir stocker cette énergie, et d'autre part, de la libérer en temps voulu. De plus, ces systèmes sont très versatiles : ils peuvent être mobiles ou stationnaires et couvrent des dimensions de différents ordres de grandeur (batterie de caméscope, voiture ou encore installation de cogénération industrielle).

En fonction de la nature de leur électrolyte, de la nature de leur espèce conductrice (H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , O^{2-}) et de leur domaine de température de fonctionnement, les piles à combustible peuvent être classées en différentes catégories : PEMFC, AFC, PAFC, MCFC, SOFC.

Comme nous l'avons vu, en la comparant aux autres piles, la pile à combustible à oxyde solide (SOFC) présente des avantages supplémentaires : hautes températures de fonctionnement, versatilité dans le choix des combustibles (essence, alcool, gaz naturel...), composants exclusivement solides, etc.

Par ailleurs, cette pile peut être classée, selon la nature de l'espèce conductrice, en électrolyte conducteur en protons ou en électrolyte conducteur en anions O^{2-} . Quelques matériaux d'étude ainsi que les mécanismes de conduction généraux sont présentés dans chacun des cas. Ainsi, nous avons pu observer que dans le premier, l'eau est libérée à la cathode et que dans le second, elle est libérée à l'anode. À titre d'exemple, le mécanisme détaillé d'une pile $Pt (H_2) | YSZ | Ni-YSZ (O_2)$ est décrit.

Finalement, les raisons pour lesquelles un composé de gallate de lanthane substitué au magnésium et au strontium a été retenu comme matériau d'étude sont expliquées.

Références Bibliographiques

- I-1 GROVE W.R. (1839) On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. *Philosophical Magazine and Journal of Science* **14**, 127-130.
- I-2 MINH N.Q. & Takahashi T. (1995) *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier Science Ltd, Amsterdam . Lausanne . New York . Oxford . Shannon . Tokyo.
- I-3 NERNST W. (1899) Über Dieelektrolytische Leitung Fester Körper bei Sehr Hohen Temperaturen. *Z. Elektrochem.* **6**, 41.
- I-4 BAUR E. & Preis H. (1937) Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern. *Z. Elektrochem.* **43**, 727.
- I-5 LARMINIE J. & Dicks A. (2000) *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons LTD, Chichester . Weinheim . New York . Brisbane . Singapore . Tokyo.
- I-6 SINGH P. & Minh N.Q. (2004) Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **1**, 5-15.
- I-7 STAMBOULI A.B. & Traversa E. (2002) Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6**, 297-306.
- I-8 BONANOS N. (1992) Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors. *Solid State Ionics* **53-56**, 967-974.
- I-9 NORBYA T. (1990) Proton conduction in oxides. *Solid State Ionics* **40-41**, 857-862.
- I-10 MA G., Shimura T. and Iwahara H. (1999) Simultaneous doping with La³⁺ and Y³⁺ for Ba²⁺- and Ce⁴⁺-sites in BaCeO₃ and the ionic conduction . *Solid State Ionics* **120**, 51-60.
- I-11 QIU L., Ma G. and Wen D. (2004) Ionic conduction in Ba_xCe_{0.8}Er_{0.2}O_{3-α}. *Solid State Ionics* **166**, 69-75.
- I-12 YAJIMA T., Iwahara H., Uchida H. and Koide K. (1990) Relation between proton conduction and concentration of oxide ion vacancy in SrCeO₃ based sintered oxides . *Solid State Ionics* **40-41**, 914-917.
- I-13 IWAHARA H. (1992) Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications. *Solid State Ionics* **52**, 99-104.
- I-14 TSUJI T. & Nagano T. (2000) Electrical conduction in SrCeO₃ doped with Eu₂O₃. *Solid State Ionics* **136-137**, 179-182.
- I-15 IWAHARA H., Yajima T., Hibino T., Ozaki K. and Suzuki H. (1993) Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. *Solid State Ionics* **61**, 65-69.
- I-16 MAGREZ A. & Schober T. (2004) Preparation, sintering, and water incorporation of proton conducting Ba_{0.99}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}: comparison between three different synthesis techniques . *Solid State Ionics* **175**, 585-588.
- I-17 KUREK P. & Breiter M.W. (1996) Thermal stability and ionic conductivity of the BiMeVO_{x.10} ceramics (Me=Zn and Ni). *Solid State Ionics* **86-88**, 131-135.

- I-18 ABRAHAMS I., Nelstrop J.A.G. and Krok F. (2000) BiCuVOF : a new copper fluoride doped BiMeVOx. *Solid State Ionics* **136-137**, 61-66.
- I-19 BOIVIN J.-C., Pirovano C., Nowogrocki G., Mairesse G., Labrune P. and Lagrange G. (2001) Electrode-electrolyte BiMeVOx system for moderate temperature oxygen separation. *Solid State Ionics* **113-115**, 639-651.
- I-20 VANNIER R.N., Skinner S.J., Chater R.J., Kilner J.A. and Mairesse G. (2003) Oxygen transfer in BIMEVOX materials. *Solid State Ionics* **160**, 85-92.
- I-21 NAKAYAMA S., Aono H. and Sadaoka Y. (1995) Ionic conductivity of Ln₁₀(SiO₄)₆O₃ (Ln = La, Nd, Sm, Gd and Dy). *Chem. Lett.* **24**, 431-434.
- I-22 SANSOM J.E.H., Richings D. and Slater P.R. (2001) A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases, La_{9.33}Si₆O₂₆ and La₈Sr₂Si₆O₂₆. *Solid State Ionics* **139**, 205-210.
- I-23 SHAULA A.L., Kharton V.V. and Marques F.M.B. (2005) Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type La_{10-x}(Si,Al)₆O_{26±δ}. *J. Solid State Chem.* **178**, 2050-2061.
- I-24 ARIKAWA H., Nishiguchi H., Ishihara T. and Takita Y. (2000) Oxide ion conductivity in Sr-doped La₁₀Ge₆O₂₇ apatite oxide. *Solid State Ionics* **136-137**, 31-37.
- I-25 LACORRE P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R. and Laligant Y. (2000) Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉. *Nature (London)* **404**, 856-858.
- I-26 FANG Q.F., Wang X.P., Zhang G.G. and Yi Z.G. (2003) Damping mechanism in the novel La₂Mo₂O₉-based oxide-ion conductors. *J. Alloys Compd.* **355**, 177-182.
- I-27 TSAI D.S., Hsieh M.J., Tseng J.C. and Lee H.Y. (2005) Ionic conductivities and phase transitions of lanthanide rare-earth substituted La₂Mo₂O₉. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, -481.
- I-28 BRONIN D.I., Yaroslavtsev I.Y., Nafe H. and Aldinger F. (2004) Identification of the reaction mechanism of the Pt,O₂/La(Sr)Ga(Mg)O_{3-α} electrode system. *Electrochim. Acta* **49**, 2435-2441.
- I-29 KIM J.D., Kim G.D., Moon J.W., Park Y.I., Lee W.H., Kobayashi K., Nagai M. and Kim C.E. (2001) Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* **143**, 379-389.
- I-30 ISHIHARA T., Matsuda H. and Takita Y. (1994) Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3801-3803.

CHAPITRE II

**INFORMATIONS
RELATIVES AU
GALLATE DE LANTHANE
SUBSTITUÉ AU STRONTIUM
ET AU MAGNÉSIUM**

De Walther Hermann Nernst à Tatsumi Ishihara

CHAPITRE II : INFORMATIONS RELATIVES AU GALLATE DE LANTHANE SUBSTITUÉ AU STRONTIUM ET AU MAGNÉSIUM

Jusqu'au début des années 2000, une pile à combustible à oxyde solide typique utilisait comme électrolyte conducteur en anions oxygène le composé découvert par W.H. Nernst : la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium à raison de 8 % en mole. Dans ce type de pile, et ce, afin d'obtenir une conductivité suffisante en O^{2-} , une température de fonctionnement comprise entre 800°C et 1000°C s'avérait être nécessaire.

Malencontreusement, l'utilisation de ces mêmes températures engendre des problèmes sévères notables (interactions chimiques aux interfaces électrolyte – électrode, différences de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux en contact, problèmes d'étanchéité et de joints). Dès lors, afin de minimiser ces effets perturbateurs, il conviendrait de réduire la température de fonctionnement en utilisant des composés hautement conducteurs en anions oxygène.

Puisque les composés dérivés de la famille du gallate de lanthane $LaGaO_3$ (de structure perovskite ABO_3) substitués sur les sites A et B respectivement par du strontium et du magnésium présentent cette propriété, il est par conséquent possible de les considérer comme une alternative prometteuse au remplacement de la zircone stabilisée [II-1 et II-2].

Ce chapitre résume les différentes études réalisées depuis la mise en évidence des propriétés de conduction en anion O^{2-} par Tatsumi Ishihara en 1994 pour cette famille de composés. Ainsi, il décrit l'influence des taux de substitution x et y ($La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$) sur la structure cristallographique (modification du système cristallin, limite de solubilité en magnésium et en strontium), leurs influences sur les propriétés électriques (changement de la valeur de l'énergie d'activation associée aux mécanismes de conduction des anions O^{2-}) et leurs effets sur la présence ou l'absence de phases secondaires. Il décrit également les raisons pour lesquelles la composition $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$ a été retenue.

Il décrit ensuite la structure perovskite à laquelle ce composé appartient et l'influence que possède le facteur de tolérance de Goldschmidt sur le type structural (cubique, distorsion orthorhombique, etc.). La formation des lacunes anioniques sur les sites cristallographiques du gallate de lanthane substitué de manière aliovalente est ensuite détaillée à l'aide des éléments de structure exprimés au moyen des notations de Kröger – Vink.

Par ailleurs, ce chapitre montre les relations existant entre les propriétés structurales et les propriétés de conduction ionique. Il met en évidence la dépendance de la conductivité en fonction de la température par la loi d'Arrhénius et montre que l'énergie d'activation E_a correspond à une enthalpie de migration ΔH_m .

Le groupe d'espace du $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ à température ambiante ($Pnma$, $I2/a$ ou $Imma$) est ensuite discuté à partir des techniques de diffraction (aux rayons X, aux électrons et aux neutrons) mais également à partir de l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température. Ce chapitre montre que le passage d'un groupe d'espace à un autre ne dépend que du basculement des octaèdres présents dans la phase perovskite selon des directions bien particulières. Cette description peut être réalisée à l'aide des notations de Glazer. Il montre également que pour les températures inférieures à 600°C , l'énergie d'activation E_a est soumise à un terme enthalpique supplémentaire : l'enthalpie de prise au piège des lacunes ΔH_i .

Ce chapitre décrit ensuite les propriétés microstructurales essentielles que doit disposer un électrolyte pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible. D'une part, le matériau ne doit pas présenter de porosité ouverte. En effet, dans le cas contraire, les réactions parasites entre le gaz oxydant et le combustible diminueraient l'efficacité électrique de la pile et engendreraient des dégradations mécaniques. D'autre part, la porosité fermée doit être la plus faible possible. En effet, sa présence perturberait le chemin de percolation des anions O^{2-} et provoquerait la présence d'un artefact lors de la caractérisation du matériau à l'aide de la spectroscopie d'impédance. Pour ces deux raisons, le matériau devra être le plus dense possible.

Pour ce faire, lors de l'élaboration de pièces céramiques, le choix de la granulométrie des poudres de départ et l'étape de mise en forme sont sans nul doute celles qui revêtent le plus d'attention : elles sont responsables des défauts structuraux et/ou microstructuraux des pièces à cru. Ainsi, une mauvaise homogénéité chimique ou une distribution en taille de particules inadaptée, mais également, des conditions de mise en forme trop douces ou trop sévères conféreront aux pièces produites des propriétés déplorablement qu'il sera difficile d'améliorer par la suite.

La fin de ce chapitre établit donc les objectifs expérimentaux nécessaires à l'élaboration d'une pièce de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ dense et homogène.

Notons que dans la suite du texte, le gallate de lanthane substitué au strontium et au magnésium sera remplacé par l'acronyme LSGM dans lequel les lettres représentent les initiales des cations constitutifs : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$.

II.1. DÉCOUVERTE ET UTILISATION DU LSGM

Avant de décrire les propriétés structurales de cette composition (structure cristallographique, formation des lacunes anioniques, ...) et d'analyser ses propriétés électriques, nous commencerons par expliquer les raisons qui nous ont amené à étudier la stœchiométrie utilisée dans ce travail : $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$. Afin de mieux comprendre notre choix, le plus commode est de retourner à l'origine de la découverte de ce composé.

II.1.1. Bref historique

C'est en 1994 que Tatsumi Ishihara [II-3] (à Oita, Japon) et Feng M. & Goodenough J.B. [II-4] (Texas, États-Unis d'Amérique) mirent en évidence la conductivité en anions oxygène dans les composés de la famille du gallate de lanthane.

Afin de déterminer la teneur maximale en lacunes anioniques (responsables de la conductivité en anion O^{2-}) réalisable dans ces composés, Ishihara et al. [II-3] procédèrent comme suit. Ils commencèrent par étudier les effets de la substitution du lanthane par les cations alcalino-terreux suivants : calcium, strontium et baryum. Ils observèrent pour cette série, d'une part, que la substitution par le strontium permettait d'atteindre la conductivité anionique la plus importante et d'autre part, que la limite de solubilité atteinte pour celui-ci était de 10 % en mole.

Ils substituèrent ensuite le gallium dans le nouveau composé formé ($La_{0,9}Sr_{0,1}GaO_{2,95}$) de manière isovalente¹ à l'aide de l'aluminium et de l'indium et parallèlement de manière aliovalente² par du magnésium. Pour des compositions équivalentes, les effets de ces substitutions sur la conductivité électrique furent améliorés selon la séquence suivante : aluminium < indium < magnésium.

De plus, ces auteurs observèrent que la limite de solubilité en magnésium était de 20 % en mole et conclurent que la composition susceptible de montrer la plus grande conductivité en anions O^{2-} était $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$.

Deux ans plus tard, Huang P-N. & Petric A. [II-5] observèrent qu'il était possible de déplacer la limite de solubilité du strontium vers de plus importantes valeurs en réalisant une co-substitution au magnésium. Ainsi, un taux de substitution de 25 % en mole pouvait être atteint, aussi bien pour le strontium que pour le magnésium. Ces substitutions modifient les paramètres de maille de la manière suivante :

Tableau II - 1 : Système cristallin observé en fonction du taux de substitution global

Taux de substitution global	Système cristallin
$x + y < 0,35$	orthorhombique
$x + y \geq 0,35$	cubique

En plus de ces observations, ces auteurs découvrirent que l'énergie d'activation associée au mécanisme de conduction diminuait lorsque la teneur en strontium augmentait ou que celle en magnésium diminuait.

Il apparut également que la composition $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,9}Mg_{0,1}O_{2,85}$ présentait la plus haute conductivité ionique atteinte jusqu'alors dans le domaine de température compris entre 600 et 700°C ($7,14 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C et $2,92 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 600°C) alors que, pour les températures supérieures, la composition $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,85}Mg_{0,15}O_{2,825}$ donnait de meilleurs résultats avec une valeur de $0,14 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C.

¹ Il s'agit de la substitution, au sein d'une structure cristallographique, d'un élément par un tiers présentant le même étage d'oxydation.

² Il s'agit de la substitution, au sein d'une structure cristallographique, d'un élément par un second présentant un étage d'oxydation différent du premier.

En 1998, Huang K., Goodenough J.B. et Tichy R.S. [II-6] déterminèrent les contours d'isoconductivité en anions O^{2-} dans le système $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-0,5(x+y)}$ à trois températures différentes. Ils constatèrent que les zones de composition (x,y) présentant la plus haute conductivité se déplaçaient régulièrement en fonction de la température. Le [tableau II-2](#) résume leurs observations.

Tableau II - 2 : Région de la conductivité ionique maximale en O^{2-} aux températures de fonctionnement considérées

Température	600°C	700°C	800°C
limite de la région pour la teneur en strontium	$0,145 \leq x \leq 0,16$	$0,15 \leq x \leq 0,20$	$0,125 \leq x \leq 0,25$
limite de la région pour la teneur en magnésium	$0 \leq y \leq 0,06$	$0,125 \leq y \leq 0,175$	$0,125 \leq y \leq 0,25$

Pour en terminer avec ce bref historique justifiant notre choix de composition, ces mêmes auteurs ont montré que, lorsque le taux de substitution global $x + y$ était supérieur ou égale à 0,30, l'élimination des impuretés formées lors de la synthèse (essentiellement les compositions $LaSrGa_3O_7$ et $LaSrGaO_4$) devenait plus difficile.

II.1.2. Choix de la composition : LSGM12

Bien que la composition optimale déterminée par Ishihara et al. [II-3] ne semblait n'être qu'un optimum local, nous avons choisi d'étudier la composition $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$ pour deux raisons. D'une part, cette composition semblait retenir le plus d'attention dans la littérature et d'autre part, les phases perovskites pures présentant des taux de substitution élevés semblaient être plus difficiles à obtenir (présence d'impuretés).

Remarque : Dorénavant, afin de préciser le taux de substitution, le suffixe 12 sera ajouté à l'acronyme LSGM, les chiffres "1" et "2" correspondant respectivement à un taux de substitution de 10 % en mole pour le strontium et de 20 % en mole pour le magnésium : $LSGM12 = La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$.

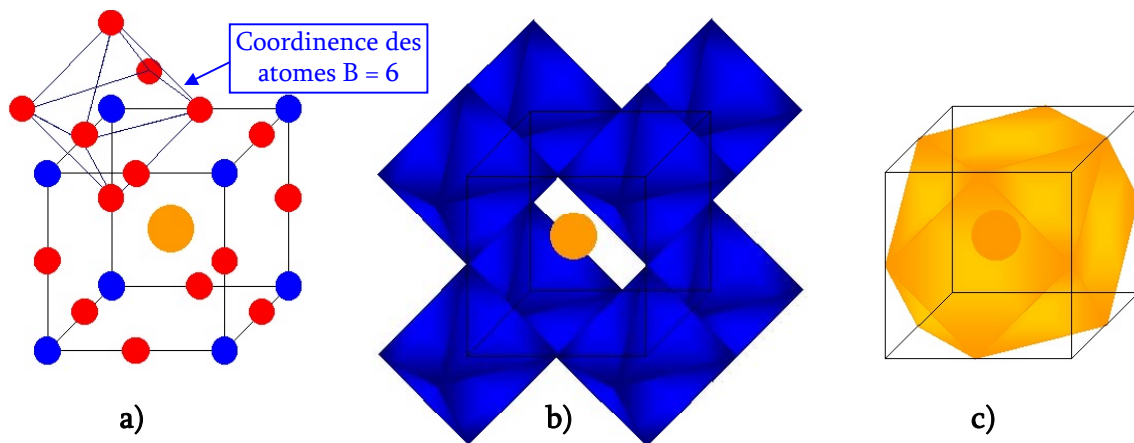
II.2. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Ci-dessous seront détaillés la structure cristallographique du gallate de lanthane pur ainsi que le principe de formation des lacunes en anion oxygène formées lors des substitutions aliovalentes. La discussion relative au groupe d'espace du LSGM12 sera présentée au [Chapitre II.3](#) lequel porte sur les relations existant entre les propriétés structurales et les propriétés électriques.

II.2.1. Phase perovskite

Le gallate de lanthane LaGaO_3 appartient à la famille des perovskites (ce nom provient du minéralogiste russe L. A. Perovski) lesquelles présentent une stœchiométrie $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ (où A et B représentent respectivement le lanthane et le gallium) ou $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$.

Dans cette structure, les atomes A (en orange sur la [figure II-1a](#)), en coordination 12, sont entourés par des atomes d'oxygène (représentés en rouge sur la [figure II-1a](#)). Les atomes B, de plus petite dimension, ont une coordination de 6 (voir [figure II-1a](#)). Ainsi, la structure perovskite est constituée par des octaèdres BO_6 liés par leurs sommets le long des trois axes cristallographiques ([figure II-1b](#)). Il est également possible de représenter cette structure au moyen d'un agencement de cuboctaèdres (octaèdres tronqués en leurs sommets) au centre desquels se trouvent l'atome occupant le site A ([figure II-1c](#)).



Figures II - 1 : Structure cristallographique de la phase perovskite décrite a) par une maille cubique, b) par un agencement d'octaèdres ou c) par l'agencement de cuboctaèdres

Notons que deux types de défauts géométriques peuvent exister au sein de la structure perovskite et engendrer une distorsion du réseau cubique parfait : l'allongement des octaèdres selon une direction donnée et/ou un basculement des octaèdres les uns par rapport aux autres.

Le domaine d'existence de la structure cubique peut être relié au facteur de tolérance de Goldschmidt t [II-7].

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_O}{r_B + r_O} \quad \text{Équation II - 1}$$

Celui-ci est calculé sur base des rayons ioniques tabulés par Shannon [II-8] en considérant les ions comme des sphères chargées, incompressibles et non-polarisables. Le rayon ionique est notamment fonction de la coordination (voir [tableau II-3](#)).

Tableau II - 3 : Rayons ioniques de Shannon [II-9]

Ion	Valence	Nombre de coordination	Rayon ionique (en pm)
Lanthane	+3	12	150
Strontium	+2	12	158
Gallium	+3	6	76
Magnésium	+2	6	86
Oxygène	-2	2	121

Dans le cas d'une structure cubique perovskite idéale, le facteur de tolérance est égal à 1 et s'en éloigne dans le cas d'une structure distordue (tableau II-4).

Tableau II - 4 : Corrélation entre le facteur de tolérance de Goldschmidt t et la symétrie de la structure perovskite [II-10 et II-11]

Valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt	Type de structure
$0,75 < t < 0,90$	distorsion orthorhombique
$0,90 < t < 0,95$	distorsion rhomboédrique
$0,95 < t < 1,04$	structure cubique

Dans le cas du gallate de lanthane, ce facteur vaut 0,972 et devrait conduire à une symétrie cubique. Cependant, à température ambiante, la symétrie observée expérimentalement est orthorhombique.

Un élément d'explication peut être trouvé dans les résultats de l'analyse cristallographique de cristaux de LaGaO_3 réalisée par Vasylechko L. et al. [II-12]. En effet, les auteurs ont observé qu'il était possible de distribuer les distances interatomiques La – O entre 246 et 314 pm et de les rendre compatibles avec une coordination 9, 10 ou 12 de l'atome central de lanthane entraînant ainsi de légères distorsions.

Dans le cas de la solution solide LSGM12, les rayons ioniques moyens r_A et r_B peuvent être évalués à partir de la valeur des rayons ioniques des cations occupants les sites A et B en tenant compte, évidemment, du nombre de coordination et de la stœchiométrie du composé étudié :

$$r_A = 0,9 r_{\text{La}^{3+}(\text{CN}=12)} + 0,1 r_{\text{Sr}^{2+}(\text{CN}=12)} \quad \text{Équation II - 2}$$

et

$$r_B = 0,8 r_{\text{Ga}^{3+}(\text{CN}=6)} + 0,2 r_{\text{Mg}^{2+}(\text{CN}=6)} \quad \text{Équation II - 3}$$

où r_i représentent les rayons ioniques de Shannon et CN le nombre de coordination.

La valeur du facteur de tolérance obtenu pour le LSGM12 devient alors égale à 0,961. Tout comme pour le cas du gallate de lanthane pur, la composition LSGM12 devrait dès lors présenter une symétrie cubique. Comme nous le verrons plus loin lors de la discussion relative au groupe d'espace du LSGM12 (voir Chapitre II.3.2.), la structure détaillée du LSGM12 est en fait plus complexe et la prévision basée sur le facteur de Goldschmidt devient erronée.

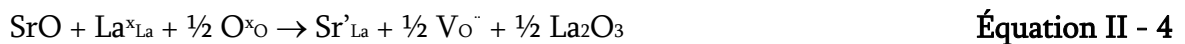
On peut toutefois signaler que la valeur du facteur de tolérance calculée précédemment pour le LSGM12 est en accord avec celle obtenue par Hayashi H. et al. [II-13] lors de leur étude corrélant la conductivité en O²⁻ de toute une série de composés à des paramètres structuraux tels que le facteur de tolérance, le volume libre spécifique et la déficience en oxygène. Les auteurs ont montrés qu’afin d’obtenir les plus hautes conductivités en O²⁻, le facteur de tolérance devait atteindre une valeur optimale égale à 0,96.

Nous allons maintenant décrire comment il est possible de rendre compte de la conduction en anion oxygène dans le composé LSGM12.

II.2.2. Formation des lacunes anioniques V_O⁻

La migration des anions O²⁻ au sein des oxydes solides est assurée grâce à la présence de lacunes en anion oxygène au sein du réseau constitutif de l’oxyde. En plus des lacunes existant de manière intrinsèque dans le matériau (défaut de Schottky), d’autres peuvent être créées de manière extrinsèque grâce à la substitution partielle des cations A et/ou B par des cations de valence inférieure.

La création de lacunes anioniques en oxygène peut être exprimée au moyen des notations de Kröger – Vink [II-14]. Lors de la substitution d’un atome de lanthane par un atome de strontium, l’équation sera représentée de la manière suivante :



Dans ces notations, l’indice représente le site occupé par l’élément considéré : par exemple, Sr_{La} signifie que le strontium occupe le site du lanthane. Le point « . », l’apostrophe « ’ » et la lettre « x » représentent respectivement la charge positive, la charge négative et la charge nulle portée par le site occupé. V_O représente une lacune³ en oxygène.

L’explication détaillée de l’équation II-4 est décrite ci-dessous à l’aide des figures II-2a à II-2d.



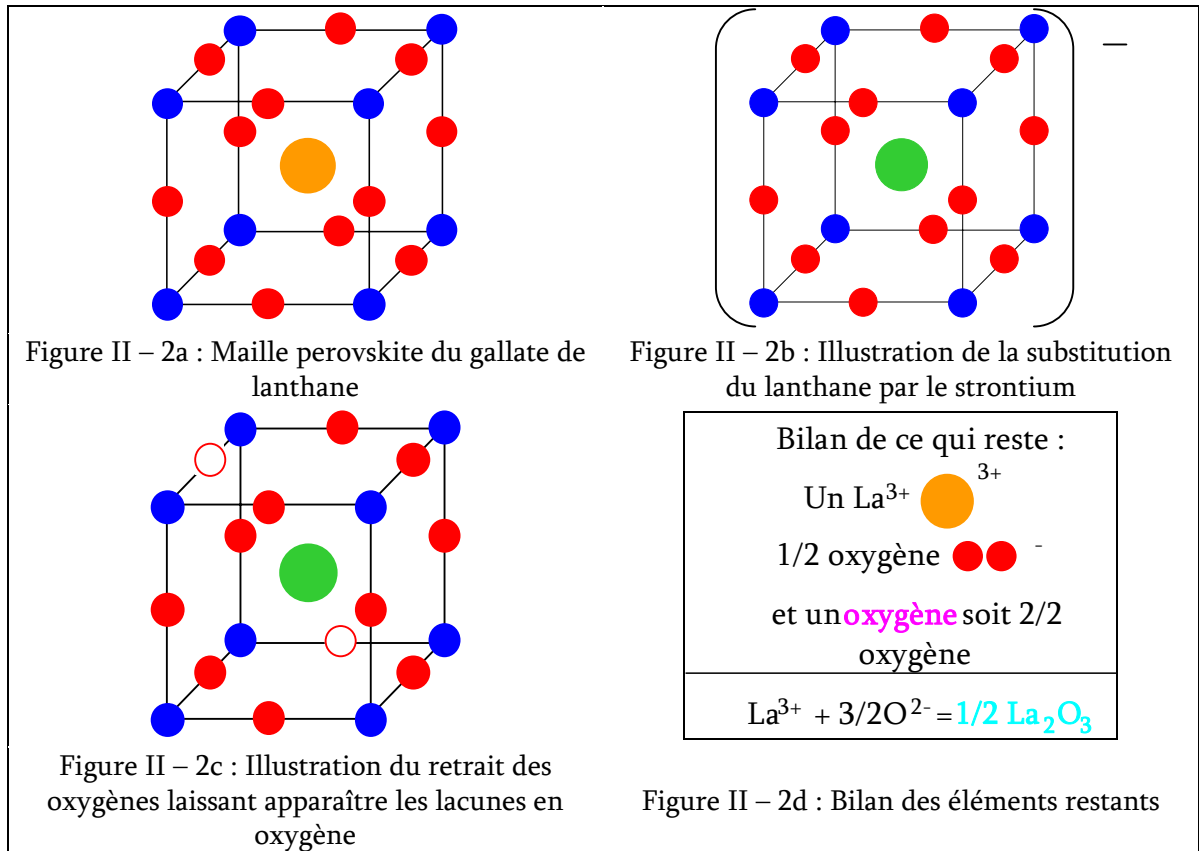
La substitution de l’atome de lanthane par le strontium laissera une charge négative sur le site A de la perovskite (ceci est représenté par Sr’_{La} dans l’équation II-5 et est illustré par la figure II-2b). Afin de respecter l’électroneutralité de la structure, l’élimination de cette charge négative se fera au travers du retrait de deux atomes d’oxygène équivalents⁴ (½ O^x_O dans l’équation II-5 et illustré par la figure II-2c) laissant ainsi deux lacunes (½ V_O⁻⁵).

³ Le mot lacune se traduit en anglais par “Vacancy”. Ceci explique l’origine de la lettre V.

⁴ L’équivalence des sites en oxygène au sein de la maille rend une demi charge négative par site occupé. Afin de retirer une charge négative complète, deux sites occupés par des atomes d’oxygènes devront être vidés de leur contenu, soit un demi atome d’oxygène stoechiométrique ½ O^x_O.

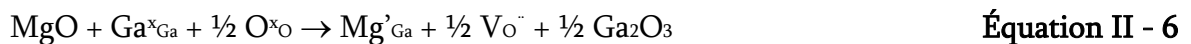
⁵ Le retrait d’un atome équivalent d’oxygène hors de son site laisse une contribution à la maille d’une demi charge positive. Puisque deux oxygènes ont été retirés de leur site respectif (½ O^x_O), une charge positive complète devra être conservée soit : ½ V_O⁻.

En rassemblant les éléments restant (l'atome de lanthane, les atomes d'oxygène qui ont été retirés de la structure ainsi que l'oxygène résiduel provenant de l'oxyde de strontium SrO – voir figure II-2d), l'oxyde de lanthane La_2O_3 apparaît et l'équation II-5 est ainsi complétée.



Figures II - 2 : Illustration de la création des lacunes anioniques en oxygène Vo^-

De la même manière, la substitution d'un atome de gallium par un atome de magnésium peut être représentée par l'équation suivante :



Cette écriture permet de représenter les réactions à l'état solide en faisant intervenir la symbolique des éléments de structure. Un élément de structure sera défini comme un atome ou une lacune occupant un site défini dans la maille cristallographique. La notion d'élément de structure identifie donc une espèce chimique et l'environnement dans lequel elle se trouve. Par conséquent, un élément de structure pourra être :

- un atome du solide dans un site normal ;
- un atome du solide dans un site anormal (atomes en substitution, atomes interstitiels,...) ;
- une lacune du réseau normal ;
- une position interstitielle vide considérée comme une lacune en position interstitielle ;
- un atome étranger dans un site précis.

De cette manière, le solide pourra être complètement décrit par ces éléments de structure en introduisant pour être complet, les électrons libres e' et les trous d'électrons h . Lors de réactions chimiques donnant lieu à la production ou la disparition de défauts, il sera possible de décrire les phénomènes par des réactions appelées quasi-chimiques [II-15].

L'écriture des réactions quasi-chimiques (par exemple, l'équation II-5) présente un grand intérêt comparé à la simple écriture chimique. Elle présente l'avantage de faire apparaître les véritables espèces qui existent dans le solide alors que l'écriture chimique classique ne tient compte que des atomes (AO, A₂O₃, MOH,...).

De plus, notons à titre informatif que ces écritures permettent aussi de justifier, entre autre, certains mécanismes présents lors des processus de frittage où plusieurs constituants interviennent ; ou encore de justifier les mécanismes de conduction par électrons ou par trous présents à faible ou à haute pression en O₂ décelés à partir des diagrammes de Patterson [II-16 et II-17] dans lesquels la conductivité en O²⁻ est portée en fonction de la pression en O₂.

Les éléments de structure peuvent être considérés comme les constituants à part entière d'une solution solide. De plus, comme leur concentration peut varier de manière continue, il sera dès lors possible de leur appliquer les lois thermodynamiques établies pour les constituants d'une solution (liquide). Ainsi, pour les calculs d'équilibre, la détermination des variations d'énergie de Gibbs, etc., l'expression usuelle des potentiels chimiques pourra être conservée :

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i \quad \text{Équation II - 7}$$

$\mu_i^0(T, P)$ étant le potentiel chimique de l'élément de structure i et a_i son activité.

Très souvent, si l'élément de structure est un défaut ponctuel présent en très petite quantité, l'approximation des solutions diluées pourra être appliquée.

II.3. RELATIONS EXISTANT ENTRE LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Bien qu'à première vue, il puisse paraître surprenant de trouver la description du groupe d'espace du LSGM12 dans le chapitre portant sur les propriétés électriques, il est cependant facile de comprendre que la détermination de celui-ci est d'une importance capitale pour une compréhension du mécanisme de conduction en anions O²⁻. C'est ainsi que nous avons choisi de présenter ces données dans ce même chapitre.

II.3.1. Loi d'Arrhénius et énergie d'activation E_a

La dépendance de la conductivité σ en fonction de la température T est donnée par la loi d'Arrhénius [II-6 ; II-18 et II-19] :

$$\sigma T = A \exp(-E_a / kT) \quad \text{Équation II - 8}$$

où A est une constante, E_a l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann.

Le modèle le plus simple pour décrire la dépendance de la conductivité en anions O^{2-} en fonction de la température est donné par la théorie de la marche au hasard [II-20].

Pour rappel, la conductivité σ peut être reliée à la mobilité μ d'une espèce j selon :

$$\sigma_j = (n_c C_j) q_j \mu_j \quad \text{Équation II - 9}$$

où n_c et C_j représentent respectivement la fraction des sites occupés par les porteurs de charge et la densité des sites équivalents par unité de volume. Dans ce cas, le produit $(n_c C_j)$ traduit le nombre de porteurs de charges mobiles par unité de volume et q la charge portée par l'espèce j .

Par ailleurs, la mobilité d'un anion oxygène peut être reliée à son coefficient de diffusion D au moyen de l'équation de Nernst – Einstein qui décrit la diffusion d'un porteur mobile de charge q :

$$\mu_j = \frac{q_j D_j}{kT} \quad \text{Équation II - 10}$$

Dans cette relation, le coefficient de diffusion contient le terme d'enthalpie libre de migration ΔG_m correspondant à l'énergie nécessaire au saut d'un anion O^{2-} de son site vers un site équivalent vacant premier voisin, en d'autres mots, celui d'une lacune $V_o^{\bullet\bullet}$.

$$\mu_j = \frac{q_j D_0}{kT} \exp(-\Delta G_m / kT) \quad \text{Équation II - 11}$$

En remplaçant l'enthalpie libre par ses composantes enthalpiques et entropiques, l'équation II-9 devient :

$$\sigma_j = (n_c C_j) \frac{q_j^2 D_0}{kT} \exp(\Delta S_m / k) \exp(-\Delta H_m / kT) \quad \text{Équation II - 12}$$

L'application de la théorie de la marche au hasard sur ce système donnera pour D_0 [II-20] :

$$D_0 = f \frac{z}{8} (1 - n_c) L^2 \nu_0 \quad \text{Équation II - 13}$$

où L représente la distance pour les z sites équivalents premiers voisins présentant la probabilité $1 - n_c$ d'être rempli, ν_0 est la fréquence de saut [II-19] d'un anion O^{2-} mobile et f , un facteur géométrique.

Dans une maille cubique perovskite, lors de la migration d'un anion O^{2-} dans la direction $\langle 110 \rangle$ au travers d'un triangle composé d'un cation du site A, d'un cation du site B et d'un atome d'oxygène (voir figure II- 3), L vaut $(a\sqrt{2})/2$ (où a représente le paramètre de maille).

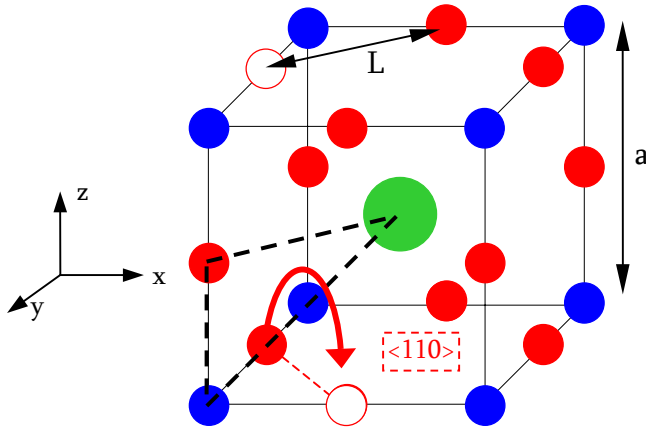


Figure II - 3 : Illustration de la migration d'un anion O^{2-} vers un site voisin vacant selon la direction $\langle 110 \rangle$

Pour cette situation, le nombre de sites équivalents premiers voisins est de 8, le facteur géométrique f est proche de 1, la densité des sites équivalents C vaut a^{-3} et la charge portée est de deux fois la charge de l'électron e .

L'équation II-12 devient alors :

$$\sigma_j = \frac{2e^2}{kT} n_c (1 - n_c) \nu_0 \exp(\Delta S_m / k) \exp(-\Delta H_m / kT) \quad \text{Équation II - 14}$$

ou encore, en supposant que la fraction n_c de sites équivalents occupés par les porteurs mobiles de charge et que la variation d'entropie de migration soient indépendantes de la température, on obtient :

$$\sigma T = A' \exp(-\Delta H_m / kT) \quad \text{Équation II - 15}$$

Par conséquent, l'énergie d'activation E_a pour la migration d'un anion O^{2-} au travers des lacunes devrait être donnée par :

$$E_a = \Delta H_m \quad \text{Équation II - 16}$$

En portant le logarithme népérien $\ln(\sigma T)$ de l'équation II-15 en fonction de $1/T$, une droite de pente $-E_a/k$ et d'intersection avec l'ordonnée de valeur égale à A devrait être obtenue.

II.3.2. Groupe d'espace du LSGM12 à température ambiante

Après avoir démontré la nature de l'énergie d'activation dans la loi d'Arrhenius, nous allons maintenant retracer l'évolution de la détermination expérimentale du groupe d'espace du LSGM12 à température ambiante au moyen des différentes techniques de diffraction (rayons X, électrons et neutrons) et ainsi mieux approfondir la corrélation existant entre les propriétés électriques et la structure du composé.

II.3.2.1. DIFFRACTION AUX RAYONS X

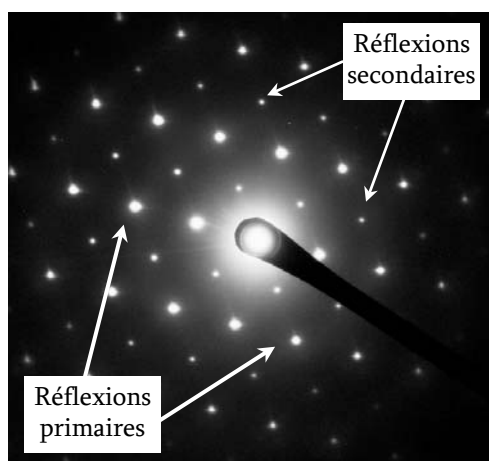
Dès le début de la détermination du groupe d'espace à température ambiante au moyen de la diffraction aux rayons X, la controverse apparut. Alors que Ishihara et al. [II-3] considéraient que la structure cristallographique du LSGM12 présentait plutôt une symétrie orthorhombique comparable à celle du gallate de lanthane, Feng M. & Goodenough J.B. [II-4] considéraient, eux, que le LSGM12 présentait une structure perovskite à maille cubique primitive.

Par la suite, Huang P-N. & Petric A. [II-5] rapportèrent que les phases de gallate de lanthane, aussi bien la phase pure que celles faiblement substituées, présentaient une symétrie orthorhombique $Pnma$ alors que les compositions plus lourdement substituées ($x + y > 0,35$) cristallisaient dans le système cubique.

II.3.2.2. DIFFRACTION AUX ÉLECTRONS

Un peu plus tard, Drennan et al. [II-21] observèrent, en plus du dédoublement des raies présents en diffraction aux rayons X, des réflexions supplémentaires (voir figure II- 4) en diffraction électronique indiquant clairement qu'il ne pouvait s'agir, pour la composition LSGM12, d'une maille cubique primitive.

Figure II - 4 : Diffraction électronique du conducteur anionique LSGM12



Bien que Petric et al. [II-22] aient décrit ces réflexions comme des réflexions de superstructure issue de la formation de microdomaines, Drennan et al. continuèrent à considérer que ces réflexions pouvaient parfaitement être indexées dans le système orthorhombique.

Au même moment, Huang et al. [II-6] observèrent lors de l'étude de la conductivité en anions oxygène en fonction de la température que le domaine de température étudié pouvait être scindé en deux parties.

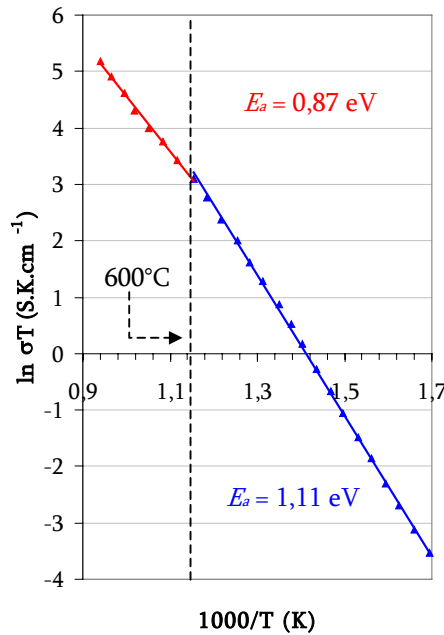


Figure II - 5 : Évolution du logarithme népérien $\ln \sigma T$ en fonction de $1000/T$ (données provenant de la référence [II-6])

Selon ces auteurs, les sites occupés par le strontium Sr'_{La} et le magnésium Mg'_{Ga} n'agissent pas seulement comme pièges⁶ à lacunes $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ mais également comme centres de nucléation pour la formation de clusters ordonnés de lacunes. Ceux-ci existeraient sous la forme de dimères ou trimères constitués d'éléments de structure isolés, par exemple : $\text{Sr}'_{\text{La}}\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ ou $\text{Mg}'_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}\text{Mg}'_{\text{Ga}}$ [II-23 et II-24].

Pour les températures inférieures à 600°C (la ligne verticale en traits pointillés sur la figure II-5 correspond à cette température), les lacunes seraient piégées au sein des clusters alors que pour les températures supérieures, les lacunes seraient dispersées statistiquement sur l'ensemble des sites occupés par les atomes d'oxygène.

Au moyen des relations déterminées au chapitre précédent, ces auteurs montrèrent qu'au-dessus de cette température de 600°C (partie gauche de la figure II-5), l'énergie d'activation E_a du mécanisme de conduction pouvait être associée à l'enthalpie de migration ΔH_m des anions O^{2-} :

$$E_a = \Delta H_m \quad \text{Équation II - 17}$$

⁶ Cette notion de "piège" découle de l'attraction électrostatique existant entre les sites occupés par les cations substitutifs, chargés négativement, et les lacunes anioniques, chargées positivement.

Par contre, en dessous de cette température (partie droite de la [figure II-5](#)), un terme énergétique supplémentaire ΔH_t correspondant à l'enthalpie de prise au piège des lacunes devait être ajouté :

$$E_a = \Delta H_m + \Delta H_t \quad \text{Équation II - 18}$$

Ainsi, les réflexions supplémentaires observées en diffraction électronique correspondraient à une maille de surstructure cubique faces centrées présentant un paramètre de maille doublé ; les réflexions primaires seraient dues à la structure perovskite à maille cubique primitive. Cet ordre structural proviendrait de l'arrangement des lacunes d'oxygène au sein de microdomaines de clusters ordonnés organisés autour des sites de nucléation des ions dopants tels que Sr^{'La} et Mg^{'Ga} dans la matrice cubique.

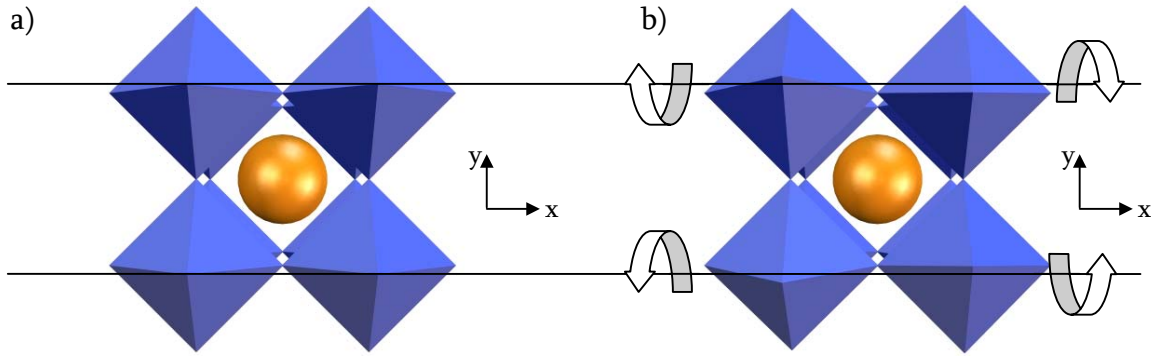
II.3.2.3. DIFFRACTION AUX NEUTRONS

En raison du faible pouvoir de diffusion des atomes d'oxygène lors des mesures par diffraction aux rayons X sur poudre et du fait que la distorsion du réseau cubique idéal de la perovskite est souvent très faible, la détermination précise de la position des oxygènes dans la maille cristallographique et le type de distorsion structurale ne pourront être obtenus que par diffraction neutronique.

Grâce à cette technique de diffraction à haute résolution, Slater et al. [[II-25](#)] ont observés que les effets de la substitution sur la symétrie et la structure étaient en fait plus complexes que ce qui avait été imaginé précédemment. Ces auteurs conclurent que le LSGM12 adoptait plutôt une symétrie monoclinique $I2/a$ plutôt qu'une symétrie orthorhombique $Pnma$.

Cet abaissement de symétrie découlerait du basculement des octaèdres BO₆ hors de leurs positions idéales dans la perovskite cubique. Ces basculements peuvent être décrits au moyen des 23 systèmes de basculement établis par Glazer A.M. [[II-26](#)] et affinés plus tard par Woodward P.M. [[II-27](#)].

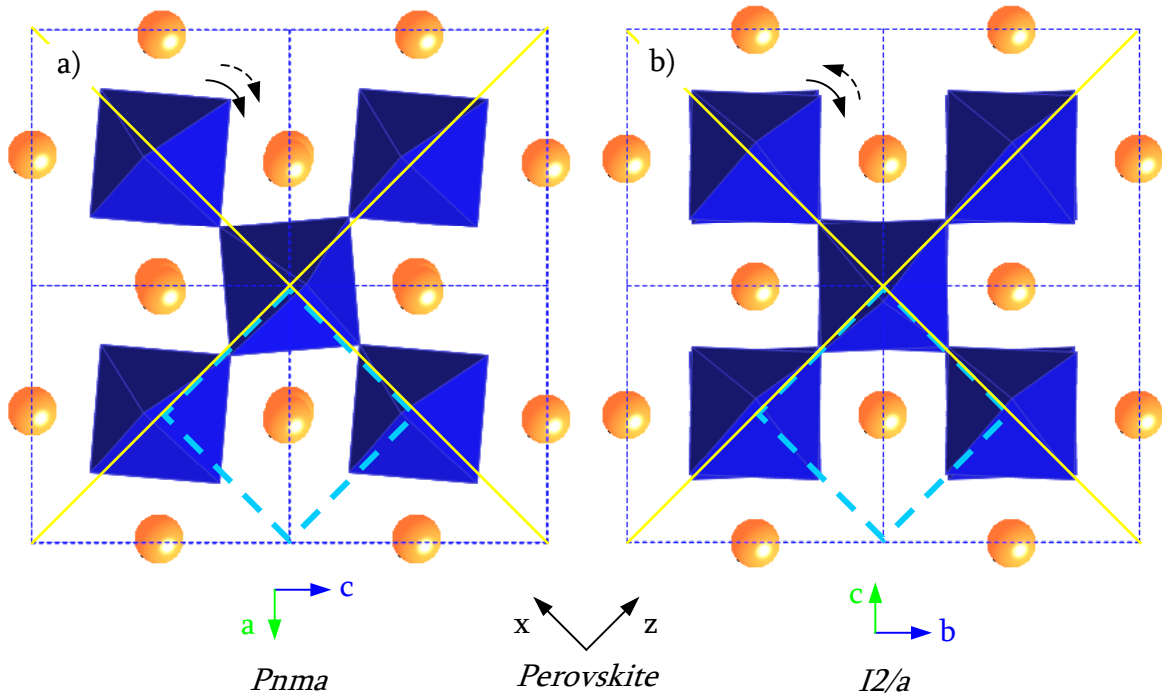
L'amplitude des basculements des octaèdres est décrite par la notation a, b ou c selon les axes cartésiens $\langle 100 \rangle_{\text{cube}}$ de la maille cubique représentative de la structure perovskite envisagée. Les signes + et - indiquent si les basculements ont lieu dans un même sens (on parlera alors de basculement en phase) ou dans un sens opposé (on parlera alors de basculement en anti-phase) par rapport à l'octaèdre voisin (sous-entendu celui situé le long de l'axe considéré). Sur la [figure II-6](#), le basculement des octaèdres selon a⁻ a⁰ a⁰ est illustré. L'exposant 0 indique qu'aucun basculement n'est présent selon les directions y et z.



Figures II - 6 : Représentation a) de la structure perovskite parfaite et b) du basculement des octaèdres selon $a^- a^0 a^0$ (anti-phase par rapport à l'axe x de la maille cubique) – les deux droites parallèles aident à mieux le percevoir

La symétrie orthorhombique $Pnma$ correspond à la notation $b^- a^+ b^-$ alors que la symétrie monoclinique $I2/a$ est le résultat de basculements du type $b^- a^- b^-$ (des informations plus complètes relatives à ces notations et aux structures cristallographiques du LSGM12, notamment dans le domaine des hautes températures, sont développées dans l'Annexe 1).

Par conséquent, la principale différence entre les deux structures provient du sens de basculement selon la direction $\langle 010 \rangle_{\text{cube}}$ (voir figures II-7).

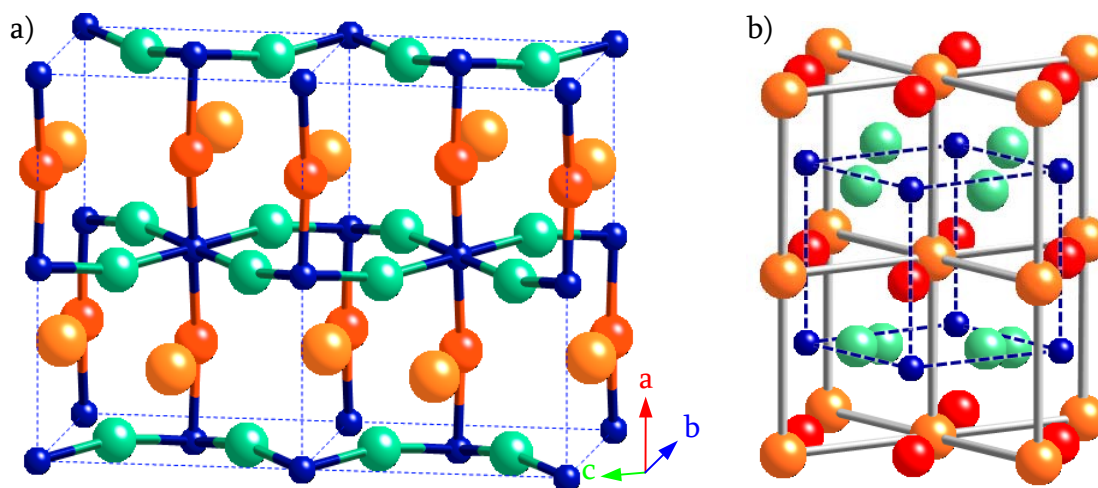


Figures II - 7 : Représentation du basculement des octaèdres a) selon $b^- a^+ b^-$ pour la structure relative au groupe d'espace $Pnma$ et b) selon $b^- a^- b^-$ pour celle relative au groupe d'espace $I2/a$ – les losanges bleus claires représentent la localisation de la structure perovskite selon les coordonnées x et z et les diagonales jaunes permettent d'observer les basculements le long de ces mêmes axes

Ainsi, selon l'axe y de la structure perovskite (axes de couleur noire situés entre les figures II-7a et II-7b), les octaèdres voisins basculent en phase pour la structure de symétrie $Pnma$ (voir la figure II-7a) alors qu'ils basculent en anti-phase pour la symétrie $I2/a$ (voir figure II-7b). Les flèches en trait plein et en pointillé expriment respectivement le basculement des octaèdres présents à l'avant et à l'arrière du plan des figures II-7.

Notons que les traits pointillés bleus forment une grille qui représente la localisation des mailles, mais, afin d'éviter de rendre les figures plus confuses, les octaèdres situés aux coins de ces dernières n'ont pas été représentés.

Par ailleurs, les auteurs ont montré que, contrairement au gallate de lanthane où toutes les distances Ga – O sont similaires, des différences persistent au sein du composé substitué quelque soit le groupe d'espace considéré. Les oxygènes situés en position apicale des octaèdres semblent être plus distants que ceux situés en position équatoriale. Sur les figures II-8, les atomes oranges, bleus, verts et rouges représentent respectivement les sites occupés par les atomes de La (ou de Sr), les sites occupés par les atomes de Ga (ou de Mg), les oxygènes en positions équatoriales et ceux en positions apicales des octaèdres correspondants. Les liaisons Ga – O et La-La sont respectivement représentées pour les figures II-8a et II-8b.

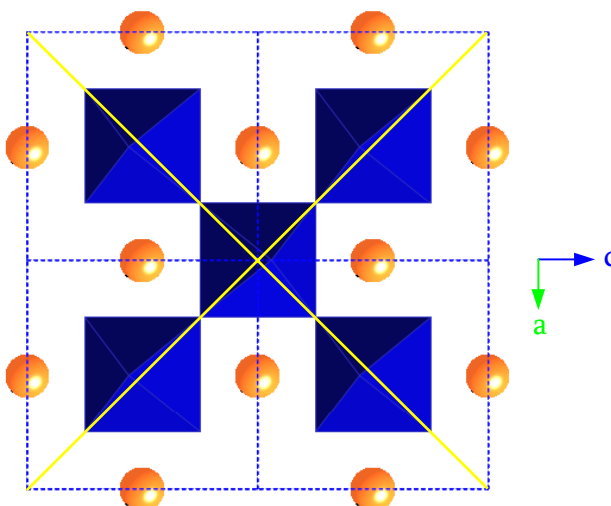


Figures II - 8 : Représentation de la structure cristallographique selon le groupe d'espace $I2/a$. Les liaisons Ga-O et La-La sont respectivement illustrées sur les figures a) et b).

Si l'on considère le niveau d'occupation des sites en oxygène du LSGM12 obtenu après affinement à température ambiante, il semblerait que les lacunes soient préférentiellement localisées sur les sites apicaux des octaèdres et expliquerait l'ordre structural observé en diffraction électronique.

Lors d'une étude ultérieure en diffraction neutronique, Lerch et al. [II-28] ont considéré que le composé LSGM12 pouvait présenter une structure perovskite orthorhombique légèrement distordue correspondant plutôt au groupe d'espace $Imma$ (selon les notations de Glazer, les symboles du système de basculement sont décrits par $b^- a^0 b^-$ - voir figure II-9). Dans cette structure, les valeurs affinées de l'occupation des sites indiquent également que toutes les lacunes occupent les sites apicaux des octaèdres.

Figure II - 9 : Représentation du basculement des octaèdres selon $b^+ a^0 b^-$ pour la structure relative au groupe d'espace *Imma*



En 2003, afin de lever l'indétermination existant sur le type de groupe d'espace du LSGM12 (*Imma* ou *I2/a*), Vasylechko et al. [II-29] ont synthétisé des cristaux de LSGM12 en utilisant la technique de Czochralski (cette technique est sommairement décrite dans l'Annexe 2). Lors de l'examen de ces cristaux à température ambiante à l'aide d'une caméra à transmission de Guinier, une structure de type perovskite pure a été observée.

Suite à l'existence de macles dans les cristaux synthétisés et afin d'obtenir de meilleures figures de Laue, les auteurs ont essayé, en vain, de préparer des cristaux ne présentant qu'un seul type de domaine.

Pour cette raison, les cristaux ont finalement été broyés et pulvérisés dans un mortier en agate. Les poudres ainsi obtenues ont été tamisées avant d'être analysées par la technique de diffraction neutronique sur poudre.

Il s'avèrera que l'affinement de la structure dans le système monoclinique montrera la meilleure correspondance entre les profils expérimentaux et ceux calculés. La distorsion monoclinique de la structure LSGM12 semble être confirmée par le profil de diffraction du diffractogramme, spécialement d'après l'élargissement des raies, lesquelles se dédoublent dans le cas du réseau monoclinique.

En conclusion, en raison, d'une part, des faibles différences obtenues au sein des coefficients de corrélation cristallographiques (R_p , R_w ...), et, d'autre part, de l'existence de lacunes dans l'analyse de la distribution cationique au sein du matériau, il est encore difficile de préciser avec certitude quel est le groupe d'espace du LSGM12. Nous utiliserons, lors des futures analyses des diffractogrammes expérimentaux, la symétrie monoclinique *I2/a* comme référence.

Remarque : En raison de l'absence de caractérisations de poudres par la diffraction aux rayons X à haute température in situ sur les échantillons préparés dans ce travail de recherche, l'évolution des groupes spatiaux et les discussions relatives aux transitions de phase seront considérées, à titre informatif, dans l'Annexe 1.

II.4. PROPRIÉTÉS MICROSTRUCTURALES

Ainsi, après avoir détaillé les propriétés structurales relatives au LSGM12, nous allons maintenant préciser quelles sont les propriétés microstructurales essentielles que doit présenter un électrolyte pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible. Comme nous le verrons, celles-ci vont mettre en évidence la nécessité du contrôle de la granulométrie des poudres et, par voie de conséquence, de celui des conditions de synthèse.

II.4.1. Un matériau dense

Les électrolytes utilisés dans les piles à combustible à oxyde solide devront présenter une porosité minimale, qu'elle soit ouverte ou fermée (ou encore, en d'autres termes, une densité relative aussi grande que possible), et ce, pour deux raisons. La première découle d'une raison intrinsèque au bon fonctionnement d'une pile lors de son usage alors que la seconde résulte plutôt de contraintes expérimentales lors des mesures par spectroscopie d'impédance complexe.

II.4.1.1. PREMIÈRE RAISON : PILE COURT-CIRCUITÉE

Afin d'éviter des réactions chimiques parasites engendrées par le contact direct des gaz réactionnels (l'oxydant et le combustible - encarts en pointillés rouges sur la [figure II-10](#)), l'électrolyte d'une pile à combustible à oxyde solide devra présenter une texture sans porosité ouverte.

Dans le cas contraire, ces réactions provoqueraient une perte d'efficacité électrique (l'énergie serait libérée sous forme de chaleur et les électrons ne passeraient plus par le circuit électrique extérieur) accompagnée d'une dégradation chimique et mécanique de la pile (aux températures de fonctionnement envisagées, l'eau issue de cette réaction parasite réagirait avec l'électrolyte).

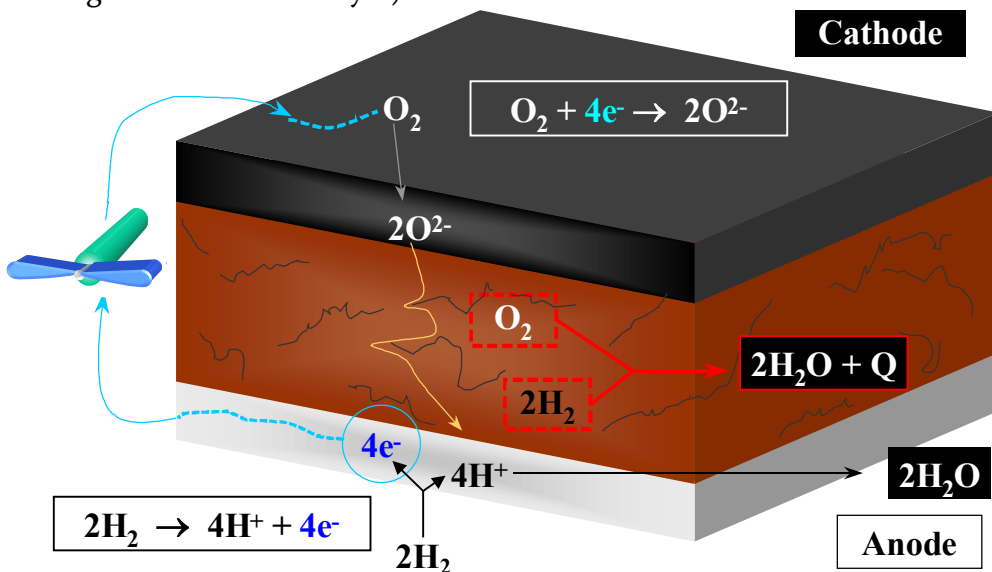


Figure II - 10 : Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide en présence de défauts microstructuraux

De plus, la présence d'une porosité fermée au sein de l'électrolyte perturberait le chemin de percolation des anions O^{2-} (tracé jaune sur la [figure II-10](#)) desservant ainsi le mécanisme de conduction. Tout type de porosité devra donc être évité.

En résumé, l'électrolyte devra présenter une densité relative aussi grande que possible.

II.4.1.2. SECONDE RAISON : EFFET DE LA POROSITÉ SUR LES MESURES D'IMPÉDANCE

La seconde raison pour laquelle l'électrolyte doit présenter une porosité totale nulle est liée à la méthode de caractérisation des propriétés électriques.

Kleitz M. & Steil M.C. [[II-30](#)] ont montré dans le cas de mesures d'impédance⁷ réalisées sur des échantillons de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium que la présence de porosité ouverte ou fermée engendrait un artéfact susceptible d'induire des erreurs d'interprétations lors de leur déconvolution (voir [figure II-11](#)).

Alors que le diamètre de l'arc de cercle haute fréquence (celui de gauche) devrait indiquer la résistance intragranulaire, le diamètre de l'arc basse fréquence (celui de droite) devrait, lui, représenter la résistance intergranulaire engendrée par les joints de grains. L'analyse de la [figure II-11](#) montre, d'une part, que la présence de porosité favorise l'augmentation de la résistance intergranulaire et, d'autre part, qu'elle entache la mesure du premier arc d'une erreur plus que non négligeable.

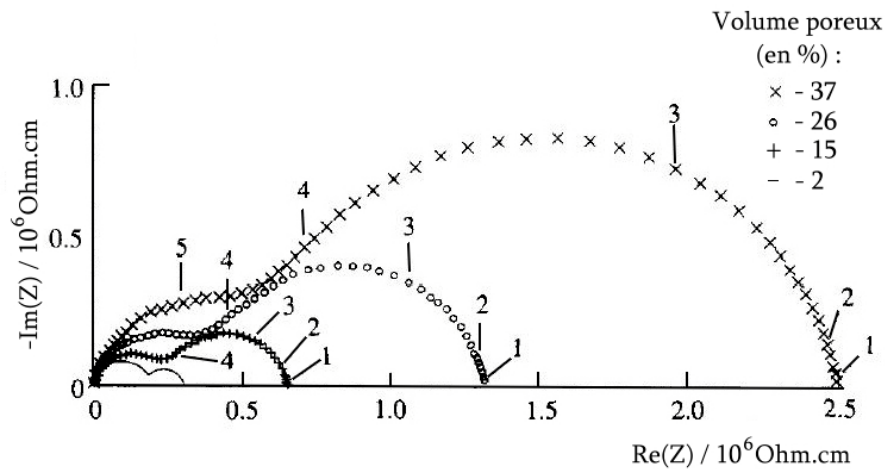


Figure II - 11 : Diagrammes d'impédance de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium obtenus sous différents volume poreux à 573 K [[II-31](#)] – les chiffres 1 à 5 associés aux points de mesure correspondent à l'exposant en base 10 de la valeur de la fréquence (exprimée en Hertz)

Dans ce cas-ci, afin d'éviter la présence d'artéfacts, le matériau doit être le plus dense possible.

⁷ Les explications relatives à cette technique seront détaillées au [Chapitre VIII](#).

II.4.2. Conditions de mise en forme

Afin d'éviter les problèmes occasionnés par la présence d'une porosité excessive, nous considérerons qu'une densité relative supérieure ou égale à 95 % en absence de toute porosité ouverte devra être atteinte pour valider le critère de densification.

À cette fin, l'étude des propriétés physico-chimiques du LSGM12 (nature des ions présents, granulométrie des poudres, mise en forme,...), des mécanismes de densification (diffusion superficielle, diffusion de volume, grossissement des grains,...) ainsi que les méthodes et conditions de frittage (présence ou non d'aide au frittage, utilisation de frittage sous micro-onde, frittage avec charge,...) s'avèrent être nécessaires.

Par ailleurs, bien que les phases à base de gallate de lanthane substitué présentent actuellement les meilleures propriétés de conduction anionique en oxygène, elles continuent néanmoins de présenter, aux températures de fonctionnement de la pile, des valeurs de résistance interne non négligeable. Par conséquent, afin de diminuer cette résistance, il sera nécessaire de réduire l'épaisseur de la composante électrolytique de la pile. Les techniques de dépôt (revêtement par immersion, dépôt par centrifugation⁸) utilisant des suspensions stables permettront la réalisation de cet objectif.

Ainsi, afin d'obtenir de bonnes conditions de reproductibilité aussi bien dans la synthèse des poudres que dans la préparation des suspensions ou encore lors de l'étape de mise en forme, il sera indispensable de contrôler la granulométrie des poudres synthétisées (morphologie, distribution en taille des grains,...) et de rechercher des méthodes de synthèse qui permettent le meilleur contrôle de ce paramètre.

II.4.2.1. CONTRÔLE GRANULOMÉTRIQUE ET MICROSTRUCTURALE

Les études réalisées sur la compréhension des mécanismes de densification [II-15] ont montré que la granulométrie d'une poudre favorable à une bonne densification était le résultat d'un compromis.

Concrètement, une poudre céramique est généralement constituée de grains non uniformes, plus ou moins agglomérés rendant la microstructure du comprimé à cru peu homogène et préjudiciable à un bon frittage.

La première caractéristique d'une "bonne poudre céramique" sera donc de certainement conduire à une microstructure à cru la plus homogène possible.

Dans le cas d'un modèle à deux grains assimilés à des sphères (leurs dimensions sont respectivement de 5 et 7 μm), Liniger E. & Raj R. [II-32] ont montré que la réalisation d'un empilement homogène était plus facile qu'avec une poudre constituée de sphères de même taille.

⁸ Les termes anglo-saxons correspondant sont respectivement "dip coating" et "spin coating".

Dans le cas de poudres céramiques, les distributions ne sont pas idéales. Elles sont dans le meilleur des cas uniformes. Il est dès lors difficile d'imaginer obtenir des distributions purement mono-, bi- ou trimodales afin de satisfaire les résultats obtenus par ces auteurs. De plus, à l'exception des colloïdes, les morphologies des poudres synthétisées restent généralement grossières et non sphériques.

Pour ces raisons, nous nous limiterons à préparer des poudres de distribution uniforme.

La deuxième caractéristique concerne le taux de densification après mise en forme à froid. Il est largement admis et prouvé que plus celui-ci est élevé, meilleure sera la densification [II-33 et II-34].

De plus, il sera de loin préférable de disposer d'une poudre parfaitement désagglomérée car si tel est le cas, les températures de frittage peuvent être abaissées de plusieurs centaines de degrés [II-35 et II-36].

La dernière caractéristique concerne la taille des particules. Comme nous l'expliquerons dans le **Chapitre VII**, la vitesse de grossissement des grains et la vitesse de densification sont indirectement reliées à ce paramètre. Par conséquent, selon l'influence respective de la granulométrie sur ces deux vitesses, le mécanisme de densification l'emportera ou non sur celui de la croissance des grains.

Toutefois, nous savons que le choix d'une granulométrie trop petite serait inutile [II-15]. En effet, dans ce cas, le mécanisme de grossissement est fortement activé et conduit rapidement à une microstructure à gros grains pour une densification médiocre.

Il est dès lors évident que le choix d'un rayon de grains judicieux ne pourra résulter que d'un compromis. En effet, une granulométrie trop grossière produira une vitesse de densification absolue trop faible.

Par conséquent, nous considérerons qu'une "bonne poudre céramique" devra répondre aux critères suivants :

- des grains dont la taille est de l'ordre du micron ;
- une largeur de distribution uniforme (ni trop large ni trop étroite) ;
- et d'une absence d'agglomérats.

II.4.2.2. *CONTRÔLE STRUCTURAL*

Une seconde condition, plus implicite celle-ci, bien que non rigoureusement nécessaire, est que les poudres synthétisées présentent, en plus d'une granulométrie appropriée, une phase cristalline adéquate exempte d'impuretés. Il faudra réussir à limiter la croissance des grains tout en formant la phase perovskite laquelle apparaît généralement à des températures supérieures à 1200°C, domaine de températures dans lequel les mécanismes de croissance des grains sont déjà activés.

En résumé, les objectifs expérimentaux de ce travail de recherche seront :

- de synthétiser une poudre désagglomérée de LSGM12 de granulométrie proche du micron et de distribution uniforme ;
- d'obtenir un matériau dense (>95%) ne présentant pas de porosité ouverte ;
- et d'étudier les propriétés électriques du composé $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$.

II.5. EN RÉSUMÉ

Pour des raisons économiques et pratiques, il serait intéressant d'abaisser la température de fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide du domaine des hautes températures (800°C – 1000°C) à celui des températures intermédiaires (500°C – 800°C). Cet abaissement permettrait de réduire les dégradations provoquées par les propriétés physico-chimiques intrinsèques aux composants présents dans une pile à oxyde solide, et d'ainsi, augmenter la durée de leur vie.

Une solution est donc d'utiliser un matériau hautement conducteur en anions O^{2-} . Pour ce faire, une alternative est de remplacer la zircone stabilisée (YSZ) par un composé appartenant à la famille des gallates de lanthane substitués. En effet, ces composés présentent une conductivité à 800°C comparable à celle du YSZ à 1000°C ($\sim 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$).

Ce chapitre a montré que la substitution du lanthane et celle du gallium respectivement par le strontium et le magnésium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$) influent sur les propriétés structurales, microstructurales et électriques du matériau. On observe, d'une part, qu'un maximum de solubilité est atteint lorsque le taux de substitution global $x+y$ est égal à 0,35 (au-dessus de cette valeur, la présence de phases secondaires semble être inéluctable) et d'autre part, que l'énergie d'activation associée au mécanisme de conduction diminue lorsque la teneur en strontium augmente et que celle en magnésium diminue.

Pour deux raisons, nous avons choisi d'étudier la composition $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$: la première est que cette composition est celle qui retenait le plus d'attention dans la littérature et la seconde est parce que les phases perovskites exemptes d'impuretés présentant des taux de substitution globaux supérieurs à 0,3 sont difficiles à obtenir.

Ce chapitre décrit ensuite, au moyen des éléments de structure exprimés par les notations de Kröger – Vink, comment la substitution aliovalente du lanthane et du gallium par le strontium et par le magnésium forment les lacunes anioniques $\text{V}_\text{O}^\bullet$.

Ceci nous a permis d'introduire la corrélation qui existe entre les propriétés structurales et les propriétés électriques. Elle est réalisée à l'aide de la loi d'Arrhénius laquelle montre l'évolution de la conductivité ionique σ en fonction de la température T . Dans ce cas, l'énergie d'activation E_a associée au mécanisme de conduction correspond à l'enthalpie de migration ΔH_m .

Par ailleurs, la discussion relative au groupe d'espace du LSGM12 à température ambiante a montré que, bien que ce composé présente une structure perovskite, le facteur de tolérance de Goldschmidt définissant le domaine d'existence de la structure (distorsion orthorhombique, structure cubique, etc.) est mis en défaut en raison d'une coordination multiple (9, 10 ou 12) de l'atome de lanthane.

De plus, en raison du faible pouvoir de diffusion des atomes d'oxygène lors des mesures par diffraction aux rayons X sur poudre, il est nécessaire de caractériser ce composé à l'aide de la diffraction aux neutrons. Ainsi, cette technique montre que les distorsions du réseau cubique idéal de la perovskite sont souvent très faibles. Elles peuvent être décrites à l'aide des notations de Glazer qui s'appuient sur les basculements en phase et/ou en anti-phase des octaèdres pour définir tel ou tel autre groupe d'espace.

De ce fait, la symétrie monoclinique $I2/a$ (de notation de Glazer $b^- a^- b^-$) semble être la plus appropriée et sera retenue pour les comparaisons à venir. Notons que quel que soit le groupe d'espace ($Imma$ ou $Pnma$), il semble que les lacunes soient préférentiellement localisées sur les sites apicaux des octaèdres.

Le changement de pente observé à 600°C sur les graphiques d'Arrhénius semble montrer que les lacunes ordonnées à basse température (<600°C) deviennent désordonnées à plus haute température. Par conséquent, au-dessus de cette température, l'énergie d'activation associée au mécanisme de conduction correspond à l'enthalpie de migration ΔH_m et en dessous de cette température, une énergie enthalpique supplémentaire ΔH est ajoutée. Cette énergie correspond à l'enthalpie de prise au piège des lacunes : l'énergie d'activation E_a est alors égale à la somme $\Delta H_m + \Delta H$. Ces enthalpies valent respectivement 0,87 eV et 0,24 eV.

Finalement, les propriétés microstructurales essentielles au bon fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide ont été considérées. Nous avons vu qu'afin d'éviter d'éventuelles réactions parasites entre le gaz comburant et le gaz combustible, aucune porosité ouverte ne devait être présente dans le matériau. Par ailleurs, afin de perturber au minimum le chemin de percolation des anions O^{2-} et d'éviter tout artéfact lors de la caractérisation par spectroscopie d'impédance, le matériau doit également disposer d'une porosité fermée la plus faible possible. Pour ces deux raisons, le matériau final devra présenter une densité relative supérieure à 95 %.

L'élaboration de pièces présentant de telles propriétés ne peut être réalisée qu'en contrôlant de manière précise la granulométrie des poudres de départ et l'étape de mise en forme. Ces conditions fixent et établissent ainsi l'objectif expérimental de ce travail de recherche : synthétiser une poudre de LSGM12 homogène, désagglomérée, de granulométrie proche du micron et de distribution uniforme.

Références Bibliographiques

- II-1 SINGH P. & Minh N.Q. (2004) Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **1**, 5-15.
- II-2 WEBER A. & Ivers-Tiffée E. (2004) Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *J. Power Sources* **127**, 273-283.
- II-3 ISHIHARA T., Matsuda H. and Takita Y. (1994) Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3801-3803.
- II-4 FENG M. & Goodenough J.B. (1994) A superior oxide-ion electrolyte. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 663-672.
- II-5 HUANG P.-N. & Petric A. (1996) Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1644-1648.
- II-6 HUANG K., Tichy R.S. and Goodenough J.B. (1998) Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: part I, Phase Relationships and Electrical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2565-2575.
- II-7 GOLDSCHMIDT V.M. (1926) *Geochemische Verteilungsgesetze Der Elemente VII, VIII.*
- II-8 SHANNON R.D. (1976) Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **32**, 751-767.
- II-9 SHANNON R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **32**, 751-767.
- II-10 TROFIMENKO N. & Ullmann H. (1999) Transition metal doped lanthanum gallates. *Solid State Ionics* **118**, 215-227.
- II-11 GIAQUINTA D.M. & Loye H.-C. (1994) Structural Predictions in the ABO₃ Phase Diagram. *Chem. Mater.* **6**, 365-372.
- II-12 VASYLECHKO L., Matkovskii A., Suchocki A., Savytskii D. and Syvorotka I. (1999) Crystal structure of LaGaO₃ and (La,Gd)GaO₃ solid solutions. *J. Alloys Compd.* **286**, 213-218.
- II-13 HAYASHI H., Inaba H., Matsuyama M., Lan N.G., Dokiya M. and Tagawa H. (1999) Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics* **122**, 1-15.
- II-14 KROGER F.A. & Vink H.J. (1956) *Solid State Physics*. Academic press, Inc., New York.
- II-15 BERNACHE-ASSOLLANT D. (1993) *Chimie-Physique Du Frittage*. Hermes, Paris.
- II-16 KIM J.-H. & Yoo H.-I. (2001) Partial electronic conductivity and electrolytic domain of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}. *Solid State Ionics* **140**, 105-113.
- II-17 JANG J.H. & Choi G.M. (2002) Partial electronic conductivity of Sr and Mg doped LaGaO₃. *Solid State Ionics* **154-155**, 481-486.

- II-18 KILNER J.A. & Steele B.C.H. (1981) Mass transport in anion-deficient fluorite oxides. In: *Nonstoichiometric Oxides* (Ed. O.Toft Srensen). Academic press Inc., New York.
- II-19 GOODENOUGH J.B. (2003) Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research* **33**, 91-128.
- II-20 GOODENOUGH J.B. (1995) Crystalline solid state electrolytes II: Material design. In: *Solid State Electrochemistry* (Ed. P.G.Bruce). Cambridge University Press, Cambridge . New York.
- II-21 DRENNAN J., Zelizko V., Hay D., Ciacchi F.T., Rajendran S. and Badwal S.P.S. (1997) Characterisation, conductivity and mechanical properties of the oxygen-ion conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *J. Mater. Chem.* **7**, 79-83.
- II-22 PETRIC A., Huang P.-N. & Skowron A. THORSTENSEN B. [Proceedings 2nd European solid oxide fuel cell forum], 751-760. 1996. Göttingen, Germany.
- II-23 ISLAM M.S. (2002) Computer modelling of defects and transport in perovskite oxides. *Solid State Ionics* 75-85.
- II-24 ISLAM M.S. & Davies R.A. (2004) Atomistic study of dopant site-selectivity and defect association in the lanthanum gallate perovskite. *J. Mater. Chem.* **14**, 86-93.
- II-25 SLATER P.R., Irvine J.T.S., Ishihara T. and Takita Y. (1998) The structure of the oxide ion conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ by powder neutron diffraction. *Solid State Ionics* **107**, 319-323.
- II-26 GLAZER A.M. (1972) The classification of tilted octahedrain perovskites. *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.* **B28**, 3384-3392.
- II-27 WOODWARD P.M. (1997) Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.* **B53**, 32-43.
- II-28 LERCH M., Boysen H. and Hansen T. (2001) High-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 445-455.
- II-29 VASYLECHKO L., Vashook V., Savytskii D., Senyshyn A., Niewa R., Knapp M., Ullmann H., Berkowski M., Matkovskii A. and Bismayer U. (2003) Crystal structure, thermal expansion and conductivity of anisotropic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{Mg}_{2x}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0.05, 0.1$) single crystals. *J. Solid State Chem.* **172**, 396-411.
- II-30 KLEITZ M. & Steil M.C. (1996) Microstructure blocking effects versus effective medium theories in YSZ. *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 819-829.
- II-31 SEABRA M.P. & Ferreira V.M. (2002) Synthesis of $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics for microwave applications. *Mater. Res. Bull.* **37**, 255-262.
- II-32 LINIGER E. & Raj R. (1987) Packing and sintering of two-dimensionnal structures made from bimodal particle size distributions. *Journal of American Ceramic Society* **70**, 843-849.
- II-33 GRESKOVICH G. (1972) Effect of green density on the initial sintering of alumina. *Phys. of Sint.* **4**, 33-46.

- II-34 DESSEMOND, M. (1991) *Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Application à l'alumine et à la zircone yttrée*. Thèse de l'Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- II-35 RHODES W.H. (1981) Agglomerate and particles size effects on sintering yttria-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 19-22.
- II-36 BARRINGER E.A., Brook R. & Bowen H.K. (1984) The sintering of monodisperse TiO₂. In: *Sintering and Heterogenous Catalysis* (Ed. G.C.Kuczynski & A.E.Miller). Plenum-Press, New-York.

CHAPITRE III

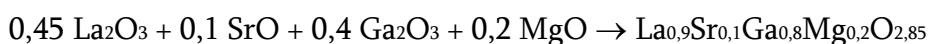
SYNTHÈSE EN VOIE SOLIDE

Pour apprendre quelque chose aux gens, il faut mélanger ce qu'ils
connaissent avec ce qu'ils ignorent.

[Pablo Picasso]

CHAPITRE III : SYNTHÈSE EN VOIE SOLIDE

Depuis les céramiques classiques (porcelaine, faïence...) à celles qualifiées de plus élaborées (phases supraconductrices, matériaux réfractaires, boucliers thermiques...), la méthode traditionnelle, en chimie inorganique, pour la préparation des poudres correspondantes est réalisée à partir de réactions dites “à l’état solide” ou “en voie solide”. Dans le cas du LSGM12, cette réaction consiste à préparer le produit souhaité en faisant réagir les oxydes constitutifs à haute température. Elle est représentée par l’équation chimique suivante :



Équation III - 1

Au cours de ce procédé de synthèse, la diffusion des ions au sein des phases solides initiales et à travers des interfaces nouvellement produits joue un rôle essentiel non seulement dans les mécanismes intervenant lors de la synthèse du produit final mais également dans les résultats cristallographiques et microstructuraux obtenus. L’observation régulière de ces propriétés nous permettra d’obtenir des informations pertinentes pour améliorer la compréhension des différents processus structuraux et microstructuraux.

Ainsi, ce chapitre commence par décrire les mécanismes de formation de la phase perovskite LaGaO_3 produite lors de la synthèse à l’état solide à partir des oxydes correspondant et ce, aussi bien à l’échelle macroscopique qu’à l’échelle atomique. Il montre toute l’importance que revêtent la nature des interfaces, les broyages intermédiaires et la granulométrie (surtout la taille et le rapport de taille) des poudres de départ. Nous considérerons notamment lequel des deux cations, La^{3+} ou Ga^{3+} , diffuse le plus rapidement.

Afin de vérifier leur niveau de pureté, chaque poudre de départ (La_2O_3 , SrCO_3 , Ga_2O_3 et MgO) est caractérisée par analyse thermique et par diffraction aux rayons X. Leur granulométrie et leur niveau de cohésion (présence de cristallites, d’agglomérats et/ou d’agrégats) sont déterminés par microscopie électronique à balayage, par granulométrie à diffusion laser et par l’analyse d’isothermes d’adsorption d’azote. L’ensemble des résultats est examiné et discuté.

L’évolution structurale du milieu réactionnel est ensuite suivie au cours de la synthèse. Nous verrons qu’une composition à plusieurs éléments telle que celle du LSGM12 ne peut former la phase perovskite souhaitée sans passer par des intermédiaires réactionnels. Les mécanismes d’insertion des cations substitutifs Sr^{2+} et Mg^{2+} au sein du LaGaO_3 sont également discutés. Nous montrerons ensuite l’influence qu’ont les broyages intermédiaires sur la formation des phases formées, sur les températures de calcination ainsi que sur la durée des paliers.

Nous décrirons également l'évolution microstructurale du milieu réactionnel en fonction de la température de calcination. Il sera caractérisé par microscopie électronique à balayage et par l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote. Les mécanismes microstructuraux (disparition des volumes mésoporeux, activation des mécanismes de croissance des grains) seront détaillés. Finalement, la distribution en taille de particules et leur niveau de cohésion seront discutés pour différentes températures de calcination : 1200°C, 1300°C et 1400°C.

III.1. DIFFUSION EN VOIE SOLIDE

III.1.1. Principe du mécanisme

Nous illustrerons ce principe dans le cas de la formation de la phase perovskite $A^{III}B^{III}O_3$ obtenue depuis les oxydes constitutifs A_2O_3 et B_2O_3 . Notons qu'afin de simplifier les explications relatives à la description du mécanisme de diffusion, deux hypothèses seront posées.

La première porte sur la réactivité des cations. En effet, les cations A^{3+} et B^{3+} étant de même étage d'oxydation, leur réactivité, fonction de leur mobilité, dépendra surtout de leur rayon ionique.

La seconde hypothèse porte sur la diffusion des anions oxygènes. Il est possible de considérer, à l'aide du bilan de la réaction illustré par la [figure III-1](#), que la réaction se produit en laissant les anions O^{2-} immobiles.

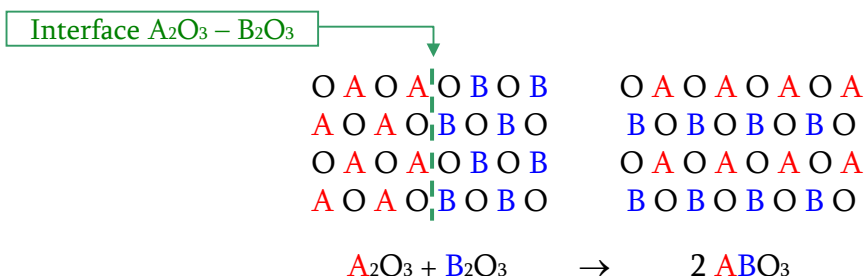
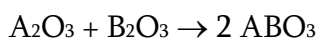


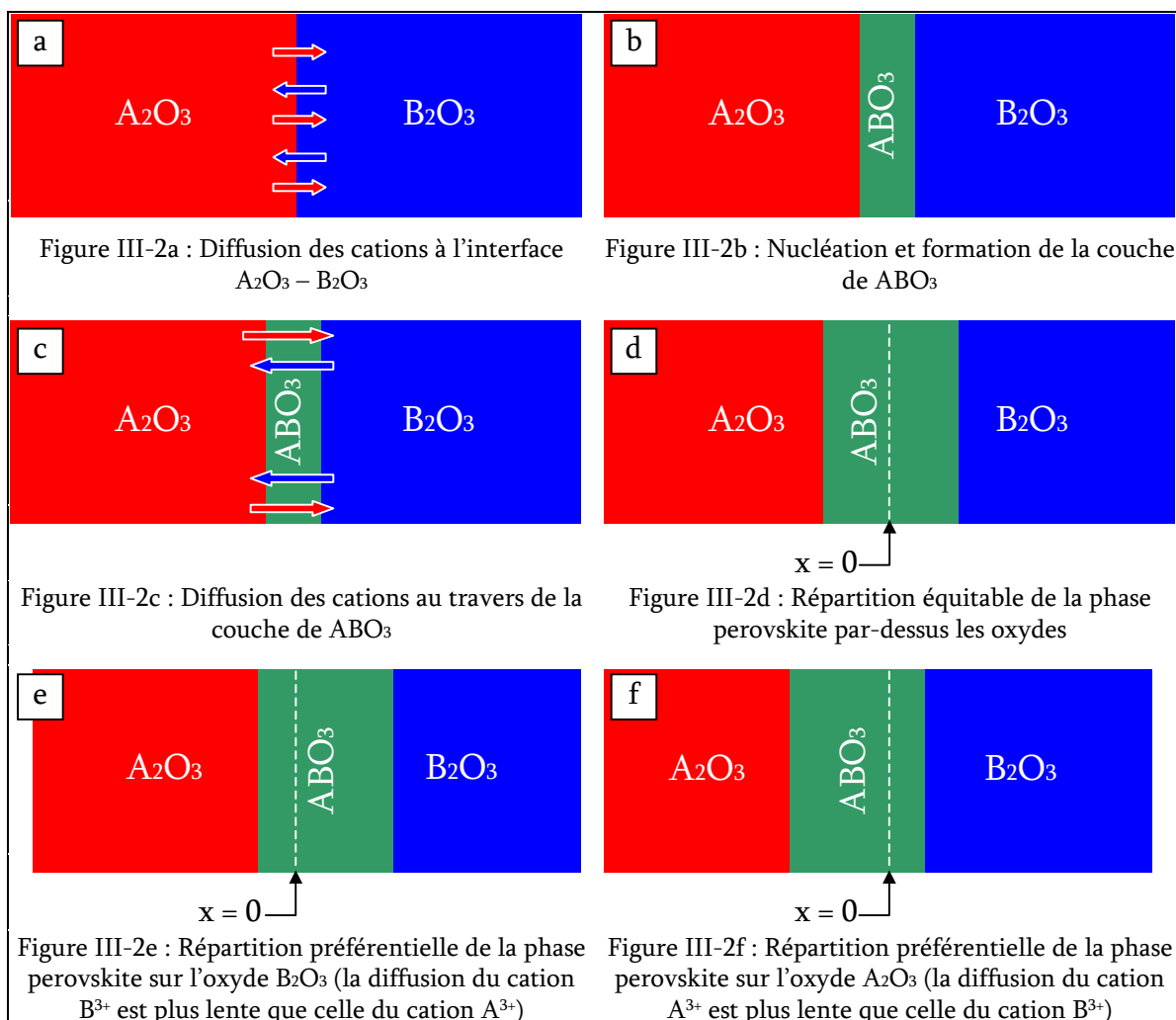
Figure III - 1 : Illustration de l'hypothèse de la non mobilité des anions O^{2-}

Le mécanisme de formation des phases produites lors des synthèses en voie solide repose essentiellement sur la diffusion des espèces actives présentes. Il se réalise généralement en deux étapes [III-1]. Lorsque la température permet une cinétique suffisante pour la diffusion des cations au contact de deux grains ([figure III-2a](#)) une mince couche de ABO_3 ([figure III-2b](#)) se forme selon l'équation III-2. Cette couche produit deux interfaces distincts : A_2O_3 – phase perovskite et phase perovskite – B_2O_3 . Cette étape est l'étape de nucléation. Elle peut être plus ou moins lente selon les différences structurales existant entre les phases concernées.



Équation III - 2

Lors de la seconde étape, les cations vont ensuite diffuser au travers de la couche de ABO_3 (figure III-2c). Bien que, selon la nature des interfaces (différences structurales) et la mobilité relative des cations, plusieurs situations peuvent être examinées. Nous en considérerons trois.



Figures III - 2 : Illustration du mécanisme réactionnel en voie solide lors de la formation d'une phase perovskite ABO_3

La première est de supposer que les deux cations et les deux interfaces migrent de manière identique. La phase ABO_3 se répartira alors de manière équitable par rapport aux oxydes initiaux (voir figure III-2d). Les deux situations suivantes correspondent aux cas où l'un des interfaces diffuse plus rapidement que le second. Dans ces deux situations, la phase perovskite ABO_3 se formera préférentiellement du côté où le cation diffuse le plus lentement (figure III-2e et III-2f).

Le mécanisme physico-chimique de la réaction aux interfaces peut également être représenté à l'échelle atomique [III-2] à partir de la figure III-3.

Pour des raisons de simplicité, seule la diffusion de l'espèce B et la migration de l'interface $A_2O_3 -$ perovskite qui l'accompagne seront illustrés. Les atomes d'oxygène n'y sont pas représentés.

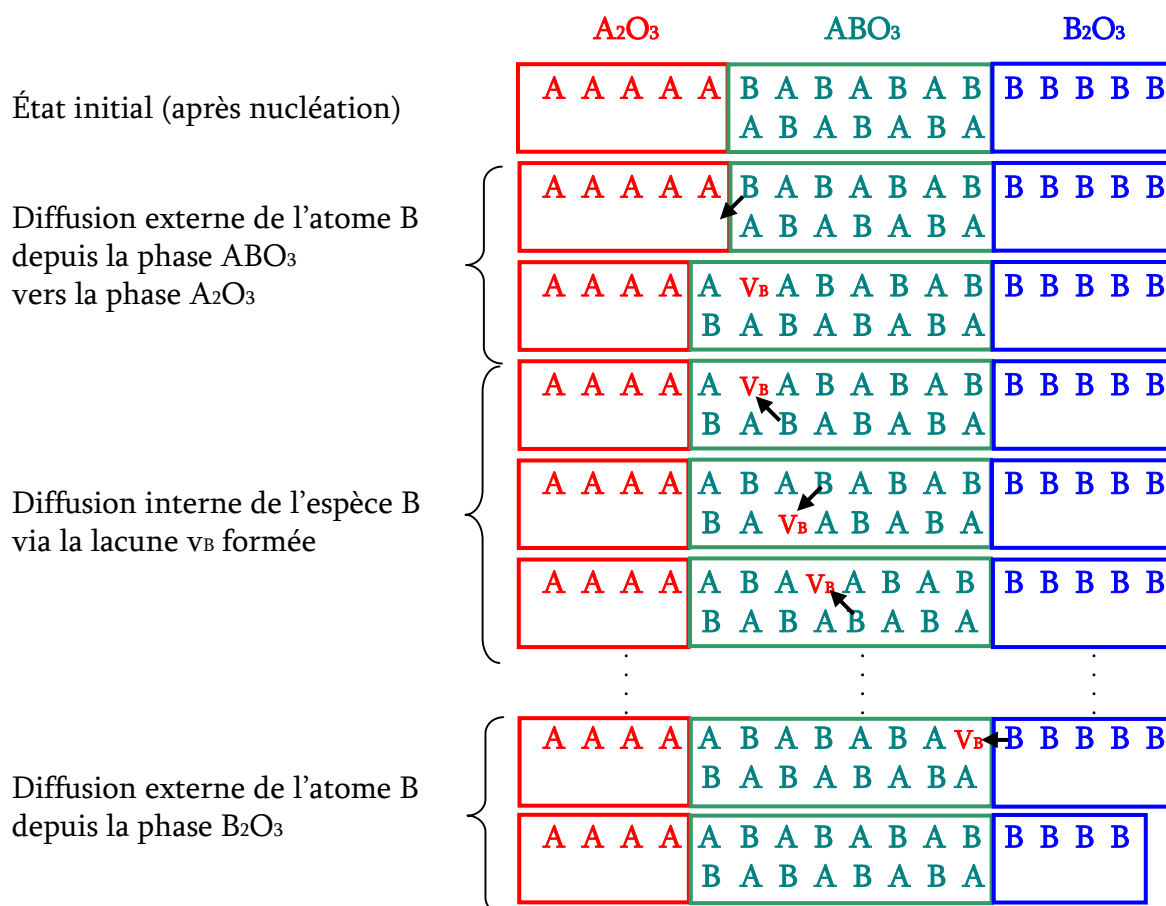


Figure III - 3 : Illustration du processus physico-chimique de réaction dans le système $A_2O_3 - ABO_3 - B_2O_3$ durant la croissance de la couche ABO_3 au détriment du composé B_2O_3

Cette illustration montre très aisément que l'interface actif est celui se situant du côté de l'oxyde possédant le cation le moins mobile.

Pour conclure, nous voyons que quelles que soient les situations envisagées (interfaces présentant une mobilité équivalente ou distincte), au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche d' ABO_3 produite augmente, la distance relative à parcourir par les cations (plus précisément par les lacunes) s'allongera occasionnant ainsi une réduction de la cinétique allant jusqu'à figer le système avant que la réaction ne soit complètement terminée.

Notons que l'éventualité de la formation de phases liquides ou de systèmes multiphasés n'a pas été envisagée.

III.1.2. Broyages intermédiaires

Sur base des informations précédentes et afin de suivre le cours des réactions lors de la formation de la phase LSGM12, des broyages intermédiaires seront réalisés au cours du traitement thermique. Non seulement ils rétablissent le contact entre les oxydes de départ (cf. $A_2O_3 - B_2O_3$), mais entraînent également la création de tensions mécaniques favorisant la réactivité chimique des phases présentes.

Par ailleurs, en plus de ce rôle d'activateur chimique, les broyages intermédiaires permettent d'assurer, dans la mesure du possible, une amélioration de l'homogénéité du milieu réactionnel et d'opérer la réaction de manière quantitative.

III.1.3. Importance de la granulométrie

Il est aisé de comprendre que, pour des raisons économiques, énergétiques et chimiques (contamination de la poudre due à l'érosion de la jarre), il convient de minimiser le nombre de broyages intermédiaires. Ainsi, afin d'augmenter les surfaces de contact et de favoriser l'inter-diffusion des ions, il paraît souhaitable de pouvoir disposer, dès le départ, de poudres de granulométrie relativement fine.

Par ailleurs, les grains de l'oxyde dont le cation diffuse le plus rapidement devraient idéalement posséder une taille supérieure à ceux de l'oxyde dont le cation diffuse le plus lentement [III-3].

Expérimentalement, il faudra donc vérifier, par l'étude du couple d'inter-diffusion $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ (espèces prépondérantes dans le LSGM12), quel est le cation qui diffuse le plus rapidement. La figure III-4 illustre les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage (l'analyse EDX n'est pas présentée).

Les pastilles de La_2O_3 et de Ga_2O_3 ont été comprimées uniaxialement à 150 MPa avant d'être traitées à 1400°C pendant 6 heures. La pastille densifiée de La_2O_3 est ensuite déposée sur celle de Ga_2O_3 pour former le couple d'inter-diffusion. Les pastilles sont finalement recuites à 1350°C pendant 12 heures. La phase perovskite semble apparaître du côté du La_2O_3 précisant, probablement en raison de sa plus petite taille, que le cation Ga^{3+} diffuse le plus rapidement.

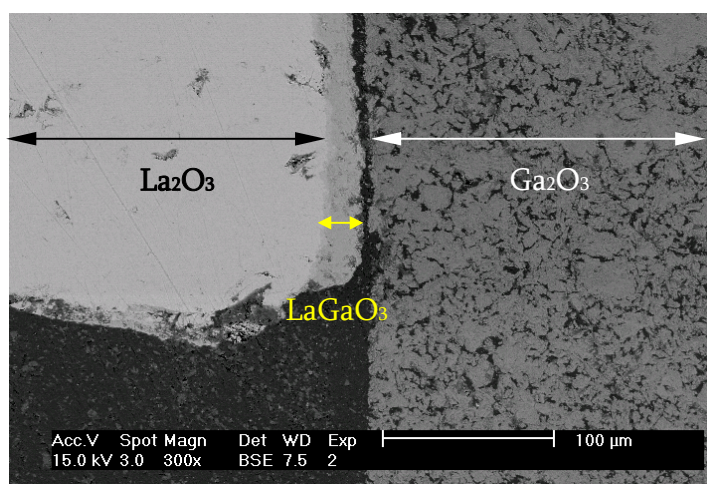


Figure III - 4 : Micrographie électronique à balayage d'un couple d'inter-diffusion $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ traité à 1350°C pendant 12 heures

Par conséquent, nous veillerons à ce que la granulométrie du La_2O_3 soit effectivement plus fine que celle de l'oxyde de gallium. Dans le cas contraire (voir figure III-5), il est vraisemblable que la réaction s'arrêtera après la formation d'une couche de LaGaO_3 à la surface des grains de La_2O_3 produisant ainsi un système biphasé.

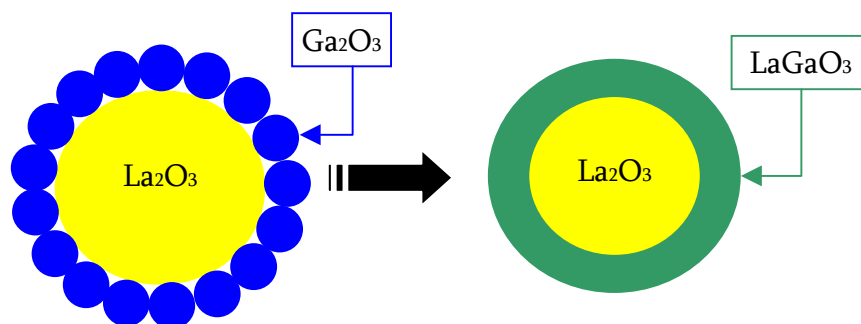
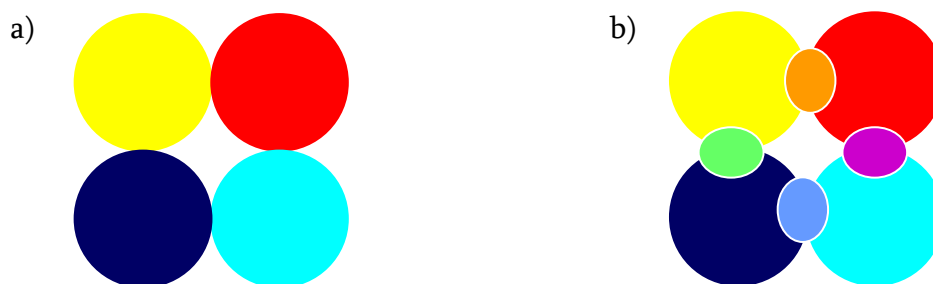


Figure III - 5 : Illustration du mécanisme réactionnel lors de la formation du gallate de lanthane à l'état solide à partir de grains de La_2O_3 de tailles supérieures à ceux du Ga_2O_3

III.1.4. Une composition à quatre cations

Dans le cadre de la préparation du LSGM12, la situation est légèrement différente. En effet, le mélange réactionnel ne contient plus deux oxydes au départ mais bien quatre (dont certains demeurent minoritaires). La question qui se pose est la suivante : “Le mélange de ces derniers dans un mortier en agate sera-t-il suffisant pour assurer une bonne homogénéisation et garantir la formation du composé souhaité : $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$?”.

Précédemment, nous avons vu, lors de l'illustration du mécanisme réactionnel correspondant à la formation de la phase ABO_3 , qu'une seule nouvelle phase (la phase perovskite) naissait du contact des deux oxydes A_2O_3 et B_2O_3 initiaux. Dans un cas idéal (où les dimensions des grains ainsi que les proportions volumiques seraient comparables et où les grains seraient effectivement réactifs deux à deux), le résultat découlant du contact de quatre oxydes distincts, à titre d'exemple, pour un agencement géométrique simple (figure III-6a), impliquerait la formation de quatre nouvelles phases (figure III-6b).



Figures III - 6 : Formation de nouvelles phases résultant de la mise en contact de quatre oxydes distincts a) avant et b) après l'application d'un traitement thermique

La formation de ces phases résulterait donc, non pas de conditions d'équilibres thermodynamiques à proprement parlé, mais plutôt d'une limitation géométrique (les contacts intergranulaires). Ces phases intermédiaires, exigeant une énergie d'activation plus faible que celle conduisant à la formation du produit final, peuvent alors être considérées comme les produits cinétiques de la réaction. Le LSGM12 sera, lui, considéré comme le produit thermodynamique. Ces propos peuvent être illustrés à l'aide de la figure III-7.

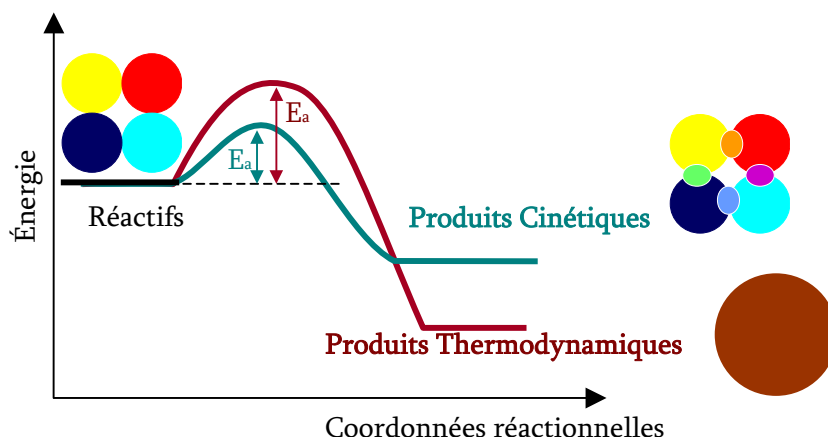


Figure III - 7 : Diagramme énergétique des produits formés au cours d'une réaction à l'état solide

Il est ainsi facile de comprendre que les phases secondaires apparaîtront à des températures inférieures à celle du LSGM12.

III.1.5. Préliminaires

Rappelons ici que l'objectif principal de ce travail de recherche est de synthétiser une poudre pure de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,85}$ dont la caractéristique première est une distribution en taille de particules dont le maximum est proche du micron. Dans ce but, nous avons décidé d'envisager la voie solide.

Lors des études antérieures, beaucoup d'auteurs [III-4 à III-9] ont montré que la préparation du LSGM12 nécessitait des conditions plutôt sévères et coûteuses. Souvent, les températures et les durées de synthèse sont respectivement comprises entre 1450°C et 1500°C et entre 6 et 36 heures.

De plus, la durée de synthèse est encore allongée à cause des broyages intermédiaires effectués sur les échantillons en cours de calcination entre 800°C et 1500°C. Comme nous le verrons, bien que ces étapes permettent d'améliorer de manière significative l'homogénéité du mélange, elles produisent néanmoins des particules essentiellement composées d'agglomérats de morphologie assez grossière et présentant une distribution en taille plutôt large.

Il va de soi qu'il serait très intéressant d'une part d'obtenir des poudres de granulométrie adéquate et d'autre part d'adoucir les conditions de réaction. L'abaissement de la température de calcination diminuerait la croissance des grains ainsi que, notamment, les coûts de production.

Ainsi, bien que la synthèse en voie solide ne semble pas être la plus appropriée pour réaliser notre objectif, elle sera malgré tout testée à titre de comparaison.

III.2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS DES POUDRES DE DÉPART

Comme il a été signalé plus haut, la synthèse par voie solide du LSGM12 est effectuée à partir des oxydes constitutifs. Cependant, en raison du caractère réactionnel de l'oxyde basique SrO et du fait que sa réactivité est accrue s'il est formé in situ par décomposition du carbonate, nous avons utilisé le SrCO₃ comme réactif. L'ensemble des réactifs utilisés dans la préparation du LSGM12 est repris dans le [tableau III-1](#).

Tableau III - 1 : Sources des réactifs de départ

Réactifs	Source
La ₂ O ₃	Alfa Aesar ® 99,9 % REO
SrCO ₃	UCB ® p.a.
Ga	ABCR ® 99,99 %
MgO	Aldrich ® 99 %

Il est à noter qu'en raison de son coût élevé, l'oxyde de gallium a été préparé à partir de gallium métallique selon le mode opératoire décrit ci-après.

III.2.1. Préparation de l'oxyde de gallium

Un volume de 200 ml d'acide nitrique concentré (J.T. Baker ® Baker Analyzed 65 %) est ajouté à 20 g de gallium métallique. Dans le but de favoriser la cinétique de l'attaque, le thermostat de la plaque chauffante est fixé à 150°C et dure généralement 2 jours. Après disparition complète du gallium métallique et un retour de la solution à température ambiante, de l'ammoniaque concentré (BDH AnalaR ® 25 %) est ajouté à la pipette pasteur, d'abord pour neutraliser l'excédent d'acide nitrique et ensuite pour former un gel d'oxyhydroxyde de gallium (GaOOH). Ce gel est alors centrifugé à 3 000 tours par minute avant d'être lavé à l'eau désionisée (ces deux opérations sont réalisées deux fois). Finalement, le composé amorphe est séché dans une étuve à 100°C. Le résidu sec obtenu est alors chauffé jusqu'à 900°C pendant 2 heures pour former l'oxyde de gallium Ga₂O₃.

III.2.2. Granulométrie des poudres de départ

Les poudres réactives seront caractérisées selon deux critères. Le premier critère est celui de la pureté. Celle-ci sera vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre enregistré à température ambiante à l'aide du Diffractomètre Siemens D5000 (radiation K_α du cuivre).

Le second critère est plutôt microstructural. Il concerne l'état morphologique des grains qui est directement en relation avec la surface active et donc avec la cinétique de la réaction. La morphologie sera caractérisée à différentes échelles.

Alors que le microscope électronique Philips ESEM XL30 FEG en mode balayage est utilisé pour déterminer la taille et la morphologie des particules discrètes ; le granulomètre à diffusion laser Malvern – Mastersizer 2000 – Hydro 2000S évalue leur

distribution en taille en milieu aqueux. Enfin, l'analyse des isothermes d'adsorption – désorption d'azote réalisées à 77 K par le Sorptomatic Carlo Erba 1900 sera utilisée afin de déterminer la surface spécifique de ces poudres (les détails relatifs au principe de cette dernière technique de caractérisations seront repris dans l'[Annexe 3 : Analyse des isothermes d'adsorption d'azote](#)).

Ainsi, ces trois techniques d'analyse sont complémentaires. Alors que la microscopie électronique permet d'observer directement la morphologie des grains et l'assemblage des particules primaires, elle fournit difficilement, en raison de l'échantillonnage restreint, une distribution convenable et fiable en taille de particules.

Ce problème d'échantillonnage est moins critique dans les mesures par diffusion laser en milieu aqueux qui permettent en outre d'étudier les effets de désagglomération par l'utilisation d'ultrasons.

Par contre, la surface spécifique des particules déterminée au moyen des isothermes d'adsorption d'azote permettra de calculer le diamètre moyen d'une sphère équivalente aux particules primaires (la méthode utilisée pour calculer ce diamètre est détaillée dans l'[Annexe 3](#)). Elle permettra également de décrire au mieux l'évolution de la réactivité du milieu.

Pour terminer, notons que la mesure de la surface spécifique peut être influencée par la forme des particules, l'état de rugosité de la surface et/ou la présence de pores. La microscopie électronique permettra, éventuellement, d'observer la présence de ces effets.

Par conséquent, l'observation et l'analyse des résultats issus de ces trois techniques spécifieront les caractéristiques des poudres étudiées. À partir des résultats obtenus, il sera dès lors possible de caractériser le degré de cohésion des poudres et de démontrer la présence d'agrégats (assemblage friable de particules peu consolidées [[III-10](#)]) ou d'agglomérats (assemblage rigide de particules consolidées [[III-10](#)]).

Par ailleurs, à cause de la difficulté à distinguer les matériaux consolidés de ceux qui le sont moins, trois degrés de cohésion sont considérés. Ceux-ci dépendent de la relation existant entre les diamètres moyens \varnothing_{BET} et $\varnothing_{\text{Distr.}}$: le premier est calculé à partir de la valeur de la surface spécifique S_{BET} et le second depuis la surface spécifique $S_{\text{Distr.}}$ calculée (à l'aide du logiciel Mastersizer 2000) à partir de la distribution en taille de particules (voir [tableau III-2](#)).

Tableau III - 2 : Définition des degrés de cohésion présents au sein d'une poudre céramique

	Relation entre les valeurs de diamètre			Cohésion
Agrégats mous	\varnothing_{BET}	\approx	$\varnothing_{\text{Distr.}}$	Faible
Agrégats durs		$<$		Bonne
Agglomérats		\ll		Forte

Ainsi, les agrégats mous sont constitués d'amas de particules qui peuvent être désagrégés en présence d'ultrasons [III-11]. Ces dernières sont reliées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals ou électrostatiques et sont généralement de taille inférieure au micron. De ce cas, les diamètres \varnothing_{BET} et $\varnothing_{\text{Distr.}}$ seront du même ordre de grandeur.

À l'inverse, les agrégats durs persisteront en présence d'ultrasons et $\varnothing_{\text{Distr.}}$ sera plus grand que \varnothing_{BET} .

De manière générale, les agglomérats sont des grains ayant déjà subi un traitement thermique au cours duquel la coalescence et la croissance des grains peuvent être observées (voir Chapitre VII). Le résultat de ces processus physico-chimiques est la formation de particules soudées formant des grains de grande taille (plusieurs microns) impossible à défaire au moyen d'ultrasons. Il est à noter que les agglomérats sont plus compacts que les agrégats durs.

Avant de considérer le cours de la réaction de formation du LSGM12, les poudres des oxydes de départ seront caractérisées.

III.2.2.1. OXYDE DE LANTHANE La_2O_3

Comme le montre la figure III-8, le diffractogramme de la poudre de La_2O_3 présente les raies caractéristiques de cette structure cristallographique. Ces raies sont accompagnées, de manière significative, par celles de l'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ correspondant. On peut déjà noter, et il le sera souligné un peu plus loin (Chapitre III.2.4), que la présence de cette seconde phase n'entachera pas la quantification expérimentale de la réaction de synthèse du LSGM12.

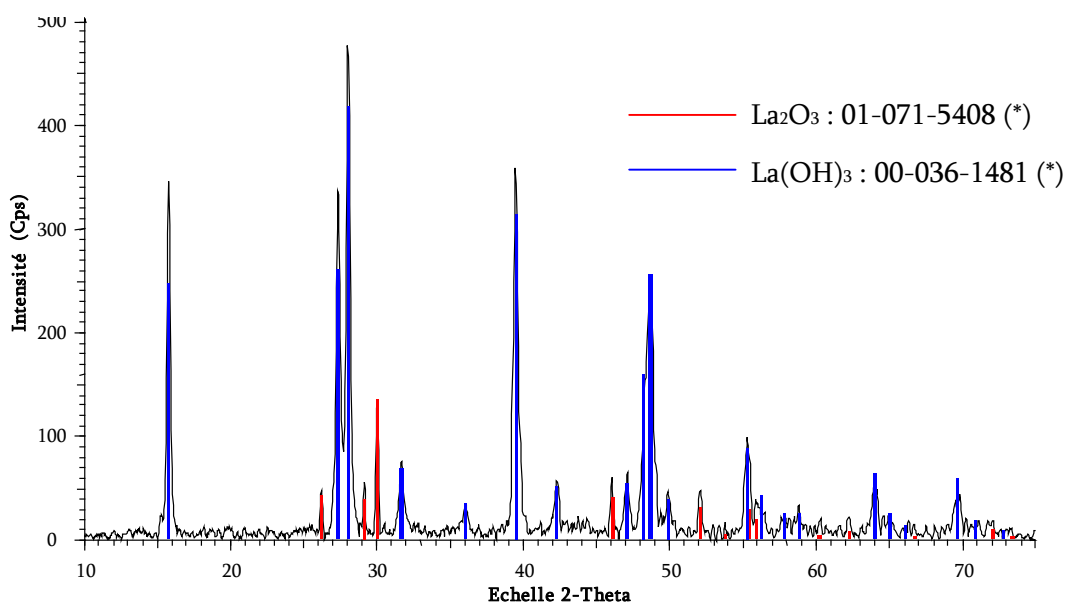
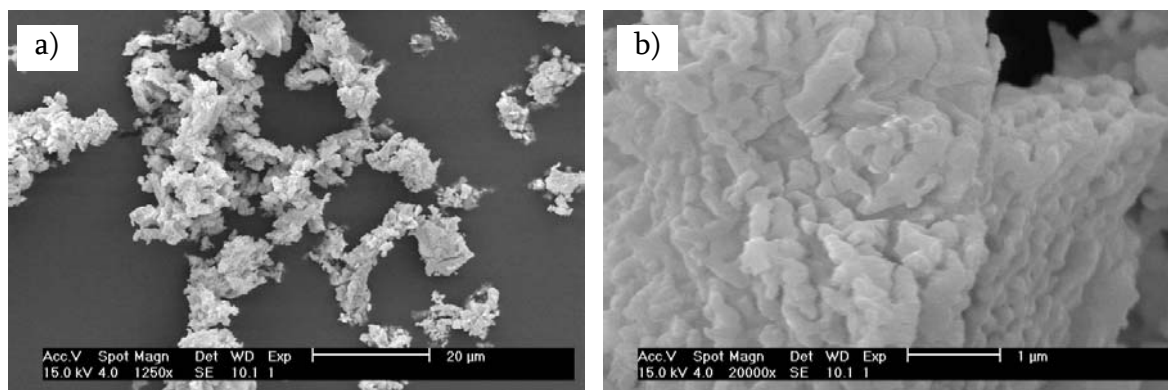


Figure III - 8 : Diffractogramme aux rayons X de la poudre La_2O_3 Alfa Aesar ® 99,9 % REO

Les micrographies électroniques à balayage montrent, d'une part, à un grossissement de 1 250 fois (voir [figure III-9a](#)), des poudres constituées de particules grossières et irrégulières. Leur taille semble être supérieure à 10 μm . D'autre part, à un grossissement plus important ([figure III-9b](#)), il semble que ces grains soient constitués d'amas de particules primaires de plus petites tailles. Leur largeur semble être comprise entre 200 et 300 nm.



Figures III - 9 : Micrographies électroniques de la poudre de La_2O_3 sur lesquelles a) les amas de b) particules primaires peuvent être observés

La comparaison des résultats obtenus à partir de l'analyse granulométrique avec les données déduites de la détermination de la surface spécifique (isotherme d'adsorption d'azote) permettra de préciser la nature molle ou dure des agrégats.

La [figure III-10](#) montre l'influence de la durée d'un traitement ultrasonique (Transsonic TS 540 Elma, 35 kHz – 77 W) sur la distribution en taille des particules.

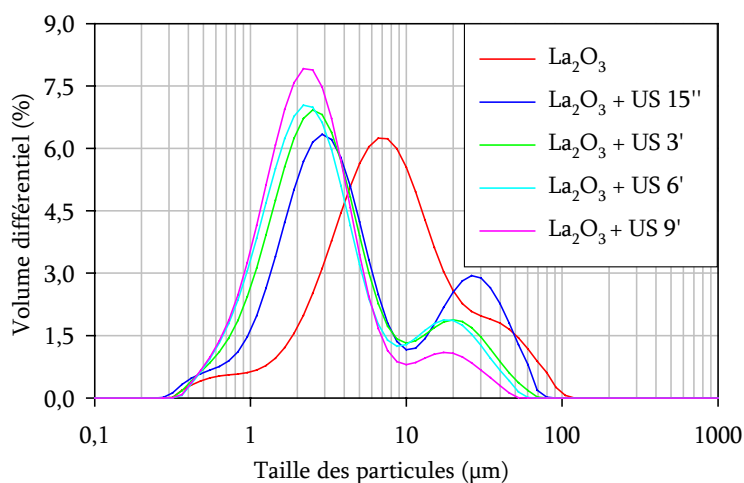


Figure III - 10 : Distributions en taille des particules de la poudre de La_2O_3 sans aucun traitement et après un pré-traitement ultrasonique (US) de 15 secondes, 3, 6 ou 9 minutes

Alors qu'en absence d'ultrasons, la distribution en taille de particules semble se répartir de manière grossière entre 300 nm et 100 μm , leur application semble désagréger les plus grandes particules en faveur des plus petites, d'abord en réalisant une distribution bimodale, suivie, pour une plus longue durée de bain, par une distribution plus monomodale.

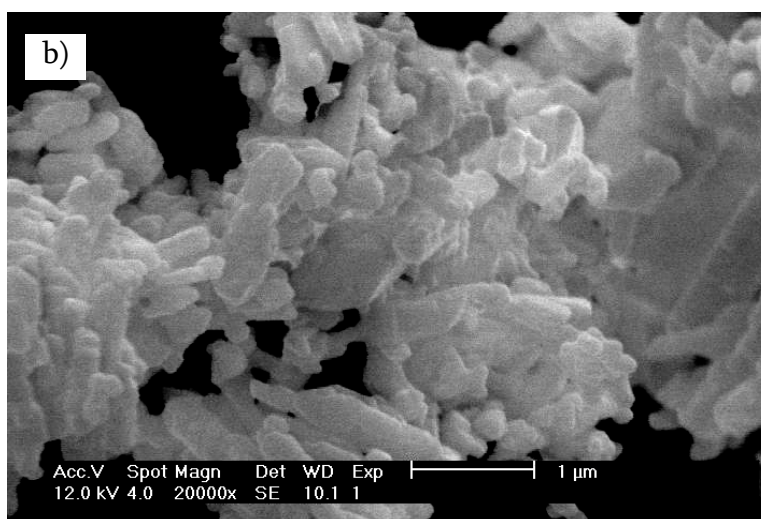
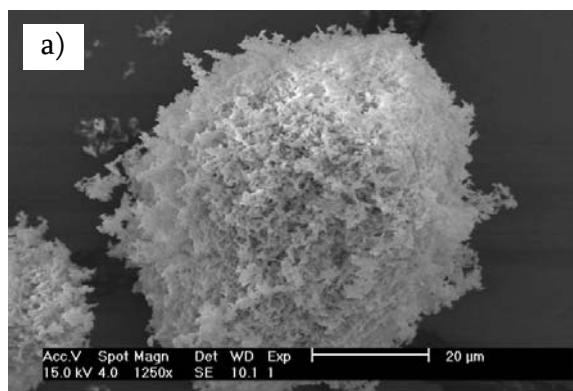
Notons qu'en raison de la réaction de formation du LaOOH en milieu aqueux, conclure, ici, à la présence d'une poudre constituée d'agrégats mous serait probablement hâtif et

erroné. Par conséquent, la conclusion relative au degré de cohésion sera effectuée à partir des résultats obtenus depuis les isothermes d'adsorption d'azote.

En effet, la surface spécifique obtenue à partir de l'isotherme est de $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et correspond à un diamètre moyen d'une sphère équivalente de 360 nm. En se reposant sur les micrographies électroniques ainsi que sur les mesures de granulométrie par diffusion laser (qui suggère la présence d'un phénomène de désagrégation), on peut penser que la poudre serait effectivement constituée d'agrégats mous.

III.2.2.2. CARBONATE DE STRONTIUM SrCO_3

Comme pour l'oxyde de lanthane, les micrographies électroniques montrent que les grains présents dans la poudre de carbonate de strontium sont composés d'agrégats de plusieurs dizaines de micromètres (figure III-11a) constitués eux-mêmes d'amas de particules de plus petite tailles (de l'ordre de quelques centaines de nanomètre) (figure III-11b).

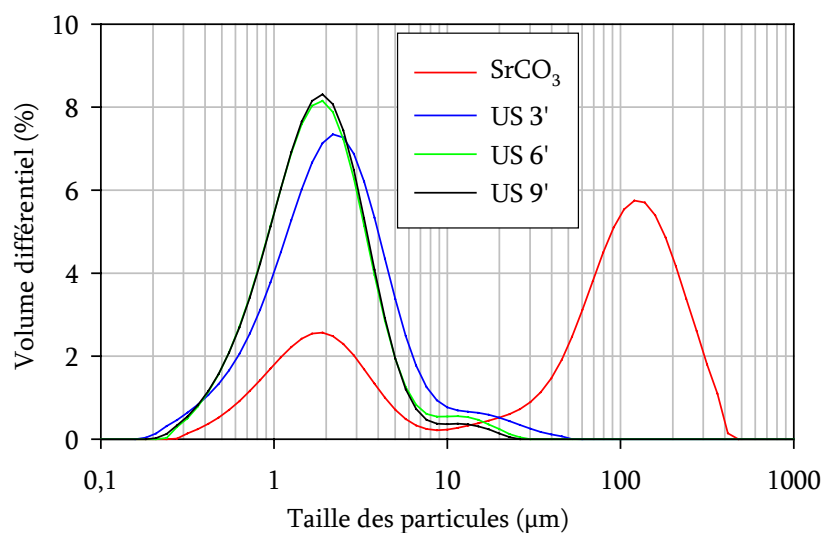


Figures III - 11 : Micrographies électroniques de la poudre de SrCO_3 montrant l'agrégation des particules primaires

Dans ce cas, la surface spécifique obtenue pour ces poudres est de $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ soit un diamètre moyen de sphère équivalente égal à 600 nm. La poudre serait ainsi constituée d'agrégats.

Cette observation peut être vérifiée par granulométrie à diffusion laser. La [figure III-12](#) montre l'influence de la durée d'un pré-traitement ultrasonique sur la distribution en taille des particules. En absence d'un traitement ultrasonique, la poudre de SrCO_3 est majoritairement constituée d'agrégats de grande taille (entre 20 et 400 μm) qui disparaissent, sous l'influence d'ultrasons, en faveur de particules de plus petite taille (distribution centrée sur $\approx 2 \mu\text{m}$).

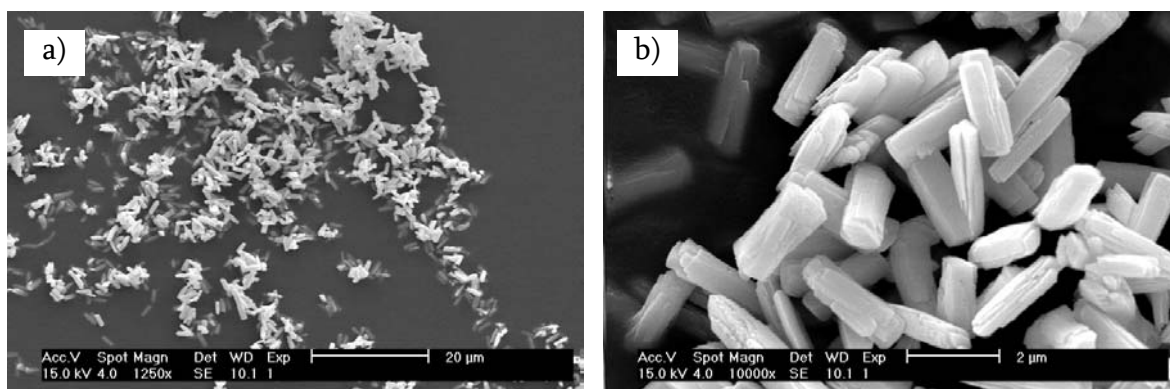
Figure III - 12 :
Distributions en taille des particules de la poudre de SrCO_3 sans aucun traitement et après un pré-traitement ultrasonique (US) de 3, 6 ou 9 minutes



L'analyse par diffraction des rayons X (non illustrée) ne montre la présence d'aucune phase secondaire.

III.2.2.3. OXYDE DE GALLIUM Ga_2O_3

La pureté cristallographique de l'oxyde de gallium préparé par la méthode décrite auparavant a été confirmée par diffraction X. Les micrographies électroniques de ces poudres montrent des particules peu agrégées ([figure III-13a](#)), de faciès bien défini et uniforme en forme de petits bâtonnets de longueur proche de 2 microns ([figure III-13b](#)).



Figures III - 13 : Micrographies électroniques de la poudre de Ga_2O_3 à deux grossissements différents

L'analyse granulométrique, avec et sans ultrasons, confirme ces dimensions. En effet, la [figure III-14](#) montre très distinctement que le maximum de la distribution en taille de particules est situé entre 2,2 et 2,8 μm . De plus, le diamètre moyen des particules calculé à partir de la mesure de la surface spécifique $S_{\text{Distr.}}^1$ est de 2,0 μm .

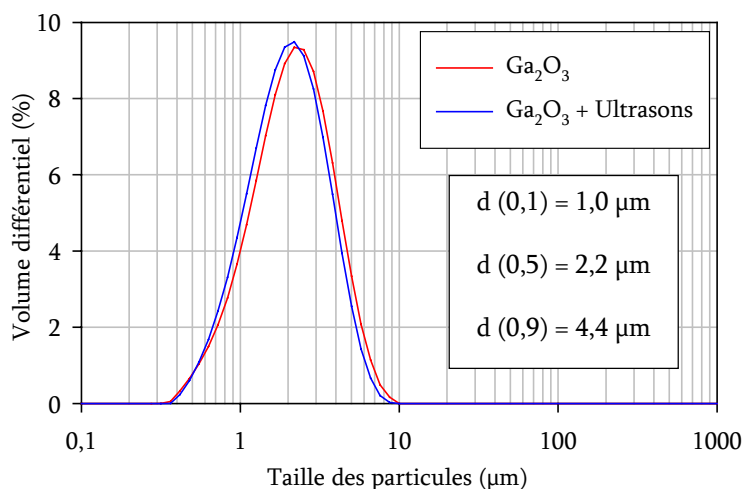
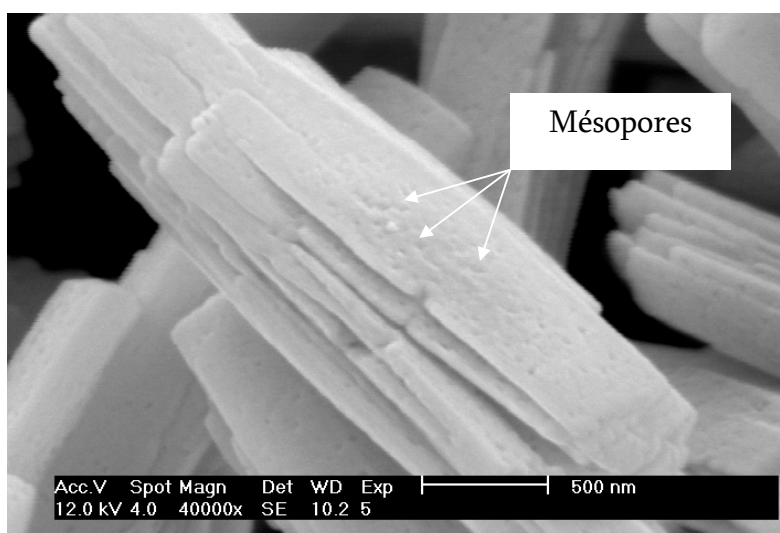


Figure III - 14 : Distributions en taille des particules de la poudre de Ga_2O_3 sans aucun traitement et après un pré-traitement ultrasonique de 3 minutes

De manière plus surprenante, la surface spécifique S_{BET} obtenue pour cette poudre est de 13,3 m^2/g laquelle correspondrait à un diamètre moyen de sphère équivalente égal à 76 nm. Cette valeur est très différente de la dimension des bâtonnets observés en microscopie électronique. Cet écart peut s'expliquer, d'une part, en observant les bâtonnets à plus fort grossissement et, d'autre part, en considérant la forme de la courbe de l'isotherme d'adsorption.

En effet, la présence de mésopores² de taille comprise entre 20 et 30 nm, peut déjà être détectée par microscopie électronique à la surface des bâtonnets ([figure III-15](#)). Cette observation est confirmée par l'isotherme d'adsorption qui permet de mieux les caractériser ([figure III-16](#)).

Figure III - 15 : Observation des mésopores présents au sein d'un bâtonnet de Ga_2O_3



¹ Cette surface est déterminée par le logiciel Mastersizer 2000 (Malvern © Instruments) à partir de la mesure de la distribution en taille de particules.

² Les matériaux poreux sont caractérisés par la taille de leurs pores. Les microporeux possèdent des pores de diamètres inférieures à 2 nm, les mésoporeux des pores compris entre 2 nm et 50 nm et les macroporeux des pores de diamètres supérieures à cette valeur [III-12].

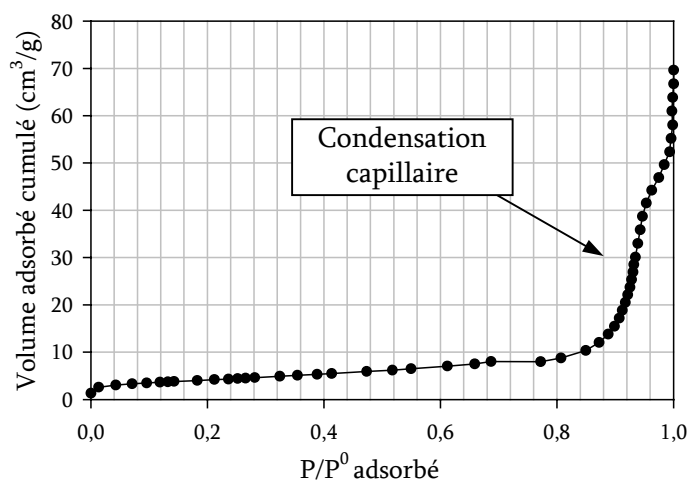
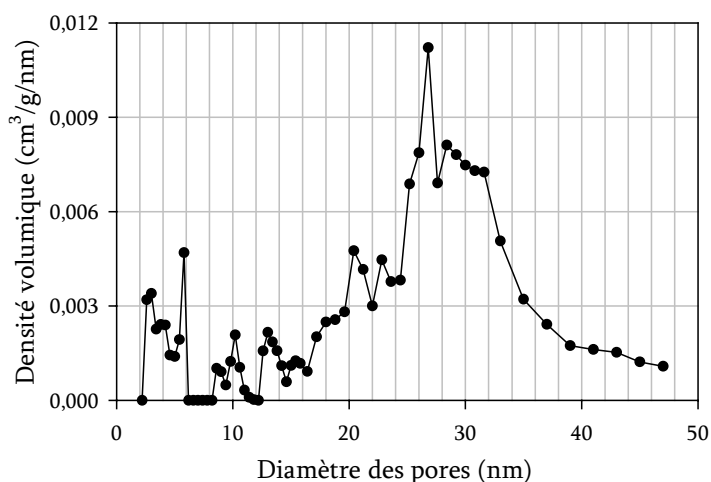


Figure III - 16 : Isotherme d'adsorption d'azote de l'oxyde de gallium réalisée à 77 K

L'allure de la courbe indique la présence d'une condensation capillaire (figure III-16) au sein de mésopores. En supposant qu'ils soient de forme cylindrique et ouverts à une seule extrémité, il est possible de calculer que leur diamètre est supérieur à 20 nm (figure III-17) – (la mesure et l'analyse de ces courbes sont décrites dans l'Annexe 3). Ce volume mésoporeux contribue à augmenter considérablement la valeur de la surface spécifique et ne permet pas de calculer la taille réelle des particules à partir de cette seule mesure.

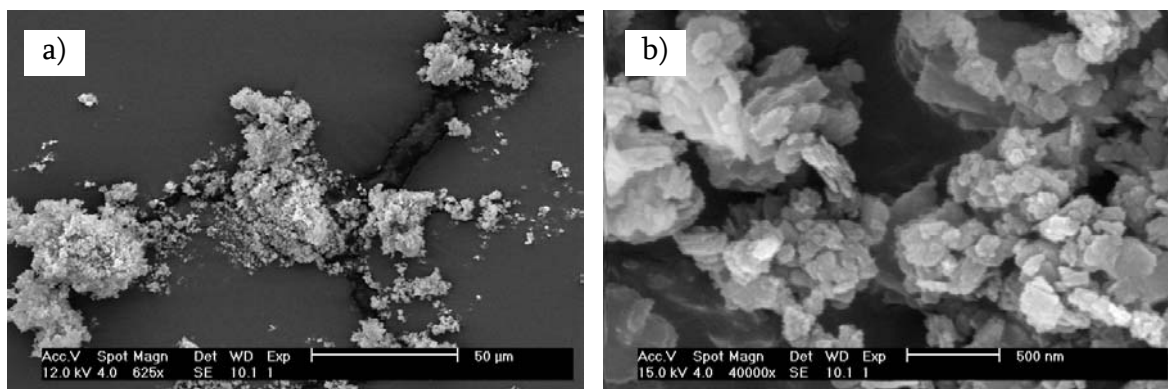
Figure III - 17 : Distribution en taille de pores (supposés cylindriques et ouverts à une seule extrémité) présents dans les particules de Ga_2O_3



En conclusion, les données micrographiques et granulométriques obtenues montrent que cette poudre est constituée de bâtonnets mésoporeux non agglomérés.

III.2.2.4. OXYDE DE MAGNÉSIUM MgO

Tout comme pour les autres poudres, les micrographies électroniques (figures III-18a) de la poudre d'oxyde de magnésium suggéreraient que ses grains soient constitués d'agrégats peu consolidés (figure III-18b).



Figures III - 18 : Micrographies électroniques à balayage des grains de MgO à différents grossissements

Cependant, la courbe de distribution de la taille des particules mesurée par diffusion laser (figure III-19) présente un maximum centré sur 2 µm et une faible proportion de particules de taille plus importante s'étendant jusqu'à 60 µm (contrairement à ce qui a été observé dans le cas du Ga₂O₃).

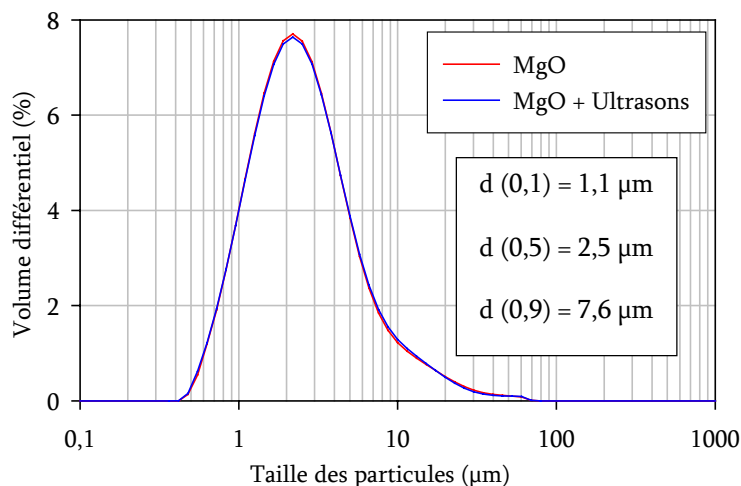


Figure III - 19 : Distributions en taille des particules de la poudre de MgO sans aucun traitement et après un pré-traitement ultrasonique de 3 minutes

Par ailleurs, la surface spécifique évaluée par BET est de 93,3 m²/g ce qui correspond à un diamètre moyen calculé de sphère équivalente égal à 18 nm. Cette dimension est beaucoup plus petite que celles des grains observés par microscopie électronique. Ainsi, les grains seraient en fait constitués de cristallites de MgO (trop petites pour être observées par SEM) séparées les unes des autres par des micro- ou des mésopores.

Cette hypothèse est confirmée par les mesures de diffraction X et par celle de la distribution en taille des pores fournie par l'isotherme d'adsorption d'azote.

En effet, le diffractogramme X (figure III-20) montre un élargissement significatif des raies de diffraction correspondant à la phase cubique du MgO. Celui-ci résulte de la présence de cristallites dont la taille moyenne, calculée par la formule de Scherrer au moyen du logiciel Topas, est de 15 nm soit une valeur très proche de celle obtenue depuis les isothermes d'adsorption.

Notons, entre parenthèses, que la présence d'une petite quantité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est également détectée mais comme nous l'expliquerons au [Chapitre III.2.4](#), la stœchiométrie de la réaction de formation du LSGM12 n'en sera pas perturbée.

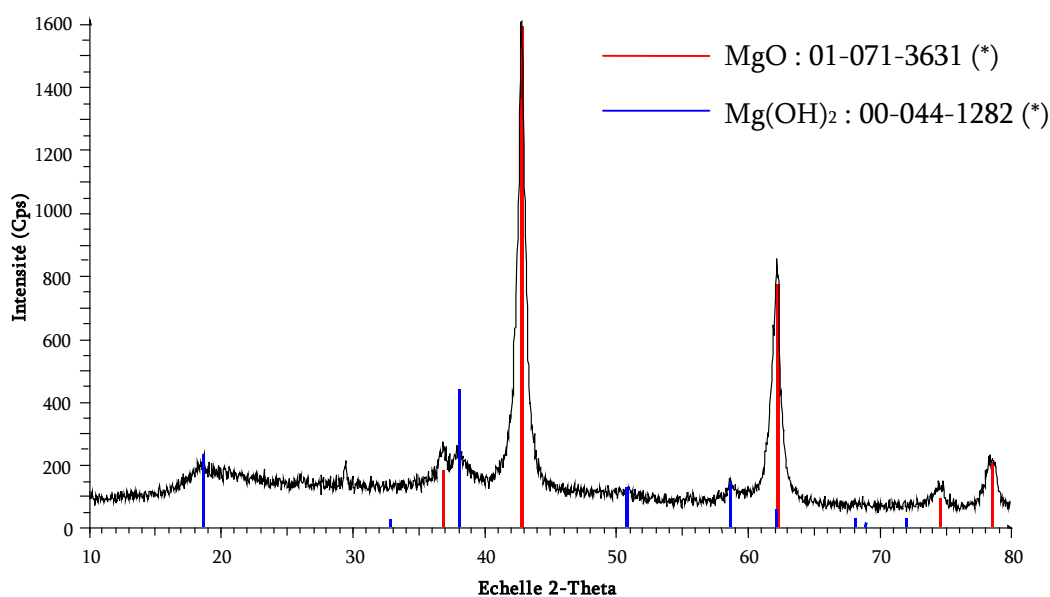
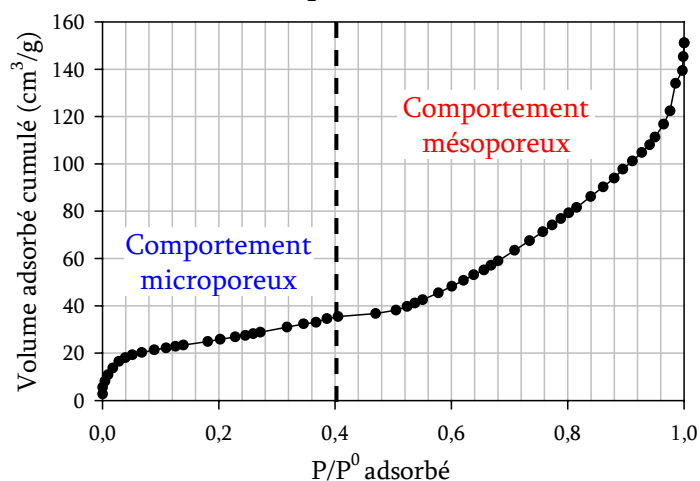


Figure III - 20 : Diffractogramme aux rayons X de la poudre MgO Aldrich @ 99%

Pour continuer, l'allure de l'isotherme d'adsorption ([figure III-21](#)) semble confirmer l'hypothèse proposée. Il est possible d'y distinguer deux zones : l'une correspond aux mésopores et, l'autre, dans une moindre mesure, aux micropores.

Figure III - 21 : Isotherme d'adsorption d'azote de la poudre de MgO Aldrich @ 99%



La [figure III-22](#) illustre clairement que le diamètre de la grande majorité des pores reste inférieur à 10 nm et pourrait très bien correspondre aux pores présents entre les cristallites.

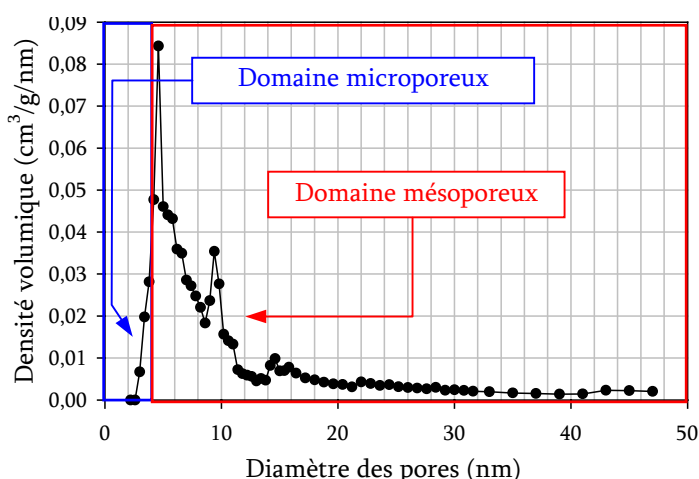


Figure III - 22 : Distribution en taille de pores (supposés cylindriques et ouverts à une seule extrémité) présents dans les particules de MgO

L'ensemble des informations recueillies par ces différentes techniques de caractérisation suggère que la poudre d'oxyde de magnésium est essentiellement constituée d'agrégats durs (en rouge) formés par la coalescence de micro-cristallites (représentés par les disques de couleur bleue) dont l'empilement crée une certaine porosité (les mésopores sont illustrés en jaune) (figure III-23).

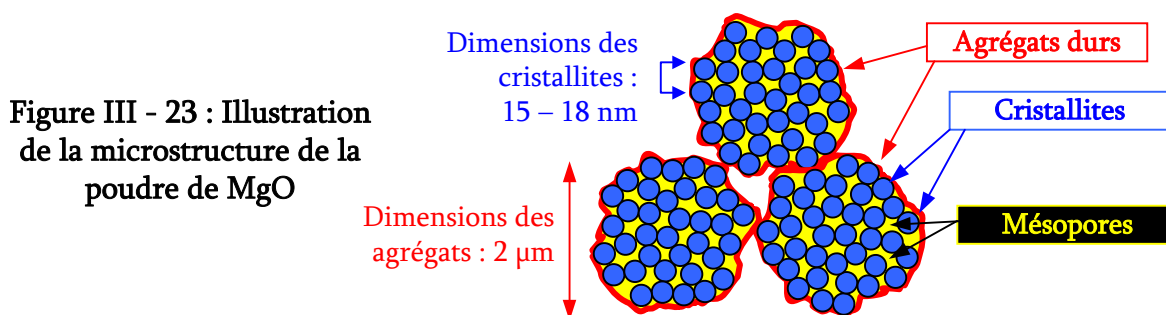


Figure III - 23 : Illustration de la microstructure de la poudre de MgO

III.2.3. Tableau récapitulatif

Le tableau III-3 résume les informations obtenues sur les poudres de départ.

Tableau III - 3 : Caractéristiques cristallographiques et morphologiques des poudres de départ

Source	Phases présentes (XRD)	S_{BET} (m ² /g)	\varnothing_{BET} (nm)	$S_{Distr.}^I$ (m ² /g)	$\varnothing_{Distr.}$ (µm)	Technique ^{II}	Degré de cohésion
La ₂ O ₃ Alfa Aesar® 99,9 % REO	La ₂ O ₃ La(OH) ₃ La ₂ (CO ₃) ₃ (ATG)	2,5	360	0,53	1,7	IAA	Agrégats mous
SrCO ₃ UCB® p.a.	SrCO ₃	2,7	600	1,1	1,5	DTP	Agrégats dur
Ga ₂ O ₃ Gallium ABCR® 99,99 %	Ga ₂ O ₃	13,3	76	0,51	2,0	DTP	Agrégats mous
MgO Aldrich® 99 %	MgO Mg(OH) ₂	93,3	18	0,78	2,2	DTP	Agrégats durs

I : $S_{Distr.}$ représente la surface spécifique déterminée depuis la distribution granulométrique.

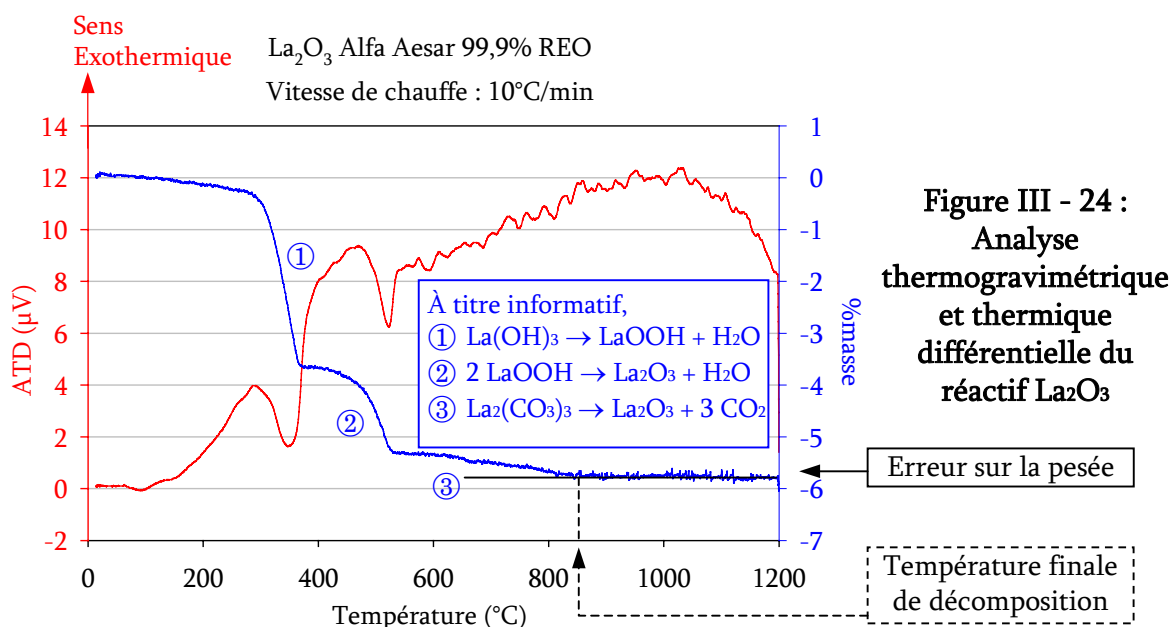
II : Selon les observations et analyses décrites dans les chapitres précédents, la technique (IAA = Isotherme d'adsorption d'azote et DTP = Distribution en taille de particule) qui mesure le mieux la valeur de ce diamètre moyen est spécifiée.

Ces résultats montrent qu'effectivement la taille des particules d'oxyde de lanthane est bien inférieure à celle des cristallites d'oxyde de gallium ; le critère de réactivité exposé au [Chapitre III.1.3](#) est donc bien respecté.

III.2.4. Réactions parasites

À cause de la réactivité des oxydes basiques vis à vis du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau présents dans les conditions habituelles de stockage du laboratoire, ceux-ci sont susceptibles d'être contaminés par des phases carbonates et hydroxydes. Il s'avère donc indispensable de déterminer, par une analyse thermique, la teneur exacte d'oxyde dans les poudres utilisées afin de s'assurer que la stœchiométrie de la réaction soit bien correcte.

À titre d'exemple, la [figure III-24](#) montre l'analyse thermogravimétrique réalisée sur un échantillon de poudre d'oxyde de lanthane.



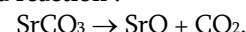
L'analyse indique, d'une part, que la température finale de formation du La_2O_3 à partir de ses dérivés est de l'ordre de 850°C , et d'autre part, que sa pesée sera entachée d'une erreur de 5,9 %. Des analyses similaires ont été réalisées sur les échantillons de MgO , de SrCO_3 et de Ga_2O_3 . Les résultats sont repris dans le [tableau III-4](#).

Tableau III - 4 : Température finale de formation et correction à imposer sur la pesée

Réactifs	Température finale de formation (°C)	Erreur sur la pesée ^I à 1200°C (%)
La ₂ O ₃	850	5,9
SrCO ₃	1130 ^{II}	0 ^{III}
Ga ₂ O ₃	-	0,1
MgO	840	5,3

I : En raison de leur évolution au cours du temps de stockage, ces valeurs sont données à titre indicatif.

II : Cette température correspond à la température de décomposition de la réaction :



III : Ce nombre ne correspond pas au pourcentage de la perte de masse du SrCO₃. Il correspond à la différence entre la perte de masse expérimentale et la perte de masse théorique résultant de la réaction de décomposition du carbonate de strontium.

Afin de minimiser l'effet des erreurs de pesée (les masses prélevées pour l'analyse thermique sont de l'ordre de 20 mg) et d'obtenir une meilleure précision sur la mesure de la perte de masse, nous avons réalisé un essai de calcination à 1200°C sur un échantillon de 2 g, et ce, pour chacune des poudres de départ. En raison du vieillissement naturel des réactifs dans un laboratoire, cet essai a été réalisé plusieurs fois pendant la durée de la thèse.

Afin de s'assurer de la décomposition complète des espèces "parasites", une alternative aurait été, avant de réaliser la pesée nécessaire à la préparation du LSGM12, de calciner les poudres des réactifs de départ à des températures supérieures à celle indiquée dans le [tableau III-4](#). Nous n'avons pas utilisé cette méthode pour les raisons suivantes :

- d'une part, la précalcination des réactifs à haute température va produire une augmentation de la taille des grains accompagnée d'une stabilisation thermodynamique, diminuant ainsi nécessairement leur réactivité à l'état solide ;
- d'autre part, la décomposition des composés secondaires lors de la synthèse du LSGM12 produit des poudres finement divisées favorisant ainsi la réactivité de l'ensemble. La précalcination fait disparaître cet avantage.

Après caractérisation de la pureté, de la teneur et de la morphologie des poudres de départ, les études structurales du LSGM12 peuvent maintenant être envisagées.

III.3. ÉVOLUTION STRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

La température de formation du composé LSGM12 dépend entre autre du procédé de synthèse. Elle peut être déterminée en suivant l'évolution des raies de diffraction X au cours de la synthèse.

Les réactifs précités ont été mélangés (en proportions stœchiométriques souhaitées), broyés et homogénéisés dans un mortier en agate contenant de l'éther de pétrole. Le mélange obtenu a ensuite été comprimé sous une pression uniaxiale de 97,5 MPa avant d'être calciné sous air dans un creuset en platine à une température T durant 60 minutes. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées toutes les deux à 5°C/min. Sept échantillons ont été préparés de cette manière ($800^{\circ}\text{C} < T < 1500^{\circ}\text{C}$) et aucun broyage intermédiaire n'a été réalisé lors de cette série d'expériences.

III.3.1. Diffraction aux rayons X

Comme le montre la [figure III-25](#), toutes les réflexions caractéristiques des réactifs, sont présentes sur le diffractogramme X réalisé sur le mélange des poudres initiales.

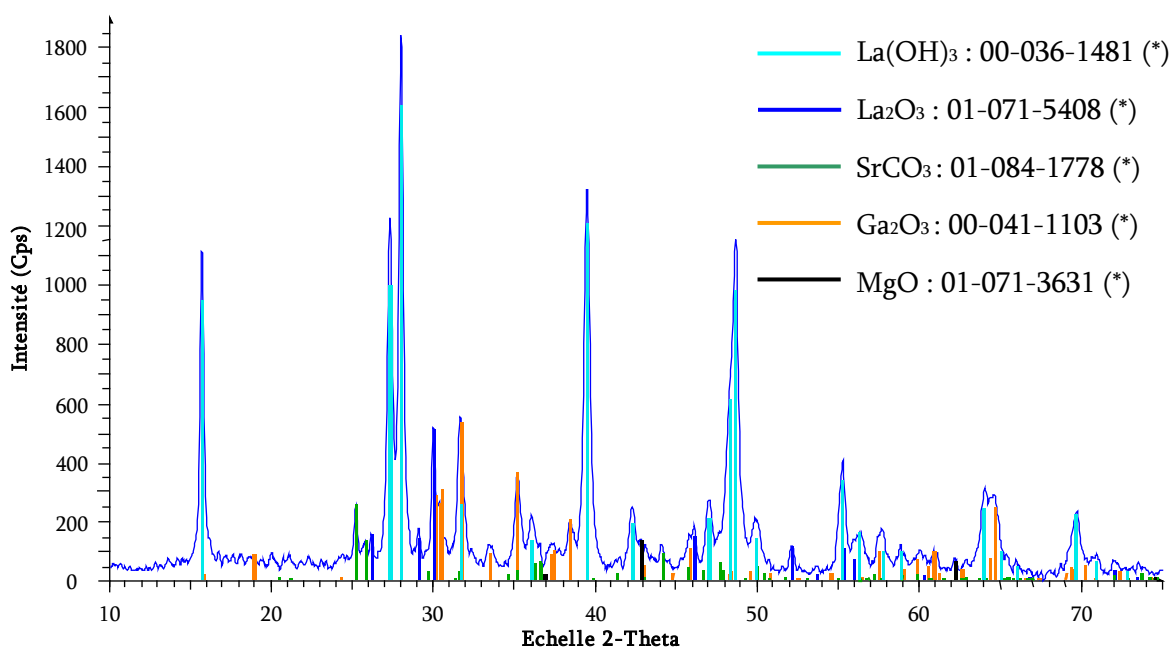


Figure III - 25 : Diffractogramme X sur poudre du mélange des réactifs de départ effectué dans un mortier en agate

Pour des raisons de clarté, l'évolution des diffractogrammes en fonction de la température de calcination est analysée à partir de quatre figures. La première ([figure III-26a](#)) présente l'évolution générale des diffractogrammes depuis le mélange des poudres jusqu'à l'échantillon calciné à 1500°C.

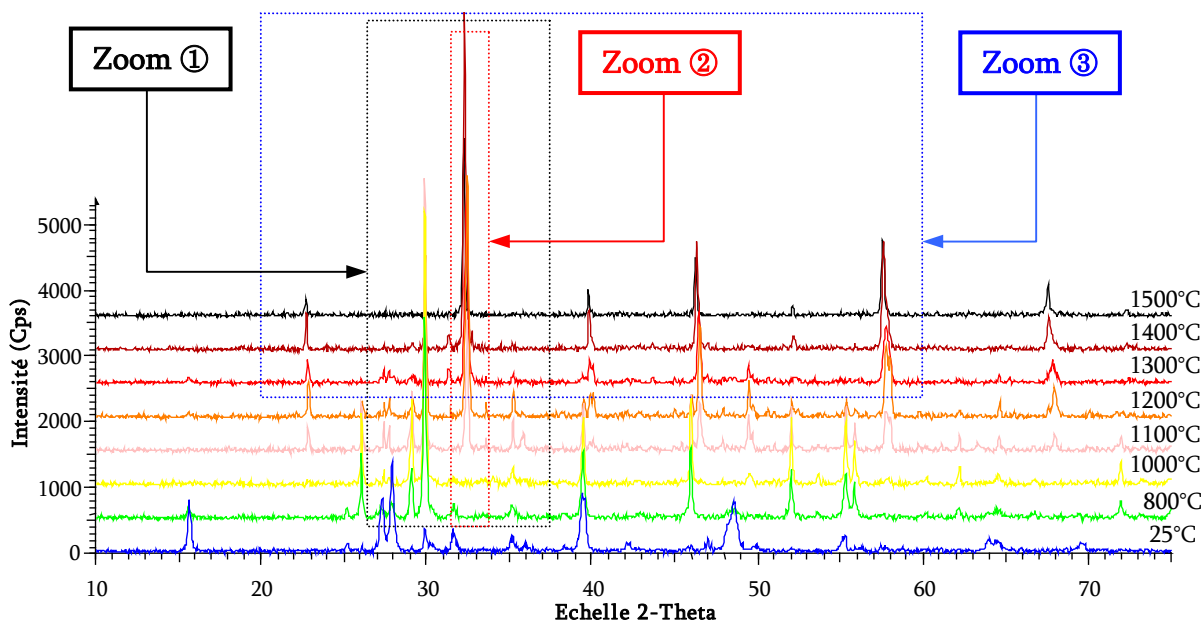


Figure III - 26a : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante pour des échantillons préparés à différentes températures de calcination

En raison de la multitude de réflexions observées, seuls certains pics de diffraction caractéristiques des phases considérées et repris dans le [tableau III-5](#) seront discutés.

Tableau III - 5 : Raies d'indexation caractéristiques des phases discutées au sein des diffractogrammes aux rayons X

Composé	La ₂ O ₃		Ga ₂ O ₃		LaGaO ₃		LaSrGa ₃ O ₇		La ₄ Ga ₂ O ₉		LaSrGaO ₄	
Fiche PDF	01-071-5408		00-041-1103		01-081-201		00-045-0637		00-053-1108		00-024-1208	
Qualité	Haute		Haute		Haute		Haute		Indexée		Indexée	
	2θ	IR*	2θ	IR	2θ	IR	2θ	IR	2θ	IR	2θ	IR
	29,975	100	31,693	100	32,503	100	29,912	100	27,467	100	31,452	100
	26,135	31	35,179	68	32,568	78	49,448	25	29,189	58	42,760	80
	46,110	29			32,371	29	35,207	22	28,945	39	28,218	65
	29,082	28					27,737	18	33,046	24	42,718	65
							57,792	15			32,940	50
											57,917	45

*L'acronyme IR correspond aux termes "Intensité Relative".

Il est d'ores et déjà possible d'observer la présence d'un recouvrement (en couleurs de fond respectives dans le [tableau III-5](#)) entre certaines raies des réactifs (La₂O₃ et Ga₂O₃) et celles des phases secondaires formées (LaSrGa₃O₇ et LaSrGaO₄) ; les premières étant sensées disparaître au profit des secondes. L'existence de ces recouvrements devra donc être prise en considération lors de l'analyse des diffractogrammes. Il sera alors parfois plus judicieux d'observer le comportement de raies moins intenses plutôt que de vouloir s'obstiner à baser l'analyse exclusivement sur les raies les plus intenses.

Les discussions suivantes s'appuient sur la [figure III-26b](#) qui représente le zoom 1 défini sur la [figure III-26a](#). La troisième [figure III-26c](#), représentant le zoom 2, montre l'évolution de la raie la plus intense de la phase perovskite en fonction de la température de calcination. La dernière [figure III-26d](#), représentant le zoom 3, reprend les diffractogrammes des poudres calcinées entre 1300°C et 1500°C.

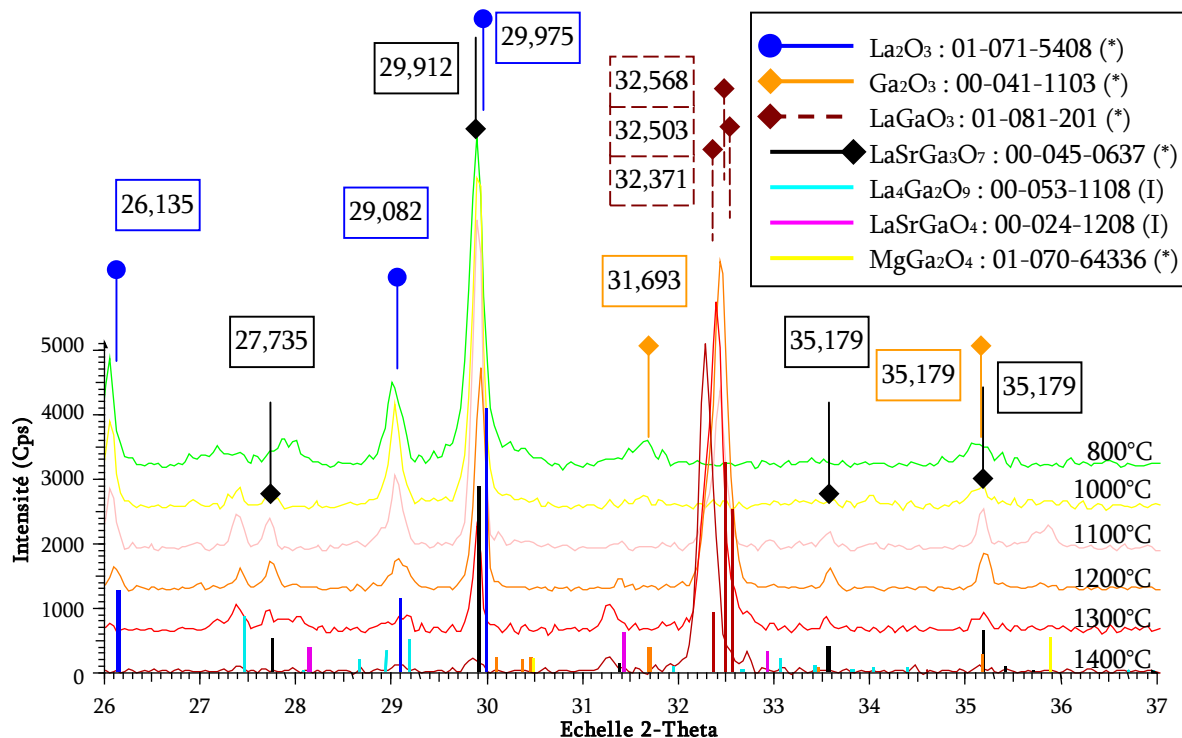


Figure III – 26b : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante sur les poudres calcinées entre 800°C et 1400°C (Zoom ①) – pour des raisons de facilité de lecture, certaines raies présentes en bas de la figure (traits verticaux de couleurs) ont été dédoublées au sommet des pics ; elles y sont accompagnées de leurs valeurs respectives de position 2θ

En vue de préciser le mécanisme de formation des phases au cours de la synthèse, plusieurs observations peuvent être faites sur la [figure III- 26b](#).

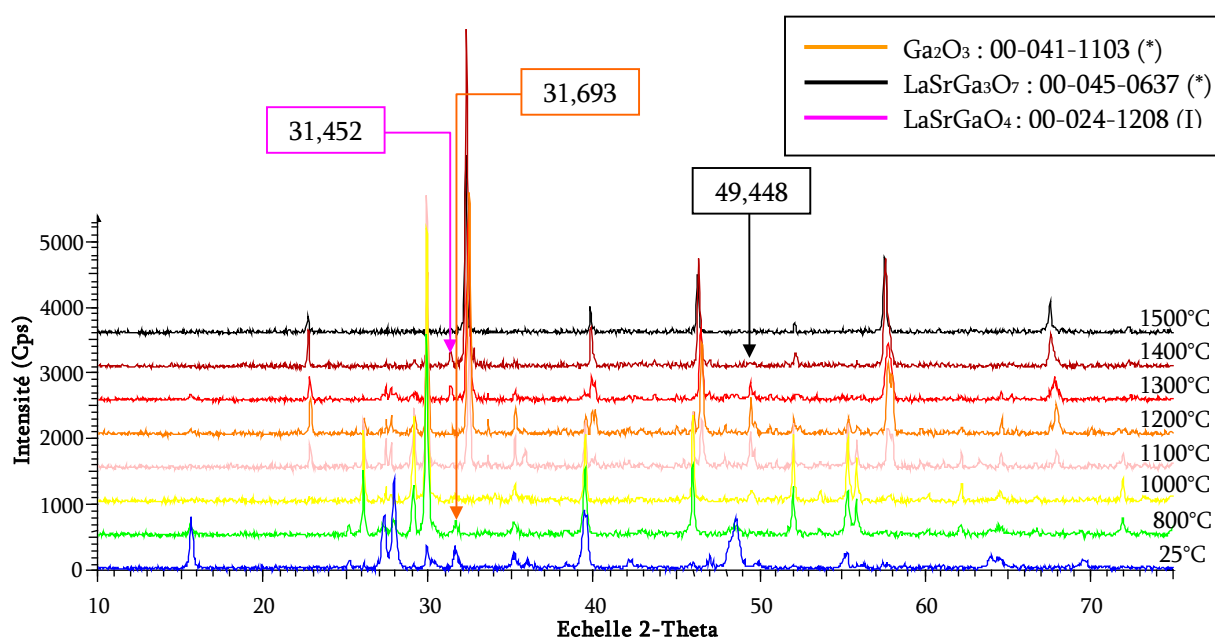
Le lecteur notera que :

- par souci de clarté, l'ordre des diffractogrammes sur cette figure a été inversé par rapport à la figure mère (les températures les plus élevées se situant en bas) ;
- les raies correspondant à certaines phases ont été dédoublées au sommet des pics ;
- finalement, les raies du MgO et du SrCO₃, trop peu intenses, ne seront pas discutées.

La première observation qu'il est possible de réaliser sur cette figure concerne la disparition des raies de diffraction des réactifs La₂O₃ et Ga₂O₃. Effectivement, alors que la raie orange caractéristique du Ga₂O₃ disparaît dès 1100°C (raie orange située à 31,693°), l'examen des raies (en bleu foncé) du La₂O₃ (26,135° et 29,082°) indique au contraire qu'il ne disparaît complètement qu'à partir de 1400°C.

L'observation suivante porte, quant à elle, sur les raies des phases intermédiaires nouvellement formées mais qui ne correspondent pas au LSGM12. À cause du recouvrement des raies, la température de formation du $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (raie de couleur noire) semble difficile à déterminer dans le domaine 2θ considéré (figure III-26b). En effet, les raies du $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ situées à $29,912^\circ$ et à $35,207^\circ$ coïncident respectivement avec celles du La_2O_3 et du Ga_2O_3 . Par conséquent, la détermination du domaine de formation du $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ sera plutôt réalisée à l'aide de la raie située à $49,448^\circ$ (voir la copie de la figure III-26a reprise ci-dessous) bien isolée de toutes autres raies. Cette phase apparaît dès 1000°C pour disparaître, plus tard, vers 1400°C .

On peut également identifier deux autres phases secondaires : le MgGa_2O_4 (raie jaune située à $35,903^\circ$) et le $\text{La}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ (raie bleue claire située à $27,467^\circ$). La figure III-26b indique qu'elles se forment toutes deux dès 1000°C . Néanmoins, alors que la première disparaît vers 1200°C , la seconde a totalement réagi vers 1400°C .



Copie de la figure 26a : Diffractogrammes aux rayons X réalisés à température ambiante depuis des échantillons préparés à différentes températures de calcination

La dernière phase secondaire qui a été décelée dans ce milieu réactionnel est le LaSrGaO_4 . Bien que l'intensité des raies correspondant à ce composé semble être moins importante que celles des autres phases, celle-ci est cependant détectable.

L'observation, sur la copie de la figure III- 26a³, du domaine 2θ compris entre 31° et 32° indique qu'une raie située à $31,45^\circ$ (raie de couleur rose) apparaît vers 1100°C au détriment d'une autre raie (raie orange caractéristique du Ga_2O_3) située à $31,69^\circ$ qui, elle, disparaît vers 1000°C .

³ Cette observation peut également être réalisée sur la figure III-26b mais y est plus difficilement discernable.

Après avoir considéré les domaines d'existence des phases secondaires, nous allons maintenant nous attarder, dans ce qui suit, sur la proposition d'un mécanisme susceptible de décrire la formation du gallate de lanthane substitué : le LSGM12. Pour ce faire, nous utiliserons la [figure III-26c](#) qui montre l'évolution de la raie de diffraction la plus intense caractéristique de la phase perovskite en fonction de la température de calcination. Il est à noter que les observations faites pour cette raie sont également valables pour les autres raies caractéristiques de cette phase.

Sur base de ces données, deux informations pertinentes peuvent être retirées. La première concerne la détermination de la température de formation de la phase perovskite alors que la seconde provient de l'observation du déplacement de la raie vers les plus petites valeurs de 2θ lors de l'élévation de la température de calcination.

En combinant ces deux informations, on peut déduire que le composé LSGM12 se forme probablement en deux étapes. Dans la première étape, la phase perovskite LaGaO_3 se forme vers 1100°C avant de subir, dans la seconde étape, vers 1300°C , l'insertion des cations Sr^{2+} et Mg^{2+} (de grande taille) ce qui provoque une dilatation de la maille et le déplacement des raies vers les petits angles comme observé sur les diffractogrammes⁴.

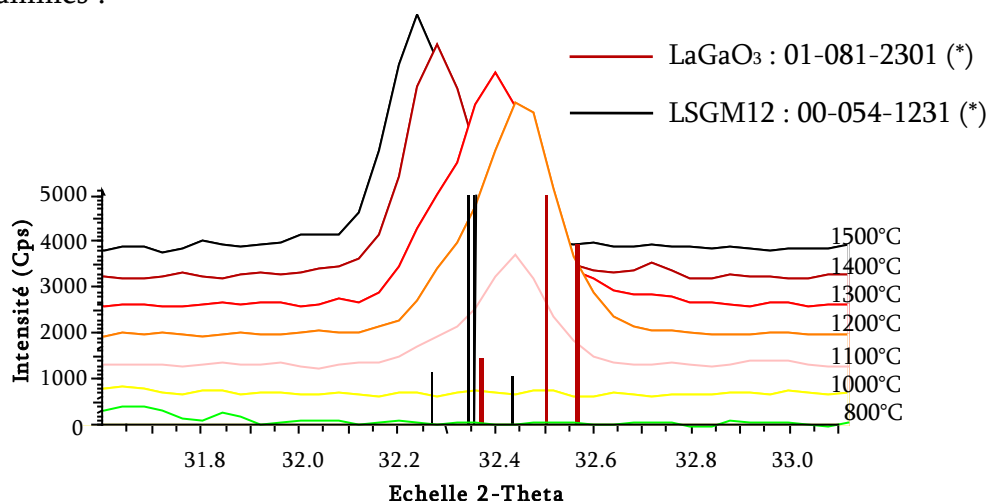


Figure III – 26c : Diffractogrammes aux rayons X réalisés à température ambiante sur les échantillons calcinés entre 800°C et 1500°C (Zoom ②)

Pour clôturer cette analyse du mécanisme de formation, la [figure III-26d](#) semble indiquer qu'il est nécessaire d'atteindre une température d'au moins 1500°C , pour une durée de calcination de 60 minutes, afin de synthétiser une phase pure de LSGM12 et de se débarrasser des phases intermédiaires qui se forment.

⁴ Les différences observées le long de l'axe 2θ entre les raies expérimentales et les raies théoriques (référence PDF : 00-054-1231) résultent d'une erreur de défocalisation causée par un mauvais positionnement de l'échantillon, le centre de celui-ci étant seulement et réellement sur le cercle de focalisation. Cette erreur est communément appelée "erreur de zéro".

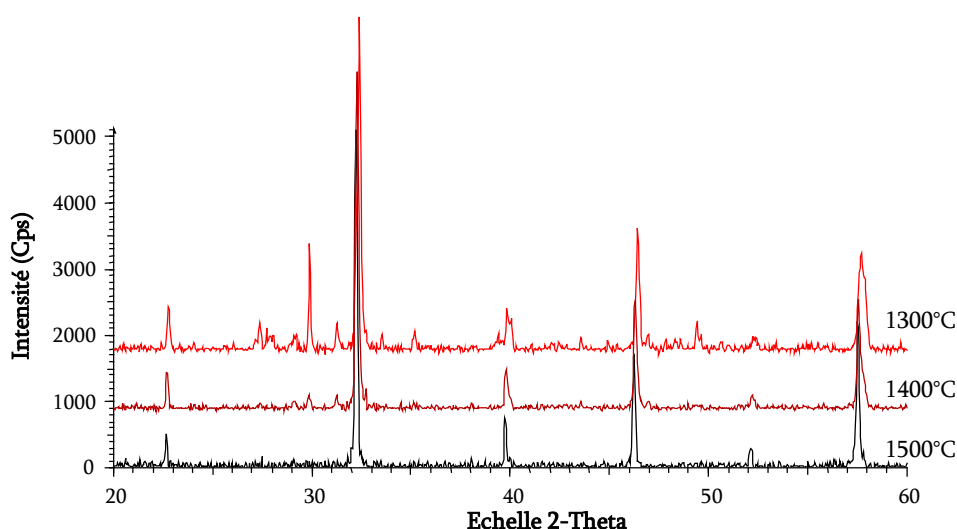


Figure III – 26d : Diffractogrammes aux rayons X réalisés à température ambiante des échantillons calcinés à 1300°C, 1400°C et 1500°C (Zoom ③)

Nous pouvons synthétiser les informations obtenues précédemment dans le tableau suivant :

Tableau III - 6 : Domaine d'existence des phases rencontrées lors de la synthèse du LSGM12 par la voie solide

Phase	Température de début de formation (en °C)	Température de disparition (en °C)
La ₂ O ₃	-	1400
Ga ₂ O ₃	-	1100
LaSrGa ₃ O ₇	1000	1500
La ₄ Ga ₂ O ₉	1000	1400
LaSrGaO ₄	1100	1500
MgGa ₂ O ₄	1000	1200
LSGM12	1100	-

Ce tableau permet dès lors de conclure que, comme dans le couple d'inter-diffusion La₂O₃ – Ga₂O₃, l'oxyde de gallium tend à être consommé en premier lieu. Comme il l'a été expliqué au [Chapitre III.1.3.](#), nous voyons que les phases secondaires, correspondant aux produits cinétiques de la réaction à l'état solide, apparaissent préalablement au produit thermodynamique. Bien que la phase perovskite LaGaO₃ se forme dès 1100°C, il semble qu'il soit nécessaire d'atteindre 1500°C pour réaliser l'insertion complète des cations substitutifs : Sr²⁺ et Mg²⁺.

III.3.2. Broyages intermédiaires

Avant de considérer et d'analyser l'évolution des propriétés microstructurales en fonction de la température de calcination, nous allons nous attarder quelques instants sur les effets et avantages obtenus par l'emploi des broyages intermédiaires lors de la synthèse à l'état solide.

Pour ce faire, nous pouvons comparer les diffractogrammes X des échantillons précédemment calcinés à 1300°C et 1400°C sans broyage intermédiaire avec ceux des échantillons calcinés à ces mêmes températures mais soumis à des broyages intermédiaires réguliers au cours du traitement thermique.

Il est à noter que, contrairement à la série précédente (sans broyage intermédiaire), les poudres préparées lors de cette étude n'ont pas été compactées ; ceci afin de ne pas favoriser une cohésion intergranulaire trop forte qui rend les étapes de broyage très laborieuses. La [figure III-27](#) indique les températures et les moments (points noirs non numérotés) auxquels les broyages intermédiaires ont été effectués.

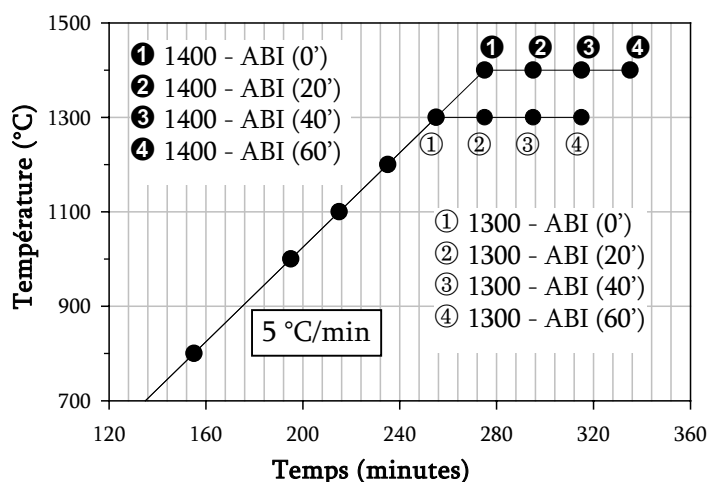


Figure III - 27 : Diagramme montrant les températures et les temps auxquels les broyages intermédiaires ont été réalisés (points noirs non numérotés)– l'acronyme ABI correspond aux termes "Avec Broyages Intermédiaires" et les nombres entres parenthèses à la durée du palier effectué à la température de calcination considérée

L'analyse des diffractogrammes X réalisés sur ces échantillons ([figures III-28](#) et [III-29](#)) met bien en évidence les deux principaux avantages de l'utilisation de broyages intermédiaires.

Le premier effet s'observe en comparant les échantillons préparés à une température de calcination donnée sans broyage intermédiaire SBI (60') avec ceux ayant subi des broyages intermédiaires ABI (0') (respectivement les diffractogrammes noir et rouge sur les [figures III-28](#) et [III-29](#)). On aperçoit sur ces figures que les broyages intermédiaires permettent non seulement d'obtenir des résultats cristallographiques similaires à ceux obtenus lors de l'utilisation de pressages uniaxiaux mais permettent également de réduire la durée du palier. Le second avantage apparaît, lui, lors de l'analyse des séries ABI. Les pics caractéristiques de certaines phases secondaires ont soit diminués ou complètement disparus.

Dans le cas de la série calcinée à 1300°C (figure III-28), il est possible d'observer, d'une part, que les phases telles que $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (raies de coloration noire) et $\text{La}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ (raies de couleur bleu claire) tendent respectivement à disparaître partiellement ou complètement sous l'effet des broyages intermédiaires alors que, d'autre part, ces derniers, à cette température de calcination, semblent n'avoir aucun effet sur la phase LaSrGaO_4 , probablement la plus stable d'un point de vue thermodynamique.

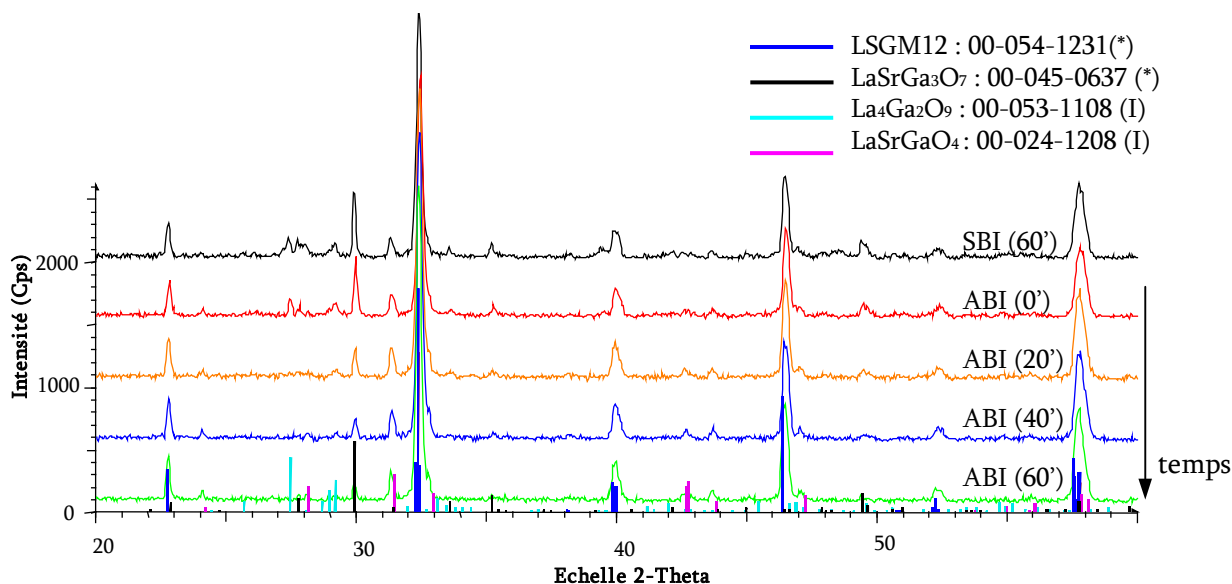


Figure III - 28 : Diffractogrammes X sur poudre du composé LSGM12 calciné à 1300°C sans broyages intermédiaires (SBI) et avec broyages intermédiaires (ABI) – les nombres entre parenthèses correspondent à la durée du palier

Il est intéressant de souligner que l'élimination de cette phase peut être obtenue en associant l'utilisation de broyages intermédiaires à une température de calcination plus élevée comme le montre la série 1400 – ABI sur la figure III-29.

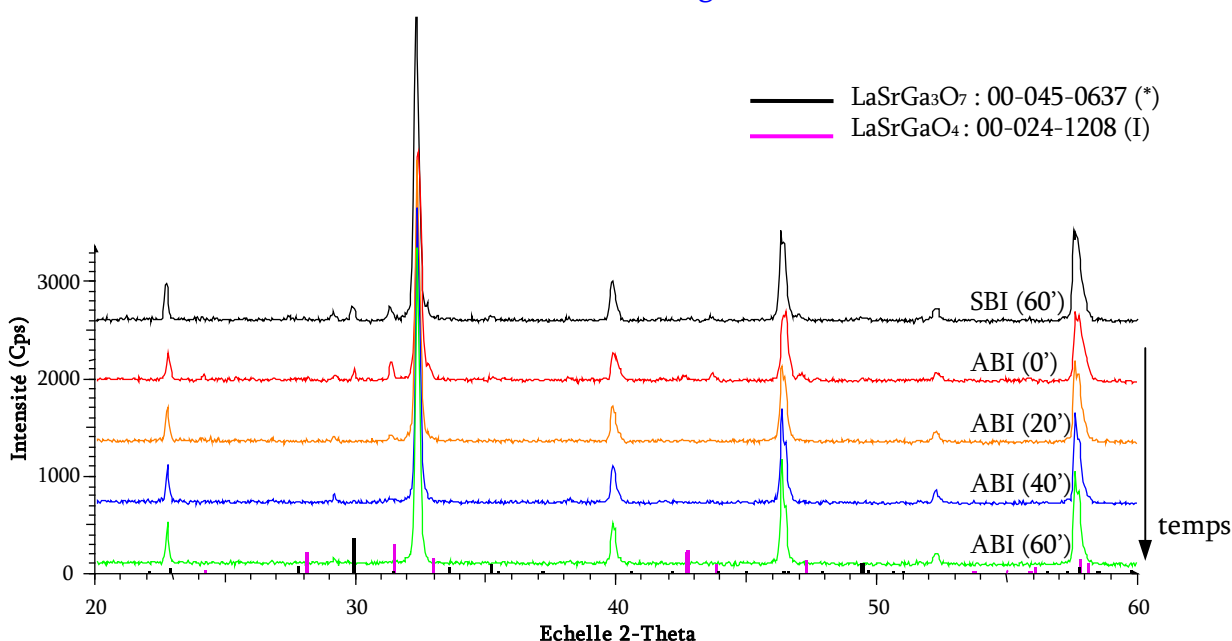


Figure III - 29 : Diffractogramme X sur poudre du composé LSGM12 calciné à 1400°C sans broyages intermédiaires (SBI) et avec broyages intermédiaires (ABI) – les nombres entre parenthèses correspondent à la durée du palier

Le diffractogramme de l'échantillon 1400 – ABI (40') montre qu'il est ainsi possible d'obtenir la phase perovskite substituée dès 1400°C après un palier de 40 minutes. Pour conclure, comme nous venons de le montrer, les broyages intermédiaires ont permis d'abaisser la température de formation du LSGM12 de 100°C.

Remarque : Le pic résiduel situé à 29,2° pour les échantillons calcinés aux températures supérieures à 1300°C ne provient pas de la présence d'une impureté mais est spécifique au matériau constitutif du porte-échantillon sur lequel les poudres sont déposées pour effectuer la mesure.

III.4. ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

Après avoir considéré l'influence de la température de calcination sur les propriétés structurales et en avoir déduit, d'une part, le mécanisme de formation de la solution solide et d'autre part, la possibilité d'abaisser, à l'aide d'étapes de broyages intermédiaires, la température de formation du LSGM12, les propriétés microstructurales correspondant aux échantillons comprimés uniaxialement et calcinés en absence de broyages intermédiaires vont maintenant être examinées.

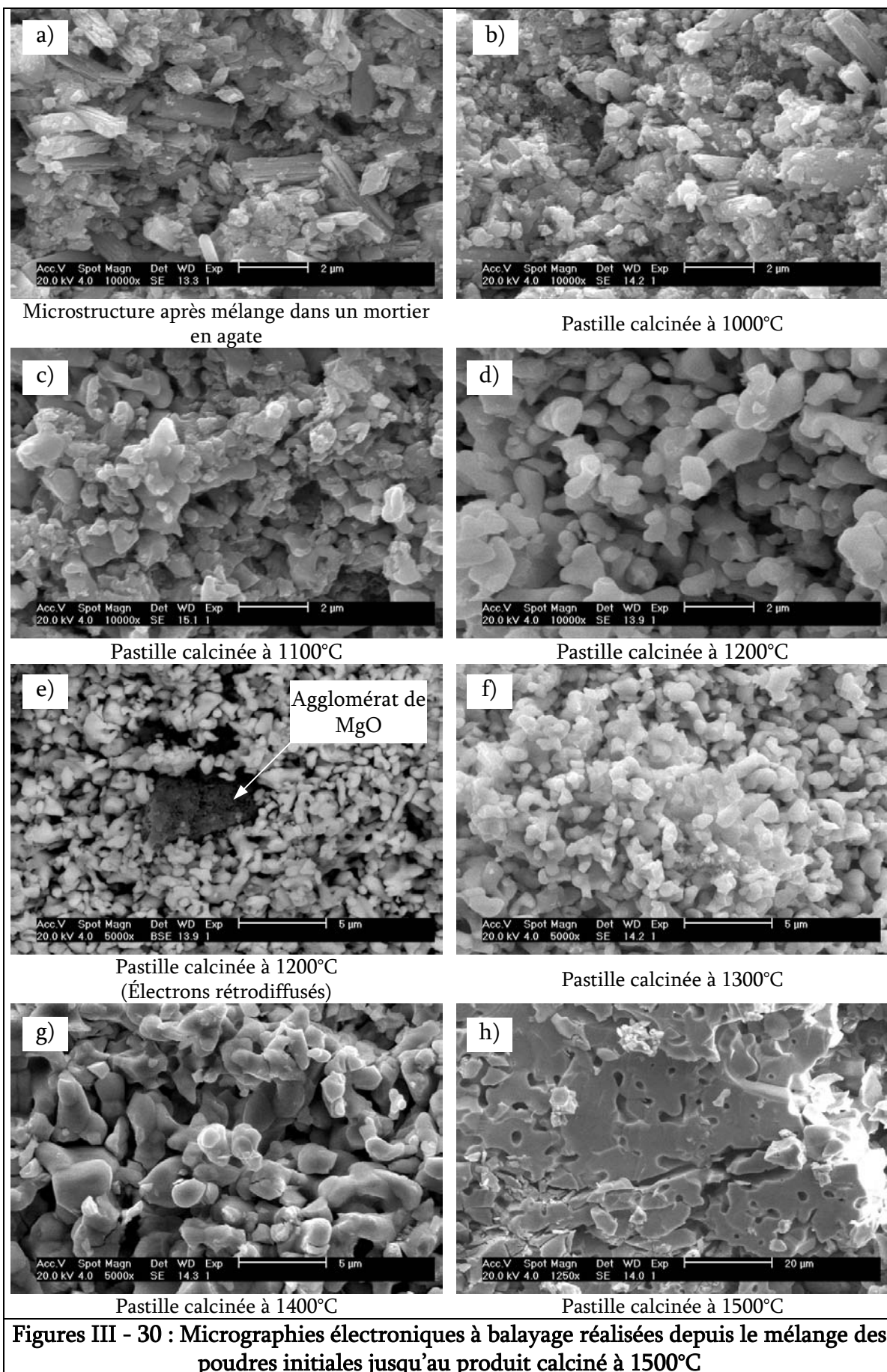
Nous profitons de ce paragraphe pour rappeler que le premier objectif de ce travail est de synthétiser une poudre de LSGM12 désagglomérée présentant une distribution en taille de particules proche du micron.

III.4.1. Micrographies électroniques à balayage

Avant d'être observées au microscope électronique à balayage, les pastilles correspondant aux échantillons comprimés de manière uniaxiale et calcinés en absence de broyages intermédiaires ont été fracturées. L'ensemble des micrographies est rassemblé sur les [figures III-30](#).

Les [figure III-30a](#) et [III-30b](#) montre la microstructure de l'échantillon préparé par mélange des poudres initiales dans le mortier en agate et celle de la poudre calcinée à 1000°C. Dans les deux cas, il est non seulement possible d'observer la forme caractéristique des particules de Ga_2O_3 mais conformément à ce qui avait été suggéré précédemment, aucun agglomérat ne semble être présent vérifiant ainsi les hypothèses émises précédemment sur le degré de cohésion des particules initiales ([Chapitre III.2.3](#)).

Par la suite, il apparaît très clairement, sur la [figure III-30c](#), que des modifications microstructurales apparaissent dès 1100°C. En effet, à cette température, la disparition des particules de Ga_2O_3 au profit de particules de plus petite taille et de faciès indéterminé semble s'opérer.



Dès 1200°C, la situation évolue de la manière suivante (figure III-30d) : on observe d'abord une augmentation de la taille des particules (ce qui montre que le mécanisme de croissance des grains a débuté) ; en outre, on note la présence d'agglomérats enrichis en MgO ou en SrO (figure III-30e) qui n'étaient pas décelés au sein des poudres calcinées à plus basse température. Ce comportement est également en accord avec nos observations précédentes qui montraient que les particules de MgO étaient en fait constituées d'agrégats durs de taille supérieure à 2 μm .

Les micrographies électroniques (figures III-30f et III-30g) des échantillons calcinés à 1300°C et à 1400°C illustrent clairement la présence du mécanisme de croissance des grains suivi à 1500°C, de celui du frittage (densification du matériau – voir figure III-30h).

III.4.2. Isothermes d'adsorption d'azote

Ce mécanisme de croissance des grains est d'ailleurs constaté lors de l'analyse de l'évolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination représentée sur la figure III-31. Notons que les pastilles de ces échantillons ont été écrasées et légèrement broyées dans un mortier en agate. Les poudres résultantes ont ensuite été caractérisées par isothermes d'adsorption d'azote et par analyse granulométrique (voir plus loin).

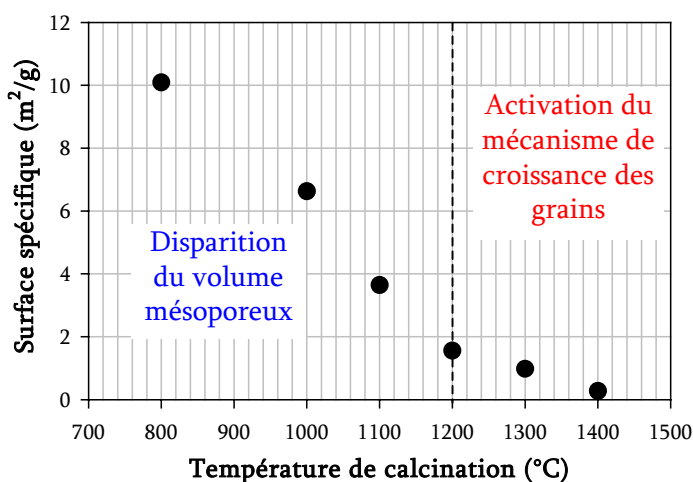


Figure III - 31 : Évolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination

On distingue nettement deux régimes différents de compaction. Aux températures inférieures à 1200°C, la décroissance rapide de surface spécifique correspond essentiellement à la fermeture des mésopores (voir figure III-32), notamment, de ceux présents au sein des particules de Ga₂O₃ et de MgO ; au-dessus de 1200°C, le frittage s'effectue via la croissance et la coalescence des grains.

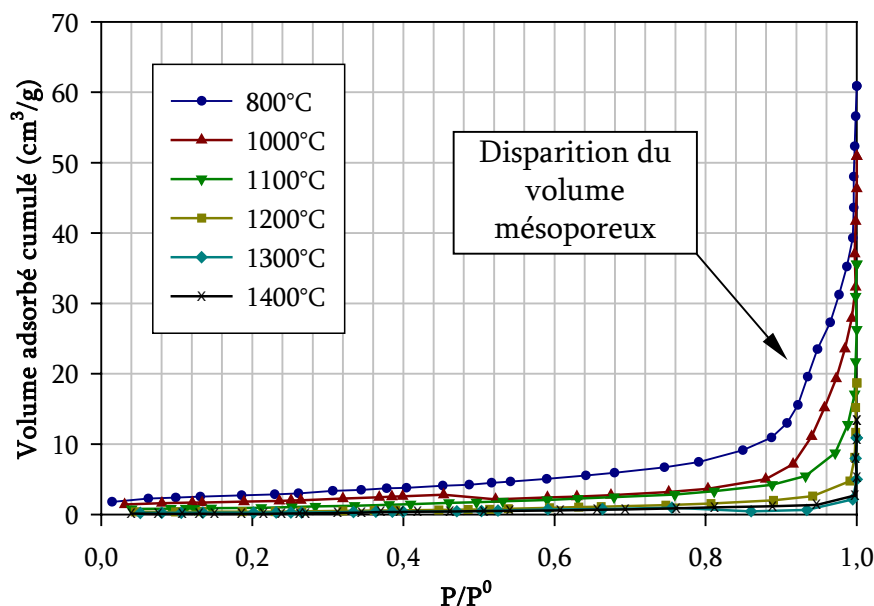


Figure III - 32 : Courbes d'isothermes d'adsorption d'azote des échantillons préparés à différentes températures de calcination

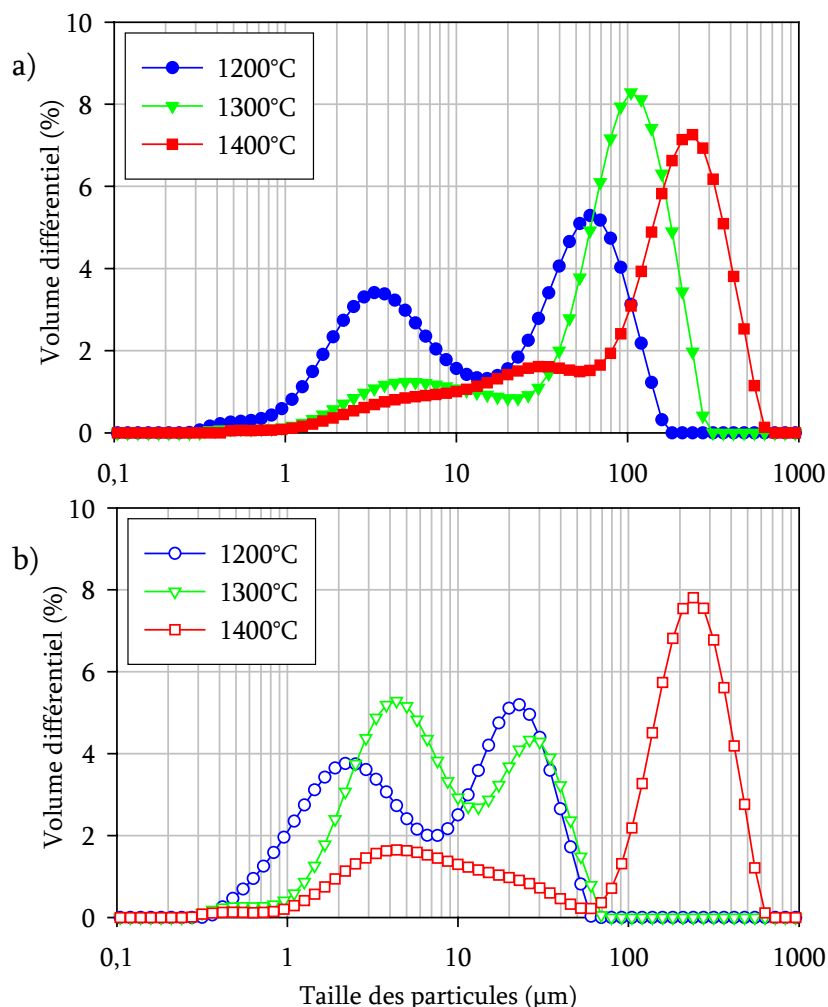
Étant donné l'évolution de la courbe et la faible valeur attendue pour la surface spécifique, aucune mesure n'a été réalisée sur l'échantillon calciné à 1500°C.

III.4.3. Distribution en taille des particules

Suite aux résultats recueillis par diffraction X (pour rappel, les poudres préparées aux températures inférieures à 1200°C ne présentent pas encore une phase perovskite distincte) et ceux observés en microscopie électronique (les poudres calcinées à 1500°C présentent des agglomérats), seules les poudres calcinées à 1200°C, 1300°C et 1400°C ont été caractérisées au moyen de la granulométrie par diffusion laser.

Les [figure III-33a](#) et [III-33b](#) présentent la distribution en taille des particules en milieu aqueux pour les échantillons calcinés à 1200°C, 1300°C et 1400°C en absence et en présence d'un pré-traitement ultrasonique (la durée du traitement est de 3 minutes sous une puissance de 77 W).

D'une part, nous pouvons observer que les distributions en taille de particules mesurées en absence du pré-traitement ultrasonique couvrent un domaine très large et sont loin d'être monomodales (voir [figure III-33a](#)). Alors que la distribution de l'échantillon préparé à 1200°C (courbe bleue) présente une distribution bimodale ; celle-ci semble disparaître, lors de l'élévation de la température de calcination (à 1400°C – courbe rouge), en faveur d'une distribution plus monomodale centrée sur de plus grandes tailles de particules (entre 80 et 600 μm) et accompagnée d'une faible quantité de particules plus petites.



Figures III - 33 : Distributions en taille des particules des échantillons calcinés 1200°C, 1300°C et 1400°C a) en absence et b) en présence d'un pré-traitement ultrasonique (la durée est de 3 minutes)

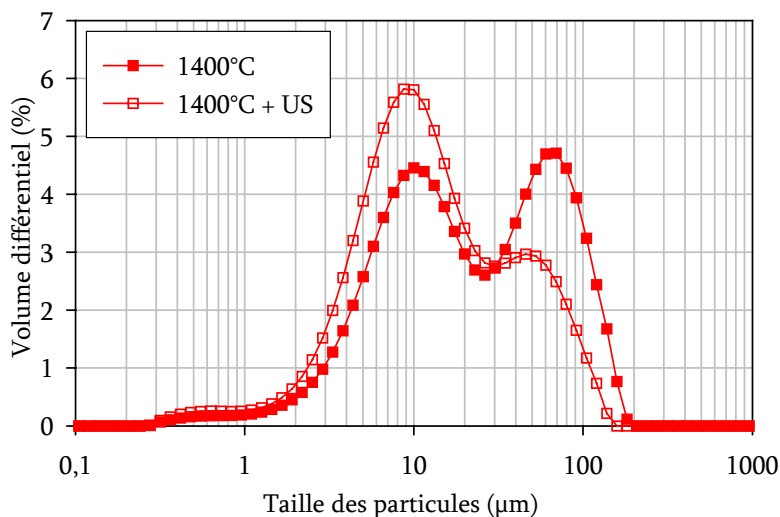
D'autre part, la comparaison de ces mesures avec celles réalisées après exposition aux ultrasons (figure III-33b) montre clairement que ces derniers influent de manière significative sur la distribution des échantillons calcinés à 1200°C et à 1300°C alors qu'ils semblent ne produire que peu d'effet sur les poudres calcinées à 1400°C. On observe seulement une légère augmentation de la proportion des particules les plus petites (vers 5 µm) au détriment des particules de taille moyenne (≈ 30 µm).

Ces résultats indiquent qu'une désagglomération partielle des poudres calcinées à 1200°C et 1300°C reste encore possible contrairement aux particules de la poudre calcinée à 1400°C pour laquelle la coalescence des grains leur confère une plus grande robustesse.

En vue de l'objectif à atteindre, nous voyons qu'il serait, à première vue, judicieux, sur base du critère granulométrique, de préparer le composé (opération réalisée par pressage uniaxial des poudres, rappelons-le) en utilisant des températures de calcination comprises entre 1200°C et 1300°C.

Par ailleurs, afin de vérifier si il ne serait pas possible d'affaiblir les cohésions intergranulaires lors de la synthèse, la distribution en taille des particules de l'échantillon préparé à 1400°C en présence de broyages intermédiaires [1400 ABI (60')], sans étape de pressage, a également été considérée (voir [figure III-34](#)).

Figure III - 34 : Distributions en taille des particules de l'échantillon calciné à 1400°C (en présence de broyages intermédiaires) en absence et en présence d'ultrasons (US)



Comme pour les échantillons comprimés sous pression uniaxiale et calcinés à 1200°C et 1300°C sans broyage intermédiaire, nous observons une distribution bimodale. Toutefois, contrairement à ces derniers et comme l'a montré l'analyse par diffraction X, la poudre obtenue via les broyages intermédiaires est constituée d'une phase perovskite pure. Par conséquent, la distribution en taille de particules pourrait être considérée comme adéquate pour rencontrer notre premier objectif.

Malheureusement, bien qu'il semble que la désagglomération par les ultrasons soit possible, elle n'en reste néanmoins que partielle. Dans le meilleur des cas, l'obtention de particules dont la distribution s'étendrait entre 2 et 20 µm nécessiterait une opération de tamisage.

III.5. ÉPILOGUE – PARTIE I

Ce chapitre a montré qu'au cours du procédé de synthèse par réaction à l'état solide, la diffusion des ions au sein des phases solides initiales et à travers des interfaces nouvellement formés joue un rôle essentiel. En effet, aussi bien les propriétés structurales que les propriétés microstructurales semblent dépendre des limitations géométriques : les contacts intragranulaires. Ainsi, une attention particulière a été portée sur la granulométrie des poudres de départ : La_2O_3 , SrCO_3 , Ga_2O_3 et MgO .

Le niveau de pureté de chacune a été caractérisé par diffraction aux rayons X et par analyse thermique. Ainsi, alors que le La_2O_3 et le MgO montrent la présence d'une ou plusieurs phases secondaires (le premier contient des traces non négligeables de $\text{La}(\text{OH})_3$ et de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ et le second de $\text{Mg}(\text{OH})_2$), le SrCO_3 et le Ga_2O_3 restent stables dans le temps. Par conséquent, lors de la préparation des mélanges réactionnels, les masses introduites ont été corrigées d'un facteur massique afin de tenir compte de l'excédent des poudres de La_2O_3 et de MgO .

Leur microstructure a également été caractérisée par microscopie électronique à balayage, par granulométrie à diffusion laser et par analyse d'isotherme d'adsorption d'azote. Cette étude a montré qu'utiliser cet ensemble de techniques de caractérisation permet de définir le niveau de cohésion d'une poudre : agrégats (durs ou mous) et/ou agglomérats. Ainsi, il nous a été possible d'observer que la poudre de La_2O_3 est essentiellement composée d'agrégats mous d'environ $2\ \mu\text{m}$ de diamètre et que les particules primaires qui les composent ont une taille de l'ordre de $360\ \text{nm}$. La poudre de Ga_2O_3 présente des particules désagglomérées de géométrie très caractéristique. Elle est constituée de bâtonnets de $2\ \mu\text{m}$ de long et de $500\ \text{nm}$ de large parsemés de mésopores de diamètres supérieurs à $20\ \text{nm}$.

La poudre de SrCO_3 est constituée d'agrégats mous de grandes tailles (20 à $400\ \mu\text{m}$). Ceux-ci peuvent être brisés en agrégats durs ($\sim 2\ \mu\text{m}$), eux-mêmes constitués de particules primaires ($\sim 600\ \text{nm}$). Les particules de MgO sont, quant à elles, constituées d'agrégats durs ($\sim 2\ \mu\text{m}$) composés de cristallites (de 15 à $18\ \text{nm}$) et de mésopores (entre 4 et $10\ \text{nm}$).

Cette analyse montre que la granulométrie des particules de La_2O_3 est effectivement plus fine (ou tout aussi fine) que celles des autres réactifs.

En outre, la disparition des bâtonnets de Ga_2O_3 observée dès 1100°C lors du traitement thermique indique (cela a également été vérifié à l'aide d'un couple d'inter-diffusion) que le Ga^{3+} (de plus petite taille) diffuse vers le La_2O_3 . Par extrapolation, en raison d'une charge moindre, il est possible d'imaginer que le Sr^{2+} et le Mg^{2+} se comportent de la même manière. Dès lors, dans ces conditions, la réaction peut être qualifiée de quantitative.

Ces diffusions favorisent ainsi la formation de phases secondaires telles que $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, LaGaO_3 et MgGa_2O_4 vers 1000°C et LaSrGaO_4 à 1100°C . Parallèlement à la formation de ces phases, nous avons observé que l'intensité relative de la réflexion principale de la structure perovskite par diffraction aux rayons X augmente avec la température de calcination jusque 1300°C avant de se déplacer vers les plus petits angles. Par conséquent, le LSGM12 se formerait en deux étapes. Dans la première, le gallate de lanthane LaGaO_3 apparaîtrait et dans la seconde, les cations substitutifs Sr^{2+} et Mg^{2+} s'y inséreraient.

Notons qu'alors que la phase perovskite LSGM12 exempte de phases secondaires ne se forme que vers 1500°C sans broyages intermédiaires, nous avons montré que leur utilisation permet d'abaisser cette température de 100°C .

L'évolution de la microstructure a également été étudiée par l'analyse d'isothermes d'adsorption d'azote. Les résultats obtenus montrent que, d'une part, la surface spécifique décroît assez rapidement entre 800°C ($\sim 10\ \text{m}^2/\text{g}$) et 1200°C ($1,7\ \text{m}^2/\text{g}$) avant d'atteindre $1\ \text{m}^2/\text{g}$ à 1300°C et, finalement, tendre vers sa plus petite valeur à 1400°C . D'autre part, la présence d'un volume mésoporeux, correspondant sans nul doute à celui des poudres de Ga_2O_3 et de MgO , est observée entre 800°C et 1200°C . Ainsi, ce changement de comportement de la surface spécifique traduit une modification des mécanismes de consolidation des poudres. En dessous de 1200°C , nous observons la fermeture des mésopores tandis qu'aux plus hautes températures, la diminution de la surface spécifique correspond à l'activation des mécanismes de croissance des grains.

Finalement, les poudres calcinées à 1200°C, 1300°C et 1400°C ont été caractérisées par granulométrie laser avec ou sans pré-traitement aux ultrasons. Les résultats obtenus indiquent qu'une désagglomération partielle des poudres calcinées à 1200°C et 1300°C reste encore possible contrairement aux particules de la poudre calcinée à 1400°C. Leurs distributions respectives en taille présentent une double population et sont assez larges. Elles sont composées de petites et moyennes particules : à 1200°C, les maxima de ces populations sont compris entre 0,5 nm – 7 µm et entre 7 – 50 µm et à 1300°C, entre 1 – 10 µm et entre 10 – 50 µm.

Afin de vérifier s'il ne serait pas possible d'affaiblir les cohésions intergranulaires lors de la synthèse, la préparation d'un échantillon calciné à 1400°C en présence de broyages intermédiaires et sans étape de pressage a été réalisée. Ici également, une distribution bimodale est observée. Dans le meilleur des cas, l'obtention de particules dont la distribution s'étendrait entre 2 et 20 µm nécessiterait une opération de tamisage.

Pour conclure ce chapitre, nous voyons qu'afin de faire disparaître toutes les phases secondaires (que nous considérons comme impuretés en raison de leur faible conductivité en anions oxygène), la préparation de la phase perovskite substituée $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ par réaction à l'état solide exige des températures de calcination relativement élevées (de 1200°C à 1400°C). À ces températures, les mécanismes de croissance des grains et de frittage ont déjà été activés de manière relativement importante.

Par conséquent, à cause de la croissance et de la consolidation des particules, une étape de broyage en fin de cycle thermique, coûteuse en énergie et en temps, sera nécessaire pour obtenir une poudre de LSGM12 désagglomérée dont le maximum de distribution en taille des particules serait proche du micron.

Au cours de cette étape de broyage, la poudre sera contaminée par un apport de matière (zircone ZrO_2 ou d'alumine Al_2O_3) issu des billes de broyages ce qui favorisera, lors du traitement thermique subséquent, la formation de phases secondaires telles que $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou LaAlO_3 qui sont peu ou pas conductrices en anions O^{2-} . Ceci anéantira tous les efforts consentis pour obtenir une phase perovskite pure.

Il serait donc intéressant de rechercher d'autres voies réactionnelles permettant notamment d'abaisser la température de formation de la phase LSGM12. Ceci aurait pour effet, d'une part, d'empêcher l'activation des mécanismes de croissance des grains, et d'autre part, permettrait d'espérer conserver un contrôle sur les propriétés microstructurales souhaitées. Les méthodes de « chimie douce » paraissent être appropriées pour atteindre un tel objectif.

Ces différents procédés (Pechini [III-13], PVA [III-14], Glycine nitrate [III-15], polyacrylamide [III-16]...) ont comme avantage principal de débiter la synthèse par une étape d'homogénéisation des réactifs à l'échelle moléculaire limitant ainsi la formation de futures phases secondaires. De plus, ces synthèses permettent de mieux contrôler la croissance cristalline et donc, in fine, la distribution en taille des particules ; distribution qui conditionnera la mise en forme de l'électrolyte et l'étape de frittage qui s'en suivra.

Références Bibliographiques

- III-1 KINGERY W.D., Bowen H.K. & Uhlmann D.R. (1976) *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, New York - London - Sydney - Toronto.
- III-2 DYBKOV V.I. (2002) *Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics*. The IPMS Publications, Kyiv.
- III-3 UBALDINI A., Buscaglia V., Uliana C., Costa G. and Ferretti M. (2003) Kinetics and Mechanism of Formation of Barium Zirconate from Barium Carbonate and Zirconia Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 19-25.
- III-4 ISHIHARA T., Matsuda H. and Takita Y. (1994) Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3801-3803.
- III-5 FENG M. & Goodenough J.B. (1994) A superior oxide-ion electrolyte. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31**, 663-672.
- III-6 DRENNAN J., Zelizko V., Hay D., Ciacchi F.T., Rajendran S. and Badwal S.P.S. (1997) Characterisation, conductivity and mechanical properties of the oxygen-ion conductor La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}. *J. Mater. Chem.* **7**, 79-83.
- III-7 KIRUTHIKA G.V.M. & Varadaraju U.V. (1998) Ionic conductivity study of the new high oxide conducting perovskite LaGaO₃. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **527**, 503-505.
- III-8 SLATER P.R., Irvine J.T.S., Ishihara T. and Takita Y. (1998) The structure of the oxide ion conductor La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} by powder neutron diffraction. *Solid State Ionics* **107**, 319-323.
- III-9 HUANG K., Tichy R.S. and Goodenough J.B. (1998) Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: part I, Phase Relationships and Electrical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2565-2575.
- III-10 ROUQUEROL J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W. and Unger K.K. (1994) Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739-1758.
- III-11 SCHWIER G., Teusel I. and Lewis M.H. (1997) Characterization of SiC powders and the influence of powder properties on sintering. *Pure Appl. Chem.* **69**, 1305-1316.
- III-12 HABER J. (1991) Manual on catalyst characterization. *Pure Appl. Chem.* **63**, 1227-1246.
- III-13 PECHINI M. Method of preparing +2 valent metal yttrium and rare-earth ferrites. [3438723], 1-2. 1969. US.
- III-14 GÜLGÜN M.A. & Kriven W.M. (1995) A simple solution-polymerization route for oxide powder synthesis, in powder synthesis and shape forming processes. *Ceram. Trans.* **62**, 57-66.
- III-15 KESAPRAGADA S.V., Bhaduri S.B., Bhaduri S. and Singh P. (2003) Densification of LSGM electrolytes using activated microwave sintering. *J. Power Sources* **124**, 499-504.
- III-16 TARANCON A., Dezanneau G., Arbiol J., Peiro F. and Morante J.R. (2003) Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerisation. *J. Power Sources* **118**, 256-264.

CHAPITRE IV

LA MÉTHODE PECHINI

La science ne nous dit pas où nous allons, c'est le rôle de l'art,
elle nous dit seulement où nous en sommes.

[Laurent Lemire - Journaliste]

CHAPITRE IV : LA MÉTHODE PECHINI

Cette méthode consiste à ne plus utiliser les oxydes inorganiques solides comme réactifs mais plutôt de favoriser la possibilité d'homogénéisation obtenue à l'échelle atomique par des processus basés sur la chimie en solution. Ainsi, lors du traitement thermique ultérieur, le précurseur ainsi formé (lequel est déjà le siège d'une "pré-organisation"), sera susceptible de se transformer plus facilement en produit final souhaité.

La méthode Pechini est une des voies possibles de cette chimie appelée douce. Bien que cette méthode ait déjà été utilisée par plusieurs auteurs (Tas et al. lors de la préparation de poudres de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,815}$ [IV-1] ; O.Schulz & M. Martin lors de la détermination du coefficient de diffusion du Ga^{3+} dans les phases de gallate de lanthane pure ou substituées ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,9}$ - $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,8}$) [IV-2] ou encore K. Huang & J.B. Goodenough lors de la synthèse du $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{2,815}$ [IV-3]), aucun n'a étudié spécifiquement cette méthode dans le cas du gallate de lanthane substitué de composition $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$. Il nous parut, dès lors, intéressant de combler cette lacune et d'apporter de nouvelles données expérimentales.

Ce chapitre décrit en quelques lignes l'historique et le principe de la méthode. Elle consiste à préparer un précurseur composé des cations constitutifs du LSGM12 et d'un agent organique texturant : un polyester formé à partir d'acide citrique et d'éthylène glycol. Ce précurseur se présente sous la forme d'une texture comparable à celle d'une meringue criblée de pores sphéroïdes de quelques centaines de nanomètres. Après un léger broyage manuel, des particules de quelques dizaines à plusieurs centaines de microns sont obtenues.

La dégradation du polymère ainsi que l'évolution de ses propriétés structurales et microstructurales sont ensuite observées en fonction de la température de calcination par analyse thermique, par diffraction aux rayons X et par microscopie électronique à balayage. Nous observerons que les pertes de masse résultent, d'une part, de la réaction de combustion du composé organique avec l'oxygène et, d'autre part, de la décomposition des carbonates nouvellement formés.

Ce chapitre montre également que la formation de la phase perovskite LSGM12 ne se réalise plus, comme pour la réaction à l'état solide, en deux étapes, mais en une seule. Nous verrons également que l'évolution de la microstructure avec la température peut être décomposée en deux étapes : d'une part, des cracks apparaissent et, d'autre part, la porosité intragranulaire (les sphéroïdes) disparaît.

La distribution en taille de particules pour un échantillon calciné à 1200°C est alors déterminée sous différentes conditions : avec ou sans un pré-traitement ultrasonique ou avec ou sans l'emploi d'un pressage uniaxial. Finalement, les avantages de cette méthode vis à vis de la réaction à l'état solide sont discutés et d'autres procédés de synthèse utilisant la chimie dite douce sont décrits.

IV.1. HISTORIQUE ET PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Cette méthode a été mise au point et brevetée en 1969 par Maggio P. Pechini dans le cadre de la préparation de titanates et de niobates d'alcalino-terreux [IV-4] ainsi que de ferrites de terre-rares [IV-5]. Ce procédé de chimie douce se réalise en trois étapes : solubilisation des cations, réactions de complexation et finalement polyestérification et réticulation.

Ainsi, lors de la première étape, les cations constitutifs du composé que l'on souhaite synthétiser sont mis en solution. En raison de leur grande solubilité en milieu aqueux, les nitrates sont le plus souvent utilisés.

Il est important de signaler que les nitrates de lanthane et de magnésium sont hygroscopiques et que celui de gallium est relativement coûteux. Ainsi, afin d'éviter d'introduire des erreurs dans la composition nominale du LSGM12, la préparation de la solution de départ contenant les cations a été réalisée non pas par de simples pesées de nitrates mais en procédant de la manière suivante.

IV.1.1. Préparation de la solution cationique

La solution cationique initiale est préparée comme suit : le nitrate de strontium, lequel est suffisamment stable dans les conditions ordinaires, est introduit après pesée précise tandis que les nitrates de lanthane, de magnésium et de gallium sont ajoutés sous la forme de solutions titrées préparées auparavant de manière diverses en fonction de la nature du cation.

La préparation des solutions de nitrate de lanthane et de magnésium a été effectuée de la manière suivante : les oxydes correspondants (sensibles aux réactions d'hydrolyse et/ou de carbonatation) sont préalablement chauffés à 1200°C puis rapidement refroidis jusqu'à la température ambiante où ils seront immédiatement pesés avant d'être attaqués par une solution d'acide nitrique concentré.

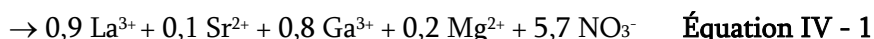
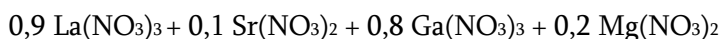
La solution d'attaque est chauffée à 150°C jusqu'à dissolution complète et élimination de l'excès d'acide nitrique (tout en évitant la décomposition thermique des nitrates). Le sel de nitrate ainsi obtenu est récupéré quantitativement à l'aide de plusieurs millilitres d'eau avant d'être transvasé dans un ballon jaugé.

On opère de manière identique pour préparer la solution de nitrate de gallium en utilisant le métal comme réactif au lieu de l'oxyde.

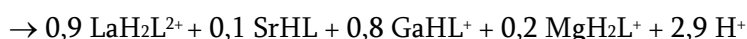
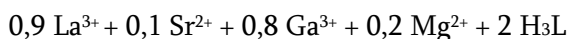
IV.1.2. Description du mode opératoire et caractérisations du précurseur formé

À la deuxième étape, les cations en solution (équation IV-1) sont complexés (équation IV-2) par de l'acide citrique $C_6H_8O_7 \equiv H_3L$ (voir figure IV-1a). Après ajout d'éthylène glycol $C_2H_6O_2$ (voir figure IV-1b) et de quelques gouttes d'acide nitrique concentré agissant comme catalyseur de réaction (équation IV-3), le polyester réticulé est formé dans une étuve préchauffée à 150°C.

Étape 1 : Solubilisation des cations



Étape 2 : Réactions de complexation¹



Équation IV - 2

Étape 3 : Polyestérification et réticulation

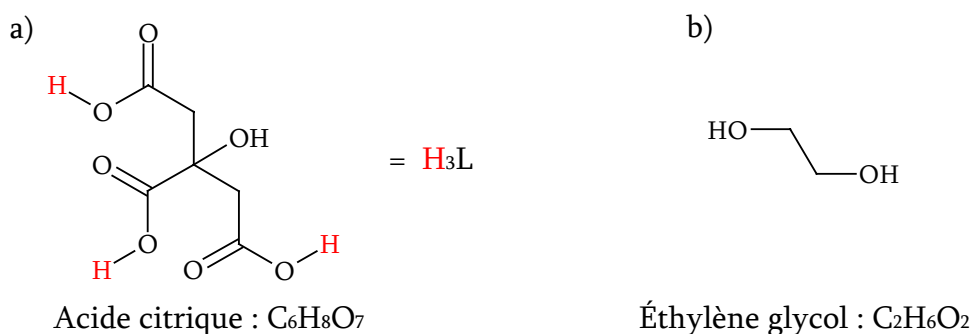
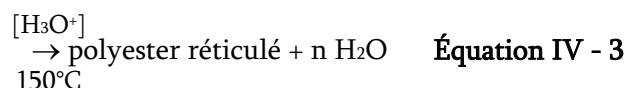


Figure IV - 1 : Structure moléculaire des réactifs organiques utilisés dans la méthode Pechini

En raison des valeurs relativement importantes des constantes de formation des complexes citrates (voir [tableau IV-1](#)), il n'est pas nécessaire d'utiliser un milieu basique. En effet, la réaction de complexation substitue un ou deux protons de l'acide citrique par l'un des cations constitutifs du LSGM12 les libérant ainsi en solution (voir l'équation IV-2).

Tableau IV - 1 : Constante de formation des complexes citrates

Nature du complexe	log K _f ² à 25°C
LaH ₂ L ²⁺	12,1
SrHL	2,7
GaHL ⁺	22,07
MgH ₂ L ⁺	6,55

¹ Afin d'être complet, mentionnons que les cations Mg²⁺ et La³⁺ sont susceptibles de présenter des formes supplémentaires de complexes : [Mg(HL₂)]³⁻; [La(HL₂)]²⁻ ou [La(H₂L₂)]⁻. Pour des raisons de commodité d'écriture, seules les formes monochélates relatives à chaque cation constitutif sont considérées dans le texte.

² Ces valeurs proviennent de "The UIPAC stability constants database (SC-Database). Academic Software".

Ceci est vérifié à l'aide de l'expérience suivante où étonnamment, après dilution, le pH diminue : à 50 ml d'une solution d'acide citrique (12,7 g) et de pH égal à 1,47, 80 ml d'une solution cationique de concentration $3,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ en LSGM12 et de pH égal à 2,36 ont été ajoutés. Le pH de la solution finale vaut alors 1,13.

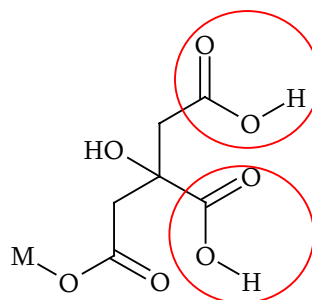
Afin de rendre possible la réaction de réticulation, les réactifs ont été utilisés dans les proportions suivantes :

Tableau IV - 2 : Proportions des réactifs utilisées lors de la préparation du LSGM12 par la méthode Pechini

Cations : Acide citrique	1:1
Acide citrique : Éthylène glycol	1:3

La valeur du premier rapport se justifie par le caractère quantitatif des réactions de complexation. Celle du second s'appuie sur la théorie de la réticulation des polymères organiques qui énonce que la quantité de monomère liant (l'éthylène glycol) doit correspondre au minimum aux nombres de "branches" (voir [figure IV-2](#)) que possède le monomère réticulant (le cation complexé). Le rapport Acide citrique : Éthylène glycol devrait donc être de deux, mais afin de garantir une bonne réactivité un excès d'éthylène glycol a été utilisé.

Figure IV - 2 : Représentation du monomère réticulant et de son nombre de branches (cercle rouge) où M peut représenté La^{3+} , Sr^{2+} , Ga^{3+} ou Mg^{2+}



La réaction de réticulation (qui est une réaction de condensation) est représentée sur la [figure IV-3](#).

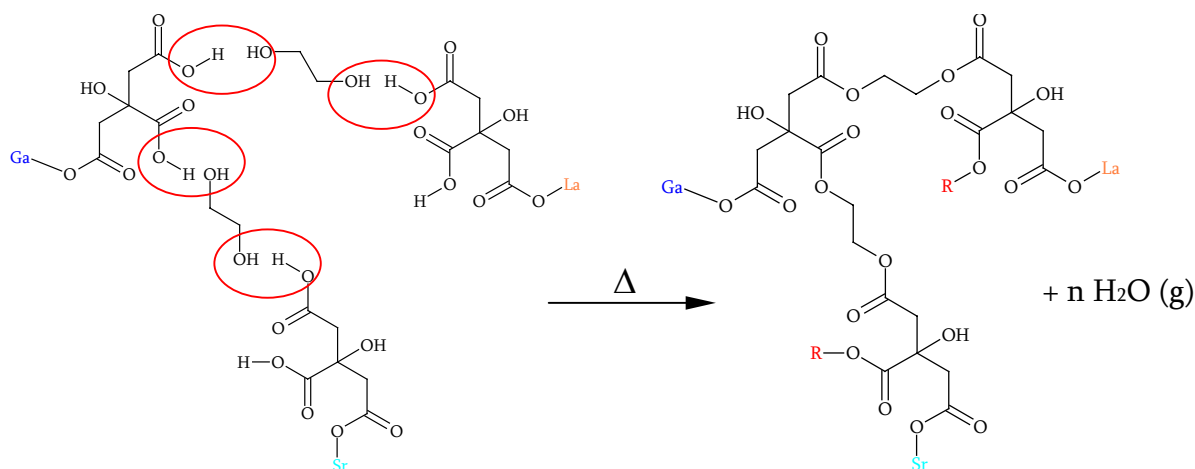


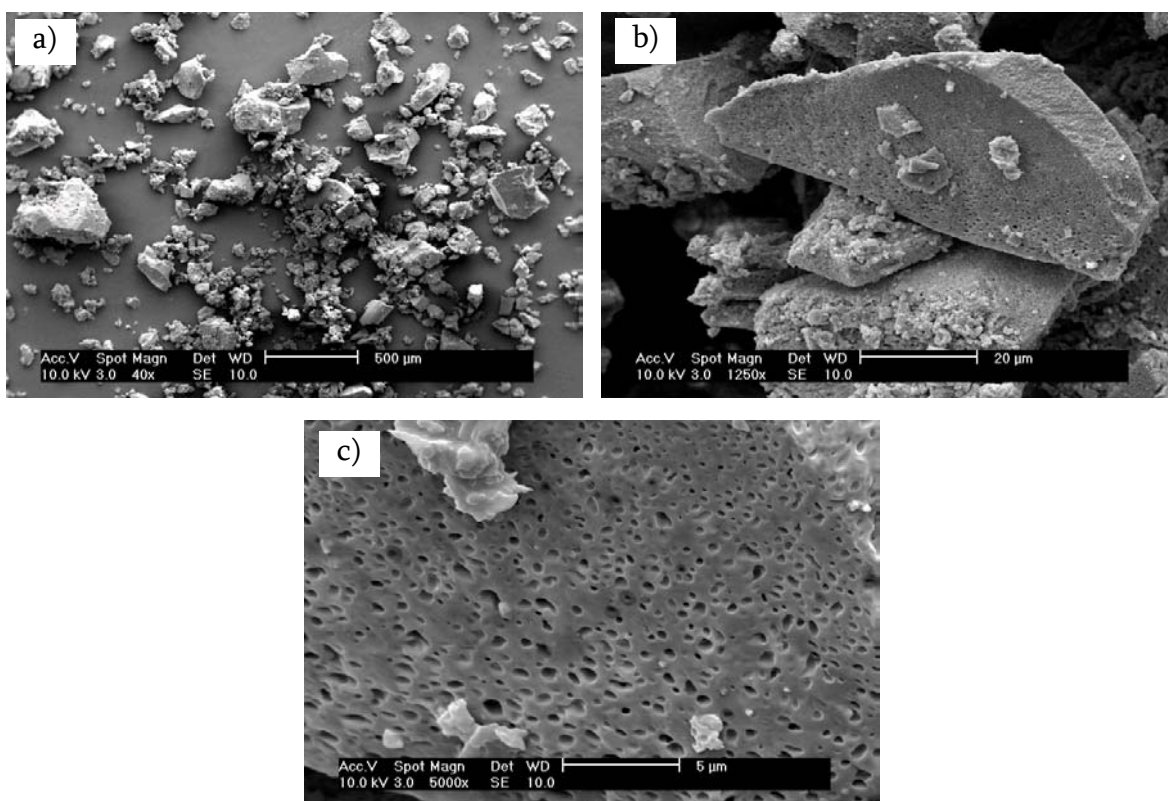
Figure IV - 3 : Mécanisme de réticulation par polyestérification (ellipses rouges) dans la méthode Pechini

Finalement, ce procédé produit une mousse dont la texture rappelle celle de la meringue (voir [figure IV-4](#)). Celle-ci est ensuite concassée et broyée dans un mortier en agate puis caractérisée par microscopie électronique et analyse thermique.



Figure IV - 4 : Photographie du polyester obtenu par la méthode Pechini après réaction dans une étuve préchauffée à 150°C

La [figure IV-5a](#) montrent que les particules obtenues présentent non seulement une distribution en taille très large mais également une morphologie plutôt grossière et très variée ([figure IV-5b](#)) caractéristique des matériaux amorphes après cassure. En outre, ces particules arborent une particularité texturale propre à cette méthode, à savoir : la présence de pores sphéroïdes criblant l'ensemble du matériau ([figure IV-5c](#)).



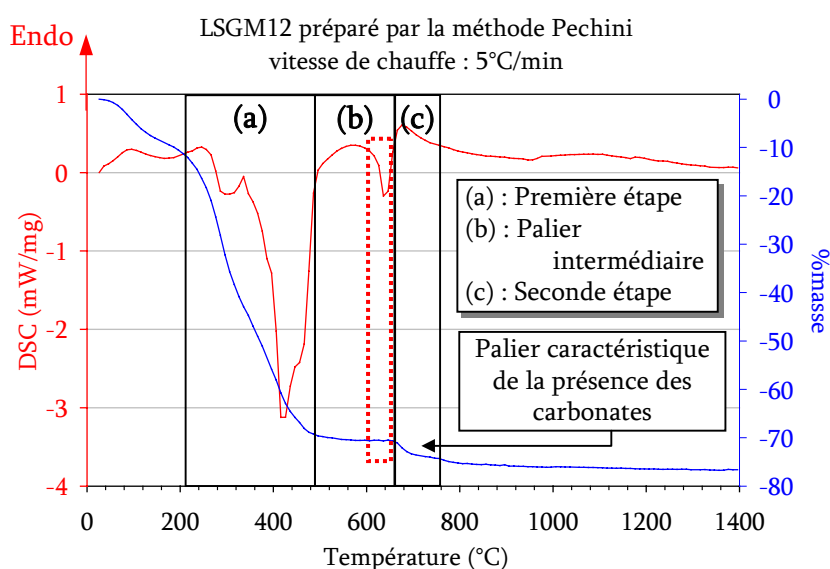
Figures IV - 5 : Micrographies électroniques à balayage montrant a) la distribution en taille, b) le faciès et c) la porosité des particules préparées par la méthode Pechini

Notons que, comme nous le verrons plus loin au **Chapitre VII**, la concavité particulière de ces pores rendra l'élimination de cette porosité plus aisée que celle présente entre les particules lors de l'étape de frittage.

IV.2. DÉGRADATION DU POLYMÈRE

L'analyse thermogravimétrique (voir **figure IV-6**) des poudres précédemment préparées, montre que l'essentiel de la dégradation du polyester semble se produire, lors d'une première étape [zone (a) sur la **figure IV-6**], dans le domaine de températures compris entre 240°C et 520°C. Après un palier intermédiaire [zone (b)] situé entre cette dernière température et 680°C, une dernière perte de masse [**IV-6**] se produit avant de devenir nulle au-dessus de 800°C. Bien qu'une analyse plus approfondie s'avèrerait être nécessaire afin de clarifier quels sont les intermédiaires réactionnels organiques formés lors de la première étape de dégradation, nous nous limiterons à une généralité en supposant que la dégradation du polyester résulte d'une réaction de combustion laquelle produit "simplement" du dioxyde de carbone et de l'eau.

Figure IV - 6 : Analyse thermogravimétrique et DSC de l'échantillon précurseur du LSGM12 obtenu après traitement à l'étuve à 150°C



Les pics exothermiques DSC entre 240°C et 560°C, accompagnés d'une perte de masse, résultent des réactions de combustion successives des réactifs organiques. Par ailleurs, on note la présence d'un pic exothermique supplémentaire entre 600°C et 680°C (voir l'encadré en pointillés rouges sur la **figure IV-6**) accompagné d'aucune perte de masse.

L'analyse par diffraction X effectuée sur différents prélèvements permet de conclure que ce pic est associé à l'énergie libérée par le système lors de la création et la stabilisation de réseaux cristallins. En effet, il est possible d'observer, sur la **figure IV-7**, que la première phase cristalline ($\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$) apparaît entre 600°C et 700°C avant de faire place, dès 800°C et à plus haute température, au $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ et à la phase perovskite souhaitée.

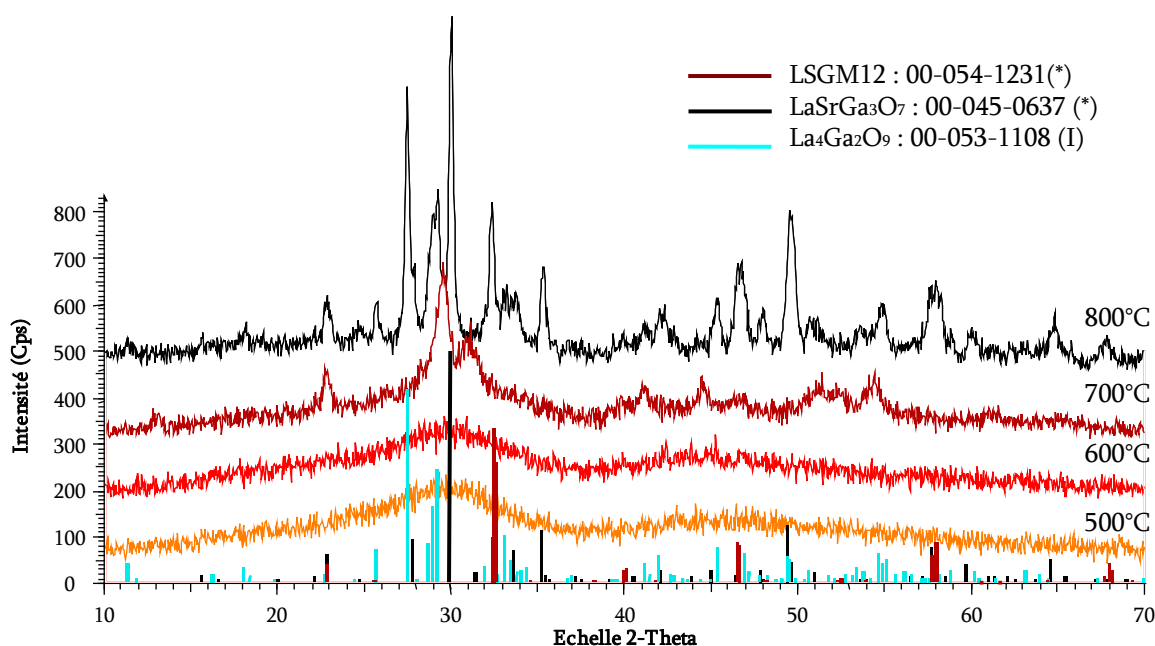


Figure IV - 7 : Évolution des diffractogrammes X de poudres pour des échantillons calcinés à différentes températures (partie 1)

Terminons par une dernière remarque sur la valeur du pourcentage en masse résiduel obtenu en fin de calcination et la température finale de dégradation. En effet, en raison de la quantité importante de réactifs organiques introduits dans le milieu, tous les auteurs s'accordent à dire, d'une part, que le pourcentage en masse d'oxyde résiduel reste assez faible, et que, d'autre part, l'ensemble de la matière organique est dégradée vers des températures proches voire inférieures à 500°C (que ce soit dans le cadre de la synthèse de gallates de lanthane substitué ou d'autres composés). La seconde étape de dégradation n'est généralement pas observée ou pas considérée [IV-6].

En réalisant une analyse thermogravimétrique sur une poudre préalablement calcinée à 560°C, il est possible de mettre en évidence (voir la figure IV-8) que la dégradation n'est en fait terminée que vers 900°C.

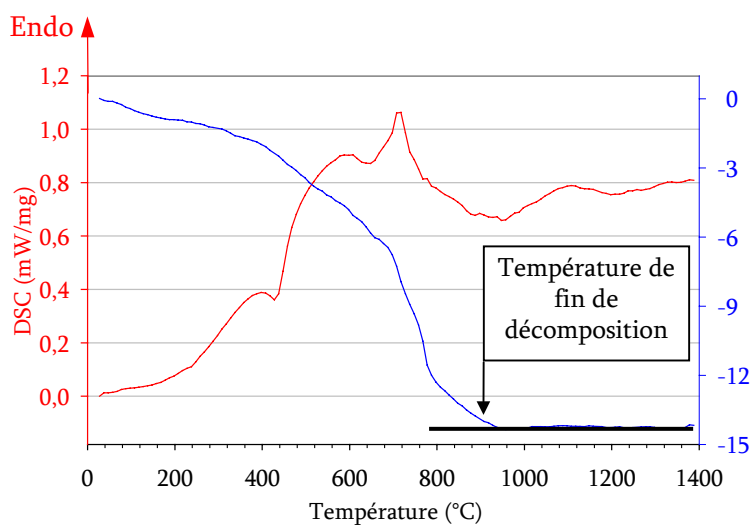


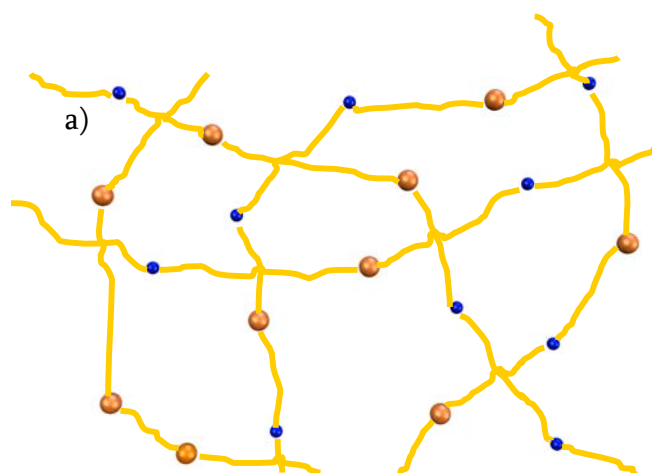
Figure IV - 8 : Analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle du précurseur de LSGM12 calciné à 560°C – la vitesse de chauffe est de 5°C/min

L'analyse infrarouge [IV-1] du résidu de matière observé dans la seconde étape [zone (c) respectivement comprise entre 680°C et 800°C sur la [figure IV-6](#) ou 900°C sur la [figure IV-8](#)] montre la présence de carbonates formés lors de la première étape de dégradation du polymère. Leur décomposition nécessite une température finale de calcination assez haute et est favorisée par l'élimination du gaz en équilibre avec la phase solide.

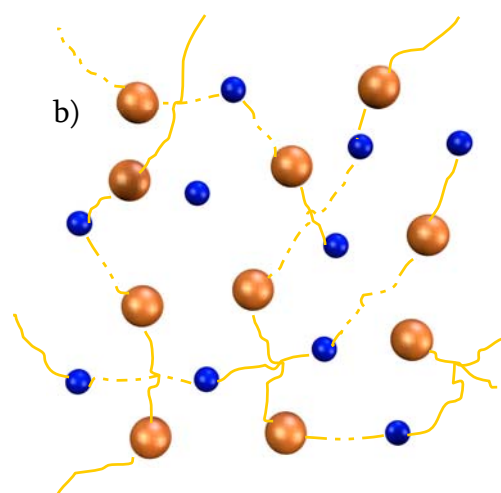
Comme nous le verrons dans les deux autres procédés de synthèse étudiés, ce palier caractéristique de la présence des carbonates sera observée à chaque fois.

IV.3. UNE COMPOSITION À QUATRE ÉLÉMENTS

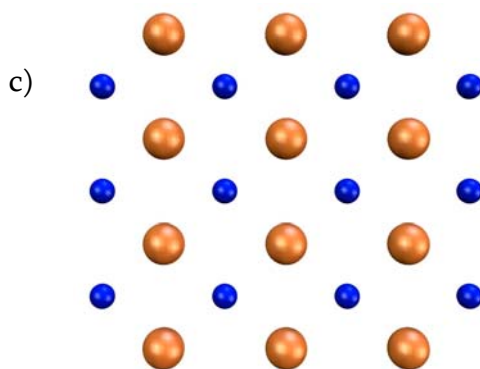
Dans le cas des réactions dites de chimie douce, l'homogénéisation atomique présente au sein des solutions de départ semble induire dans le système un chemin réactionnel tout autre que celui suivi lors de la synthèse par réaction à l'état solide. Ainsi, ce n'est plus le mécanisme de diffusion (dépendant du contact intergranulaire entre les poudres de départ) qui régit, à proprement parlé, la formation des intermédiaires réactionnels (les produits cinétiques de la réaction) mais plutôt une organisation aléatoire de la disposition des éléments dans la matrice polymérique ([figure IV-9a](#)), laquelle se transformera, lors de la dégradation thermique du polymère, d'abord en une structure amorphe ([figure IV-9b](#)) avant de produire, à plus haute température, une structure ordonnée ([figure IV-9c](#)).



Disposition aléatoire des éléments dans la matrice polymérique (les atomes occupant le site A et le site B de la phase perovskite sont respectivement représentés par des sphères oranges et bleues)



Dégradation du polymère (représenté en pointillé) et pré-organisation de la structure cristalline



Formation du système cristallin

Figures IV - 9 : Illustration du mécanisme de formation des phases cristallines au cours de la méthode Pechini

Comme pour le cas de la synthèse en voie solide, en suivant l'évolution des propriétés structurales d'abord et microstructurales ensuite, il sera possible de vérifier quels mécanismes interviennent lors de l'élaboration du produit final LSGM12.

IV.4. ÉVOLUTION STRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

Plusieurs échantillons ont été calcinés, sous air et dans un creuset en platine, à une température T comprise entre 300°C et 1400°C. Le palier imposé est de 60 minutes et les vitesses de chauffe et de refroidissement sont toutes les deux de 5°C/min.

L'analyse des diffractogrammes X de ces échantillons (figure IV-10) permet de déterminer les températures de formation et de disparition des phases rencontrées au cours de la synthèse. Celles-ci sont reprises dans le [tableau IV-3](#).

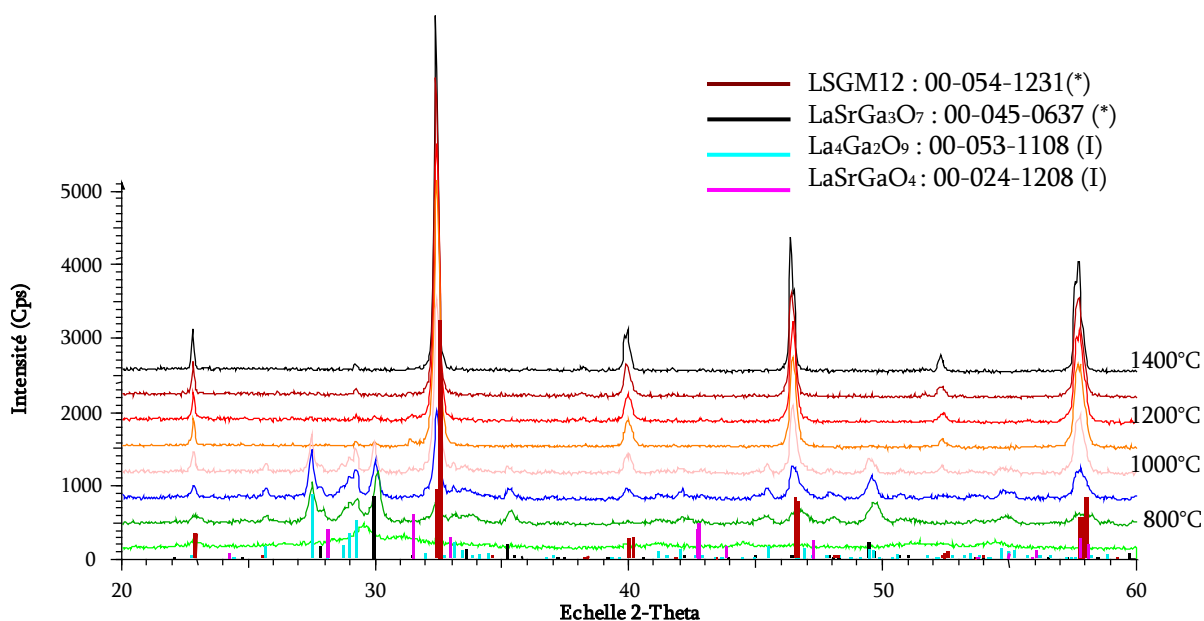


Figure IV - 10 : Évolution des diffractogrammes X en fonction de la température de calcination (partie 2)

Tableau IV - 3 : Domaine d'existence des phases rencontrées lors de la synthèse du LSGM12 par la méthode Pechini

Phase présente	Température de formation (en °C)	Température de disparition (en °C)
LaSrGa ₃ O ₇	800	1200
La ₄ Ga ₂ O ₉	800	1100
LSGM12	800	-
LaSrGaO ₄	1100	1300

Contrairement à la voie solide, où les intermédiaires réactionnels proviennent des contacts intergranulaires, dans le cas de la méthode Pechini, l'organisation aléatoire des éléments au sein de la matrice polymérique induit la formation quasi simultanée des phases LaSrGa₃O₇, La₄Ga₂O₉ et LSGM12 ; la phase LaSrGaO₄ se formant, quant à elle, vers 1100°C avant de disparaître à plus haute température.

À l'aide de la [figure IV-11](#), il est possible d'observer que, dans le procédé Pechini, les raies correspondant à la phase LSGM12 apparaissent dès la formation du système cristallin. Ainsi, l'insertion des cations substituant semble se réaliser in situ au sein de la structure cristallographique dès le début de sa formation. Celle-ci, n'ayant plus besoin de vaincre la barrière énergétique imposée par le mécanisme de diffusion et par les différences structurales caractéristiques des poudres réactives de départ, permet d'abaisser la température de formation du LSGM12 de 300°C degrés Celsius.

Rappelons que, par la voie solide, le gallate de lanthane LaGaO₃ se forme d'abord et qu'ensuite l'insertion des cations Sr²⁺ et Mg²⁺ s'opère au sein de la phase perovskite. Par ailleurs, on peut observer sur la [figure IV-10](#) qu'une phase perovskite pure est obtenue dès la température de 1200°C.

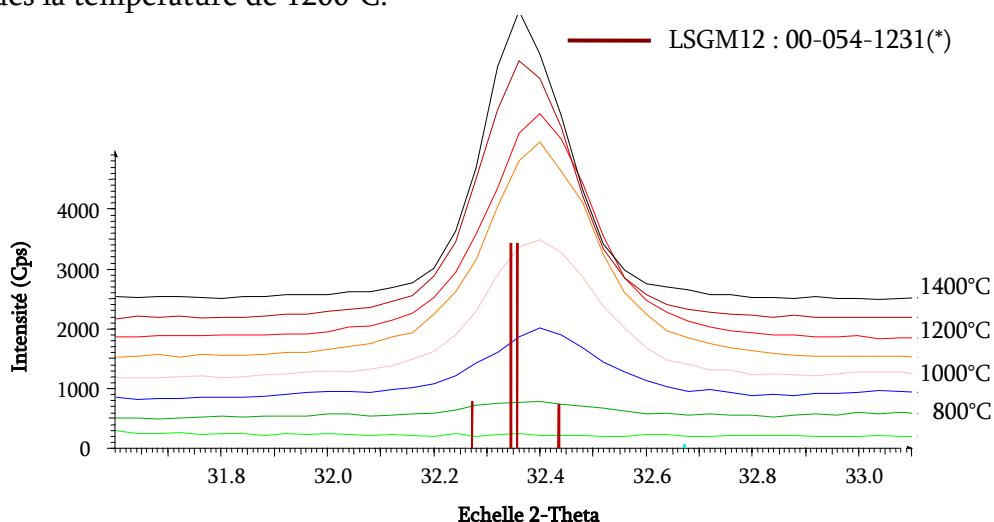


Figure IV - 11 : Diffractogrammes X enregistrés à température ambiante sur des échantillons calcinés entre 700°C et 1400°C dans le domaine centré sur la raie intense [2 1 -1] de la structure monoclinique du LSGM12

Afin de vérifier si la distribution en taille de particules pourrait convenir à l'objectif fixé, nous allons maintenant observer l'évolution de la microstructure en fonction de la température de calcination

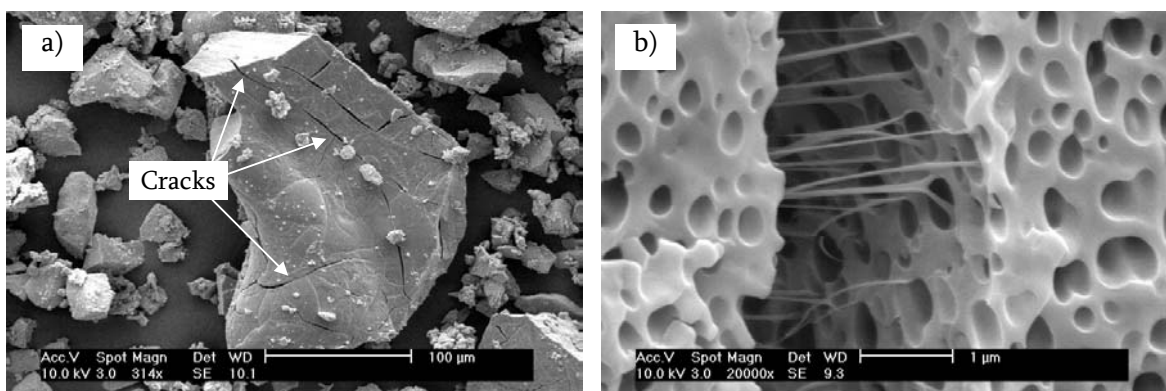
IV.5. ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

Comme précédemment, la microstructure des poudres préparées par la méthode Pechini sera analysée et suivie à l'aide de la microscopie électronique à balayage et de la granulométrie par diffusion laser.

IV.5.1. Microscopie électronique à balayage

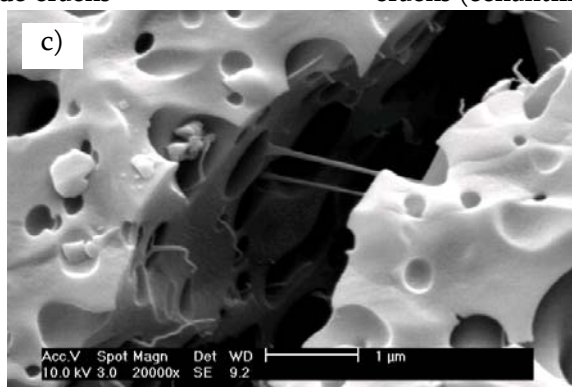
Comme le montrent les micrographies électroniques, l'évolution de la microstructure en fonction de la température de calcination peut être divisée en deux étapes. Dans la première (voir la série de figures IV-12a à IV-12c), il semblerait que la libération des gaz issus de la combustion du polyester provoque une augmentation de pression au cœur des particules induisant ainsi la production de cracks (figure IV-12a).

Ceux-ci sont accompagnés, selon la température de calcination considérée, d'abord, par un étirement des filaments polymériques (figure IV-12b) suivi de leur rupture, aux plus hautes températures (figure IV-12c). Ce mécanisme se produit jusqu'à 700°C.



Poudres calcinées à 285°C – Observation de la présence de cracks

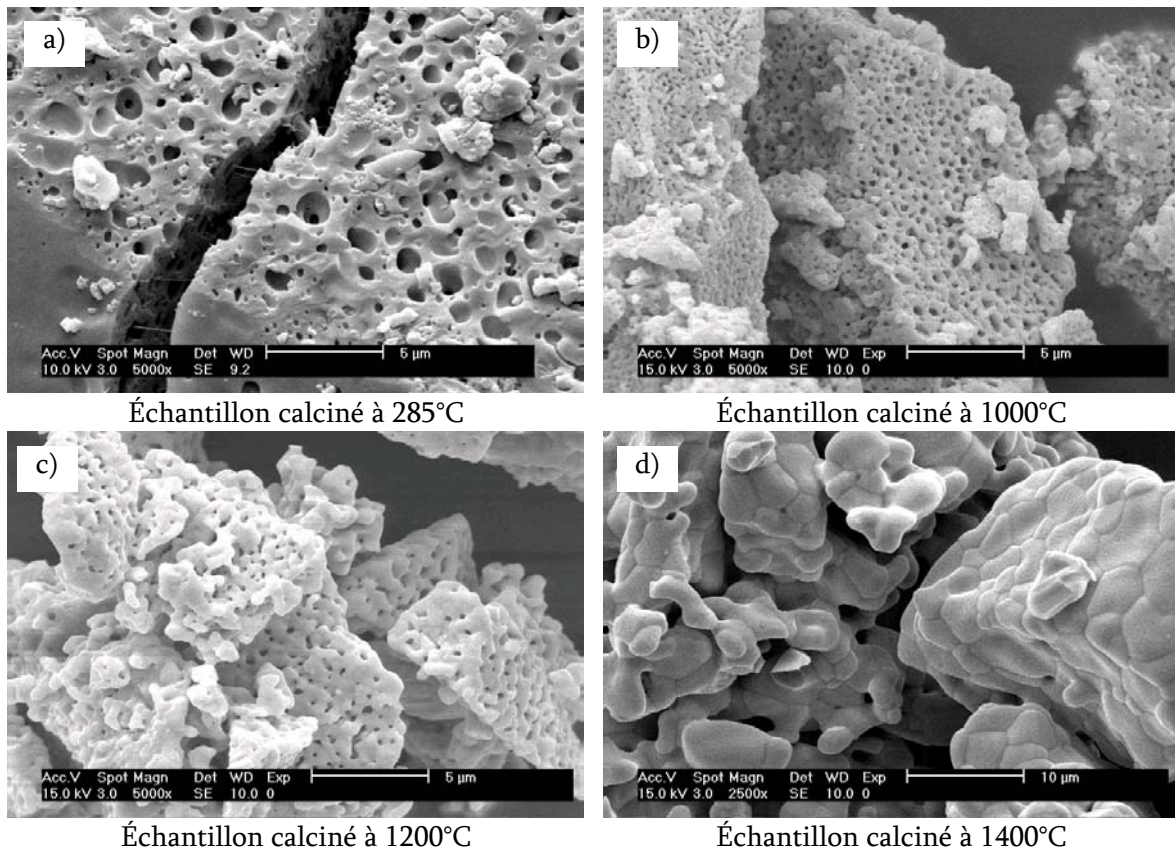
Étirement du polyester lors de l'apparition des cracks (échantillon calciné à 285°C)



Rupture des filaments polymériques (échantillon calciné à 360°C)

Figures IV - 12 : Micrographies électroniques illustrant la dégradation du polyester via la production de cracks

Une fois que l'ensemble de la matière organique a été éliminé, il est possible d'observer, lors d'une seconde étape comprise entre 800°C et 1300°C, que la taille des pores diminue (voir la série de figures IV-13a à IV-13c). Celle-ci est probablement induite par l'apport continu de matière engendrée effectif aux mécanismes de diffusion superficielle et/ou volumique des grains (voir Chapitre VII.1.2.). Ainsi, les mécanismes activés dans cette étape continueront probablement à se générer afin de réduire la porosité pour finalement laisser place, au-dessus de 1300°C (voir figure IV-13d), aux mécanismes de croissance des grains et de frittage.



Figures IV - 13 : Micrographies électroniques à balayage montrant la disparition des pores suivie de l'activation des mécanismes de croissance des grains et de frittage

IV.5.2. Distribution en taille de particules

On peut constater sur les micrographies électroniques précédentes que la taille des particules désagglomérées au terme de la calcination du LSGM12 semble dépendre de la granulométrie des poudres produites lors du concassage du polyester réticulé.

Afin de réduire autant que possible la taille de ces particules, pourquoi alors ne pas réaliser un pré-broyage intégral (à l'aide d'un broyeur planétaire ou d'un broyeur à vibration, par exemple) du polyester obtenu ?

Concrètement, la réponse est double. Premièrement, la réalisation d'un pré-broyage intégral à l'aide d'un broyeur planétaire en suspension s'avère être inapproprié. En effet, l'eau ou un autre solvant "classique" (éthanol, isopropanol, acétone) redissout le polyester réticulé compromettant ainsi le but à atteindre. Cette idée fut donc abandonnée.

Secondement, étant donné le caractère résineux de la phase polyester, la formation de grumeaux ne peut être empêchée lors du broyage dans un broyeur à vibration. Nous n'avons donc pas envisagé d'effectuer une telle opération.

Afin de voir s'il ne correspondait pas au critère de taille que nous recherchions et comme nous savons que la phase perovskite exempt de toutes impuretés apparaît dès 1200°C, la distribution granulométrique a été mesurée sur l'échantillon calciné à cette température. Les mesures ont été effectuées selon trois modes opératoires différents.

La première mesure est effectuée sans appliquer de traitement particulier à la poudre. Pour la deuxième, la poudre subit un traitement aux ultrasons préalable de 3 minutes (ceci permettra de déterminer la présence éventuelle d'agglomérats ou d'agrégats). Finalement, la dernière situation consiste à appliquer un pressage uniaxial de 25 MPa sur la poudre avant de lui faire subir, sans aucune autre étape de broyage de quelque nature qu'il soit, un traitement aux ultrasons de 30 secondes.

À propos de la dernière mesure, il peut paraître surprenant de soumettre la poudre à une pression uniaxiale. En fait, l'objectif est de provoquer l'effondrement du réseau poreux peu rigide du matériau polymérique en espérant ainsi obtenir des particules de plus petite taille (voir [figure IV-14](#)).

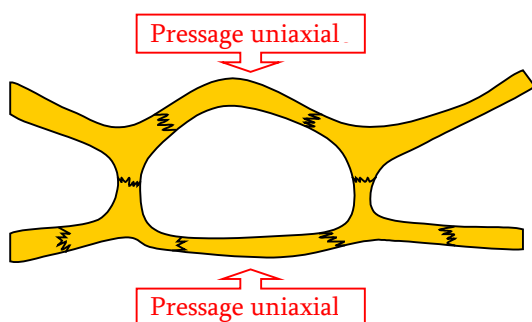


Figure IV - 14 : Illustration du principe de l'effondrement d'une microstructure poreuse sous l'effet d'un pressage uniaxial

La [figure IV-15](#) montre les résultats obtenus. La granulométrie de la poudre initiale (sans aucun traitement particulier), bien que relativement monomodale, couvre un domaine de tailles essentiellement compris entre 10 et 100 μm . En outre, l'application d'ultrasons déplace la distribution vers de plus petites tailles. Mais c'est l'échantillon comprimé de manière uniaxiale qui fournit la distribution granulométrique la plus appropriée avec un maximum proche de 10 μm . Cette méthode favorise donc la production de particules de plus petite taille.

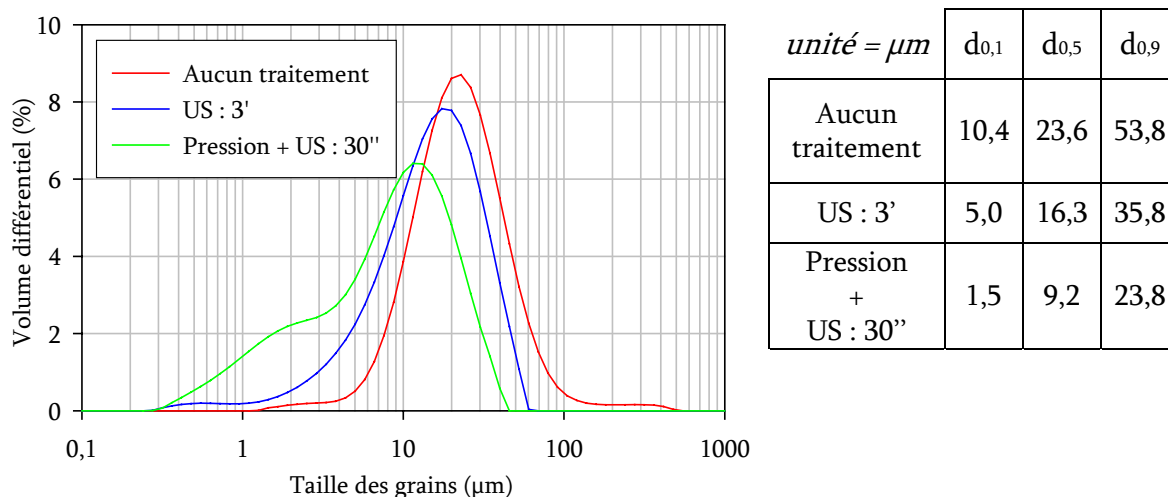


Figure IV - 15 : Distributions en taille des particules de la poudre calcinée à 1200°C a) sans aucun traitement, b) après un exposition aux ultrasons (US) de 3 minutes, c) après un pressage uniaxial de 25 MPa suivi par un traitement aux ultrasons de 30 s.

À titre informatif, mentionnons que la surface spécifique et le diamètre moyen correspondant à une sphère équivalente pour les particules de l'échantillon calciné à 1200°C sont respectivement de 1,38 m²/g et de 650 nm.

IV.6. ÉPILOGUE : PARTIE 2 – AVANTAGES VIS À VIS DE LA RÉACTION EN VOIE SOLIDE

La méthode Pechini est le premier procédé de synthèse décrit dans ce travail de recherche qui utilise la chimie dite douce. Le principe de la méthode consiste à complexer les cations constitutifs du LSGM12 par de l'acide citrique et d'obtenir ainsi un milieu homogène à l'échelle moléculaire. L'ajout d'éthylène glycol permet de former le polyester et de réticuler le milieu. Le précurseur présente ainsi une texture comparable à celle d'une meringue. Sa microstructure est composée de pores sphéroïdes parsemés sur l'ensemble du matériau qui lui conféreront des propriétés particulières lors de sa densification par traitement thermique.

La dégradation du polymère se réalise en deux étapes. Dans la première, la perte de masse principale (~ 70 %) correspond à la réaction de combustion des éléments organiques avec l'oxygène. Le résidu obtenu (vers 500°C) forme alors un palier intermédiaire caractéristique de la présence de carbonates qui disparaîtront vers 800°C. Nous avons également montré la nécessité de réaliser des analyses thermogravimétriques sur des poudres préalablement calcinées. En effet, dans le cas contraire, la proportion massique du composé organique est telle que la sensibilité de l'appareil n'est plus suffisante lorsque celui-ci s'est dégradé. En calcinant préalablement le précurseur à 560°C, nous avons observé que la disparition des carbonates se produisaient non pas à 800°C mais bien à 900°C.

Parallèlement à l'observation de ce palier intermédiaire, l'analyse thermique montre un pic exothermique entre 600°C et 680°C. Comme les résultats de la diffraction aux rayons X montrent qu'à 600°C le composé est encore amorphe et que les premières phases cristallines apparaissent à 700°C, ce pic peut, par conséquent, être associé à

l'énergie libérée par le système lors de la création et la stabilisation des réseaux cristallins.

L'analyse des diffractogrammes X montre que la phase LSGM12 apparaît dès 800°C au lieu de 1100°C par la réaction à l'état solide et semble se réaliser en une seule étape : les cations Sr^{2+} et Mg^{2+} s'insèrent dès la formation de la phase perovskite. En outre, une phase exempte de toutes impuretés peut être obtenue dès 1200°C.

La caractérisation de la microstructure en fonction de la température de calcination a été réalisée par microscopie électronique à balayage : l'évolution microstructurale peut être décomposée en deux étapes. Dans la première, elle montre que, lors de la dégradation du polymère organique (entre 200°C et 500°C), les gaz formés provoquent des tensions mécaniques qui favorisent l'étirement du polymère (présence de filaments polymériques) et induisent la formation de cracks. Dans la seconde étape, entre 800°C et 1300°C, les pores sphéroïdes disparaissent. À plus haute température, les grains grossissent et les agglomérats se densifient.

Pour terminer, les analyses granulométriques réalisées sur une poudre calcinée à 1200°C montrent que, sans aucun pré-traitement, une distribution monomodale comprise entre 5 et 100 μm est obtenue ($d_{0,5} = 23,6 \mu\text{m}$). L'application préalable d'ultrasons montre que la distribution s'étend vers les plus petites valeurs ($d_{0,5} = 16,3 \mu\text{m}$) sans véritablement modifier le maximum de la distribution : il reste proche de 20 μm . Par contre, si l'échantillon est comprimé de manière uniaxiale (25 MPa), on observe que la distribution ($d_{0,5} = 9,2 \mu\text{m}$) et son maximum continue de s'étendre vers les plus petites valeurs.

Ces observations montrent que si le procédé de synthèse permet de préparer un précurseur contenant un réseau poreux conséquent, il devrait être possible d'obtenir de plus petites particules.

Pour conclure, nous voyons qu'à partir des résultats obtenus, cette méthode présente certains avantages par rapport au procédé de synthèse en voie solide :

- un abaissement de la température de formation de la phase perovskite peut être réalisé (800°C au lieu de 1100°C) ;
- un contrôle sur la granulométrie (distribution monomodale) peut être obtenu.

Néanmoins, elle présente également certains inconvénients : d'une part, elle nécessite une quantité importante de matière organique (perte de masse proche de 75 %) qui est brûlée en présence d'ions nitrates et/ou d'oxygène, et d'autre part, l'utilisation d'un pré-broyage intégral sur la poudre initiale s'avérerait être nécessaire afin de réduire la taille des particules ; opération qui serait susceptible de contaminer l'échantillon.

Par conséquent, en raison de ces inconvénients, il semble sans doute plus intéressant de rechercher une autre méthode de synthèse se reposant également sur les principes de la chimie douce.

IV.7. CHIMIE DOUCE : AUTRES CHEMINS RÉACTIONNELS POSSIBLES

Parmi les autres voies utilisées en chimie douce, il convient d'évaluer leurs avantages et leurs inconvénients. Sans être exhaustif, le [tableau IV-4](#) compare un certain nombre de procédés.

Tableau IV - 4 : Comparaisons de plusieurs procédés utilisant la chimie douce

Procédé de synthèse	Avantages	Inconvénients
Coprécipitation [IV-7]	<ul style="list-style-type: none"> - réactifs de départ non poudreux ; - formation du précurseur à basse température ; - synthèse en milieu aqueux. 	<ul style="list-style-type: none"> - phénomène de ségrégation de phases (précipitation non simultanée) rendant le milieu peu homogène ; - problèmes de stœchiométrie dû aux différences de solubilité.
Sol-gel [IV-8]	<ul style="list-style-type: none"> - homogénéisation à l'échelle moléculaire ; - réactifs de départ non poudreux ; - hautes puretés des précurseurs ; - nouvelles propriétés chimiques et structurales (texture du gel séché). 	<ul style="list-style-type: none"> - nombreux cations inexistant sous la forme d'alcoxydes ; - coût des alcoxydes relativement élevé ; - ségrégations de phases observées lors de la synthèse de gels multicationiques ; - conditions de séchage rigoureuses et contraignantes.
Combustion [IV-9 à IV-14]	<ul style="list-style-type: none"> - nombreux cations complexés par l'agent combustible (acide citrique, urée, EDTA, acétate...) rendant le milieu homogène ; - phases cristallographiques obtenues à plus basses températures ; - formation de nanoparticules possible. 	<ul style="list-style-type: none"> - peu ou pas de contrôle sur la durée et la température de combustion (si ce n'est par le rapport nitrate*/combustible) ; - pas de contrôle sur la texture (expansion de la microstructure lors de la libération des gaz issus de la réaction de combustion) ; - intermédiaires réactionnels (produits cinétiques) souvent formés en raison d'un milieu trop concentré ; - une étape de calcination à relativement haute température est généralement nécessaire afin d'éliminer les phases secondaires formées, enclenchant le mécanisme de croissance des grains ; - une étape de broyage reste nécessaire.

*Les ions nitrates jouent le rôle d'agent oxydant.

Puisque les synthèses par coprécipitation et par combustion ont déjà été étudiées et que dans ces deux méthodes, bien qu'il soit possible d'obtenir une phase perovskite pure dès 1200°C, le contrôle de la microstructure tend à être inefficace, notre attention se portera plutôt vers une méthode récente qui utilise les fonctions hydroxyles de l'alcool polyvinylique comme agent chélatant [IV-15].

Références Bibliographiques

- IV-1 TAS A.C., Majewski P. and Aldinger F. (2000) Chemical preparation of pure and strontium- and/or magnesium-doped lanthanum gallate powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2954-2960.
- IV-2 SCHULZ O. & Martin M. (2000) Preparation and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-(x+y)/2}$ for the investigation of cation diffusion processes. *Solid State Ionics* **135**, 549-555.
- IV-3 HUANG K. & Goodenough J.B. (1998) Wet chemical synthesis of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 a perovskite-type oxide-ion conductor. *J. Solid State Chem.* **136**, 274-283.
- IV-4 PECHINI M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. [3330697]. 1967. US.
- IV-5 PECHINI M. Method of preparing +2 valent metal yttrium and rare-earth ferrites. [3438723], 1-2. 1969. US.
- IV-6 INAGAKI T., Miura K., Yoshida H., Maric R., Ohara S., Zhang X., Mukai K. and Fukui T. (2000) High-performance electrodes for reduced temperature solid oxide fuel cell with doped lanthanum gallate electrolyte II. $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ cathode. *J. Power Sources* **86**, 347-351.
- IV-7 HUANG K., Feng M. and Goodenough J.B. (1996) Sol-Gel Synthesis of a new Oxide-ion conductor Sr- and Mg-doped LaGaO_3 perovskite. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1100-1104.
- IV-8 LERCH M., Boysen H. and Hansen T. (2001) High-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 445-455.
- IV-9 MATHEWS T., Sellar J.R., Muddle B.C. and Manoravi P. (2000) Pulsed laser deposition of doped lanthanum gallate and in situ analysis by mass spectrometry of the laser ablation plume. *Chem. Mater.* **12**, 917-922.
- IV-10 MATHEWS T. & Sellar J.R. (2000) Observation of diffuse electron scattering in Sr- and Mg-doped LaGaO_3 . *Solid State Ionics* **135**, 411-417.
- IV-11 TARANCON A., Dezanneau G., Arbiol J., Peiro F. and Morante J.R. (2003) Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerisation. *J. Power Sources* **118**, 256-264.
- IV-12 KESAPRAGADA S.V., Bhaduri S.B., Bhaduri S. and Singh P. (2003) Densification of LSGM electrolytes using activated microwave sintering. *J. Power Sources* **124**, 499-504.
- IV-13 TAS A.C., Majewski P. and Aldinger F. (2002) Preparation of Strontium- and Zinc-doped LaGaO_3 powders via precipitation in the presence of urea and/or enzyme urease. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1414-1420.
- IV-14 STEVENSON J.W., Armstrong T.J., McCready D.E., Pederson L.R. and Weber W.J. (1997) Processing and Electrical Properties of Alkaline Earth-Doped Lanthanum Gallate. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3613-3620.
- IV-15 LI Z.-C., Zhang H., Bergman B. and Zou X. (2006) Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte by steric entrapment synthesis method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 2357-2364.

CHAPITRE V

PROCÉDÉ PVA : SYNTHÈSE PAR PRISE AU PIÈGE STÉRIQUE

Le golf ?

Un sport où l'on doit tenter de contrôler une balle

avec des outils tout à fait inadaptés à cet effet.

[Thomas Woodrow Wilson]

CHAPITRE V : PROCÉDÉ PVA – SYNTHÈSE PAR PRISE AU PIÈGE STÉRIQUE

Cette méthode de synthèse fut utilisée pour la première fois en 1988 par Z.A Munir [V-1] qui l'utilisa pour la préparation de carbures, de nitrures, de borures, etc. Elle resta relativement discrète jusqu'en 1995 ; année où M.A. Gülgün & W.M. Kriven [V-2] l'étudièrent dans le cadre de la préparation du CaAl_2O_4 . Par la suite, elle fut étendue à la préparation de composés multicationiques tels que $\text{PbZr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_3$ [V-3] ; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ et $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [V-4] ou encore $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ [V-5].

En 2006, Z-C. Li et al. [V-6] publient, pour la première fois, des résultats obtenus pour la préparation de gallates de lanthane substitués. Ces auteurs ont focalisé leur recherche, d'une part, sur l'évolution cristallographique de la composition $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{2,85}$ en fonction de la température de calcination et, d'autre part, sur les mesures d'impédance réalisées sur des pastilles densifiées. En aucun cas, ils n'étudièrent l'évolution morphologique des particules au cours de la synthèse.

Dès lors et afin de répondre à cette lacune, nous avons décidé d'orienter nos études sur l'évolution des propriétés structurales et microstructurales en fonction de la température de calcination dans le cas du composé $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$.

Ce chapitre commence par montrer comment l'alcool polyvinylique peut être utilisé comme agent texturant dans le cadre de la préparation de poudres céramiques. Dans ce cas, le précurseur se présente sous la forme d'une mousse polymérique rigide qui, en contact avec un agent oxydant (O_2), entre en autocombustion lorsque la température augmente. Cette mousse est caractérisée par analyse thermique afin de déterminer la température d'initiation de la réaction d'autocombustion et celle de fin de décomposition. Le palier caractéristique des carbonates est encore observé.

Les propriétés structurales et microstructurales sont étudiées par diffraction aux rayons X, par microscopie électronique à balayage et par l'analyse d'isothermes d'adsorption à l'azote. Nous vérifierons ainsi si les mécanismes structuraux décrivant la formation de la phase perovskite LSGM12 sont similaires à ceux observés par la méthode Pechini. Nous observerons également s'il est possible d'obtenir par ce procédé une microstructure poreuse rigide capable de produire des particules de faibles dimensions après l'application d'un pressage uniaxial.

Finalement, les poudres calcinées à 1100°C et 1200°C seront caractérisées par granulométrie à diffusion laser avec ou sans pré-traitement (ultrasons et/ou pressage uniaxial).

V.1. PRÉPARATION DE LA MOUSSE POLYMÉRIQUE

Le principe de ce procédé consiste à ajouter à une solution aqueuse d'alcool polyvinylique¹ (sa structure moléculaire est illustrée sur la [figure V-1](#)) les cations constitutifs du LSGM12 sous forme de nitrates². Les fonctions alcools présentes tout au long de la chaîne polymérique interagissent avec les cations par des interactions dipôle – ion et conduisent au phénomène décrit comme une “prise au piège stérique”³.

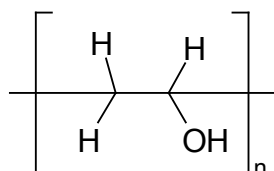


Figure V - 1 : Structure moléculaire de l'alcool polyvinylique

Après évaporation du solvant dans une étuve préchauffée à 80°C durant 24 h, on obtient une mousse polymérique rigide (voir [figure V-2](#)) emprisonnant les cations et les anions de manière dispersées. Lors du traitement thermique ultérieur, les ions nitrates et l'oxygène de l'air joueront alors le rôle d'agents oxydants dans la réaction de combustion du polymère. Le produit noirâtre ainsi obtenu servira de précurseur pour la synthèse du LSGM12 cristallisé.

Figure V - 2 : “Mousse” d'alcool polyvinylique contenant les cations constitutifs du LSGM12 obtenue après évaporation du solvant



Les caractéristiques de la synthèse sont reprises dans le tableau suivant :

Tableau V - 1 : Conditions opératoires lors de la synthèse de la “mousse” d'alcool polyvinylique

Masse molaire en poids M_w et source de l'alcool polyvinylique	31000 – 50000 (Aldrich ®)
Masse d'alcool polyvinylique	2 grammes
Volume d'eau	200 ml
Volume de la solution cationique	100 ml
Concentration en LSGM12 (sous forme de nitrate correspondant)	$1,6 \cdot 10^{-1}$ mole/dm ³

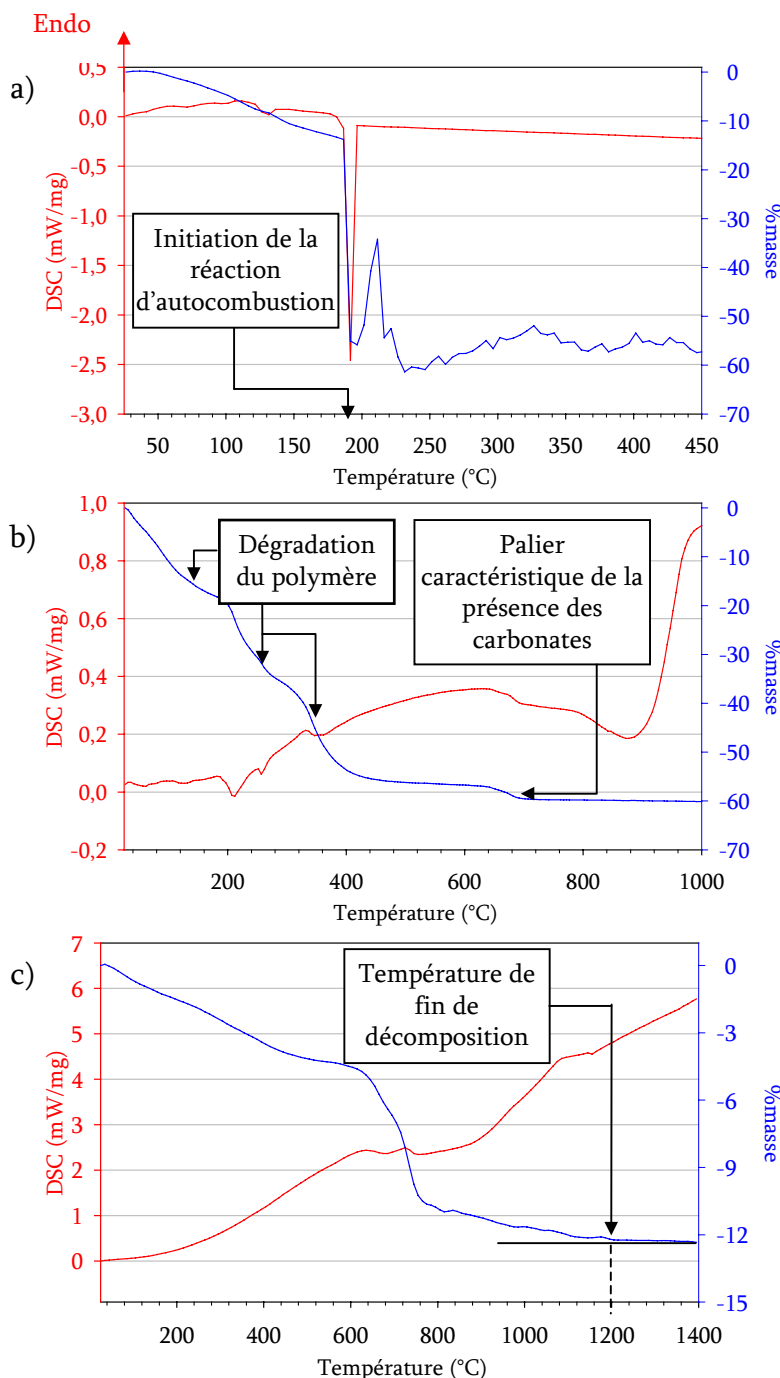
¹ Polyvinyl alcohol et PVA sont respectivement le terme et acronyme anglo-saxon correspondants. Ce dernier explique la raison pour laquelle celui-ci se retrouve dans le nom du procédé.

² Préparer, comme pour la méthode Pechini, par attaque des oxydes ou du métal correspondant dans l'acide nitrique.

³ Le nom anglo-saxon de cette réaction est “Steric Entrapment Synthesis”

V.2. DÉGRADATION DU POLYMÈRE

Étant donné que la réaction d'autocombustion libère brutalement une grande quantité de gaz qui emporte une partie du solide, l'analyse thermogravimétrique ne peut être réalisée dans le domaine de température souhaité en utilisant une vitesse de chauffe comparable à celle employée lors de la synthèse. Seule la température d'initiation de la réaction d'autocombustion : 190°C (voir [figure V-3a](#)) peut être obtenue.



Figures V - 3 : Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle (DSC) d'échantillons de mousse d'alcool polyvinylique traités à une vitesse a) de 5 °C/min, b) de 0,5 °C/min et c) préalablement calciné à 200°C avant d'être chauffé à 5 °C/min

Bien qu'il semble possible a priori d'obtenir le détail du mécanisme de la dégradation du polymère (lequel semble se réaliser en plusieurs étapes) en effectuant l'analyse thermique à une vitesse de chauffe moins élevée (voir [figure V-3b](#)), il nous a semblé préférable de la reprendre sur un échantillon de mousse précalcinée à l'air à 200°C (voir [figure V-3c](#)).

Ainsi, l'analyse de la [figure V-3c](#) montre que l'essentiel de la matière organique semble avoir été oxydée lors de la réaction d'autocombustion puisque le pourcentage en masse résiduel mesuré à 1400°C n'est que de $\approx 12\%$ au lieu des $64,4\%$ ⁴ théoriques prévus.

De plus, d'après l'allure de la courbe dans le domaine de températures compris entre 600°C et 800°C⁵, il semblerait que seuls les carbonates (on peut observer sur la [figure V-3c](#) le palier caractéristique leur correspondant) restent présents avant de finalement, eux aussi, se décomposer et laisser, à une température proche de 1200°C, le LSGM12 exempt de tous composés carbonés.

Pour terminer, mentionnons qu'il est également possible de suivre l'évolution de la réaction de dégradation simplement grâce à la couleur de l'échantillon. En effet, contrairement à la méthode Pechini où l'échantillon passe du noir au rose – brun caractéristique de la phase LSGM12, on observe que ce dernier reste de couleur grisâtre avant de devenir blanc à la température de 560°C ; couleur caractéristique de la phase amorphe en présence de carbonates.

V.3. ÉVOLUTION STRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

Plusieurs échantillons de mousse polyvinylique préparée comme décrit précédemment, ont été individuellement calcinés pendant 60 minutes à une température T comprise entre 300°C et 1400°C. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont toutes deux de 5°C/min.

L'analyse des diffractogrammes X indique que l'essentiel de la matrice reste amorphe jusqu'à 600°C ([figure V-4](#)) avant de laisser apparaître les premières phases cristallines aux plus hautes températures. De manière succincte, le [tableau V-2](#) indique le domaine d'existence des phases rencontrées lors de la synthèse du LSGM12 par le procédé PVA.

⁴ Ce pourcentage est calculé comme le rapport de masse perdue (laquelle correspond aux pertes de CO₂, NO_x, H₂O issues des réactions de combustion) sur la masse totale. Cette masse est celle des sels de nitrates anhydres additionnée de celle de l'alcool polyvinylique - en d'autres mots, la mousse polyvinylique.

⁵ Allure qu'il est possible de retrouver sur les analyses thermiques réalisées sur les échantillons préparés par la méthode Pechini et sur celles réalisées, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, par le procédé GLA.

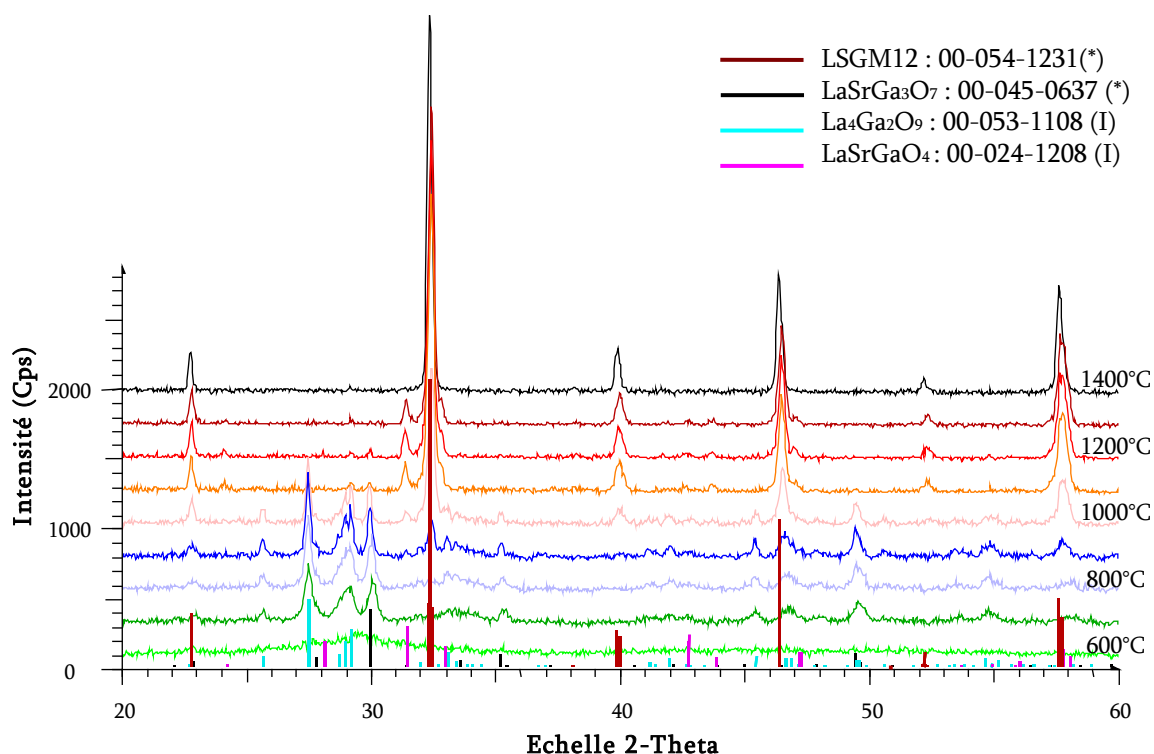


Figure V - 4 : Évolution des diffractogrammes X sur poudre en fonction de la température de calcination

Tableau V - 2 : Domaine d'existence des phases rencontrées lors de la synthèse du LSGM12 par le procédé PVA

Phase présente	Température de formation (en °C)	Température de disparition (en °C)
LaSrGa ₃ O ₇	700	1200
La ₄ Ga ₂ O ₉	700	1100
LSGM12	900	-
LaSrGaO ₄	900	1400

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans la méthode Pechini ([Chapitre IV.4.](#)) montre plusieurs différences importantes :

- les premières phases secondaires formées (LaSrGa₃O₇ et La₄Ga₂O₉) semblent apparaître une centaine de degrés Celsius plus bas ;
- le LSGM12 se forme vers 900°C au lieu de 800°C précédemment observé ;
- et le LaSrGaO₄ apparaît dès 900°C au lieu de 1100°C.

Ainsi, cette méthode semble repousser le domaine d'existence des phases secondaires LaSrGa₃O₇ et La₄Ga₂O₉ vers les plus basses températures (une centaine de degré Celsius) mais contribue, également et malheureusement, d'une part, à élargir celui de la phase LaSrGaO₄ et d'autre part, à déplacer la température de formation du LSGM12 d'une centaine de degrés Celsius vers les plus hautes valeurs.

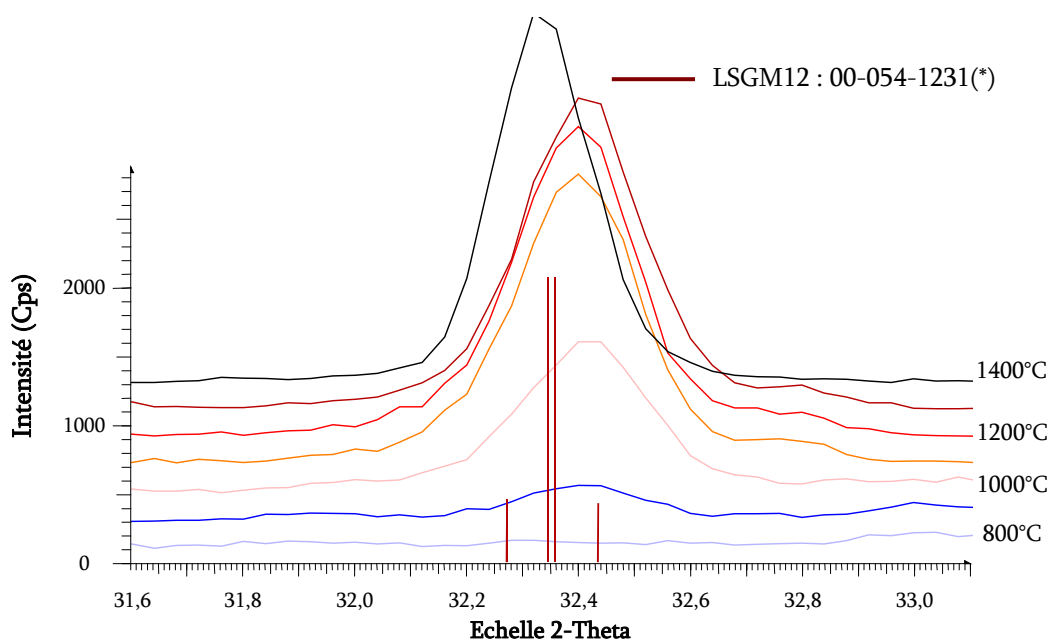


Figure V - 5 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante sur les échantillons calcinés entre 800°C et 1400°C dans le domaine 2-theta de la réflexion [2 1 -1] de la structure monoclinique

Il est à noter que la formation de la phase perovskite monoclinique (suivie via l'évolution de sa réflexion [2 1 -1] - voir [figure V-5](#)) semble s'opérer de la même manière que dans le procédé Pechini. Pour rappel, la formation de la phase et l'insertion des cations substitutifs de la solution solide semblent se produire simultanément. La seule différence observable est le déplacement plutôt brusque de la réflexion correspondant à l'échantillon calciné à 1400°C. Ce déplacement vers les plus faibles valeurs de 2θ peut être corrélé à la disparition de la phase LaSrGaO_4 qui disparaît justement à cette température.

Un élément d'explication relatif à ces observations peut trouver son origine dans la localisation des éléments constitutifs du LSGM12 au sein de la configuration polymérique. En effet, alors que dans le cas de la méthode Pechini, les cations sont présents au cœur des chaînes polymériques réticulés, ils se distribuent entre les chaînes dans le cas du procédé PVA.

Cette différence d'organisation devrait induire des mécanismes de formation de phases légèrement différents et expliquerait notamment l'élargissement du domaine d'existence⁶ du LaSrGaO_4 ainsi que l'augmentation de la température de formation du composé LSGM12.

⁶ Rigoureusement, les domaines d'existences sont établis à partir des conditions thermodynamiques obtenues pour des durées de synthèses relativement longues. Dans le cas qui nous occupe, ces durées sont assez courtes (palier de 1 heure) et, par conséquent, les conditions cinétiques sous-jacentes ne doivent pas être omises.

V.4. ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

Comme pour les deux méthodes de synthèse précédentes, l'évolution de la microstructure des échantillons préparés par le procédé PVA sera suivie d'une part, par microscopie électronique à balayage et d'autre part, à l'aide des isothermes d'adsorption d'azote. Comme nous le verrons, ces deux techniques conduisent aux mêmes conclusions.

V.4.1. Microscopie électronique à balayage

Les figures V-6a et V-6b montrent les particules obtenues depuis un léger broyage manuel dans mortier en agate de la mousse d'alcool polyvinylique. Les micrographies électroniques montrent des grains assez compacts, de surface relativement lisse, de taille relativement grande ($> 50 \mu\text{m}$) et de forme irrégulière sans plan de clivage.

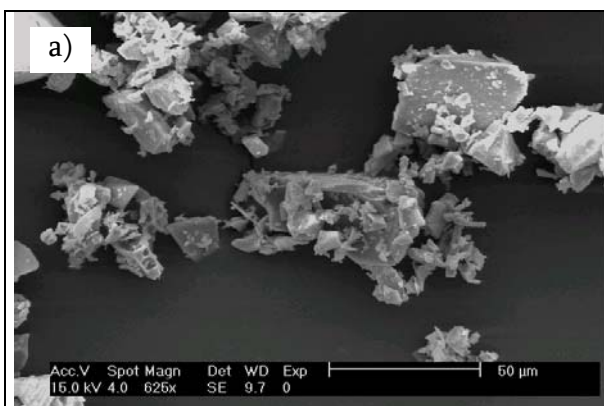


Figure V-6a : Particules obtenues par un léger broyage de la mousse d'alcool polyvinylique

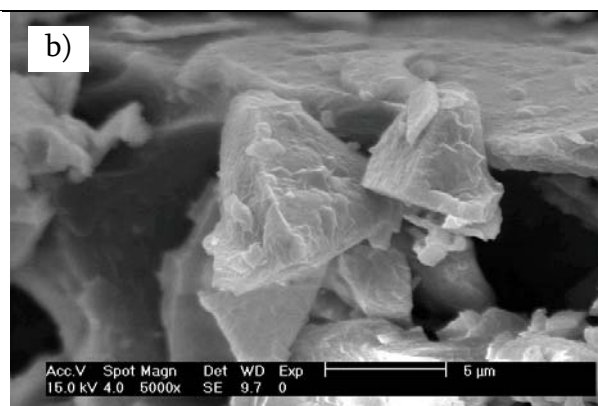


Figure V-6b : Particules compactes présentant un état de surface relativement lisse

À plus haute température, suite aux gaz libérés lors de la réaction d'autocombustion, tout en conservant leur taille, les grains deviennent beaucoup plus poreux (voir figure V-6c).

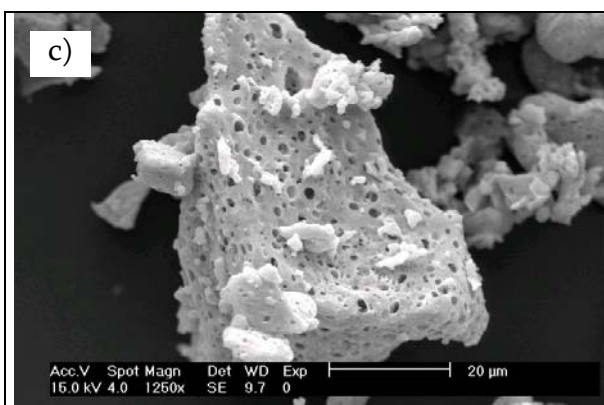


Figure V-6c : Échantillon de poudre obtenu après la réaction d'autocombustion

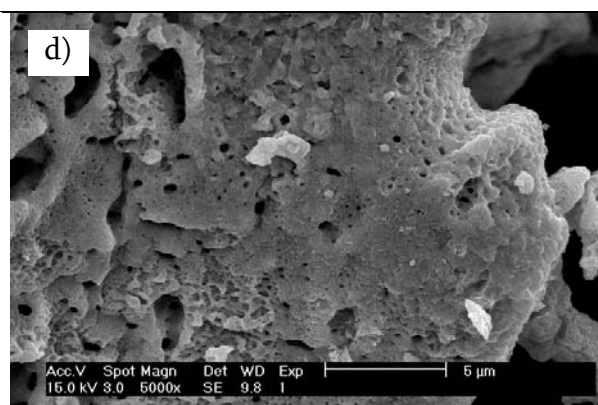
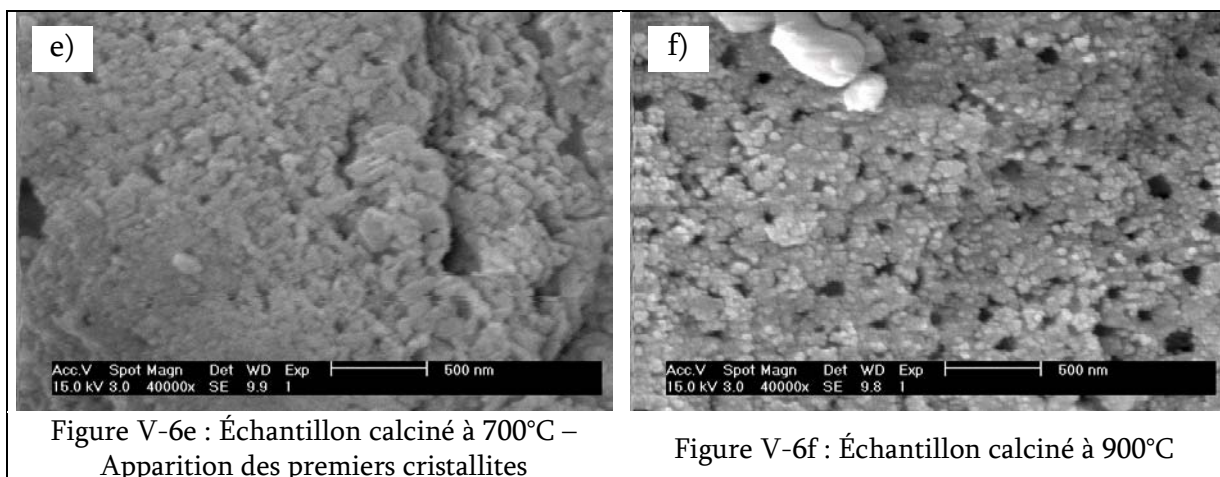
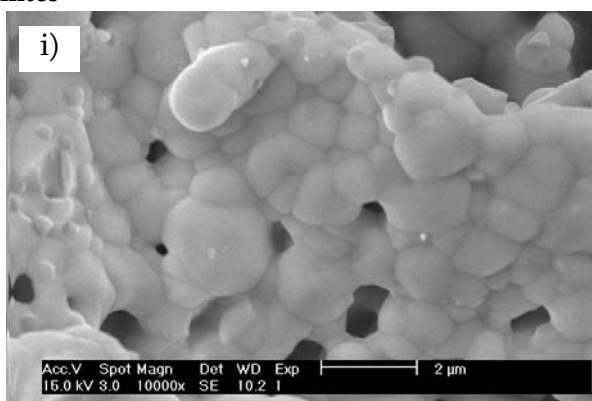
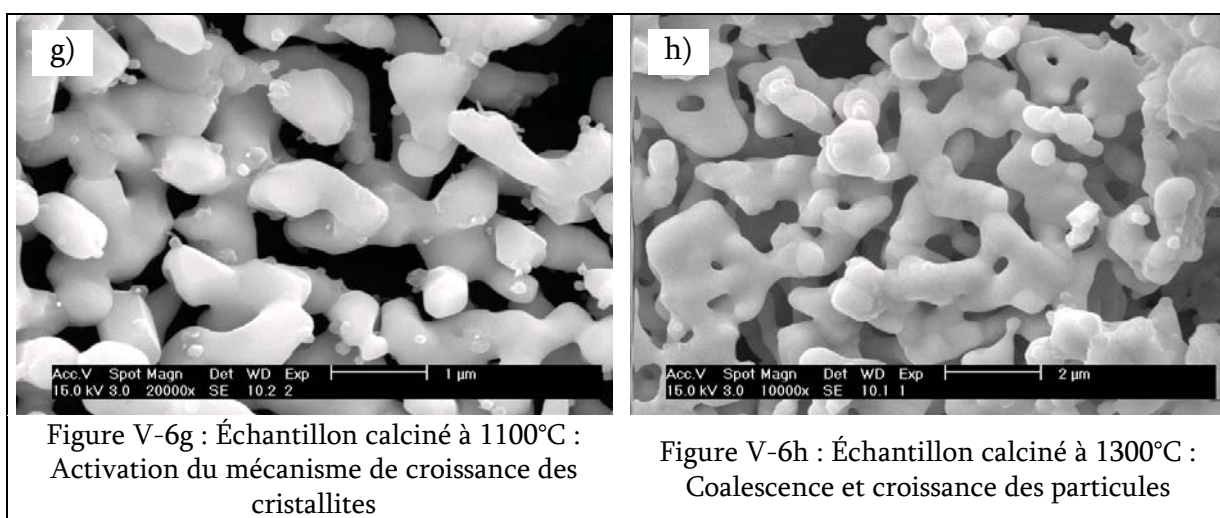


Figure V-6d : Échantillon calciné à 400°C



Cette texture persiste et se développe (voir [figure V-6d](#)) jusqu'à 700°C, température à laquelle les premiers cristallites ([figures V-6e](#) et [V-6f](#)) apparaissent. Dès 1000°C, ceux-ci commencent à croître ([figure V-6g](#)) avant de laisser place, à partir de 1200°C, à un mécanisme de croissance de grains concomitant à celui de la consolidation (voir [figures V-6h](#) et [V-6i](#)).

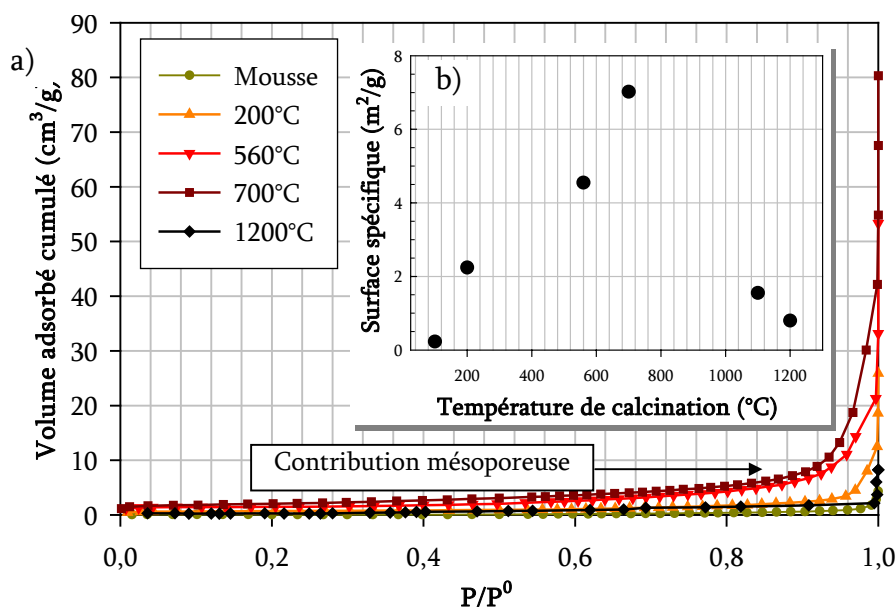


Figures V - 6a à V - 6i : Micrographies électroniques à balayage de poudres de LSGM12 préparées à différentes températures de calcination

V.4.2. Isothermes d'adsorption d'azote

Les courbes d'isothermes d'adsorption d'azote et les mesures de surface spécifique qui en découlent semblent confirmer cette évolution. En effet, on peut observer que la surface spécifique (voir [figure V-7b](#)) augmente depuis l'état polymérique initial (la mousse) jusqu'à l'apparition des cristallites (700°C) avant de diminuer graduellement à plus haute température.

Il est facile de comprendre (voir [figure V-7a](#)) que cette augmentation de surface spécifique correspond au développement des volumes macro- et mésoporeux formés d'abord lors de la réaction d'autocombustion et ensuite, probablement lors de la dégradation des carbonates (courbe verte à brune sur la [figure V-7a](#)). La diminution simultanée, à plus haute température, de la surface spécifique et du volume mésoporeux résulte certainement de la résorption de ce dernier générée par les mécanismes de croissance des grains et/ou de densification (voir courbes brune et noire sur la [figure V-7a](#))



Figures V - 7 : a) Évolution des courbes d'isothermes d'adsorption d'azote selon différentes températures de calcination et b) évolution de la surface spécifique S_{BET} en fonction de la température de calcination

Notons que, pour les échantillons calcinés à 1100°C et 1200°C, les valeurs du diamètre moyen correspondant à une sphère équivalente sont respectivement 580 nm et 1,1 µm.

L'analyse de la distribution en taille de particules a été réalisée sur les échantillons calcinés aux températures suivantes : 1100°C et 1200°C. Les raisons de ces choix sont multiples et reposent sur diverses observations.

V.4.3. Distribution en taille de particules

Les mesures de diffraction X montrent, d'une part, que pour obtenir une phase perovskite exempte de toutes impuretés, une température de calcination au moins égale à 1400°C doit être atteinte ; par ailleurs, elles montrent également que la composition cristallographique des phases formées n'évoluent guère (voir [figure V-4 page 108](#)) dans le domaine de température compris entre 1100°C et 1300°C.

De plus, comme Huang K. et al. [[V-7](#)] l'ont montré, il semblerait que le composé LaSrGaO_4 puisse jouer le rôle d'une impureté non gênante en raison de sa température de fusion proche de 1400°C. En effet, lors de l'étape de densification, cette phase pourrait intervenir comme aide au frittage et contribuer au mécanisme de dissolution – recristallisation.

Néanmoins, si l'on considère la taille des particules présentes au sein des agglomérats observés sur les micrographies électroniques, il paraît évident que l'utilisation de l'échantillon obtenu à 1300°C (où le phénomène de coalescence s'est déjà produit) est à proscrire. Ainsi, seuls les échantillons calcinés à 1100°C et 1200°C ont été analysés.

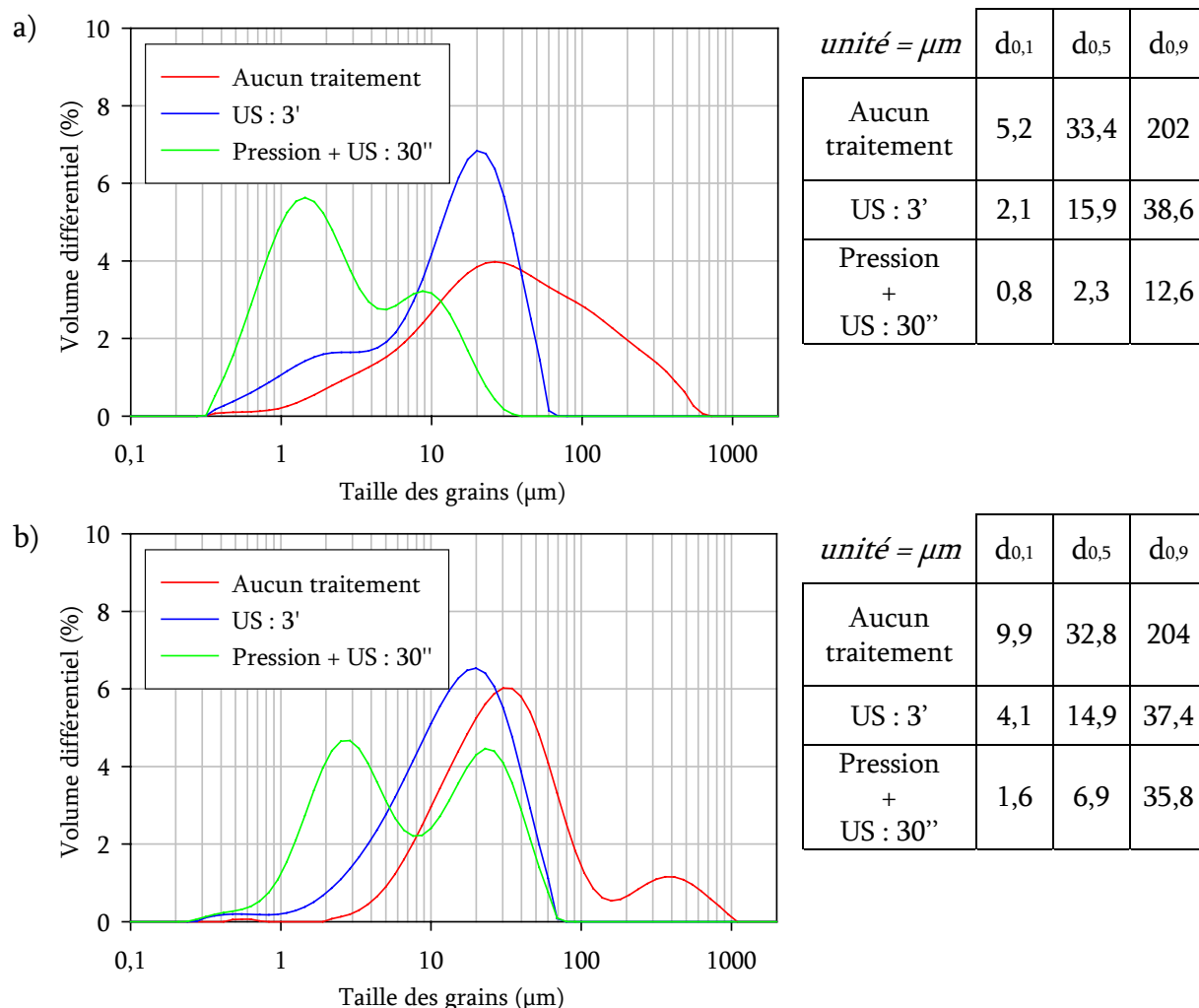
Comme pour les échantillons préparés selon la méthode Pechini, les analyses seront réalisées en suspension aqueuse :

- sans aucun post-traitement ;
- en présence d'un traitement ultrasonique préalable de 3 minutes ;
- ou encore après un pressage uniaxial suivi d'un traitement ultrasonique.

Ainsi, dans les deux situations, la comparaison des distributions obtenues avec et sans traitement ultrasonique (courbes rouge et bleue sur les [figures V-8](#)) permet de dire que les poudres sont constituées d'agrégats mous relativement friables (ceci semble être vrai surtout pour les particules présentant une taille supérieure à 100 μm).

On peut également noter que, à l'exception des petites particules ($d_{0,1}$), la comparaison des courbes de distribution bleues des échantillons calcinés à 1100°C et 1200°C donnent des résultats fortement identiques ($d_{0,5}$ et $d_{0,9}$). Comme ces deux échantillons proviennent du même précurseur et ont été concassés de la même manière, il n'est pas étonnant de voir qu'ils fournissent des agglomérats de même dimension.

Comme dans le cas de la méthode Pechini, un pressage uniaxial semble favoriser la formation de particules de plus petites tailles en produisant une distribution bimodale (courbes vertes sur les [figures V-8](#)) : la distribution de gauche (les plus petites particules) correspond aux nouvelles particules formées et celle de droite (les plus grandes) aux grains de plus forte cohésion qui n'ont pu être brisés .



Figures V - 8 : Distributions en taille des particules de la poudre calcinée a) à 1100°C et b) à 1200°C sans aucun traitement, après un bain ultrasonique (US) de 3 minutes ou après un pressage uniaxial de 25 MPa suivi d'un traitement aux ultrasons de 30 s

Notons que la distribution des petites particules (celle de gauche) est plus importante pour l'échantillon calciné à 1100°C que celle de l'échantillon calciné à 1200°C. La coalescence (cohésion intergranulaire plus forte) et la réduction du volume poreux activées à plus haute température peuvent être un élément d'explication liée à cette différence.

Pour l'échantillon calciné à 1100°C, nous avons également essayé d'augmenter la proportion de particules dans le domaine 300 nm - 4 µm en utilisant un pressage uniaxial soit de manière répétée (pressage – concassage – pressage...) soit en travaillant à des pressions plus importantes. Dans les deux cas, probablement en raison d'un volume poreux devenu insuffisant, l'effet contraire à celui recherché a été observé. En effet, les particules ont plutôt tendance à se réagglomérer.

V.5. ÉPILOGUE : PARTIE 3 – ÉLABORATION D'UNE NOUVELLE VOIE DE SYNTHÈSE

Ce procédé de synthèse consiste à préparer une solution d'alcool polyvinylique contenant les sels de nitrates constitutifs du LSGM12. Lors d'une étape d'étuvage, l'évaporation du solvant (l'eau) et la viscosité de la solution croissante permettent de piéger les bulles de gaz au fur et à mesure que le milieu s'assèche. Au final, une mousse polymérique rigide est alors formée.

Par ailleurs, contrairement à la méthode Pechini où la dégradation du polymère s'effectue de manière progressive avec l'augmentation de la température, la mousse polymérique préparé à partir d'alcool polyvinylique entre en autocombustion dès 190°C. Son analyse thermogravimétrique ne peut dès lors être réalisée qu'en ralentissant sa vitesse de chauffe (de 5 °C/min à 0,5 °C/min).

Ainsi, la dégradation du polymère semble se réaliser en plusieurs étapes entre 40°C et 400°C. À plus hautes températures, le palier caractéristique des carbonates est observé jusque 680°C. Comme précédemment, en raison d'une quantité de composé organique trop importante, l'analyse thermogravimétrique sur un échantillon de mousse précalcinée à l'air à 200°C montre que la température de fin de décomposition est en réalité proche de 1200°C. Par ailleurs, le pourcentage en masse perdue en fin d'analyse montre qu'il est inférieure (~ 12%) à celui théoriquement attendu (64,4%). Il précise ainsi que la réaction d'autocombustion est une réaction plutôt spontanée et relativement quantitative.

L'analyse des diffractogrammes X en fonction de la température montre que la formation de la phase perovskite LSGM12 présente des mécanismes réactionnels similaires à ceux observés par la méthode Pechini, pour rappel : la formation de la phase et l'insertion des cations substitutifs Sr^{2+} et Mg^{2+} semblent se produire simultanément.

À l'inverse, les températures de formation et de disparition des phases secondaires ($\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ et LaSrGaO_4) montrent quelques différences. Elles trouvent probablement leur origine dans la localisation des éléments constitutifs au sein de la configuration polymérique.

L'évolution de la microstructure en fonction de la température de calcination a été réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage et l'analyse des isothermes d'adsorption à l'azote.

Les particules obtenues depuis un léger broyage manuel de la mousse polymérique présente des formes très irrégulières et des tailles supérieures à 50 μm . Après la réaction d'autocombustion, les poudres présentent ces caractéristiques similaires à la différence près que des pores de multiples dimensions (du mésopore au macropore) tapissent la microstructure des particules. Cette microstructure est conservée jusque 700°C, température à laquelle les premières cristallites sont observées. À partir de 1100°C, nous observons l'activation du mécanisme de croissance des cristallites. Au-dessus de 1300°C, ces particules croissent et coalescent avant de se densifier à 1400°C.

Ces observations sont vérifiées à l'aide de l'analyse des isothermes d'adsorption à l'azote. Nous observons que la surface spécifique de la mousse polymérique est proche de 0,2 m²/g avant la réaction d'autocombustion et évolue jusque 2,2 m²/g après la réaction. Jusque 800°C, parallèlement à l'augmentation du volume mésoporeux, la surface spécifique ne cesse d'augmenter. Ceci correspond probablement à la formation de mésopores issus de la dégradation des carbonates et à la formation de cristallites. À plus hautes températures, le volume mésoporeux disparaît et la surface spécifique diminue (~ 0,7 m²/g à 1200°C).

Pour terminer, des poudres calcinées à 1100°C et 1200°C ont été caractérisées par granulométrie à diffusion laser. Bien que la synthèse utilisant le PVA déplace les pics (il s'agit d'une distribution bimodale) vers de plus petites valeurs de taille de particules (respectivement entre 0,3 et 20 µm et entre 0,6 et 60 µm), elle souffre malheureusement encore d'un inconvénient majeur : lors de l'effondrement de la microstructure, le volume poreux n'est pas encore suffisamment important et ne permet pas d'obtenir une poudre de LSGM12 dont la taille des grains resterait proche du micron.

Ainsi, il nous a paru judicieux de mettre au point une autre méthode de synthèse qui permettrait :

- de conserver l'homogénéisation du milieu en partant d'une solution contenant les cations selon la méthode classique de la chimie douce ;
- de minimiser la quantité de matière organique productrice de CO₂ ;
- et surtout d'augmenter le volume poreux tout en conservant une épaisseur de parois relativement petite, afin de pouvoir obtenir, après une étape de pressage uniaxial, des particules dont la taille correspond au standard recherché.

Références Bibliographiques

- V-1 MUNIR Z.A. (1988) Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion. *Ceramic bulletin* **67**, 342-349.
- V-2 GÜLGÜN, M.A. & Kriven, W.M. (1995) A simple solution-polymerization route for oxide powder synthesis, in powder synthesis and shape forming processes. *Ceramic Transactions* **62**, 57-66.
- V-3 MANDAL T.K. & Ram S. (2003) Synthesis of $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ nanoparticles in a new tetragonal crystal structure with a polymer precursor. *Mater. Lett.* **57**, 2432-2442.
- V-4 CALLEJA A., Segarra M., Serradilla I.G., Capdevila X.G., Fernandez A.I. and Espiell F. (2003) Exploring the polyvinyl alcohol method for preparing cuprates and manganites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1369-1373.
- V-5 DUVIGNEAUD P.H. & Segato T. (2004) Synthesis and characterisation of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ cathodes for lithium-ion batteries by the PVA precursor method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1375-1380.
- V-6 LI Z.-C., Zhang H., Bergman B. and Zou X. (2006) Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte by steric entrapment synthesis method. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 2357-2364.
- V-7 HUANG K., Tichy R.S. and Goodenough J.B. (1998) Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO_3 : part II, AC Impedance Spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2576-2580.

CHAPITRE VI

PROCÉDÉ GLA :

GEL,

LYOPHILISATION

ET

AUTOCOMBUSTION

Le résultat final ne correspond jamais à l'image du livre de cuisine.

[Loi de Murphy]

Le résultat d'une expérience chimique ne correspond jamais
à celui attendu.

[Loi de Karl Traina]

CHAPITRE VI : PROCÉDÉ GLA – GEL, LYOPHILISATION ET AUTOCOMBUSTION

L'étude des procédés de synthèse faisant intervenir des polymères organiques (méthode Pechini, procédé PVA) montre qu'il est possible d'obtenir une phase perovskite pure dont l'homogénéité résulte de celle présente au sein de la solution cationique. Cependant, les précurseurs synthétisés et les poudres résultantes sont généralement de nature compacte ou peu poreuse et, ne contiennent guère de particules libres de taille inférieure au micromètre.

Par ailleurs, l'expulsion brusque des gaz formés lors des réactions de combustion provoque un "gonflement" du matériau produisant une microstructure aux parois relativement minces.

Le principal inconvénient de ce type de synthèses, provenant du processus lui-même, est la difficulté de maintenir un contrôle sur la température de la réaction et, en conséquence, sur les propriétés structurales. En effet, l'augmentation non contrôlée de la température (causée par l'apport d'énergie calorifique libérée lors du processus de combustion) induit la formation de phases secondaires qui sont parfois difficiles à éliminer par la suite.

Afin d'éviter les problèmes rencontrés précédemment, il serait dès lors intéressant de mettre au point un procédé de synthèse qui permettrait de maintenir un "contrôle" à la fois sur l'évolution des propriétés structurales mais également sur les propriétés microstructurales. L'idée de base consiste à "associer" plusieurs procédés de synthèse existants.

Ainsi, ce chapitre commence par décrire comment le procédé de synthèse a été établi, ses contraintes et ses conditions. Il explique les raisons pour lesquelles l'hydroxypropylméthyle cellulose a été retenue comme agent texturant et décrit quelques-unes de ces autres propriétés. Il relate ensuite la modification qui a dû être apportée au procédé (étape de lyophilisation additionnelle) afin de se défaire d'un phénomène inattendu : la synérèse.

Une fois que le procédé a été mis au point et validé, la teneur minimale d'hydroxypropylméthyle cellulose nécessaire à un bon déroulement de la synthèse a été déterminée. Le détail du mode opératoire est alors décrit et développé.

Ce procédé consiste à préparer un cryogel qui, chauffé sous air, est transformé en précurseur après l'activation du processus d'autocombustion. La texture obtenue est définie comme "mi-feuillet mi-éponge" et le précurseur est caractérisé par analyse thermique.

La diffraction aux rayons X sera utilisée afin de vérifier le mécanisme de formation de la phase LSGM12. De plus, une comparaison des domaines d'existence des phases rencontrées lors de la synthèse du LSGM12 par les procédés de chimie en solution sera réalisée. Des ajustements (par les méthodes Rietveld et Pawley) seront également effectués sur le diffractogramme X d'un échantillon calciné à 1400°C afin de vérifier l'appartenance aux groupes d'espace $I2/a$ ou $Imma$.

L'évolution de la porosité sera étudiée en fonction de la température de calcination par les techniques de microscopies électroniques à balayage et à transmission, par les analyses des isothermes d'adsorption d'azote ainsi que par la porosimétrie au mercure. Le volume poreux présent dans une poudre calcinée à 1200°C sera déterminé et sa distribution en taille de particules sera mesurée par granulométrie à diffusion laser en absence d'un pré-traitement et après l'application d'ultrasons ou d'un pressage uniaxial¹.

Pour terminer, nous étudierons l'influence de la température de calcination et de sa durée de palier sur les mécanismes structuraux (insertion et désinsertion des cations Sr²⁺ et Mg²⁺) et microstructuraux (présence de nodule de MgO) à l'aide de la diffraction aux rayons X et de la diffraction électronique. Afin de se défaire de l'influence de la vitesse de chauffe, cette dernière étude sera réalisée en utilisant un four préchauffé.

VI.1. ÉTABLISSEMENT DU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE

VI.1.1. Réflexions et principe

Le résultat de nos réflexions nous a amené à développer un processus d'autocombustion libérant une grande quantité de gaz (contrôle microstructural – obtention de parois minces) mais qui ne dégagerait qu'un minimum d'énergie calorifique et qui limiterait au mieux la formation de phases secondaires (contrôle structural).

Le but est d'obtenir un volume poreux suffisamment important qui permettra d'obtenir des particules libres de taille inférieure ou proche du micron à la suite d'un effondrement complet de la microstructure provoqué uniquement par un léger pressage. Il ne nous reste plus qu'à répondre à la question : "Que faire pour obtenir une telle texture ?".

VI.1.2. Contraintes et conditions

Nous résumons dans le tableau suivant les conditions à remplir pour obtenir une telle texture. Elles sont ensuite détaillées et reprises une à une dans le texte qui suit.

Tableau VI - 1: Résumé des contraintes et conditions à considérer pour réaliser une texture poreuse

		Contraintes et conditions opératoires
1	Homogénéité	Utilisation d'une solution aqueuse cationique.
2	Milieu dilué	a) Augmentation du chemin de diffusion ; b) Production de particules de petites tailles par un apport de matière limité.
3	Grand volume	Préparation d'une masse suffisante de produit final.
4	Structure rigide poreuse	Utilisation d'un polymère organique susceptible de gélifier laissant une structure rigide poreuse capable de se soutenir après élimination du solvant.
5	Processus d'autocombustion	a) Présence d'agents oxydants et réducteurs ; b) MAIS minimisation de la quantité d'énergie calorifique libérée.

¹ Les résultats de cette étude sont présentés dans la référence [VI-1].

Afin de maintenir une bonne homogénéisation et en raison de leur solubilisation aisée, nous partions, comme dans les procédés classiques de chimie douce, d'une solution aqueuse de cations réalisée à partir des sels de nitrates (point 1 du [tableau VI-1](#)).

Afin de comprendre le deuxième point, quelques explications supplémentaires s'avèrent nécessaires. Généralement, pour des raisons de rentabilité aussi bien chimique qu'économique, les milieux de synthèse utilisés sont plutôt concentrés. Ainsi, l'apport et la proximité de la matière (cations et anions) permettent aux premières cristallites d'apparaître, pour ensuite grandir et finalement coalescer en produisant des particules de taille relativement importante.

Comme la formation de petites particules est souhaitée, nous sommes partis de l'idée que nous pourrions limiter l'apport de matière en augmentant le chemin de diffusion. Pour ce faire, travailler en milieu dilué pour maintenir un contrôle sur la microstructure des échantillons nous parut être une solution envisageable.

Le troisième point dépend, lui, du deuxième. Afin d'obtenir une masse de produit considérable, l'utilisation de solutions diluées requiert de travailler avec de plus grands volumes : 200 cm³ de solution seront nécessaires à la production d'environ 4 g de produit.

Le quatrième point conditionne le choix de l'agent gélifiant. Afin de conserver un grand volume (cf. augmentation du chemin de diffusion), il nous fallait employer un polymère organique capable de maintenir une structure rigide après élimination du solvant mais qui soit néanmoins susceptible d'être dégradé totalement lors de l'étape de calcination ultérieure.

Pour terminer cette liste de "contraintes et de conditions opératoires", nous souhaitons conserver le dégagement gazeux produit lors du processus d'autocombustion et ce, afin de maintenir la formation de microstructures à parois minces. De plus, comme le milieu contient des nitrates (lesquels peuvent jouer le rôle d'agents oxydants), il nous fallait trouver un polymère susceptible de jouer le rôle d'agent réducteur mais pour lequel la quantité d'énergie calorifique libérée resterait faible empêchant ainsi les produits cinétiques (phases secondaires) de se former.

Après analyse de la littérature et la réalisation de plusieurs essais², notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un polysaccharide : l'hydroxypropylméthyle cellulose.

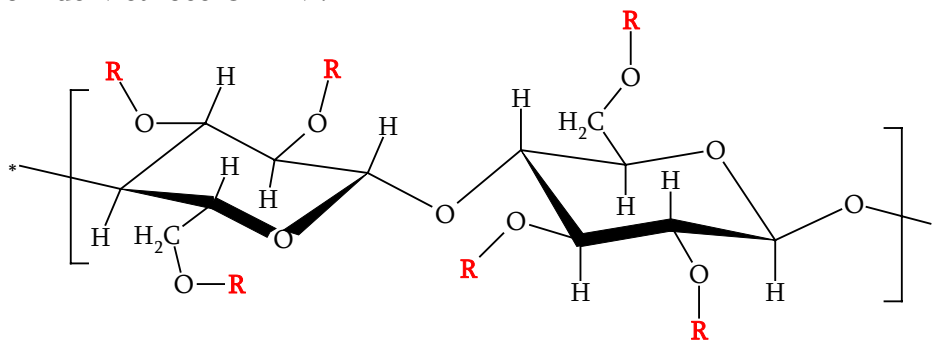
VI.1.3. L'hydroxypropylméthyle cellulose

La structure moléculaire de ce polysaccharide (dont l'acronyme est HPMC) est représentée sur la [figure VI-1](#). Il est constitué d'une longue chaîne de cellulose où certains hydrogènes des groupements hydroxyyles sont substitués par des groupements méthyles ou hydroxypropyles. Leur présence confère à l'HPMC sa solubilité dans l'eau (alors que la cellulose non substituée ne l'est pas) ainsi que ses propriétés d'agent

² Plusieurs études (utilisant notamment du xanthane ou de l'Agar-agar [[VI-2](#)]) ont été réalisées avant de trouver le polymère qui convient le mieux.

gélifiant. Le degré de substitution de ces groupements dans l'HPMC utilisé lors des synthèses est compris entre 19 – 24 % pour les groupes méthyles et entre 7 – 12 % pour les groupes hydroxypropyles.

Selon la nomenclature propre aux polysaccharides dérivés de la cellulose, l'hydroxypropylméthyle cellulose présentant ces degrés de substitution est désignée sous le nom de Methocel® K4M.



où **R** peut être un hydrogène, un groupement méthyle ou encore un groupement hydroxypropyle $\text{-H}_2\text{C}-\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Figure VI - 1 : Représentation de la structure moléculaire de l'hydroxypropylméthyle cellulose

En plus de remplir les conditions précédemment établies, ce sucre offre, de surcroît, d'autres avantages et propriétés supplémentaires :

- le HPMC est un polysaccharide non ionique soluble en milieu aqueux (contrairement au cellulose non substitué) ;
- il présente un poids moléculaire moyen en nombre plutôt non négligeable ($M_n = 86\ 000$). Ceci lui confère la propriété d'augmenter fortement la viscosité de la solution pour de faibles concentrations (à titre d'exemple, sont reprises ci-après les valeurs de la viscosité à 25°C pour des solutions contenant respectivement 1 et 2 % en masse : 250 et 4 000 mPa.s) ;
- en solutions diluées, ce polysaccharide possède la capacité de former des gels thermoréversibles ($T_{\text{gel}} \approx 85^\circ\text{C}$) ;
- des additifs supplémentaires tels que les sels peuvent être ajoutés afin d'abaisser la température de gélification T_{gel} ;
- le domaine de stabilité de ce polymère est compris entre $5,5 < \text{pH} < 8$;
- les nombreux groupements hydroxyles permettent, par interactions dipôle – ion, la création de prises au piège stérique ;
- aucun phénomène de synérèse³ ou de formation de précipité n'apparaît lors d'une étape de congélation ;
- l'énergie de combustion de ce sucre est une des plus grandes répertoriées à ce jour (-12,6 kJ/g) [VI-3] – à titre informatif, celle du glucose est de -6,4 kJ/g.

³ La synérèse correspond à un effondrement spontané du gel accompagné d'une expulsion de la phase liquide laissant en place un système biphasique distinctement séparé.

Ce dernier aspect mérite un petit commentaire. Comme nous l'avons vu dans la partie "contraintes et conditions opératoires", nous souhaitons conserver le dégagement gazeux produit par le processus d'autocombustion tout en minimisant la quantité d'énergie calorifique libérée. Ainsi, bien qu'au premier abord, cette condition ne semble pas remplie, en fait, il n'en n'est rien. En effet, comme l'HPMC présente un comportement visqueux dès de très faibles concentrations, la quantité de matière à introduire reste relativement peu importante et limite ainsi la quantité d'énergie qui sera libérée lors de la calcination.

Malencontreusement, l'hydroxypropylméthyle cellulose souffre tout de même d'un petit inconvénient : il contient 0,18 % en masse d'ions sodiques . Mais, comme nous le verrons plus loin, cet inconvénient restera mineur et ne portera finalement pas de préjudices au procédé de synthèse.

Celui-ci s'établit comme suit : à une solution d'HPMC préalablement préparée, les cations constitutifs du LSGM12 (sous forme de nitrates) sont ajoutés. Après une étape de congélation suivie d'une étape de lyophilisation (les raisons de l'utilisation de cette étape sont décrites ci-après), un cryogel⁴ poreux est obtenu.

Le processus d'autocombustion de ce gel est activé par calcination à l'air et produit le précurseur du LSGM12.

VI.1.4. Corrections envisagées au procédé imaginé

Avant de présenter les résultats concrets obtenus avec ce procédé de synthèse, quelques mots seront nécessaires afin d'expliquer, d'une part, les raisons de la présence de l'étape de lyophilisation et, d'autre part, de justifier la valeur du rapport cations/HPMC utilisé lors de la préparation des mélanges.

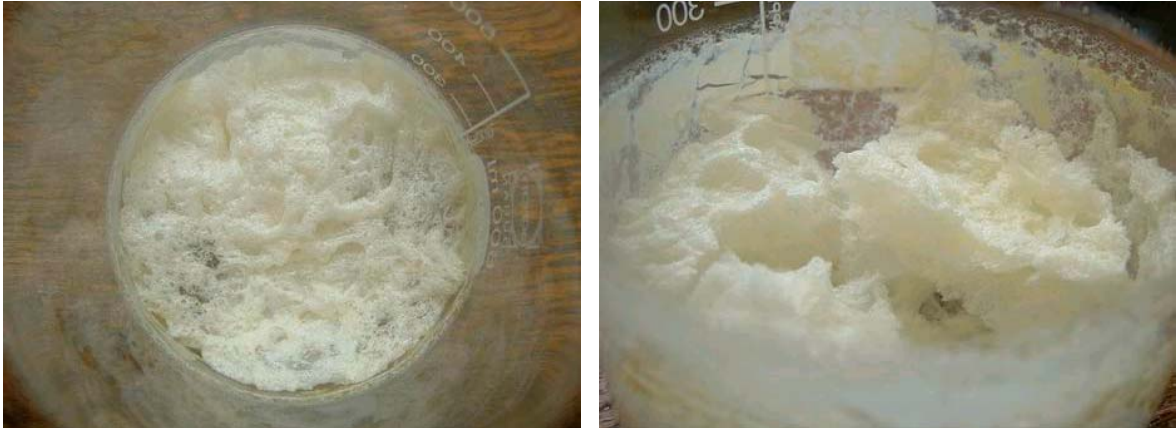
VI.1.4.1. UN IMPRÉVU : LA SYNÉRÈSE – UNE SOLUTION : LA LYOPHILISATION

L'idée première consistait à chauffer une solution contenant simultanément le polysaccharide et les cations nécessaires à la composition du LSGM12 afin de former le gel et d'éliminer ensuite le solvant par évaporation. Par la suite, la calcination du résidu sec obtenu aurait dû initier la réaction d'autocombustion et favoriser, suite aux dégagements des gaz résultants, la formation d'une microstructure à parois minces.

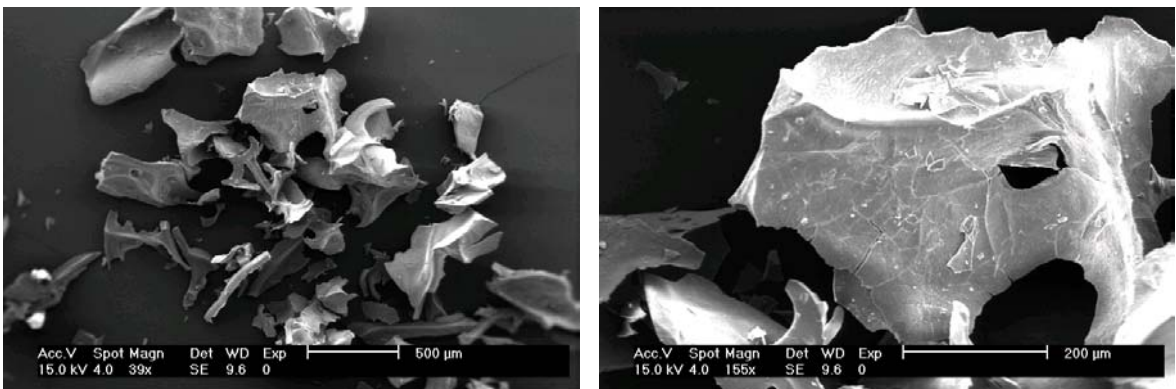
Malencontreusement, le chauffage de la solution a induit un phénomène de synérèse produisant un système biphasé constitué du polysaccharide et, dans sa partie supérieure, de la solution fraîchement expulsée.

⁴ Mentionnons que rigoureusement, la solution ainsi préparée, bien que présentant une viscosité relativement importante ne correspond pas, à proprement parlé, à un gel ou un cryogel. L'HPMC ne gélifie que sous l'influence d'un chauffage de la solution, étape à laquelle nous n'avons pas eu recours ici.

Les figures suivantes montrent les photographies du résidu obtenu après évaporation du solvant. On observe que seule une masse relativement compacte persiste (figures VI-2). Après un léger broyage manuel dans un mortier en agate, les grains obtenus sont de relativement grandes tailles et présentent un faciès anguleux peu défini.



Figures VI - 2 : Photographies du résidu obtenu après élimination du solvant par évaporation à 80°C



Figures VI - 3 : Micrographies électroniques des poudres correspondantes obtenues après un léger broyage dans un mortier en agate

D'une part, comme aucune information n'existe sur la complexation de l'HPMC avec les cations présents dans la solution⁵, leur présence en solution après la synérèse ne peut être exclue. Ainsi, lors de l'évaporation qui s'en suit, il est possible que les nitrates (de solubilités différentes) présents en solution se déposent de manière inhomogène sur la masse polymérique compromettant ainsi l'effet recherché.

D'autre part, comme les particules obtenues présentent des tailles relativement importantes, un broyage s'avère nécessaire afin de les réduire. Ainsi, afin d'éviter ces phénomènes parasites, il nous parut plus judicieux de procéder à l'élimination du solvant par lyophilisation.

⁵ Les seules informations trouvées concernent la complexation de l'HPMC avec les cations Ca²⁺ [VI-4].

VI.1.4.2. DÉTERMINATION DE LA TENEUR MINIMALE EN HPMC À UTILISER

Nous avons déterminé par une série de tests préliminaires qu'une teneur de 20 g de sucre par kg de solvant (voir figures VI-4a et VI-4b) est nécessaire pour obtenir un cryogel homogène de cohésion suffisante. La figure VI-4c montre que l'utilisation de concentrations plus faibles produit un cryogel qui s'effondre sur lui-même lors de l'étape de lyophilisation.



Figures VI - 4 : Photographies de cryogels obtenus depuis a) une solution de HPMC seule, b) et c) en présence de cations. La teneur en HPMC est de 20 g par kg de solvant pour a) et b) et de 10 g par kg de solvant pour c)

Rappelons également, ici, que cette quantité doit tendre à être minimale afin, d'une part, d'éviter d'introduire dans le milieu une teneur en cation sodique trop importante et d'autre part, afin de minimiser la quantité d'énergie calorifique libérée lors du processus d'autocombustion.

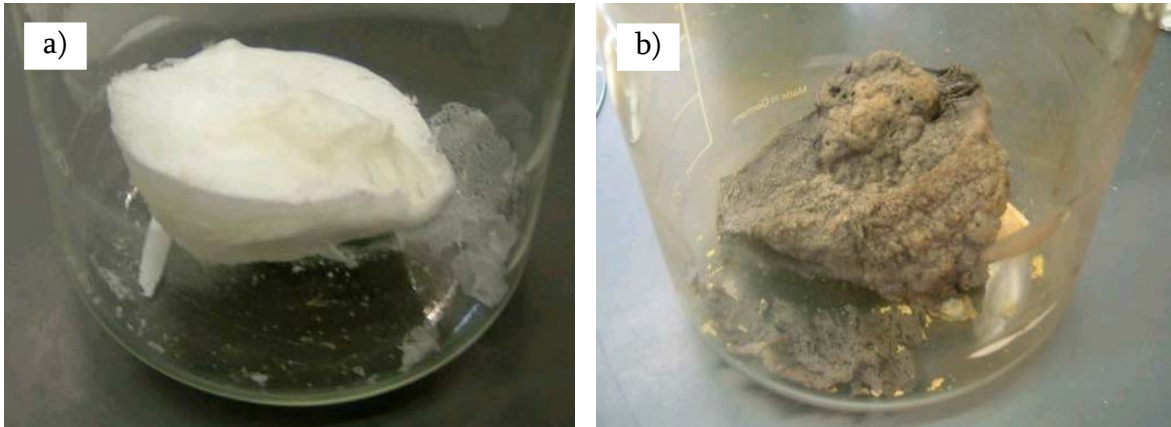
VI.2. DESCRIPTION DU MODE OPÉRATOIRE

La solution polysaccharidique est réalisée en dissolvant 4 g de poudre de HPMC (Methocel ® K4M, Colorcon) dans 160 ml d'eau désionisée sous une légère agitation magnétique (300 rpm) à une température de 50°C. Après un retour à température ambiante, un volume de 40 ml d'une solution contenant les nitrates⁶ des cations constitutifs du LSGM12 en proportion stœchiométrique est ajouté à la solution polysaccharidique. La concentration finale en "LSGM12" après mélange est de $7,94 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³. Ainsi, la masse prévue après calcination est de 3,8 g de LSGM12 laquelle contient $7,2 \cdot 10^{-3}$ g de cations sodiques soit un pourcentage en masse d'impureté de 0,19 %.

Après une homogénéisation rapide, la solution visqueuse est ensuite placée dans un congélateur à -77°C pendant deux heures avant d'être lyophilisée.

⁶ Comme précédemment, les solutions constituées des sels de nitrates ont été préparées à partir des oxydes ou métal correspondants.

Après une durée de 72 heures, le cryogel blanc obtenu (voir [figure VI-5a](#)) est placé dans une étuve et chauffé sous air à une vitesse de 3°C/min depuis la température ambiante jusqu'à 120°C. Durant ce cycle, le processus d'autocombustion s'initie généralement à une température comprise entre 60°C et 70°C. Après un retour à température ambiante, le précurseur de couleur gris – brun ([figure VI-5b](#)) est délité quelques secondes dans un moulin à café.



Figures VI - 5 : Photographies du cryogel a) avant et b) après autocombustion

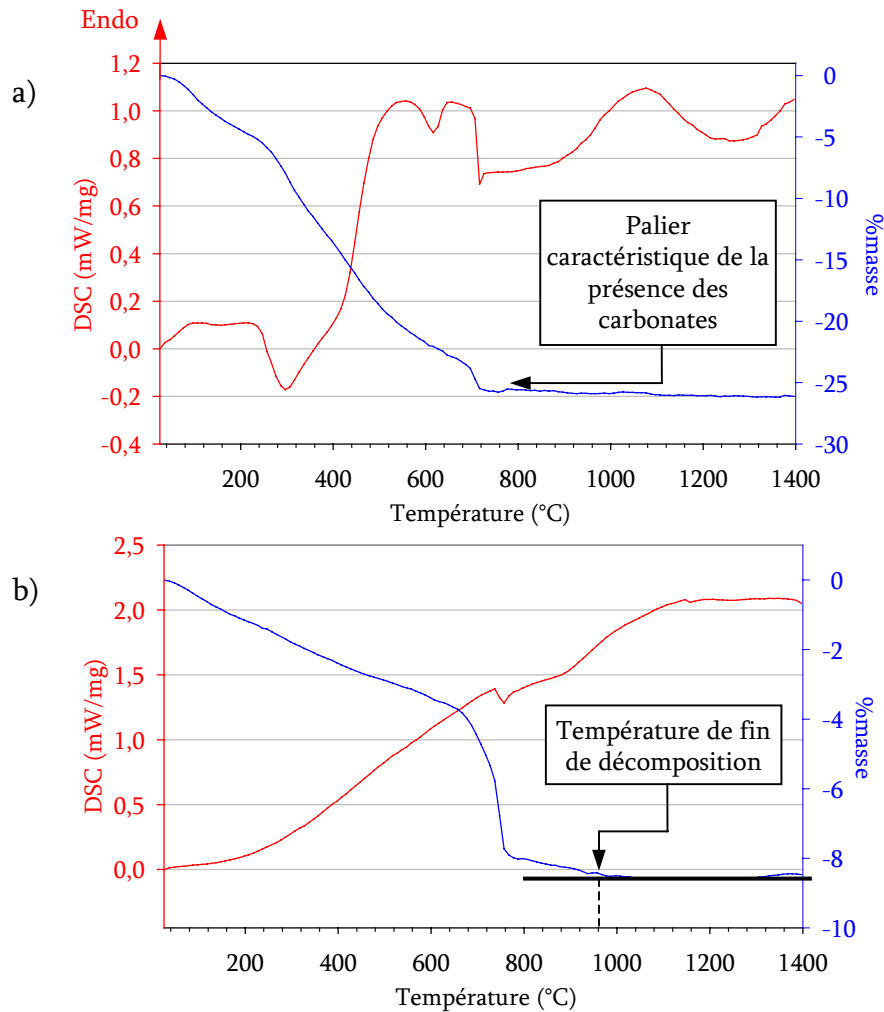
Il est à noter que le nom du procédé GLA : “Gel, Lyophilisation et Autocombustion” tire son origine de la méthode elle-même même si, rigoureusement, celle-ci ne passe pas par un gel mais bien, à proprement parlé, par une solution visqueuse congelée.

VI.3. CARACTÉRISATIONS DU PRÉCURSEUR ET DES POUDRES RÉSULTANTES

Avant d'entreprendre une caractérisation plus poussée des poudres obtenues après calcination, nous allons nous arrêter ici très brièvement sur l'analyse thermique du précurseur formé après l'étape d'autocombustion.

VI.3.1. Le précurseur

L'analyse thermogravimétrique du précurseur ([figure VI-6a](#)) indique la présence d'une perte de masse continue jusqu'à une température de 700°C, température à laquelle elle devient plus abrupte. Comme dans le cas du procédé PVA, on observe dès 560°C la disparition de la coloration grise – noire correspondant à la présence des résidus carbonés. Un composé blanc amorphe est alors formé où, comme pour les autres méthodes de chimie douce, seules les carbonates semblent persister.



Figures VI - 6 : Analyse thermogravimétrique et différentielle thermique d'un échantillon de LSGM12 préparé depuis le procédé de synthèse GLA a) après autocombustion et b) après calcination à 560°C – la vitesse de chauffe est de 5°C/min

Comme pour la méthode Pechini, la perte de tous les composés volatils se termine vers 960°C (voir [figure VI-6b](#)).

VI.3.2. Les poudres résultantes

Contrairement aux études réalisées sur les procédés de synthèse précédents (voie solide, méthode Pechini et procédé PVA) et ce, afin de limiter autant que faire se peut la croissance des grains, le cycle thermique envisagé sur ces échantillons sera constitué d'une rampe croissante de température allant jusqu'à la température de calcination T^* suivie immédiatement par une rampe décroissante ramenant l'échantillon à température ambiante. La durée du palier sera donc nulle. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont toutes les deux de 5°C/min.

VI.3.2.1. CARACTÉRISATION PAR LA DIFFRACTION AUX RAYONS X

L'analyse de l'évolution des propriétés structurales (illustrée sur la [figure VI-7](#) et résumé dans le [tableau VI-2](#)) fournit des résultats comparables à ceux observés par la méthode Pechini et le procédé PVA. Nous voyons que le précurseur reste amorphe jusqu'à 700°C avant de former les premières phases cristallines ($\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ et $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$) vers 800°C.

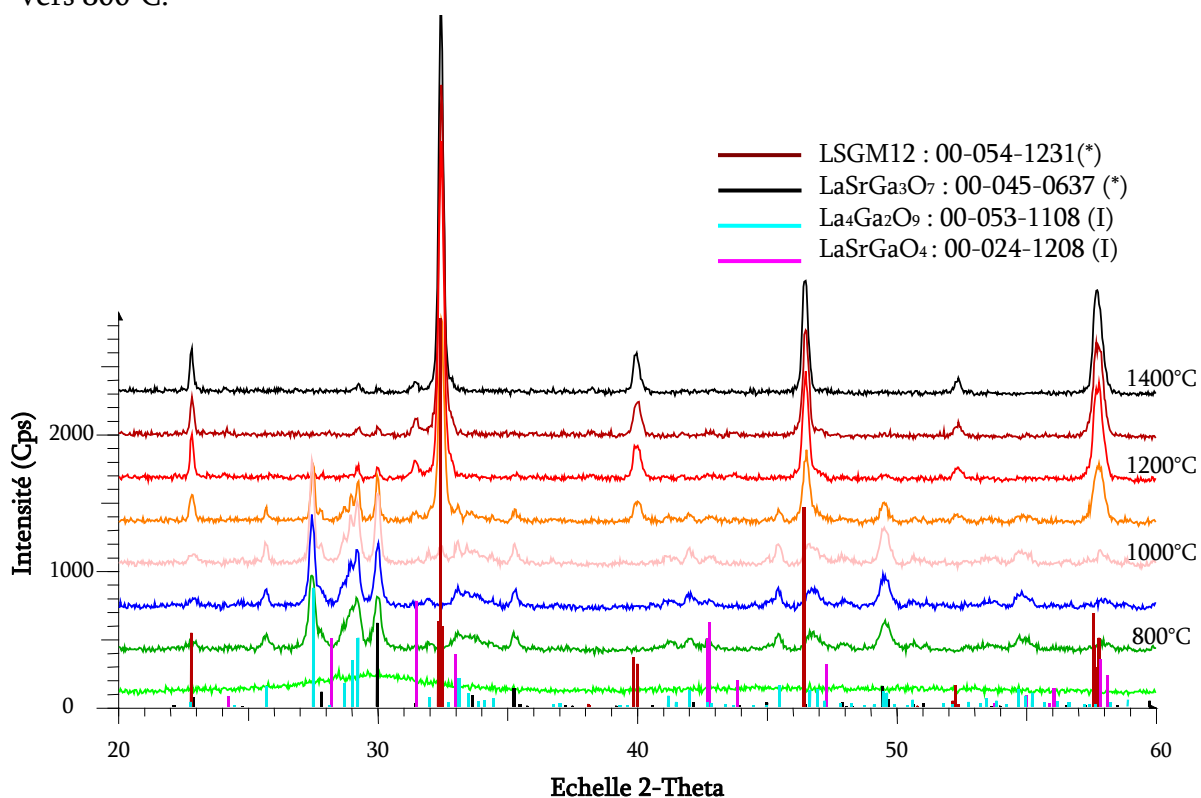


Figure VI - 7 : Diffractogrammes X sur poudre des échantillons calcinés à différentes températures en absence de palier

À 1200°C, le diffractogramme X montre que la poudre contient essentiellement la phase perovskite LSGM12 accompagnée, entre autre, d'une petite quantité de phase secondaire LaSrGaO_4 , formée vers 1100°C. Contrairement aux procédés de synthèse précédents, il semblerait que ces deux phases coexistent jusqu'à 1400°C (sous réserve d'une durée de palier nulle).

Tableau VI - 2 : Domaine d'existence des phases rencontrées lors de la synthèse du LSGM12 par les procédés de chimie en solution

Procédé	Pechini*	PVA*	GLA**	Pechini*	PVA*	GLA**
Phase présente	Température de formation (en °C)			Température de disparition (en °C)		
$\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$	800	700	800	1200	1200	1300
$\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	800	700	800	1100	1100	1200
LSGM12	800	900	1000	-	-	-
LaSrGaO_4	1100	900	1100	1300	1400	1400

* La durée du palier est de 60 minutes.

** Aucun palier n'a été utilisé.

Le [tableau VI-2](#) résume l'ensemble des résultats observés en diffraction X pour les trois procédés de chimie douce. En tenant compte que la durée de palier peut être différente, deux conclusions peuvent être tirées. La première porte sur la température de formation du LSGM12 qui semble être plus basse pour les échantillons préparés par la méthode Pechini. Contrairement aux deux autres procédés où les cations sont dispersés entre les chaînes polymériques, la méthode Pechini offre l'avantage de les insérer en leurs seins préétabliant ainsi probablement un meilleur environnement moléculaire. Ainsi, lors de la réaction de dégradation du polymère et l'élévation conjointe de la température, cette méthode encouragerait la formation de la phase perovskite à une plus basse température.

La seconde conclusion porte sur la température de disparition des impuretés. Elle semble être plus élevée dans le procédé GLA que dans les deux autres. Cette observation résulte probablement de l'absence de palier qui empêche l'état thermodynamique d'être atteint et qui reporte ainsi la disparition des impuretés vers de plus hautes températures.

Il est à noter que si le précurseur est maintenu une heure à 1400°C, la phase perovskite $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ pure est obtenue.

Mentionnons également que l'évolution structurale du précurseur sous l'effet du traitement thermique reste similaire à celle mise en évidence dans les procédés précédents de chimie douce (voir [figure VI-8](#)).

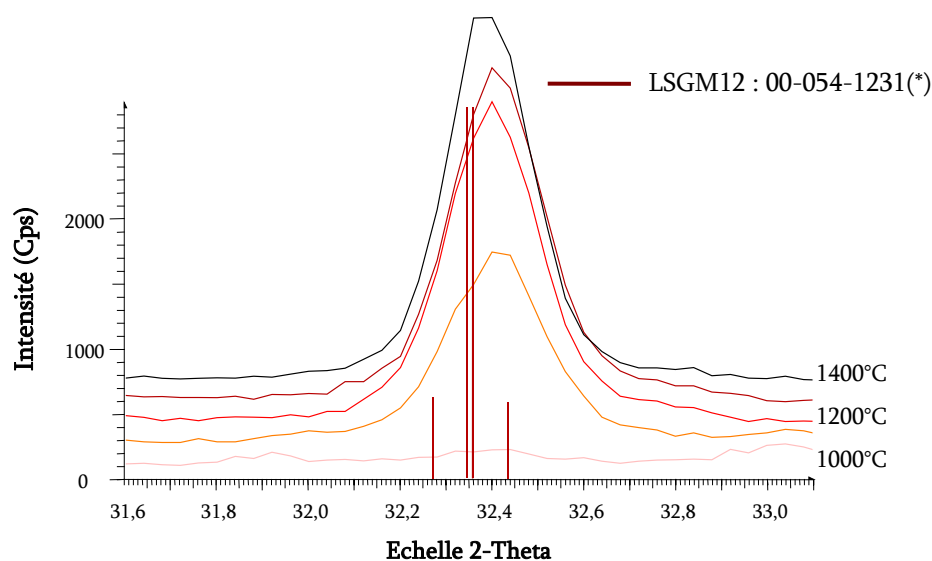


Figure VI - 8 : Diffractogrammes X sur poudres des échantillons calcinés de 1000°C à 1400°C – la raie la plus intense qui correspond aux plans [2 1 -1] du groupe d'espace monoclinique $I2/a$ est considérée

Une analyse de l'échantillon calciné à 1400°C selon les méthodes Rietveld et Pawley⁷ a été réalisée. Comme les groupes spatiaux d'affinement (cf. [Chapitre II](#)) sont trop proches que pour être séparés, les résultats propres à chacun sont donnés dans le [tableau VI-3](#). Les paramètres de maille sont en bon accord avec ceux obtenus dans la littérature.

⁷ La méthode Pawley est une méthode d'indexation de pics. Contrairement à la méthode Rietveld, elle ne tient pas compte de l'intensité des pics. Elle ne se concentre que sur leur position.

Tableau VI - 3 : Paramètres de maille de la structure perovskite LSGM12 obtenus selon les groupes d'espace monoclinique $I2/a$ et orthorhombique $Imma$

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Taille des cristallites (nm)
$I2/a$	Référence [VI-5]	7,816	5,515	5,539	90,06	-
	Rietveld	7,826	5,522	5,540	89,99	260
	Pawley	7,820	5,520	5,525	90,18	280
$Imma$	Référence [VI-6]	5,516	7,821	5,543	90	-
	Rietveld	5,524	7,829	5,542	90	230
	Pawley	5,512	7,824	5,539	90	280

À titre informatif, la [figure VI-9](#) illustre les résultats de l'affinement obtenu par la méthode Rietveld dans le groupe d'espace monoclinique $I2/a$.

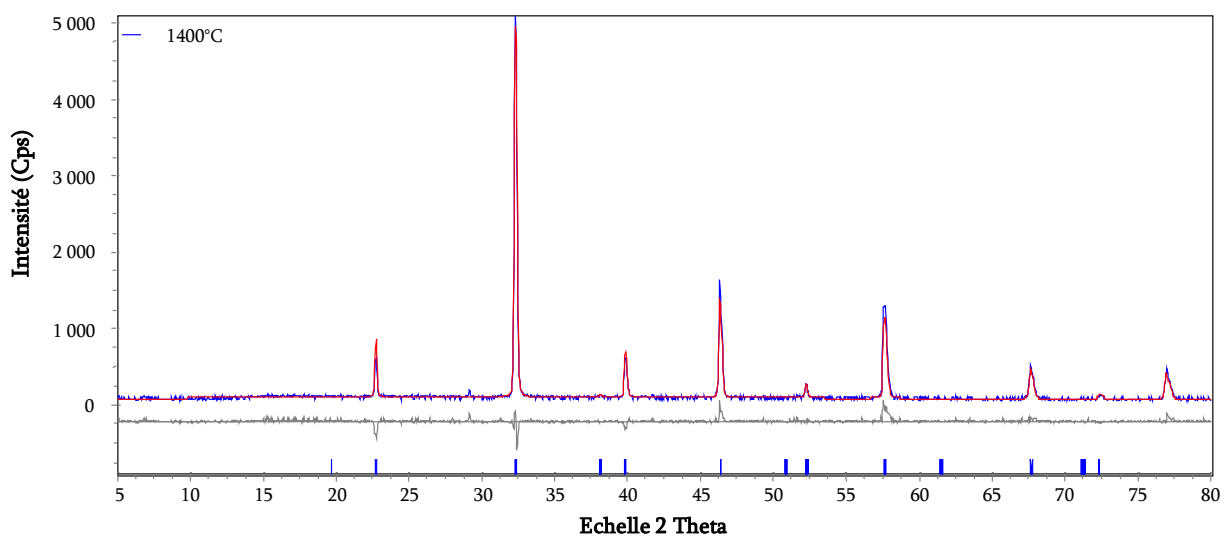


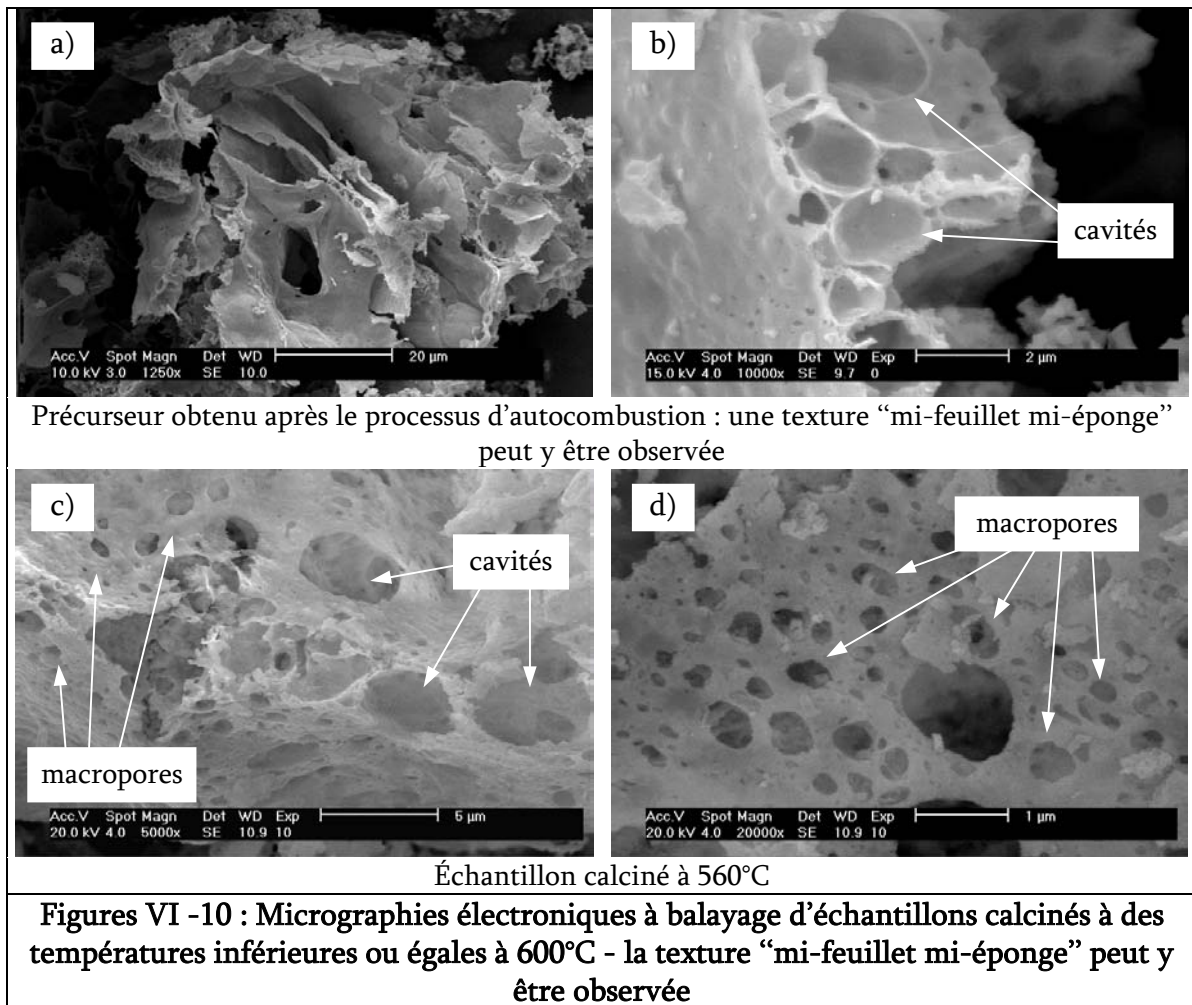
Figure VI - 9 : Diffractogramme de l'échantillon calciné à 1400°C accompagné des résultats graphiques générés par la méthode Rietveld pour le groupe d'espace $I2/a$

Pour terminer, nous pouvons également mentionner que les cristallites composant cet échantillon ont des dimensions comprises entre 230 et 280 nm.

VI.3.2.2. CARACTÉRISATION PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET À TRANSMISSION

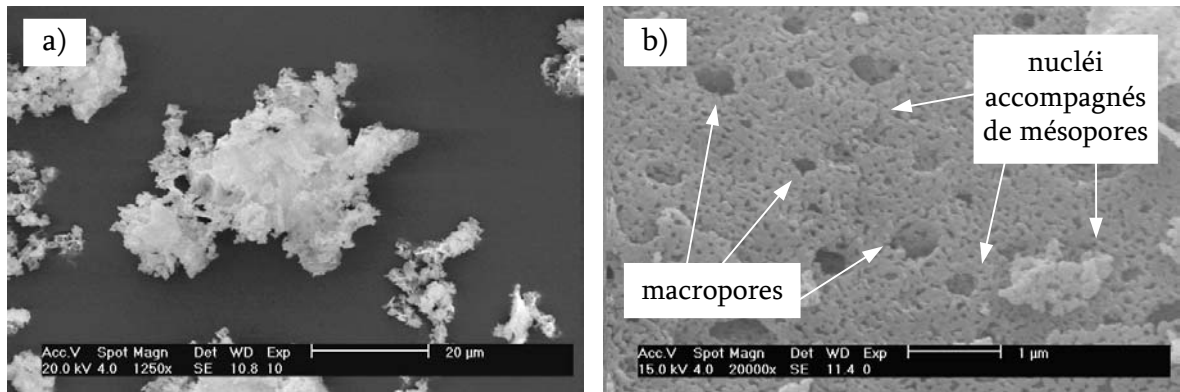
Les figures suivantes présentent les micrographies électroniques des poudres obtenues à différentes températures de calcination. Celles-ci présentent une texture que l'on décrira comme "mi-feuillet mi-éponge". Cette appellation rend compte de la microstructure des échantillons. Le terme "feuillet" se rapporte à la présence de grandes étendues de matière bidimensionnelles (matrice squelettique) enchevêtrées les unes dans les autres ([figure VI-10a](#)) alors que le terme "éponge" correspond à la présence d'une porosité continue : porosité que l'on retrouve entre les feuillets ([figure VI-10a](#)), sous forme de cavité ([figure VI-10b](#)) ou au sein des feuillets (voir macropores sur les [figures VI-10c](#) et [VI-10d](#)).

Il est possible d’observer que, pour les échantillons calcinés aux températures inférieures ou égales à 600°C, la microstructure de la poudre ne semble pas s’être modifiée de manière significative (voir la série de figures VI-10).



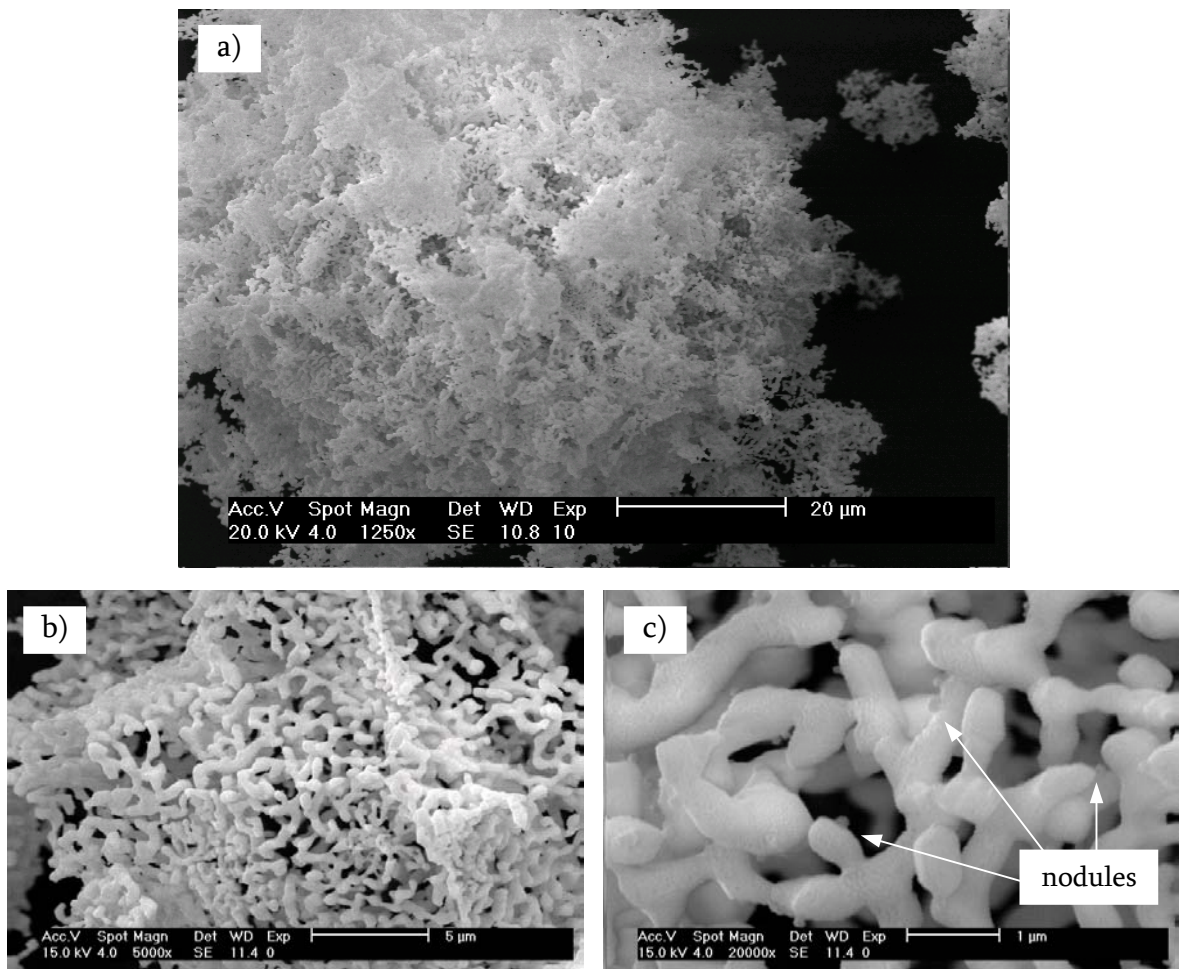
À plus haute température, les micrographies électroniques de l'échantillon calciné à 700°C (figures VI-11) mettent en évidence le processus de nucléation des particules (figure VI-11b). Celles-ci présentent une taille comprise entre 100 et 300 nm.

Notons que, contrairement au procédé PVA où l'apparition des cristallites avait pu être corrélée avec le diagramme X correspondant, ici, l'absence de paliers isothermes ne le permet probablement pas.



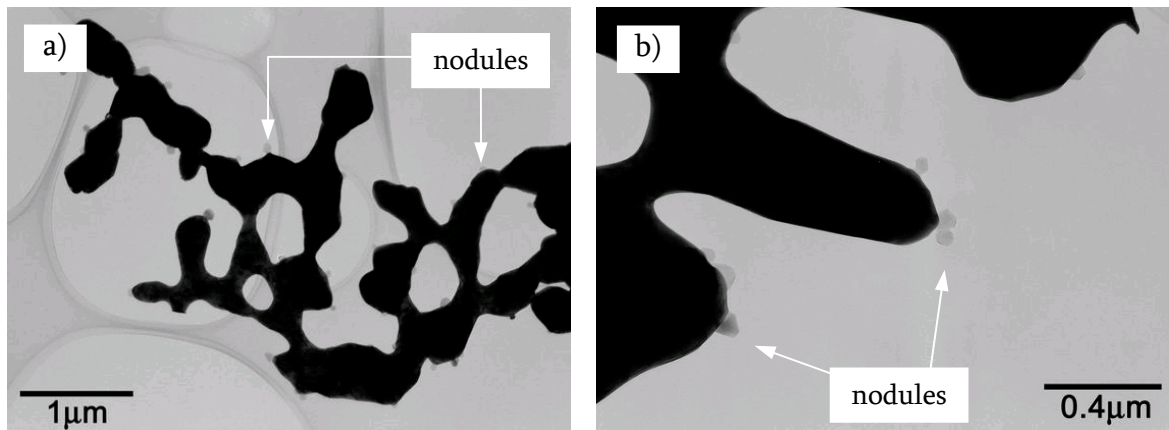
Figures VI -11 : Micrographies électroniques de l'échantillon calciné à 700°C

Les figures VI-12 montrent la texture observée pour les poudres calcinées aux températures supérieures ou égale à 1200°C. Les agglomérats (figure VI-12a) sont composés de petites particules (figure VI-12b et VI-12c) dont la taille est comprise entre 500 nm et 1 µm et qui sont connectées entre elles pour former une texture apparentée à celle des coraux.



Figures VI -12 : Micrographies électroniques à balayage de l'échantillon calciné à 1200°C sous différents grossissements

Par ailleurs, cette texture présente des nodules qui sont peu visibles en SEM mais qui sont clairement mis en évidence par la microscopie électronique à transmission.



Figures VI - 13 : Micrographies TEM de l'échantillon calciné à 1200°C

Ainsi, les figures VI-13 montrent immédiatement la présence d'un contraste entre la matrice (composition sombre) et les nodules (composition plus claire). L'analyse EDS (non illustrée) indique que ceux-ci sont essentiellement constitués d'oxyde de magnésium. Il semblerait donc, que, dans ce procédé de synthèse, l'insertion du strontium au sein de la phase perovskite se fasse préalablement (en partie ou de manière plus complète) à celle du magnésium.

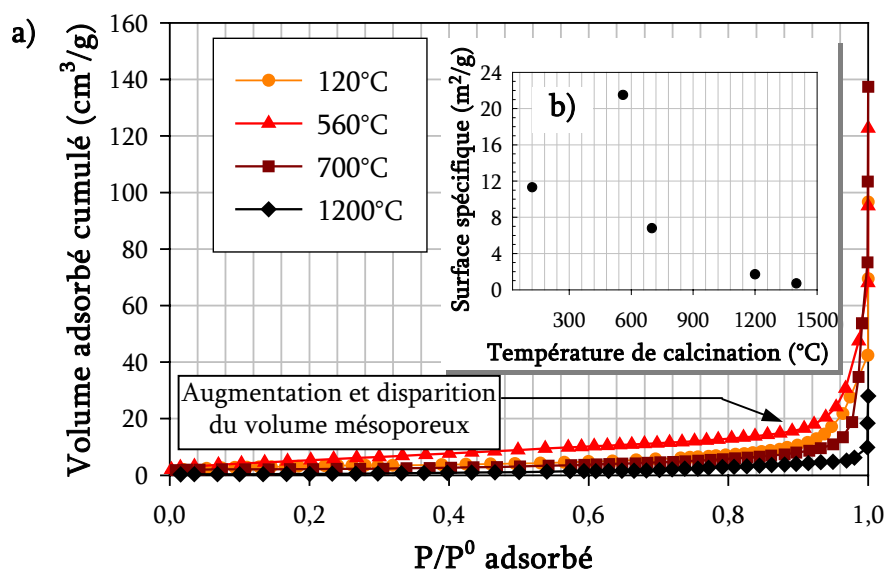
Il doit également être mentionné que l'analyse EDS indique d'une part, que la teneur en strontium varie légèrement d'un grain connecté à un autre et d'autre part, qu'en raison de la volatilité du Na_2O , aucune trace de sodium n'est détectée.

Avant d'analyser de manière plus approfondie les mécanismes de formation du composé LSGM12 (ceux-ci seront décrits au Chapitre VI.3.3.) au moyen de la microscopie électronique à transmission, nous allons clôturer la caractérisation des échantillons à l'aide des trois techniques suivantes : isothermes d'adsorption d'azote, porosimétrie à intrusion au mercure et granulométrie par diffusion laser.

VI.3.2.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE ET ANALYSES BET

La mesure des isothermes d'adsorption d'azote et des surfaces spécifiques correspondantes (voir respectivement les figures VI-14a et VI-14b) fournit des informations sur les mécanismes microstructuraux en cours.

En effet, la surface spécifique des échantillons calcinés à différentes températures (voir figure VI-14b) augmente d'abord depuis $11,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le précurseur obtenu après autocombustion, jusqu'à $21,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon calciné à 560°C avant de décroître aux plus hautes températures.



Figures VI - 14 : a) Isothermes d'adsorption d'azote et b) surface spécifique des échantillons calcinés à différentes températures⁸

L'augmentation de la surface spécifique jusque 560°C semble correspondre à la dégradation des résidus carbonés inclus dans la matrice minérale (cf. le changement de coloration décrit précédemment). Cette dégradation est sans nul doute responsable de l'augmentation du volume mésoporeux observé et de la surface spécifique qui l'accompagne. Par la suite, la surface spécifique diminue à cause de la disparition complète du volume mésoporeux précédemment formé suivi, aux plus hautes températures, de la croissance des grains.

La dernière information qui peut être déduite de l'analyse des mesures de la surface spécifique est le diamètre moyen des grains correspondant aux échantillons calcinés à 1200°C et à 1400°C. On observe que ces valeurs semblent être en bon accord avec les dimensions des particules constituant le volume squelettique observées sur les micrographies électroniques.

Tableau VI - 4: Diamètre moyen d'une sphère équivalente pour les particules présentes au sein des échantillons calcinés

Température de calcination (°C)	Diamètre moyen équivalent (nm)
1200	530
1400	1290

Ainsi, il semblerait que les particules (1290 nm) présentes dans la texture corailleur de l'échantillon calciné à 1400°C soient constituées de plusieurs cristallites (leur taille moyenne est proche de 250 nm – voir [tableau VI-3](#)).

⁸ Afin d'éviter d'alourdir la [figure VI-14a](#), la courbe de l'isotherme d'adsorption d'azote pour l'échantillon calciné à 1400°C, n'apportant pas d'informations supplémentaires, n'a pas été représentée.

VI.3.2.4. CARACTÉRISATION DU VOLUME POREUX PAR POROSIMÉTRIE AU MERCURE

VI.3.2.4.1. Évolution de la porosité en fonction de la température de calcination

Parce qu'elle autorise le suivi de l'évolution du volume poreux d'échantillons solides présentant des pores dont la taille reste comprise entre quelques micromètres à seulement 4 nm, la porosimétrie à intrusion au mercure est une technique puissante généralement utilisée lors de l'étude de la densification de poudres [VI-7].

Dans cette méthode, le mercure, liquide non mouillant, est introduit progressivement dans les pores d'un échantillon sec. Le volume de mercure introduit est alors mesuré en fonction de la pression appliquée.

L'analyse des données de la porosimétrie au mercure repose sur l'utilisation de l'équation de Washburn établie dans le cas de pores cylindriques [VI-8] :

$$r = - \frac{2 \gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Équation VI - 1}$$

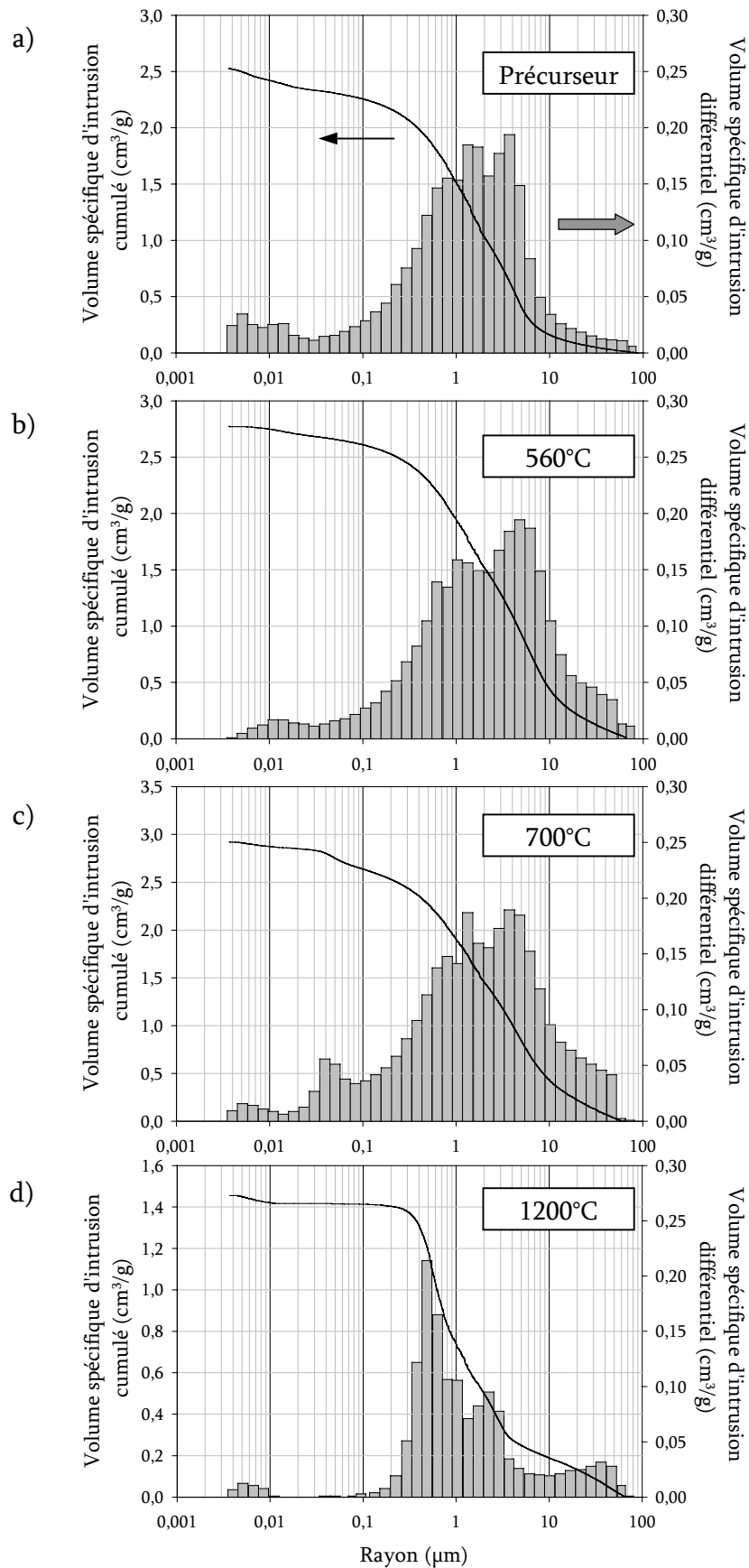
où P est la pression qui doit être appliquée au mercure pour le faire pénétrer dans les pores cylindriques de rayon r . La substitution de la tension de surface γ du mercure par sa valeur ($0,480 \text{ N.m}^{-1}$) et le choix d'un angle de contact θ de 140° (pour la plupart des matériaux, celui-ci est généralement compris entre 130° et 140°) transforme l'équation de Washburn en :

$$r = \frac{0,7354}{P} \quad \text{Équation VI - 2}$$

où P et r sont respectivement exprimés en MPa et en μm .

Les figures VI-15 montrent les résultats des mesures de porosimétrie au mercure observés pour les poudres préparées à différentes températures de calcination. Les volumes d'intrusion spécifiques différentiels (histogrammes) et cumulés (courbes noires) sont exprimés en fonction du rayon calculé sur base de l'équation VI-2.

Il est possible d'observer sur ces figures que les échantillons calcinés jusqu'aux températures de 700°C présentent principalement des rayons de pores compris entre 500 nm et 10 μm (voir les figures VI-15a à VI-15c). Dans le cas de l'échantillon calciné à 700°C , l'histogramme du volume d'intrusion spécifique différentiel (figure VI-15c) laisse apparaître un pic supplémentaire centré sur 40 nm. Cette valeur semble être en bon accord avec la taille des pores observée entre les nucléi par SEM (figure VI-11b).



Figures VI -15 : Représentations graphiques des résultats obtenus par porosimétrie au mercure

La [figure VI-15d](#) montre, d'une part, que la calcination des échantillons à une température de 1200°C s'accompagne d'une diminution significative du volume d'intrusion spécifique cumulé (on passe de valeurs supérieures ou égales à 2,5 à une valeur proche de 1,5 cm³/g) et d'autre part, l'histogramme du volume d'intrusion spécifique différentiel indique que le maximum de la courbe de distribution s'est déplacé vers 600 nm. Dans ce cas également, ces résultats semblent être en accord avec la taille des pores (cavités et macropores) observés sur les micrographies électroniques – voir [figures VI-12](#)).

Il semblerait, par conséquent, que le volume macroporeux s'amenuise en raison de la densification engendrée par le mécanisme de croissance des grains et probablement en partie par ceux du frittage laissant apparaître la texture apparentée à celle des coraux.

Pour terminer, la proportion de volume poreux présent dans l'échantillon calciné à 1200°C va être déterminée.

Notons que la porosimétrie au mercure ne permet pas de mesurer la porosité fermée. Au regard des micrographies électroniques, nous outrepasserons ce désagrément et ferons l'hypothèse que celle-ci est négligeable.

VI.3.2.4.2. Évaluation de la porosité ouverte de l'échantillon calciné à 1200°C

La porosité ouverte peut être calculée au moyen de l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_P + V_S} \quad \text{Équation VI - 3}$$

où ε , V_P et V_S sont respectivement la porosité ouverte, le volume poreux total ouvert et le volume squelettique de la matrice céramique. Ce dernier peut être calculé à partir de la valeur de la densité théorique ρ_S . Ainsi, pour 1 g de poudre, [l'équation VI-3](#) devient :

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_P + 1/\rho_S} \quad \text{Équation VI - 4}$$

où la porosité ouverte ne dépend plus que du volume poreux total ouvert lequel est déterminé à partir des mesures de porosimétrie au mercure.

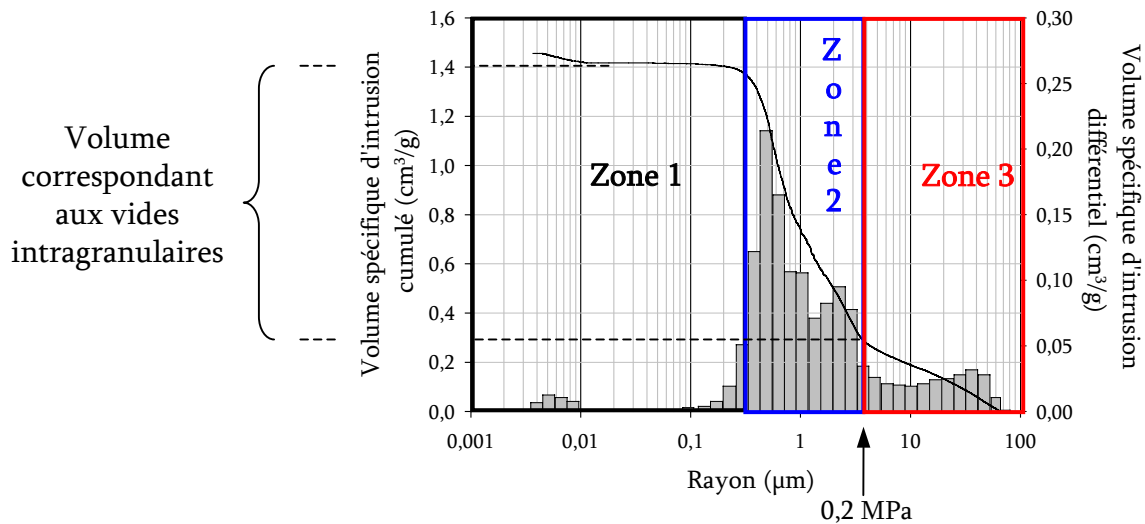


Figure VI - 16 : Représentations graphiques des résultats obtenus par porosimétrie au mercure de l'échantillon calciné à 1200°C

La courbe du volume d'intrusion spécifique cumulé de l'échantillon calciné à 1200°C (voir [figure VI-16](#)) peut être divisée en trois zones :

- 1) une première zone (entre 4 et 300 nm) où le volume d'intrusion spécifique cumulé reste approximativement constant ;
- 2) une seconde zone (entre 300 nm et 3,7 μm) où le volume d'intrusion spécifique cumulé varie de manière relativement prononcée et
- 3) une dernière zone où la variation devient plus douce (rayons de pores supérieurs à 3,7 μm).

Les volumes d'intrusion spécifiques cumulés des deuxième et troisième zones sont considérés (la justification à cette hypothèse vient un peu plus loin) comme étant respectivement les volumes occupés par les vides intra- et intergranulaires. Ainsi, le volume V_p , dans [l'équation VI-4](#), correspondant à la porosité ouverte (vides intragranulaires) de l'échantillon, peut être obtenu en soustrayant les valeurs des volumes d'intrusion spécifiques cumulés délimitant la zone 2.

En remplaçant le volume poreux total ouvert par la valeur obtenue (1,17 cm³/g) et la masse volumique par celle du LSGM12 (6,665 g/cm³ – PDF 00-054-1231) dans [l'équation VI-4](#), une valeur de 0,89 est alors obtenue pour la porosité ouverte de l'échantillon calciné à 1200°C. Cette importante valeur semble être en bon accord avec les cavités présentes dans la texture apparentée à celle des coraux et visibles sur les micrographies électroniques (voir la [figure VI-12c](#)).

Nous voyons donc que cette texture est essentiellement composée de vides et l'application ultérieure d'un pressage uniaxial devrait rendre l'effondrement de la texture grandement facilitée.

Il est à noter que la division de la [figure VI-16](#) en trois zones a été rendue possible en raison des valeurs de pression obtenues. En effet, la valeur de la pression correspondant au rayon frontière des deuxième et troisième zones est de ~ 0,2 MPa soit 1,96 atm (voir

en bas de la [figure VI-16](#)). En s'appuyant, d'une part, sur l'hypothèse que la texture est, à cette pression, restée inchangée, et d'autre part, que les dimensions des agglomérats restent largement supérieures à la valeur de 3,7 μm (ceci est observé en microscopie électronique – voir [figure VI-12a](#) – et, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, confirmé par la granulométrie à diffusion laser), la contre hypothèse selon laquelle le volume de la troisième zone pourrait résulter d'un écrasement du volume squelettique peut être rejetée.

En définitive et pour en conclure avec l'analyse porosimétrique, il semble qu'il soit possible de dire que le modèle classique des pores cylindriques convienne à décrire la texture des échantillons calcinés à 1200°C.

VI.3.2.5. ANALYSE GRANULOMÉTRIQUE PAR DIFFUSION LASER

Les mesures de la distribution en taille de particules pour les poudres calcinées à 1200°C ont été réalisées dans l'eau. Une première est réalisée en absence de tout autre traitement ; une deuxième est réalisée sur les poudres après un traitement ultrasonique d'une durée de trois minutes et finalement, une dernière sur des poudres pressées de manière uniaxiale (25 MPa) et suivi d'un traitement ultrasonique de 30 secondes qui dispersera la pastille. Les résultats obtenus sont illustrés sur la [figure VI-17](#).

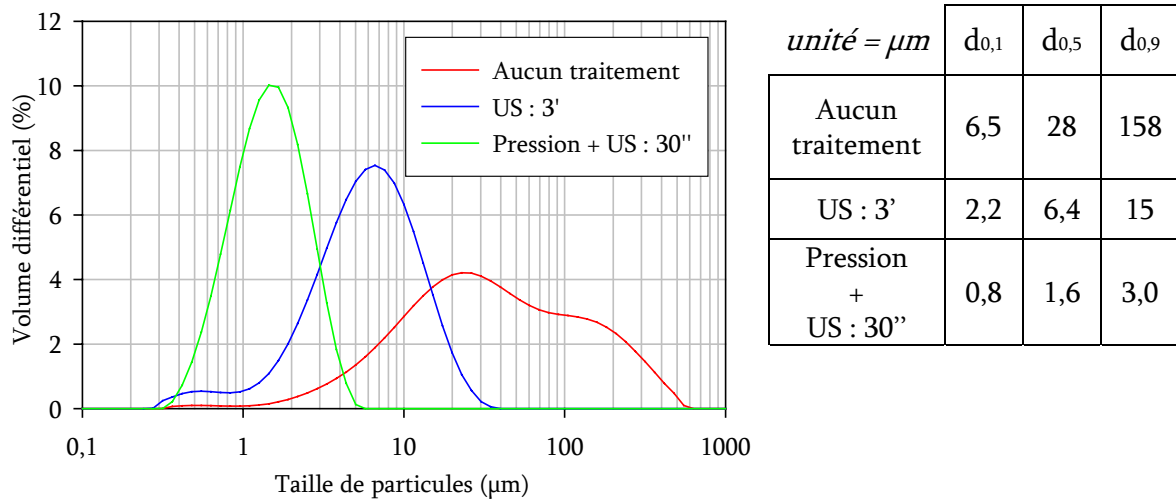


Figure VI - 17 : Distributions en taille des particules de la poudre calcinée à 1200°C a) sans aucun traitement, b) après un bain ultrasonique (US) de 3 minutes et c) après un pressage uniaxial de 25 MPa suivi d'un traitement aux ultrasons de 30 s

Nous voyons, premièrement, que la poudre n'ayant subi aucun autre traitement (outre celui de la calcination) présente une distribution en taille de particules très large. Au vue des micrographies électroniques précédemment analysées, cette distribution correspondrait à celle des agglomérats⁹ de grande taille.

⁹ Contrairement à la définition stricte du terme "agglomérat", lequel est généralement attribué à des particules pour lesquelles les mécanismes de densification ont déjà été activés, nous considérerons, ici, comme agglomérats, les particules correspondant aux grains libres.

Deuxièmement, après le traitement aux ultrasons, la courbe de la distribution en taille présente un pic principal centré sur 6,6 μm accompagné d'un épaulement dans la région où la taille reste inférieure au micromètre. L'allure de la courbe montre que le traitement aux ultrasons est capable de rompre les liens interparticulaires les plus faibles (on parle ici des particules présentes au sein des agglomérats) et de donner des fragments (présentant toujours la structure corallifère) de plus petites tailles.

Pour terminer, nous voyons que les mesures de la distribution en taille de particules réalisées sur la pastille après traitement ultrasonique et dispersion dans l'eau mettent en évidence un seul pic symétrique (en échelle logarithmique) centré sur 1,6 μm .

Il est à mentionner, chose rare dans le cadre de la synthèse de poudres d'un composé multi-cationique, que nous obtenons une faible dispersion de taille après calcination sans utiliser de procédé de broyage. Celle-ci semble être maintenue même en échelle linéaire (figure VI-18).

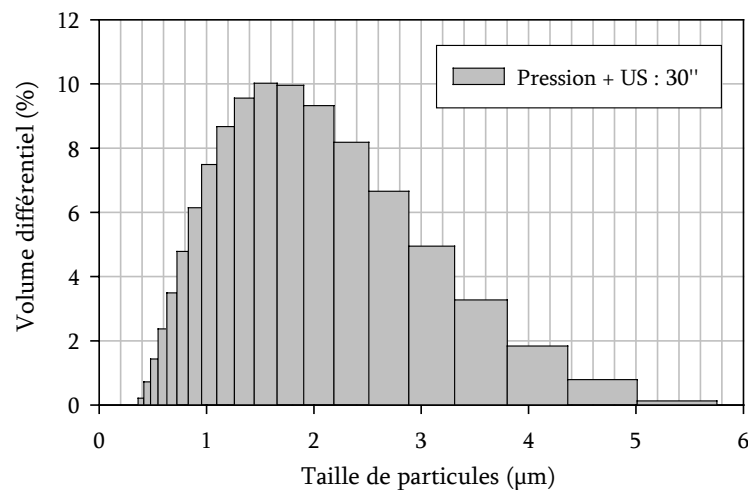


Figure VI - 18 : Distributions en taille des particules en échelle linéaire de la poudre calcinée à 1200°C après un pressage uniaxial de 25 MPa suivi d'un traitement aux ultrasons de 30 s

L'homogénéité de la distribution est confirmée par l'observation SEM (voir figure VI-19) réalisée sur une fracture d'une pastille obtenue après pressage uniaxial. Il est possible d'observer que la texture de type corail s'est effondrée en produisant des particules libres et individualisées.

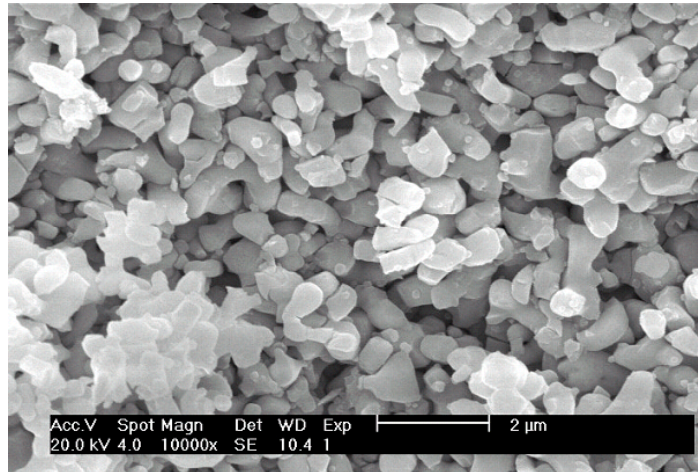
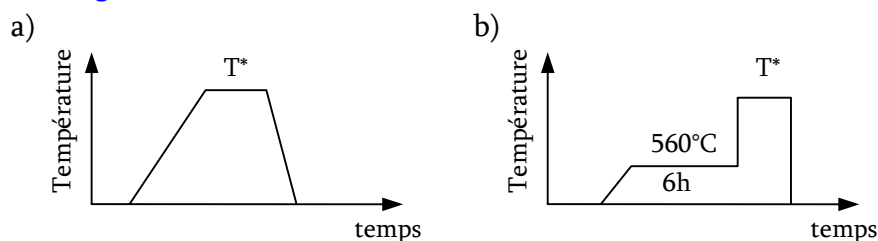


Figure VI - 19 : Micrographie électronique à balayage de la fracture d'une pastille préparée par pressage uniaxial de la poudre calcinée à 1200°C

Avant de considérer l'étape de mise en œuvre ([Chapitre VII](#)) et l'étude du frittage des pastilles qui seront caractérisées, entre autre, par spectroscopie d'impédance ([Chapitre VIII](#)), nous allons tout d'abord poursuivre l'analyse et l'étude de la compréhension des mécanismes intervenant lors de formation du composé LSGM12 préparé par le procédé GLA.

VI.3.3. Mécanismes intervenants lors de la formation du LSGM12

La préparation des échantillons a été effectuée en imposant un cycle thermique particulier (voir [figures VI-20](#)).



Figures VI -20 : Illustration du cycle thermique a) classique et b) nécessitant l'utilisation d'un four préchauffé (T* est la température à laquelle nous voulons caractériser le matériau)

En effet, des tests préalables ont montré qu'il était possible d'empêcher la formation des phases secondaires $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ et $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ en calcinant, d'abord le précurseur à une température de 560°C pendant 6 heures (le produit obtenu sous ces conditions est une poudre blanche amorphe exempte de carbone) et de le placer ensuite dans un four préchauffé à une température T* (généralement égale ou supérieure à 1100°C).

En utilisant ce cycle, nous avons obtenu des résultats structuraux comparables (voir [figure VI-21](#)) sinon meilleurs que ceux produits en suivant le cycle dit classique. Les détails relatifs aux cycles thermiques utilisés sont résumés dans le [tableau VI-5](#).

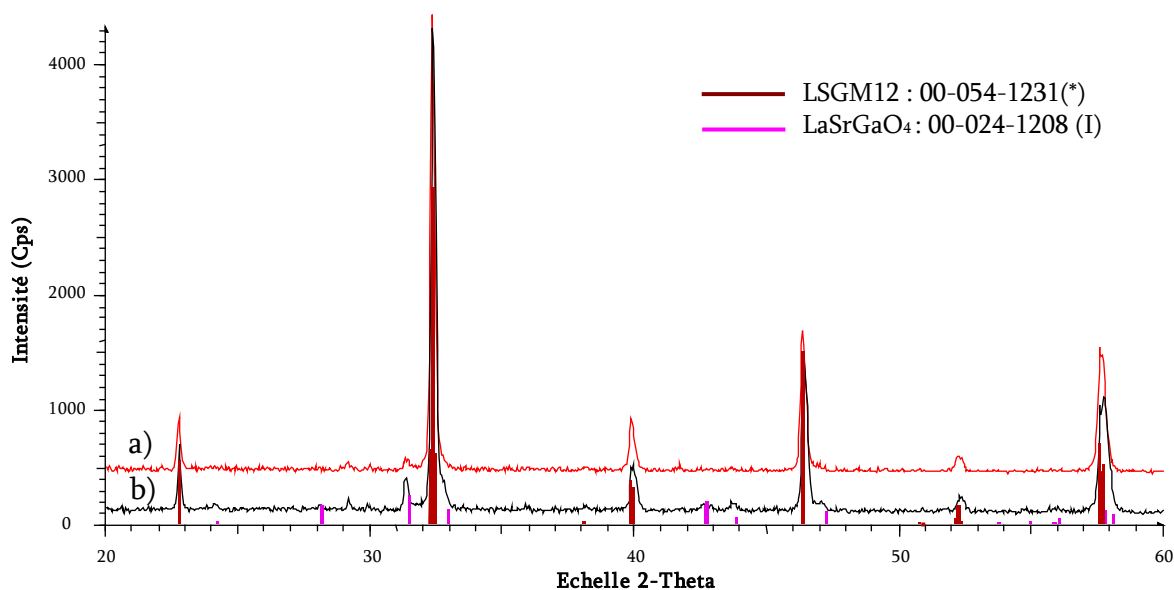


Figure VI - 21 : Diffractogrammes X des échantillons préparés en utilisant a) un four préchauffé à 1200°C et b) un cycle thermique classique (dans les deux cas, la durée du palier est de 5 minutes)

Tableau VI - 5: Caractéristiques des cycles thermiques utilisés

	Cycle classique	Cycle peu traditionnel
vitesse de chauffe	-	5°C/min
température du palier	-	560°C
durée du palier	-	6h
vitesse de chauffe	5°C/min	trempe
température du palier	1200°C	1200°C
durée du palier	5 minutes	5 minutes
vitesse de refroidissement	inertie du four	trempe

Ainsi, en plus de présenter l’avantage de réduire la durée du palier haute température à seulement 5 minutes, ce “nouveau” cycle thermique semble limiter la formation de certaines phases secondaires.

Par conséquent, afin de déterminer les mécanismes intervenants lors de la formation du LSGM12, 9 échantillons ont été synthétisés selon le “nouveau” cycle thermique. Les conditions sont reprises dans le [tableau VI-6](#) ; dans la notation, le nombre de gauche correspond à la température tandis que celui de droite précise la durée du palier utilisé.

Tableau VI - 6 : Conditions de température et de durée des paliers de calcination – les unités sont exprimées en degré Celsius et en minute

1150-10	1275-10	1400-10
1150-30	1275-30	1400-30
1150-60	1275-60	1400-60

VI.3.3.1. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES

Les diffractogramme X correspondant à l'évolution structurale de ces échantillons en fonction de la température et du temps sont repris sur la [figure VI-22](#).

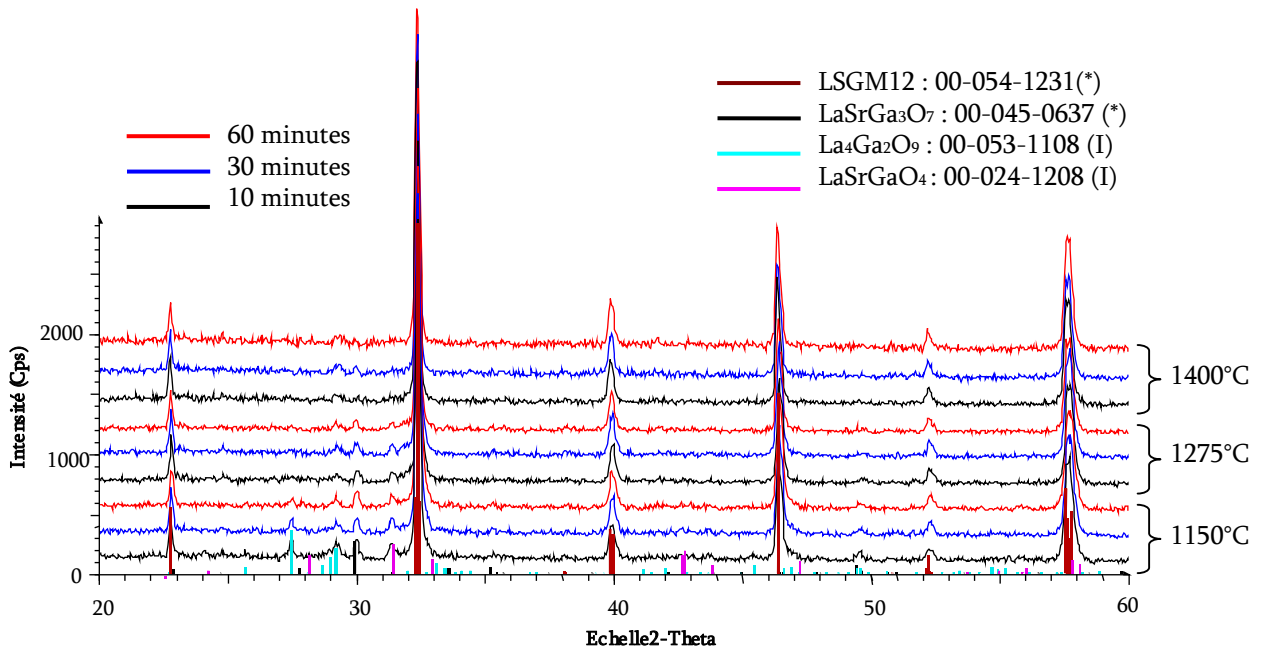
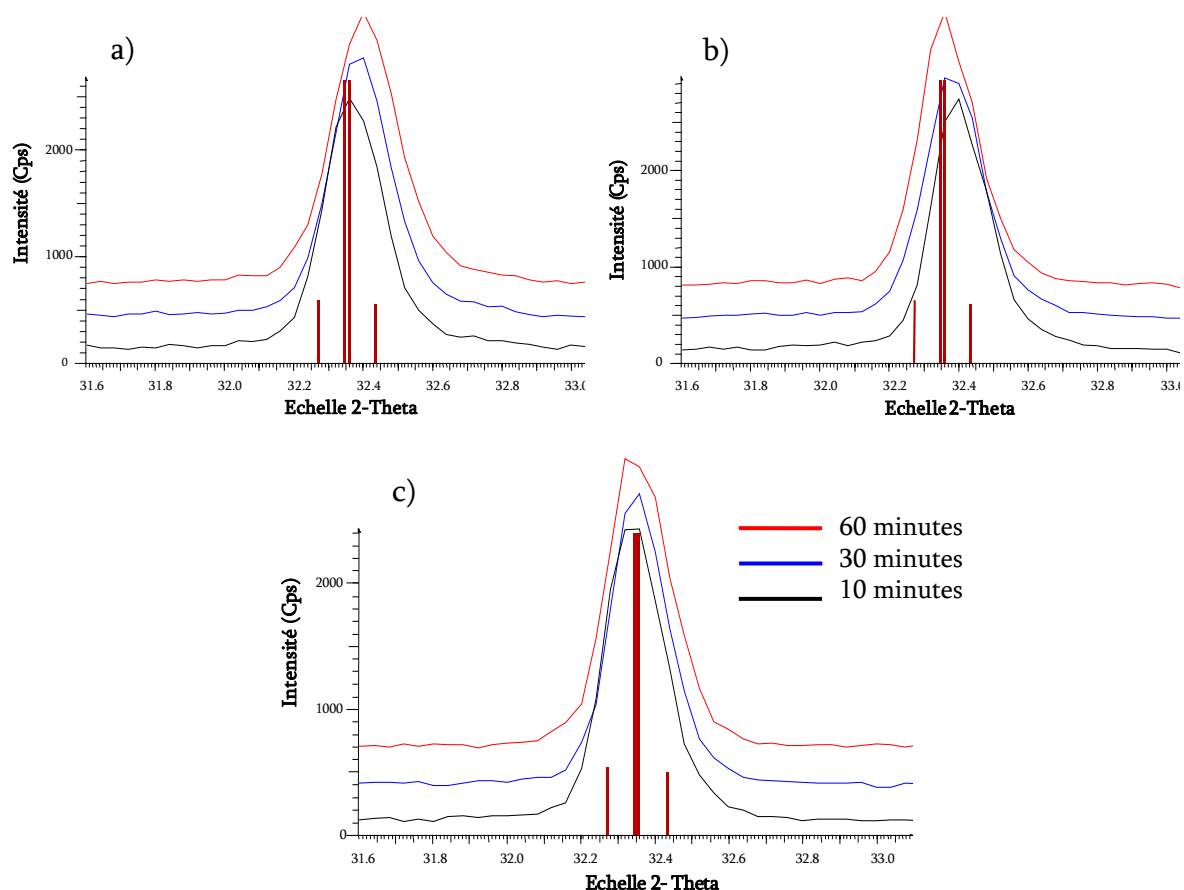


Figure VI - 22 : Diffractogrammes X sur poudre des échantillons calcinés dans un four préchauffé à 1150°C, 1275°C et 1400°C avec des paliers de 10, 30 ou 60 minutes

Il apparaît immédiatement que la température joue un rôle plus important que le temps de chauffe dans la disparition des phases secondaires (les diffractogrammes de même couleur sur la [figure VI-22](#) correspondent à des durées de paliers identiques). Il est d'ailleurs possible de synthétiser une phase perovskite pure à 1400°C en l'espace de 10 minutes.

L'observation des déplacements de la réflexion [2 1 -1] la plus intense (voir les [figures VI-23](#)) montre que la durée du palier :

- déplace la réflexion vers les plus grandes valeurs de 2θ à 1150°C ;
- déplace la réflexion vers les plus petites valeurs de 2θ à 1275°C ;
- a peu d'influence sur les propriétés structurales à la température de calcination de 1400°C.



Figures VI -23 : Intensité de la réflexion [2 1 –1] du groupe d'espace monoclinique $I2/a$ pour des échantillons calcinés dans un four préchauffé à a) 1150°C, b) 1275°C et c) 1400°C sous différentes durées de palier

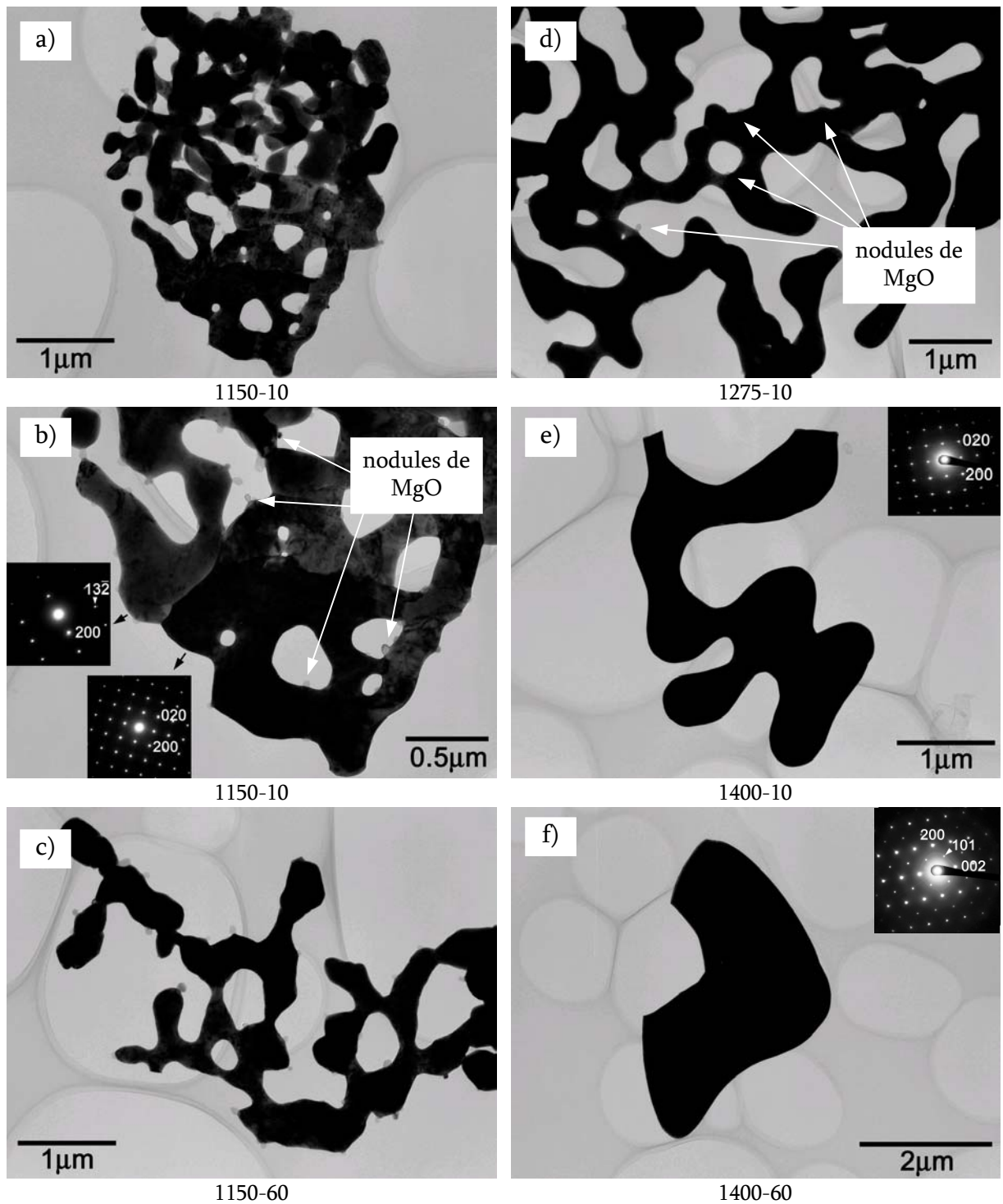
Ainsi, jusqu'à 1150°C, une augmentation de la durée du palier semble défavoriser l'insertion des cations substitutifs alors qu'à 1275°C, l'effet contraire est observé. À contrario, la durée de palier ne provoque aucune modification lorsque les échantillons sont calcinés à 1400°C.

Afin de confirmer et de mieux comprendre ces observations, voyons ce que la microscopie électronique à transmission peut nous apporter comme information.

VI.3.3.2. ÉVOLUTION DE LA TEXTURE

Ci-après, les micrographies TEM (figures VI-24) illustrent les principales différences observées.

Alors que la série des figures VI-24a à VI-24c correspondant aux échantillons calcinés à 1150°C montre que, quelle que soit la durée du palier, les nodules de MgO restent présents, la quantité de ces derniers semble diminuer à 1275°C (figure VI-24d) pour disparaître complètement à 1400°C (figures VI-24e et VI-24f).



Figures VI -24 : Micrographies TEM des échantillons calcinés dans un four préchauffé à différents temps et températures de calcination

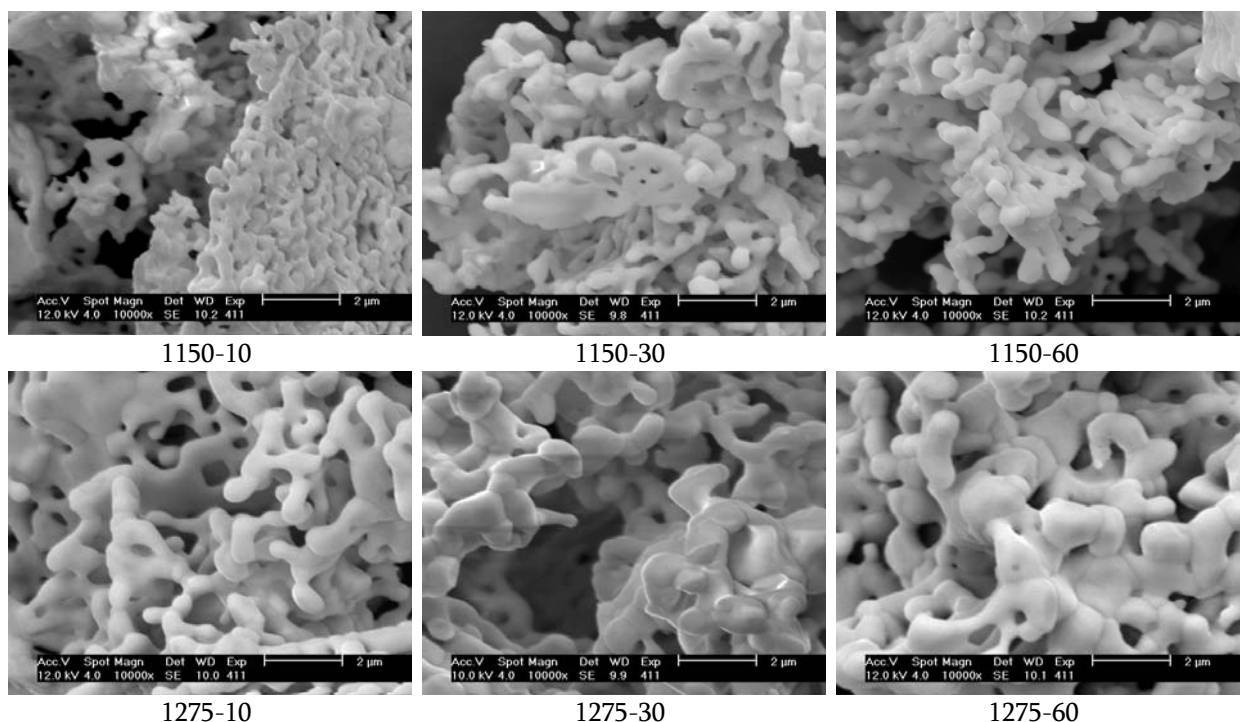
En combinant ces observations avec celles obtenues par la diffraction aux rayons X, il est possible d'imaginer qu'un processus de désinsertion du magnésium sous forme de MgO soit favorisé par une augmentation de la durée du palier pour les échantillons

calcinés à 1150°C alors qu'à l'inverse, aux plus hautes températures, ce serait les mécanismes "d'insertion"¹⁰ qui seraient favorisés.

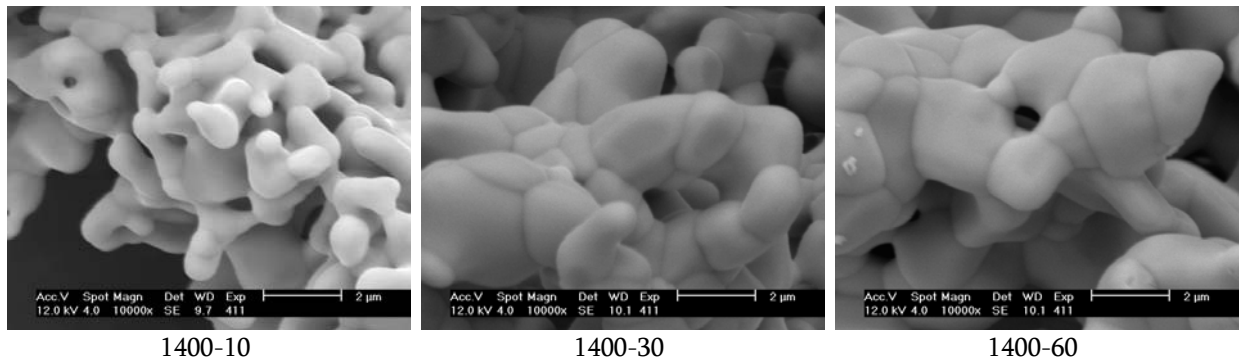
Cette observation a également été observée par A.C. Tas et al. [VI-9] qui montrent que l'utilisation du LSGM12 comme électrolyte au sein d'une pile à combustible à oxyde solide sur de longues durées favorise, à une température de fonctionnement de 800°C, la reformation des phases secondaires LaSrGa₇O₃ et LaSrGaO₄. Ces informations sembleraient ainsi indiquer qu'aux températures inférieures à 1400°C, l'insertion des cations substitutifs au sein du LSGM12 ne correspond pas à l'état thermodynamique le plus stable.

Par ailleurs, comme l'indiquent les figures de diffractions électroniques complémentaires aux figures VI-24b ; VI-24e et VI-24f, on peut également noter que la texture des échantillons calcinés à 1150°C présentent au moins deux orientations cristallines différentes (zones claires et zones sombres sur la figure VI-24b) lesquelles, à plus hautes températures de calcination, ne laisseraient plus place qu'à une seule (zones sombres - figures VI-24e et VI-24f).

La série de figures VI-25 suivante montre que les parois de la texture en corail augmentent de manière plutôt lente en fonction du temps et de manière plus prononcée en fonction de la température (pouvant aller jusqu'à l'activation des mécanismes de frittage).



¹⁰ Il n'est pas raisonnable, à proprement parlé dans ce cas-ci, de parler de mécanisme "d'insertion". En effet, l'utilisation du cycle thermique moyennant la présence d'un four préchauffé laisse à penser que le magnésium n'a pas le temps de quitter ses sites d'occupation relatifs à la structure perovskite pour ensuite y revenir quelques instants plus tard. Il serait sans doute plus logique de penser que celui-ci reste présent à l'extérieur de la texture corallifère tout au long de la formation du LSGM12.



Figures VI -25 : Micrographies SEM des échantillons calcinés dans un four préchauffé à différents temps et températures de calcination

VI.4. CONCLUSIONS

L'objectif de ce chapitre était donc de réaliser la mise au point d'un procédé de synthèse innovant susceptible de former une texture de LSMG12 rigide et suffisamment poreuse. Son effondrement, à l'aide d'un faible pressage uniaxial, devait permettre d'obtenir une distribution en taille de particules uniforme dont le maximum serait proche du micron.

Pour ce faire, une solution d'hydroxypropylméthyle cellulose contenant les sels de nitrates des cations constitutifs du LSMG12 a été préparée. Malheureusement, dans ces seules conditions, l'évaporation du solvant (l'eau) provoque un phénomène de synérèse : la texture devient alors compacte et l'effet recherché est annihilé. Pour ce défaire de cet inconvénient, une étape de lyophilisation a donc été ajoutée au procédé : dans ce cas, un cryogel est obtenu.

Placé dans une étuve à 120°C, le processus d'autocombustion est alors initié vers 60°C – 70°C et le précurseur est formé. Il présente une texture mi-feuillet mi-éponge qui peut être décrite comme une texture ouverte à parois très minces (quelques centaines de nanomètres). Sa dégradation se réalise en deux étapes. Dans la première, nous observons, comme pour le procédé de synthèse PVA, la disparition de la coloration grise – noire correspondant aux résidus carbonés dès 560°C. La disparition des carbonates (caractéristiques des procédés de chimie douce) se réalise vers 960°C.

La diffraction aux rayons X montre que, comme pour la méthode Pechini et le procédé PVA, les cations substitutifs s'insèrent dès le début de la formation de la phase LSMG12. Cependant, la température de formation de la phase LSMG12 semble être plus basse pour les échantillons préparés par la méthode Pechini (800°C au lieu de 900°C pour le procédé PVA et 1000°C pour le procédé GLA). En effet, contrairement à ces deux procédés (où les cations sont dispersés entre les chaînes polymériques), la méthode Pechini offre l'avantage de les insérer en leur sein préétabli ainsi un meilleur environnement moléculaire.

Des ajustements ont été réalisés sur un échantillon calciné à 1400°C par les méthodes Rietveld et Pawley. Les résultats étant trop proche, l'ensemble des paramètres de maille sont présentés pour les groupes d'espace considérés *I2/a* et *Imma*. Les ajustements permettent également de montrer que la taille des cristallites qui constituent l'échantillon est comprise entre 230 et 280 nm.

L'évolution de la microstructure en fonction de la température de calcination montre que celle-ci reste similaire à celle du précurseur jusque 600°C. Dès 700°C, la formation de nucléi et de mésopores peut être observée. Pour les températures supérieures ou égales à 1200°C, nous observons une activation des mécanismes de croissance des grains : la texture est alors apparentée à celle des coraux et des nodules de MgO de plusieurs dizaines de nanomètre sont observés.

L'analyse des isothermes d'adsorption d'azote montre une augmentation du volume mésoporeux et de la surface spécifique jusque 560°C. Celle-ci semble correspondre à la dégradation des résidus carbonés inclus dans la matrice minérale. Aux plus hautes températures, nous observons une diminution de la surface spécifique et la disparition du volume mésoporeux. Ceci correspond probablement à la fermeture des mésopores. De plus, les diamètres moyens des sphères équivalentes aux particules présentes au sein des échantillons calcinés à 1200°C et 1400°C valent respectivement 530 et 1290 nm. Il semblerait ainsi que les particules présentes dans la texture corailleur de l'échantillon calciné à 1400°C soient constituées de plusieurs cristallites.

La porosimétrie au mercure a également été utilisée pour caractériser les pores de plus grandes dimensions. Celle-ci montre que la distribution en taille de pores évolue très peu entre le précurseur et les échantillons calcinés à 700°C : elles restent essentiellement comprises entre 500 nm et 10 µm. Nous pouvons cependant observer l'apparition d'un pic secondaire centré sur 40 nm pour l'échantillon calciné à 700°C. Cette valeur semble être en bon accord avec la taille des mésopores observés entre les nucléi à cette même température.

Pour en terminer avec la caractérisation de la porosité, le volume poreux d'un échantillon calciné à 1200°C a été déterminé : la poudre présente ainsi une porosité ouverte proche de 90 %.

L'analyse de la granulométrie par diffusion laser montre que la distribution en taille de particules d'une poudre calcinée à 1200°C est très large (entre 2 et 500 µm). Cette distribution correspond aux agglomérats présentant dans la texture corailleur. L'application d'un pré-traitement ultrasonique montre qu'il est possible de rompre les plus faibles liens interparticulaires : la distribution est maintenant comprise entre 1 et 20 µm. Finalement, l'application d'un faible pressage uniaxial (25 MPa) montre qu'il est possible d'obtenir une distribution uniforme et relativement étroite (entre 0,5 et 4 µm) dont le maximum de la distribution est centré sur 1,6 µm.

L'influence de la température de calcination et de sa durée de palier sur les mécanismes structuraux et microstructuraux a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à transmission, de la diffraction aux rayons X et de la diffraction électronique pour trois températures (1150°C, 1275°C et 1400°C) et trois durées de palier (10, 30 et 60 minutes).

Cette étude a montré que, jusqu'à 1150°C, une augmentation de la durée du palier semble défavoriser l'insertion des cations substitutifs alors qu'à 1275°C, l'effet contraire est observé. À contrario, la durée de palier ne provoque aucune modification lorsque les échantillons sont calcinés à 1400°C. Notons également que la microstructure des échantillons calcinés à 1150°C présente au moins deux orientations cristallines différentes lesquelles, à plus hautes températures de calcination, ne laisseraient plus place qu'à une seule.

Pour conclure, nous voyons que le procédé GLA présente les avantages suivants :

- homogénéisation à l'échelle moléculaire ;
- contrôle de la réaction d'autocombustion ;
- formation d'une texture poreuse susceptible de s'effondrer sous l'effet d'un pressage uniaxial ;
- absence d'étapes de broyage susceptibles d'introduire des éléments contaminant ;
- distribution étroite et uniforme de particules de taille micronique ;
- permet d'observer l'évolution des propriétés microstructurales (nucléation, formation des cristallites, mécanisme de croissance des grains et de densification) ;
- procédé adapté pour la synthèse de poudres de composés multi-cationiques.

En outre, en utilisant un cycle thermique particulier nous avons pu mettre en évidence certains comportements structuraux liés notamment au processus d'insertion et désinsertion du magnésium.

Cependant, comme rien de parfait n'existe, surtout en chimie, nous pouvons également noter que ce procédé souffre de trois principaux inconvénients :

- l'étape de lyophilisation reste relativement longue ;
- l'utilisation d'un milieu "dilué" tend à rendre cette réaction peu "rentable" ;
- même en faible quantité, la présence d'ions sodium pourrait devenir gênante dans certains cas.

Pour être complet, il convient également de signaler que :

- certains nitrates ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \dots$) sont insolubles par formation de produits d'hydrolyse et exigent un prétraitement pour obtenir une solution cationique stable ;
- certains éléments ne forment pas de nitrate stable (silicium, titane, ...).

Références Bibliographiques

- VI-1 TRAINA K., Steil M.C., Pirard J.P., Henrist C., Rulmont A., Cloots R. and Vertruyen B. (2007) Synthesis of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ by successive freeze-drying and self-ignition of a hydroxypropylmethyl cellulose solution. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3469-3474.
- VI-2 TRAINA K., Steil M.C., Bossuot C., Pirard J.P., Rulmont A. and Cloots R. (2004) A microstructural study of doped- LaGaO_3 ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$) produced by an autocombustion from a gel-like precursor. *Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Proceedings* vol.3, 1133-1142.
- VI-4 BOHIC S., Weiss P., Roger P. and Daculsi G. (2001) Light scattering experiments on aqueous solutions of selected cellulose ethers: contribution to the study of polymer-mineral interactions in a new injectable biomaterial. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **12**, 1573-4838.
- VI-3 KIENZLE E., Schrag I., Butterwick R. and Opitz B. (2001) Calculation of gross energy in pet foods : new data on heat combustion and fibre analysis in a selection of foods for dogs and cats. *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.* **85**, 148-157.
- VI-5 SLATER P.R., Irvine J.T.S., Ishihara T. and Takita Y. (1998) The structure of the oxide ion conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ by powder neutron diffraction. *Solid State Ionics* **107**, 319-323.
- VI-6 VASYLECHKO L., Vashook V., Savytskii D., Senyshyn A., Niewa R., Knapp M., Ullmann H., Berkowski M., Matkovskii A. and Bismayer U. (2003) Crystal structure, thermal expansion and conductivity of anisotropic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{Mg}_{2x}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0.05, 0.1$) single crystals. *J. Solid State Chem.* **172**, 396-411.
- VI-7 LECLoux A.J., Verleye P., Bronckart J., Noville F., Marchot P. and Pirard J.P. (1988) Texture and sintering of zirconium dioxide-yttrium oxide ceramics. *Reactivity of Solids* **4**, 309-325.
- VI-8 WASHBURN E.W. (1921) Note on a method of determining distribution of pore sizes in a porous material. *Proc Nat Acad Sci* **7**, 115-116.
- VI-9 TAS A.C., Majewski P. and Aldinger F. (2000) Chemical preparation of pure and strontium- and/or magnesium-doped lanthanum gallate powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2954-2960.

CHAPITRE VII

MISE EN FORME

ET

DENSIFICATION

Pourquoi appuyez-vous plus fort sur les boutons de la télécommande si

vous savez que les piles sont usées ?

[Steven Wright – Acteur et comédien]

CHAPITRE VII : MISE EN FORME ET DENSIFICATION

Après avoir caractériser les propriétés structurales et microstructurales des poudres préparées à partir des procédés utilisant la chimie dite douce, certaines d'entre-elles seront utilisées pour préparer les comprimés à cru étudiés dans ce chapitre. Ceux-ci seront traités thermiquement et caractérisés.

Ainsi, dans ce chapitre, nous commencerons par décrire les mécanismes généraux présents au cours du frittage en phase solide [VII-1] [VII-2]. Les différents stades du frittage tels que la réorganisation des grains, la coalescence, la formation de ponts, l'élimination de la porosité (ouverte ou fermée) seront détaillés. Nous décrirons ensuite quelle est la force motrice qui tend à faire évoluer le système et quels sont les chemins de diffusion généralement empruntés : diffusion superficielle, diffusion volumiques, etc.

Nous verrons que l'étape de consolidation peut être réalisée de deux manières différentes : avec ou sans retrait. Nous considérerons ensuite les mécanismes de grossissement des grains en début de frittage avant de nous attarder sur les mécanismes observés au stade ultime du frittage : formation de grains polyédriques, élimination de la porosité fermée résiduelle, grossissement des pores par collisions, etc. Pour terminer, nous discuterons l'influence de la granulométrie des poudres de départ sur la densification finale.

Ce point sera suivi par les conditions de mise en forme à froid de comprimés à cru élaborés à partir de poudres préparées depuis les procédés utilisant la chimie douce : Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200. Les raisons qui nous ont poussé à retenir ces trois poudres seront développées. La densité volumique des comprimés est alors mesurée et leur microstructure est caractérisée par microscopie électronique à balayage.

L'évolution de leurs propriétés microstructurales est ensuite étudiée en fonction de la température par une étude du retrait dilatométrique. Afin de comprendre l'allure de ces courbes, les porosités (ouverte et fermée) et les densités (réelle et apparente) de plusieurs cylindres à cru cuits à différentes températures de frittage ont été déterminées par la méthode d'Archimède.

Pour chaque série d'échantillons (Pechini, PVA et GLA), l'évolution de leur microstructure est ensuite étudiée par microscopie électronique à balayage et par mesures de micro-dureté Vickers.

Finalement, les porosités des matériaux au stade ultime du frittage sont discutées et l'ensemble des résultats est corrélé avec l'allure des courbes de retrait dilatométrique précédemment enregistrées.

VII.1. MÉCANISME DE DENSIFICATION EN PHASE SOLIDE

Donner une définition simple et complète du frittage n'est pas aisé. En effet, ce terme reste associé à plusieurs processus dynamiques : transport de matière, consolidation et densification d'un ensemble de grains, grossissement des grains, mouvements et modifications de la structure des joints de grains...

Nous définirons donc le frittage dans son sens le plus restrictif, à savoir : le développement de liaisons entre les grains d'un milieu pulvérulent ou aggloméré sous l'action de contraintes superficielles et thermiques. Cette définition suppose qu'il n'y ait jamais de fusion totale de l'échantillon.

Ainsi, suivant le mécanisme d'élaboration ou de croissance de ces liaisons, le frittage conduira à une simple consolidation du milieu ou à une consolidation accompagnée d'une densification mise en évidence par un retrait volumique. Le frittage s'effectue donc par une redistribution de la matière qui tend à minimiser l'énergie de surface du milieu divisé.

VII.1.1. Les différents stades du frittage

Le protocole d'élaboration d'une céramique commence par une mise en forme à froid de la pièce. On obtient ainsi une pièce dite à cru. L'opération de frittage consiste à chauffer le matériau afin de faire croître les liaisons entre les grains (formation de ponts – voir [figure VII-1](#)). Ceci se traduit par une consolidation souvent accompagnée d'une diminution du volume de l'échantillon.

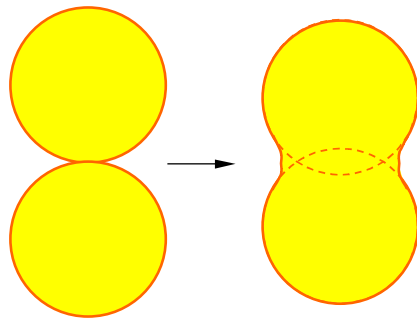


Figure VII - 1 : Formation d'un pont entre deux grains

L'analyse dilatométrique permet d'enregistrer, en continu, la variation relative de la longueur d'un comprimé de poudre que l'on monte progressivement en température et que l'on maintient ensuite en un palier isotherme. Cette analyse fait apparaître les phénomènes suivants (voir [figure VII-2](#)) :

- dans un premier domaine de température, une augmentation du volume de l'échantillon se produit sous l'effet de la dilatation des grains soumis à une température croissante ;
- dans un deuxième domaine de température, un retrait important de l'échantillon a lieu. Ce retrait correspond à l'action de frittage.

- une légère tendance à la dilatation du produit densifié peut terminer la courbe de température croissante (domaine 3) ;
- lors du refroidissement, une contraction de l'échantillon est observée.

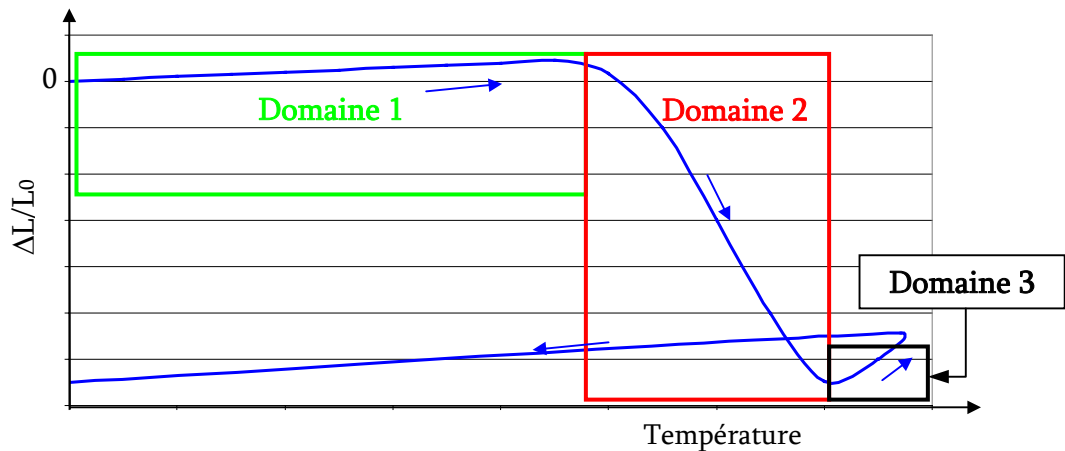


Figure VII - 2 : Courbe de retrait relatif d'un cylindre de poudre comprimée

Durant l'étape de frittage (deuxième domaine), l'augmentation de la densité correspond en fait à plusieurs stades que l'on peut résumer comme suit :

- en raison de la présence de défauts d'empilement dans le compact initial (figure VII-3a), une légère réorganisation des grains par glissement peut se produire (figure VII-3b) ;
- des liaisons (joint de grains) s'édifient entre les grains en position définitive (figure VII-3c). On estime que cette étape se poursuit jusqu'à une densité relative proche de 65 %. Le matériau présente alors une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forme un squelette rigide (étape de consolidation) traversé de pores interconnectés et ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte).
- les pores de ce squelette solide diminuent peu à peu de volume puis, pour des raisons d'instabilité morphologique locale (essentiellement dû au rayon de courbure des grains et des pores), ceux-ci se scindent en de nombreux pores fermés (figure VII-3d). Cette étape, dite de l'élimination de la porosité ouverte, se termine pour une densité relative voisine de 90 à 92 %.
- les pores sont maintenant isolés dans la matrice devenue très cohérente et la dernière étape consiste à éliminer cette porosité fermée.

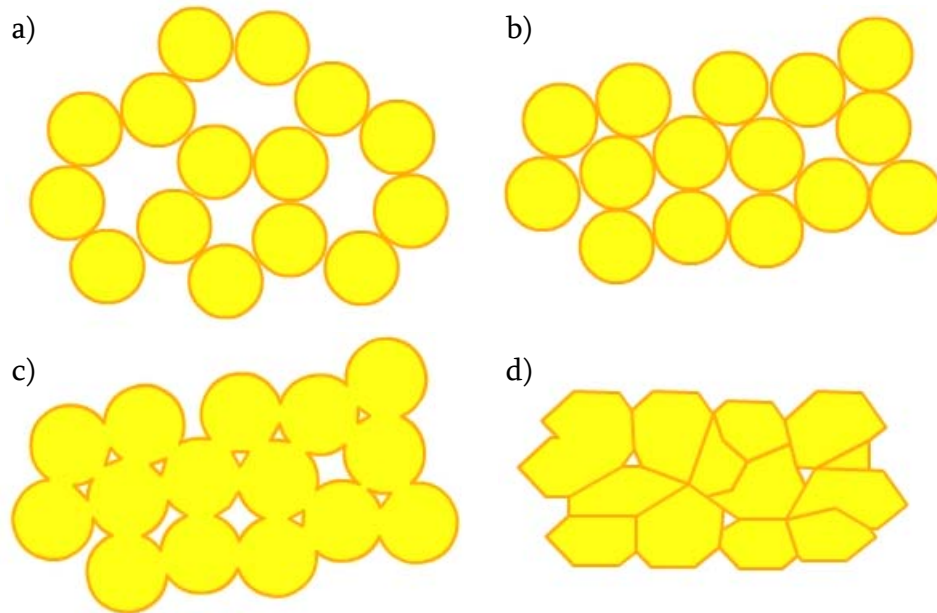


Figure VII - 3 : Stades correspondants à l'augmentation de la densité durant l'étape de frittage

Il est évident que cette séparation nette en stades ne correspond pas rigoureusement à la réalité et que, concrètement, chaque étape recouvre partiellement la suivante. Cette description idéale permet cependant une modélisation relativement aisée des phénomènes.

VII.1.2. Force motrice et chemins de diffusion

La force motrice qui tend à faire évoluer le système passe par une minimisation de l'énergie de surface et donc par ses interfaces avec l'extérieur. Pour ce faire, deux possibilités s'offrent à lui (figure VII-4). Il peut soit se densifier par la coalescence des grains soit diminuer le nombre de ses grains par leur croissance.

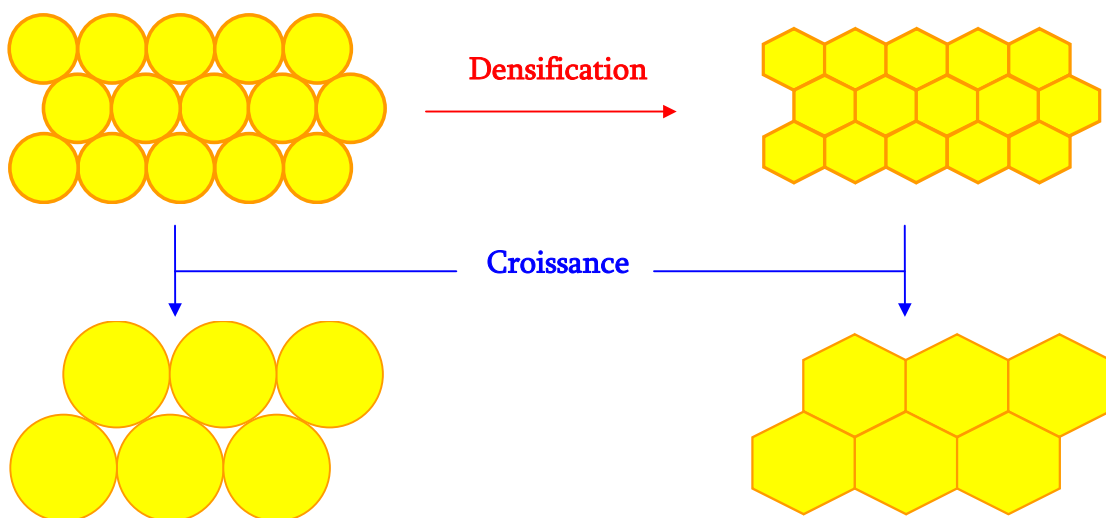


Figure VII - 4 : Évolutions morphologiques possibles au cours de la réduction de surface d'un milieu granulaire

Lors du chauffage du matériau, ces deux mécanismes resteront toujours en compétition. Le résultat dépendra essentiellement des gradients de contraintes résultants des rayons de courbure. Ces gradients agissent comme autant de moteurs pour le frittage. Ainsi, sous leur action, la matière aura tendance à converger vers la surface d'un pont, soit depuis un joint de grains, soit depuis la surface des grains. Dès lors, pour une même source de matière, différents chemins de diffusion (figure VII-5) peuvent être empruntés :

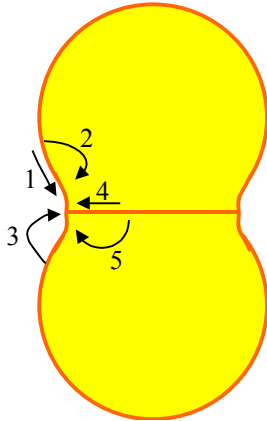


Figure VII - 5 : Mécanismes de diffusion contribuant à la densification des grains par 1) diffusion superficielle, 2) diffusion volumique depuis la surface des grains, 3) diffusion par évaporation – condensation, 4) diffusion aux joints de grains et 5) diffusion volumique depuis le joint de grain

- à partir de la surface des grains, la matière peut passer par la couche superficielle du matériau (on parle alors de diffusion superficielle – **mécanisme 1**) ou par l'intérieur des grains (dans ce cas, on parle de diffusion volumique – **mécanisme 2**). Pour terminer, la matière peut diffuser par la voie gazeuse selon un processus d'évaporation – condensation (**mécanisme 3**) ;
- à partir du centre du joint de grains, la matière peut passer par le joint de grains (diffusion aux joints de grains ou diffusion de type Coble – **mécanisme 4**) ou par l'intérieur du grain (diffusion volumique ou diffusion de type Nabarro – Herring – **mécanisme 5**) ;
- enfin, il est possible, pour les matériaux métalliques, que la matière diffuse depuis les dislocations contenues dans les grains vers la surface du pont, mettant en jeu des déformations plastiques du matériau.

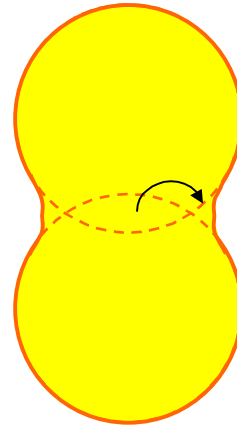
VII.1.2.1.

CONSOLIDATION SANS RETRAIT ET CONSOLIDATION AVEC RETRAIT

Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains (**mécanismes 1 à 3**), le matériau se consolide (formation de ponts) sans changer de dimensions (les centres des grains restent immobiles), on parle alors de coalescence à densité constante.

Si, par contre, la matière est transportée du centre des joints de grains vers la surface des ponts (**mécanismes 4 et 5**), au fur et à mesure que ceux-ci s'édifient, la matière est progressivement retirée aux joints de grains et la cohérence du matériau ne peut être conservée que si les centres des grains se rapprochent. Ainsi, après un certain temps de frittage, la matière qui était comprise dans les deux calottes sphériques (figure VII-6) forme maintenant le pont : la consolidation et le retrait ont lieu simultanément.

Figure VII - 6 : Transport de matière depuis les calottes sphériques vers le pont



Notons que le mécanisme de diffusion aux joints de grains est souvent prédominant : le coefficient de diffusion dans le joint de grains étant plus élevé que celui de la diffusion volumique.

Ainsi, lors du chauffage d'un matériau, les différents déplacements de la matière se produiront simultanément et, suivant les conditions expérimentales retenues, un mécanisme pourra être plus rapide que les autres et réguler l'ensemble de l'évolution. Les conclusions générales observées montrent que :

- la diffusion superficielle est favorisée dans le cas des petites particules ;
- la diffusion superficielle est favorisée aux basses températures ;
- la diffusion superficielle est favorisée au début du frittage.

VII.1.2.2. GROSSISSEMENT DES GRAINS EN DÉBUT DE FRITPAGE

Pour des poudres composées de grains de taille variable, le modèle de Greskovich et Lay [VII-3] reposant sur deux particules sphériques séparées par un joint de grains (figure VII-7a) précise que l'imbrication des sphères l'une dans l'autre implique une augmentation de l'aire du joint de grains. Dès lors, à moins que d'autres processus ne réduisent de manière significative cette barrière énergétique, la croissance des grains serait énergiquement défavorable.

En effet, le surplus énergétique dû aux interfaces solide – vapeur n'est pas totalement récupérable puisque la soudure des grains donne naissance à de nouvelles interfaces (les joints de grains) dont la tension superficielle vaut γ_{SS} . Le bilan de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = \gamma_{SS}dA_{SS} + \gamma_{SV}dA_{SV} \quad \text{Équation VII - 1}$$

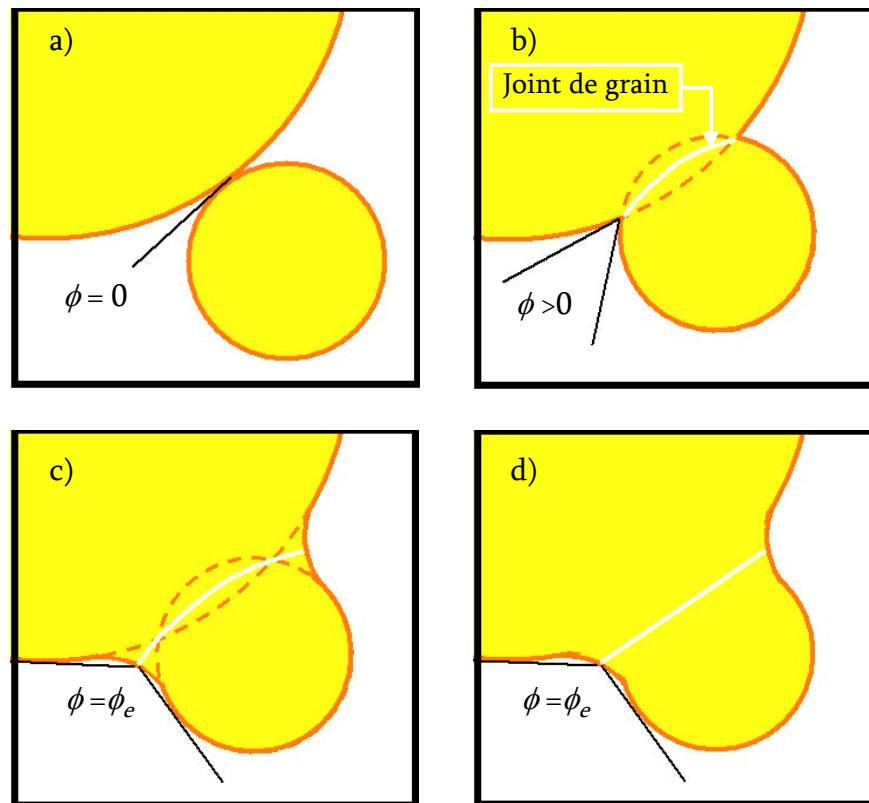
où dA_{SS} est un nombre positif qui représente l'augmentation des surfaces de contact entre les grains ;

dA_{SV} est un nombre négatif qui représente la diminution des surfaces solide – vapeur.

Dans ce modèle, l'angle de raccordement ϕ (délimité par les tangentes à chaque sphère au point de contact) est, au départ, égal à zéro (figure VII-7a). Au fur et à mesure que les sphères se rapprochent, sa valeur augmente (figure VII-7b). Quand celle-ci atteint une valeur ϕ_e telle que :

$$\gamma_{SS} = 2 \gamma_{SV} \cos \frac{\phi_e}{2} \quad \text{Équation VII - 2}$$

le système atteint alors un état "d'équilibre" correspondant à l'égalité $dG = 0$ [VII-4]. Au travers de l'équilibre des tensions interfaciales, l'équation VII-2 exige donc que l'angle dièdre ϕ_e soit maintenu.



Figures VII - 7 : Grossissement des grains par déplacement des joints de grains lors de l'élaboration de ponts : a) situation initiale défavorable ; b) et c) redistribution de la matière par diffusion (superficielle, gazeuse ou volumique) d'une surface à l'autre et d) configuration favorable au déplacement du joint de grain vers son centre de courbure

Concrètement, le grossissement procède en plusieurs étapes : élaboration du pont (figure VII-7c) par diffusion superficielle ou transport par voie gazeuse du petit grain vers le gros grain, voire diffusion volumique, à travers le joint de grains, de la surface du petit grain vers la surface du gros grain. L'ensemble de ces processus permet, en gardant l'angle de contact ϕ à sa valeur d'équilibre, de modifier la morphologie du système dans un sens tel que le déplacement du joint de grains devienne alors énergiquement favorable. La barrière d'activation ayant disparu, le joint de grains peut se déplacer vers son centre de courbure (figure VII-7d).

La microstructure obtenue est alors composée d'un réseau en chaîne très poreux (figure VII-8). Les pores grossissant dans le même rapport que les grains. Cette évolution conduit à un simple changement d'échelle de la microstructure.

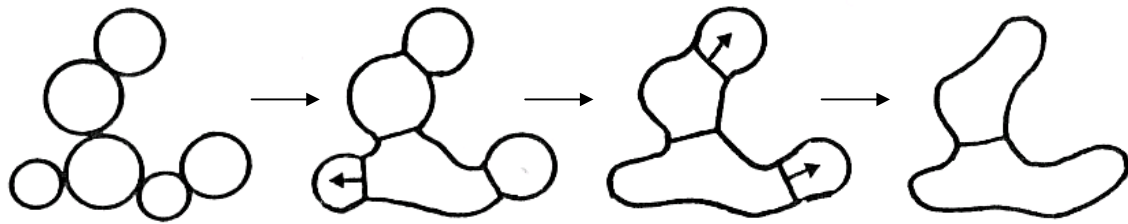


Figure VII - 8 : Structure en chaîne résultant du grossissement des grains en début de frittage – les flèches à l'intérieur des grains précisent la direction de la courbure des joints de grains et de leur déplacement respectif

Notons que comme les petits grains sont plus “durs” que les plus gros, la mise en compression de poudre composée de grains de taille variable favorisera, au contact de deux grains, la courbure du joint de grains en faveur du plus petit. L'étape de compression permet ainsi de vaincre cette énergie d'activation et de favoriser le mécanisme de croissance des grains.

VII.1.3. Stade ultime du frittage en phase solide

En fin de frittage (au delà de 90 à 92 % de la densité relative), après les étapes de consolidation et de retrait, la microstructure d'un matériau est soumise à deux types d'évolution : diminution du volume poreux par le mécanisme de densification ou grossissements des grains et des pores par déplacements des joints de grains. Ces deux évolutions vont dans le sens d'une diminution des énergies interfaciales dans le matériau. Comme la vitesse de densification dépend de la taille des grains et de la localisation des pores, les cinétiques de densification et de grossissements seront donc couplées. Activer le frittage consiste à favoriser les mécanismes de densification en minimisant ceux du grossissement.

VII.1.3.1. CHANGEMENTS MICROSTRUCTURAUX

VII.1.3.1.1. Transport de la matière

À ce niveau de densification, la microstructure est composée de grains polyédriques de géométrie variable et entourés de parois poreuses le long de leurs arêtes. Idéalement, pour satisfaire les exigences topologiques du remplissage de l'espace et les exigences locales d'équilibre des tensions superficielles [VII-5], cette microstructure devrait évoluer vers un arrangement de cuboctaèdres de Kelvin ordonnés en réseau cubique faces centrées (figure VII- 9).

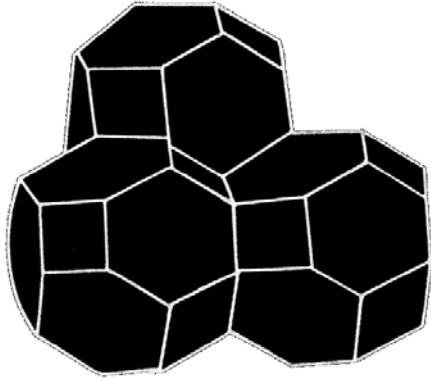


Figure VII - 9 : Arrangement ordonnés de cuboctaédres – les traits blancs représentent les parois poreuses

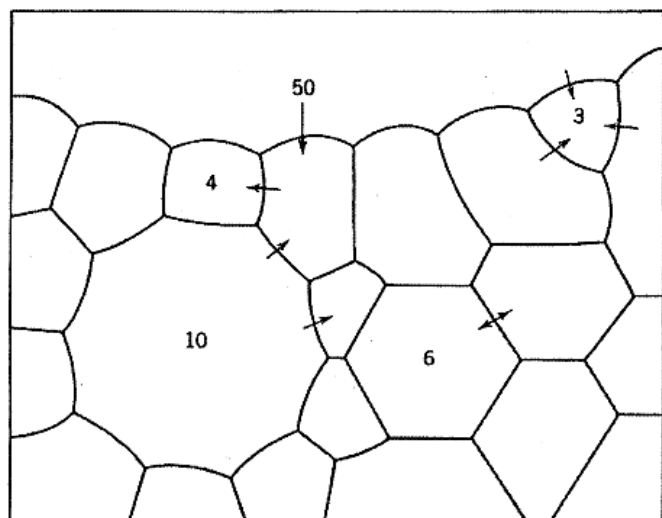
Cependant, comme les angles des grains polyédriques ne sont pas exactement ceux exigés et comme les joints, afin de satisfaire les équilibres locaux aux vertex, présentent une courbure, les grains réels sont, en général, de tailles différentes et arrangés au hasard.

À deux dimensions (section d'un solide polycristallin dense), une structure topologique est considérée comme stable si le nombre d'arêtes qui intercepte un vertex est égal à trois. Dans le cas d'un matériau isotrope, l'équilibre des tensions superficielles aux joints de grains triples exige que les arêtes se rencontrent avec un angle de 120° . Dans ces conditions, la géométrie hexagonale est la plus favorable.

Si le nombre de côtés N d'un polygone est supérieur à six, pour satisfaire les tensions superficielles locales, les côtés devront être concaves alors que si ce nombre est inférieur à six, les côtés seront convexes (voir figure VII-10). La courbure qui en résulte met la matière en compression du côté des petits grains ($N < 6$) et en tension du côté des plus gros ($N > 6$).

Le gradient de contraintes induit un flux de matière des grains à moins de six côtés vers ceux à plus de six côtés (figure VII-10), ce qui provoque un déplacement des joints de grains vers leur centre de courbure. Ainsi, les grains dont le nombre de côtés est supérieur à six auront tendance à croître alors que ceux qui en possèdent moins de six auront tendance à se contracter.

Figure VII - 10 : Schéma de la section d'un solide polycristallin dense – le chiffre indique le nombre de côtés du polygone considéré et la flèche la direction vers laquelle le joint de grains se déplace



VII.1.3.1.2. Élimination de la porosité

Comme nous l'avons dit, à ce niveau de densification, la microstructure est composée de grains polyédriques de géométrie variable et entourés de parois poreuses le long de leurs arêtes. Cependant, nous n'avons pas encore discuté de la géométrie des pores.

Les polyèdres inscrits dans un pore délimité par plusieurs grains peuvent être de trois natures. Soit ψ l'angle du polyèdre inscrit et ϕ_e l'angle de contact à sa valeur d'équilibre (voir [figure VII-11](#)) :

- soit $\psi = \phi_e$, la surface des grains est confondue avec l'arête du polyèdre, elle est donc plane, la structure est stable et le frittage ne peut continuer ;
- soit $\psi > \phi_e$, la surface des grains est convexe, la matière a tendance à se déplacer des zones en compression (surface des grains) vers les joints de grains, le pore a tendance à grossir ;
- soit $\psi < \phi_e$, la surface des grains est concave, le pore pourra se résorber par diffusion de la matière des joints de grains vers les surfaces, le frittage continue.

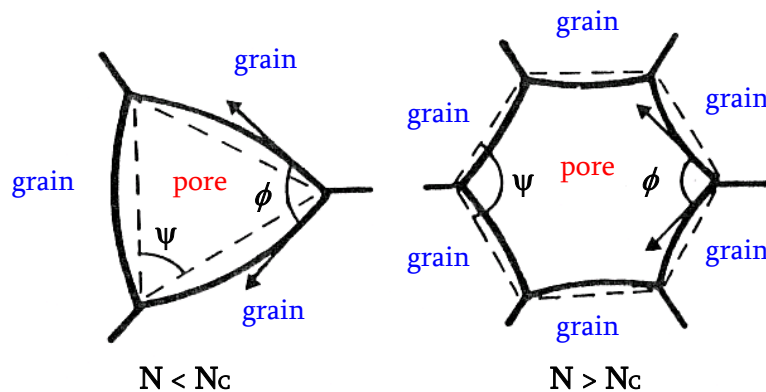


Figure VII - 11 : Polyèdre inscrit dans un pore délimité par plusieurs grains. Le nombre de grains N délimitant un pore (nombre de coordination) influe sur la forme des surfaces solide – gaz. N_c est le nombre de coordination critique qui correspond à une valeur de ψ égale à ϕ_e

Si nous imaginons maintenant que des pores subsistent aux joints triples ([figure VII-12a](#)), au fur et à mesure que les grains numérotés 1, 2 et 3 grossissent, ils rassemblent les pores. Ainsi, lorsque le grain numéro 4 disparaît, les pores qui lui étaient liés fusionnent par collision ([figure VII-12b](#)). Dès lors, il est possible de conclure qu'à un grossissement de grains correspond un grossissement de pores.

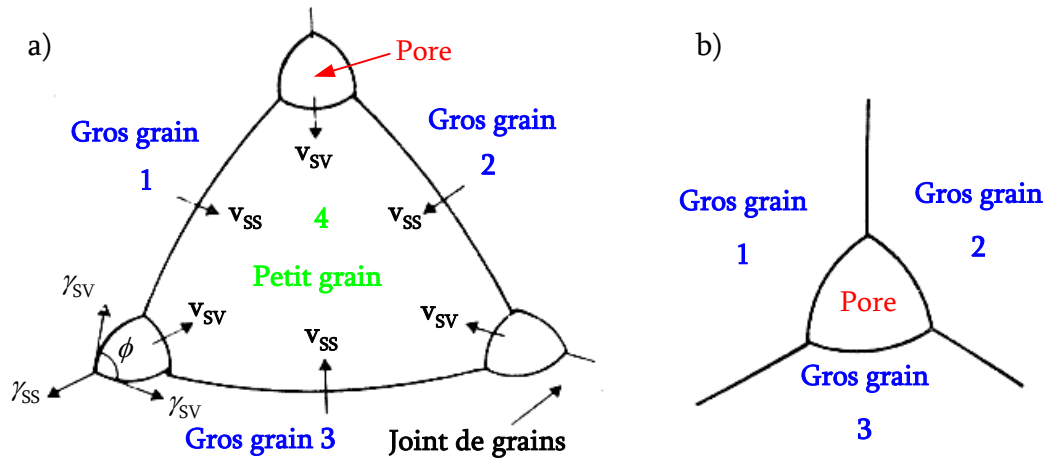


Figure VII - 12 : Grossissement des pores par collision lors de la croissance des grains ; γ_{ss} et γ_{sv} représentent respectivement les tensions superficielles des interfaces solide – solide et solide – vapeur et v_{ss} et v_{sv} représentent respectivement les vitesses de déplacement des interfaces solide – solide et solide – vapeur

Par conséquent, en l'absence de densification, la taille des pores est corrélée à celle des grains : on parlera de grossissement normal. Ainsi, le grossissement des grains provoque dans ce cas un simple changement d'échelle de la microstructure. Dans le cas où quelques gros grains envahissent la microstructure, la loi de répartition initiale se trouve profondément modifiée et on parle alors de grossissement anormal.

Pour terminer, notons également que si le déplacement des pores et celui des joints de grains ne se réalisent pas à la même vitesse, il est possible que ceux-ci se séparent. Les conséquences sont :

- la porosité passe en position intragranulaire et devient néfaste au frittage (le coefficient de diffusion volumique est moins important que celui de la diffusion aux joints de grains) ;
- la vitesse de déplacement des joints de grains peut devenir très importante et favoriser une croissance exagérée des gros grains au détriment des plus petits, on passe alors en régime de croissance anormale.

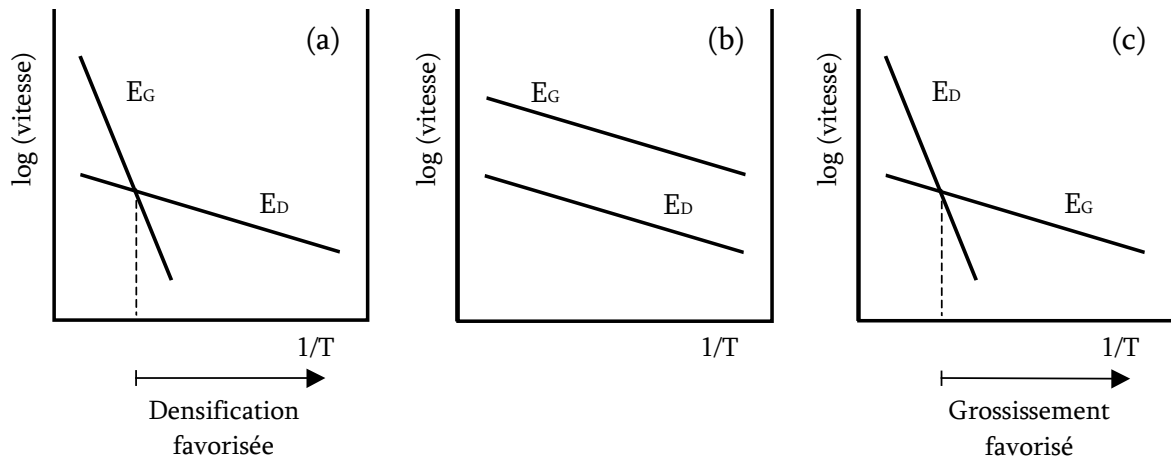
VII.1.3.2. ACTIVATION DU FRITAGE

Les mécanismes de densification peuvent être favorisés en combinant deux effets :

- accroître la vitesse de densification au détriment de celle du grossissement des grains ;
- déplacer la zone de séparation des pores et des joints de grains vers les fortes granulométries.

Si nous supposons que les mécanismes de densification (diffusion volumique ou diffusion aux joints de grains) soient caractérisés par une énergie d'activation E_D et que

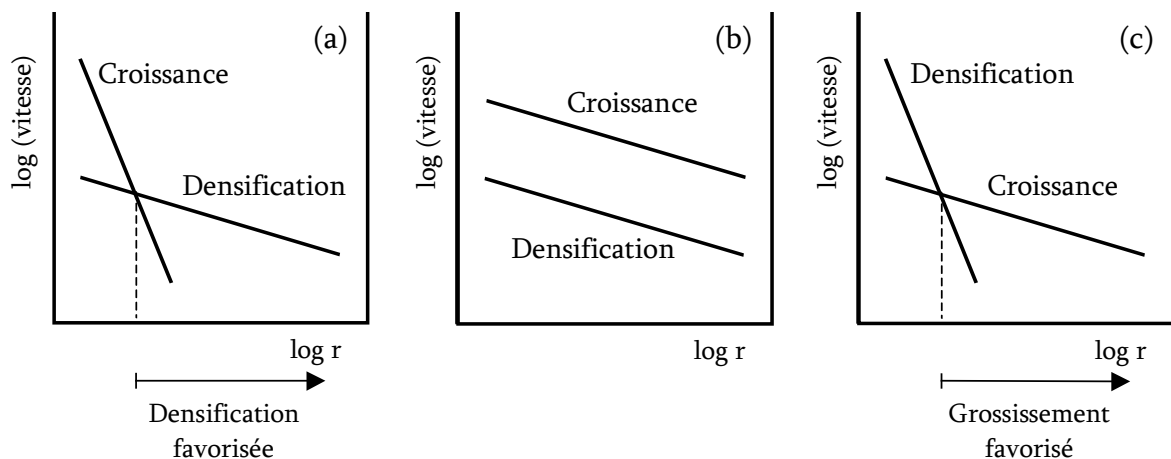
ceux du grossissement des grains (diffusion superficielle ou mécanisme d'évaporation – condensation) le soient au travers d'une énergie E_G , suivant leur valeur respective, le diagramme d'Arrhénius relatif à l'évolution de ces deux cinétiques prendra l'une des allures des figures VII-13.



Figures VII - 13 : Diagramme d'Arrhénius pour la densification et le grossissement des grains où a) $E_D < E_G$, b) $E_D = E_G$ et c) $E_D > E_G$

Nous voyons que, pour le premier cas, la densification est favorisée à basse température. Dans le deuxième cas, la température n'a aucun effet sur le rapport des vitesses. Le troisième cas montre qu'il est nécessaire d'atteindre très rapidement les hautes températures afin de limiter les mécanismes de croissance des grains.

Suivant l'influence respective de la granulométrie sur ces deux vitesses, les lois cinétiques similaires portant la vitesse en fonction du rayon des grains peuvent être représentées par des diagrammes dont l'allure générale est donnée sur les figures VII-14.



Figures VII - 14 : Influence de la taille des grains sur les vitesses de densification et de grossissement de grains ; en a), densification et grossissement respectivement proportionnels à r^3 et r^4 , en b), densification et grossissement proportionnels à r^3 et en c), densification et grossissement respectivement proportionnels à r^4 et r^3

Si nous supposons, en fonction du rayon r des grains, que la vitesse de grossissement varie plus fortement que celle de densification (respectivement en $1/r^4$ et $1/r^3$), alors le diagramme logarithmique des vitesses de densification et de croissance en fonction de r prendra l'allure décrite sur la [figure VII-14a](#). Toute diminution de la granulométrie (activant davantage le mécanisme de croissance des grains que celui de la densification) n'apportera pas forcément un gain sensible sur la densité finale : les granulométries convergeront vers le même point avant d'atteindre la densité théorique. Inversement, dans le cas de la [figure VII-14c](#), une diminution de la taille des grains sera favorable à la densification.

De manière générale, il apparaît que les faibles granulométries favorisent le grossissement des grains au détriment de la densification. Dès lors, le choix d'une granulométrie trop faible s'avère être inutile. Le mécanisme de grossissement fortement activé conduit rapidement à une microstructure à gros grains (voire jusqu'à la formation d'agglomérats) pour une densification médiocre. Il est cependant évident que le choix de la granulométrie ne pourra résulter que d'un compromis ; les granulométries trop fortes se traduisant par des vitesses de densification absolues trop faibles.

VII.2. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS DES POUDRES UTILISÉES

VII.2.1. Préparation des poudres

Le choix des poudres a été déterminé à partir des résultats précédemment observés. Ainsi, pour les trois procédés de synthèse dérivés de la chimie douce, les conditions produisant les distributions en taille de particules les plus proches du micron ont été retenues. Chaque échantillon est préparé selon son procédé de synthèse jusqu'à la formation de son précurseur respectif (voir Chapitre IV, V et VI). Ces derniers subissent alors les traitements thermiques présentés dans le [tableau VII-1](#).

Tableau VII - 1 : Traitement thermique appliqué à la préparation des poudres employées à la mise en forme de comprimés

Nom de l'échantillon	Procédé de synthèse	Vitesse de chauffe (°C/min)	Température de calcination (°C)	Durée du palier (min)	Vitesse de refroidissement (°C/min)
Pechini 1200	Méthode Pechini	5	1200	60	5
PVA 1100	Synthèse par prise au piège stérique	5	1100	60	5
GLA 1200	Gel – Lyophilisation – Autocombustion	3	560	360	-
		∞	1200	10	∞

Une précision doit être faite concernant le traitement thermique appliqué à la préparation de la poudre utilisant le procédé GLA. Ce traitement est réalisé en deux étapes. La poudre obtenue après autocombustion est calcinée à 560°C pendant 6 heures. Elle est ensuite placée pendant 10 minutes dans un four préchauffé à 1200°C avant d'être finalement ramenée à température ambiante.

VII.2.2. Caractérisations des poudres

La figure VII-15 montre les diffractogrammes X de ces poudres. Alors que les échantillons PVA 1100 et GLA 1200 présentent quelques traces de $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ et de LaSrGaO_4 , il semblerait que l'échantillon Pechini 1200 donne une phase perovskite pure.

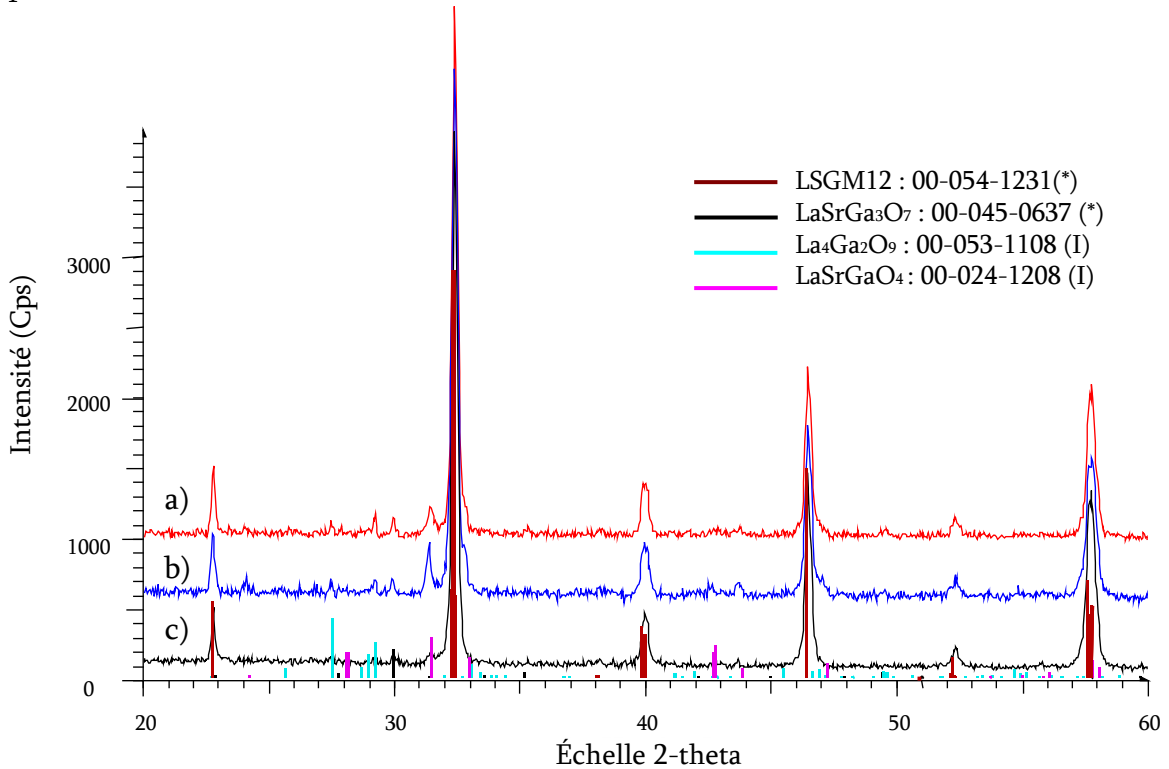
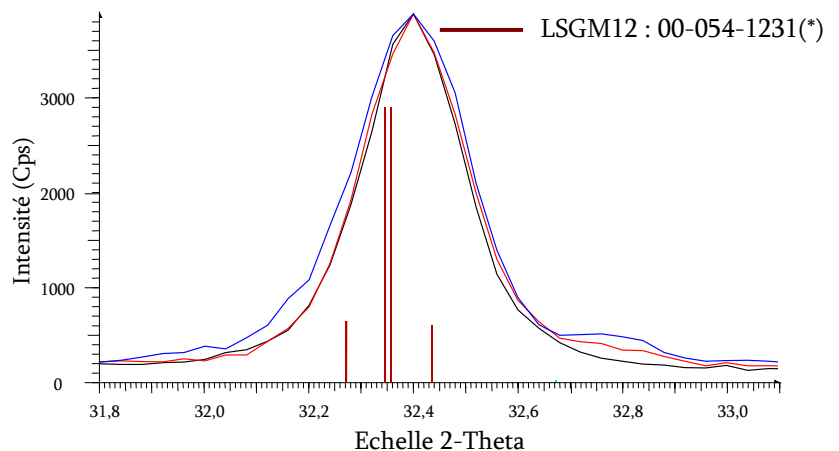


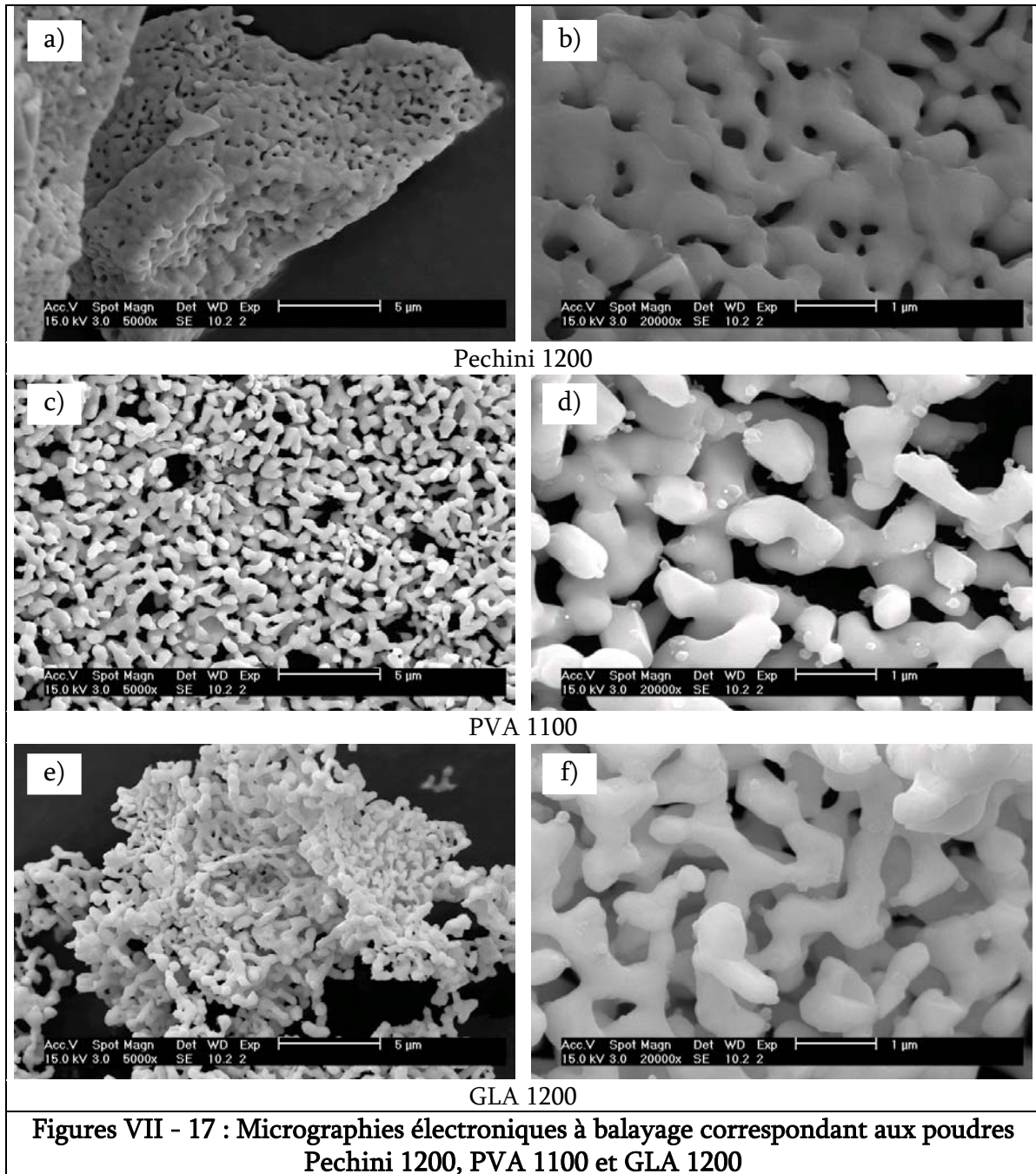
Figure VII - 15 : Diffractogrammes X des poudres a) GLA 1200, b) PVA 1100 et c) Pechini 1200

La figure VII-16 montre la raie la plus intense (après normalisation) des diffractogrammes X précédemment observés. Nous voyons que ceux-ci se superposent parfaitement en position ce qui laisse supposer que, malgré les petites traces d'impuretés, l'insertion des cations Mg^{2+} et Sr^{2+} s'opère de manière uniforme.

Figure VII - 16 : Diffractogrammes X enregistrés à température ambiante et normalisés en intensité des poudres Pechini 1200 (noir), PVA 1100 (bleu) et GLA 1200 (rouge) – le domaine centré sur la raie intense [2 1 -1] de la structure monoclinique du LSGM12 est présenté



Afin d'estimer leurs dimensions, les poudres ont été caractérisées par microscopie électronique (figures VII-17) et par granulométrie par diffusion laser (figures VII-18).



Les figures VII-17a à VII-17f montrent les agglomérats et les particules primaires des trois échantillons étudiés. Les observations suivantes peuvent être réalisées :

- à l'échelle des particules primaires, la poudre Pechini 1200 semble présenter une cohésion de grains plus importante que celle des échantillons PVA 1100 et GLA 1200 ;
- les agglomérats Pechini 1200 semblent être plus compacts ;
- les particules primaires des poudres PVA 1100 et GLA 1200 sont de mêmes dimensions ;
- les poudres PVA 1100 et GLA 1200 montrent la présence de nodules de MgO.

Ces observations sont confirmées par la distribution en taille de particules (figure VII-18). Les trois échantillons étudiés ont été comprimés uniaxialement à une pression de 25 MPa. Les pastilles formées sont placées dans quelques millilitres d'eau et traitées au moyen d'ultrasons (77 kW) pendant 30 secondes. Les suspensions obtenues sont finalement analysées.

Probablement en raison d'une cohésion de grains plus importante, nous voyons, d'une part, que la poudre Pechini se désagglomère plus difficilement. D'autre part, le maximum de distribution en taille de particules des poudres PVA 1100 et GLA 1200 correspond à la même dimension ($\approx 1,5 \mu\text{m}$).

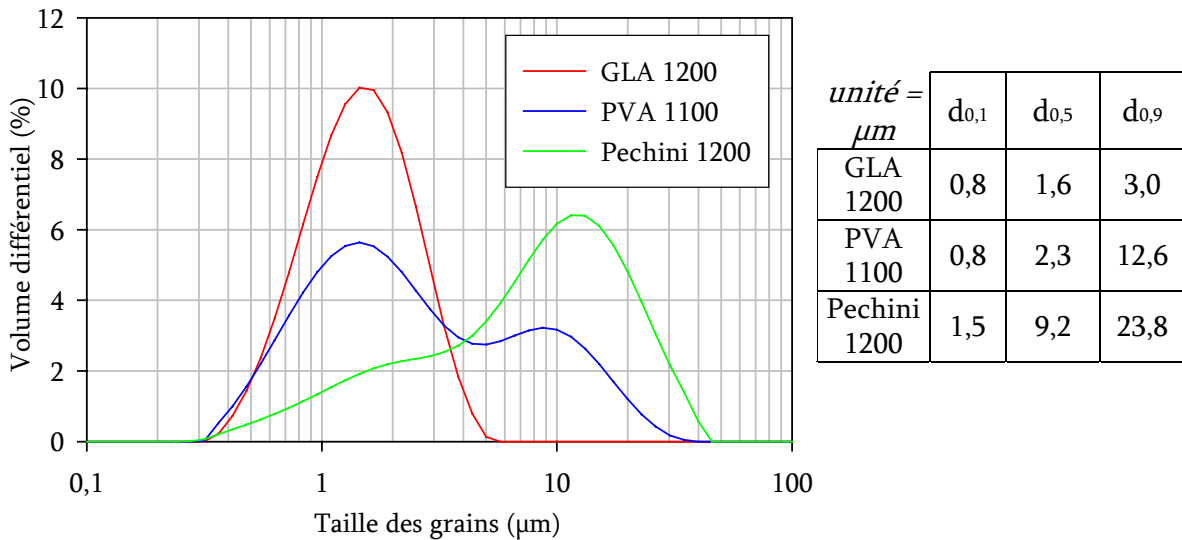


Figure VII - 18 : Distributions en taille des particules des échantillons Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200 comprimés uniaxialement à une pression de 25 MPa et traités aux ultrasons pendant 30 s

Les mesures de surface spécifique ont été utilisées pour déterminer les diamètres moyens de sphères équivalentes \varnothing_{BET} (voir l'Annexe 3 pour de plus amples détails) aux particules primaires (voir tableau VII-2). Les résultats semblent être en bon accord avec les dimensions des particules primaires observées sur les micrographies électroniques.

Notons que cette donnée, en faisant abstraction de la distribution granulométrique, ne sert qu'à fournir une information comparative de la surface active des poudres.

Finalement, la densité apparente¹ des poudres brutes a été mesurée. Celle-ci a été effectuée en remplissant un pied gradué de 1,1 cm de diamètre par au minimum 6 cm³ de poudre. Le cylindre est alors frappé à l'aide d'une spatule à un rythme de 150 coups par minute. Afin d'établir une stabilisation satisfaisante du retrait volumique, chaque essai a duré 20 minutes. Les résultats sont présentés dans le tableau VII-2.

¹ Le terme anglo-saxon correspondant est "bulk density". Il est défini comme la masse volumique du matériau incluant les pores et les vides interparticulaires.

Tableau VII - 2 : Diamètre moyen de sphères équivalentes et densité volumique des poudres Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200

	Surface spécifique S_{BET} (m^2/g)	\varnothing_{BET} (en nm)	Densité apparente (en g/cm^3)	Volume apparent ² correspondant (cm^3/g)
Pechini 1200	1,38	650	1,80	0,55
PVA 1100	1,55	580	0,37	2,72
GLA 1200	1,70	530	0,21	4,70

Ces résultats semblent être en bon accord avec les observations précédentes. Nous pouvons les résumer de la manière suivante :

- la poudre Pechini 1200 est constituée d'agglomérats de grande taille peu poreux au sein desquels la cohésion entre particules primaires est importante ;
- les poudres PVA 1100 et GLA 1200 sont constituées d'amas de particules primaires de dimensions très proches. Les vides intragranulaires sont assez importants et la cohésion des particules primaires est assez faible.

Ainsi, l'effondrement de la texture sous une faible valeur de pression uniaxiale ne peut être rendu réellement efficace que si, d'une part, les ponts présents entre les particules primaires ne sont pas trop tenaces et que, d'autre part, un volume poreux considérable est conservé.

VII.3. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS DES COMPRIMÉS

Avant d'aller plus en avant, nous prenons soin ici d'avertir le lecteur que le but de ce chapitre n'est pas de réaliser une étude complète du frittage. Il s'agit plutôt d'un complément d'informations pour mieux comprendre les résultats obtenus pour les pastilles densifiées. En effet, une telle étude exigerait d'observer et d'analyser des paramètres tels que :

- l'influence des vitesses de chauffe et de refroidissement ;
- l'influence de la température et de la durée du palier ;
- l'écoulement des poudres de départ ;
- l'influence de la pression sur les comprimés à cru ;
- la nature du pressage (uniaxial ou isostatique – à froid ou à chaud) ;
- l'influence de la géométrie des comprimés (pastilles, cylindres, parallélépipèdes...).

Elle serait longue, fastidieuse et couvrirait à elle seule le travail d'une thèse entière. Nous avons donc décidé de fixer certaines variables sans étudier systématiquement leur influence.

La prochaine partie décrit la préparation des comprimés à cru. Elle sera suivie de l'étude des propriétés microstructurales en fonction de la température de frittage.

² Ce volume correspond à l'inverse de la densité apparente.

VII.3.1. Préparation des comprimés à cru

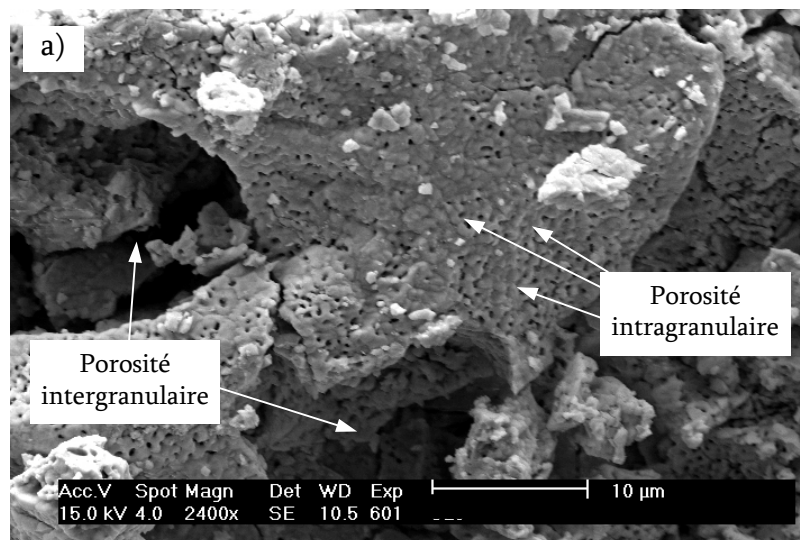
La préparation des comprimés à cru est réalisée en deux étapes. Dans la première, les poudres (Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200) sont mises en forme de cylindres ($\varnothing = 5$ mm) par pressage uniaxial (50 MPa). Dans la seconde, les cylindres sont comprimés de manière isostatique à 220 MPa.

Les densités apparentes (tableau VII-3) sont mesurées à partir de la masse et des dimensions géométriques (diamètre et hauteur) des cylindres. Nous pouvons observer que les trois comprimés présentent une compaction voisine de 56 %.

Tableau VII - 3 : Densité apparente et compaction des comprimés à cru obtenus après pressage uniaxial et pressage isostatique

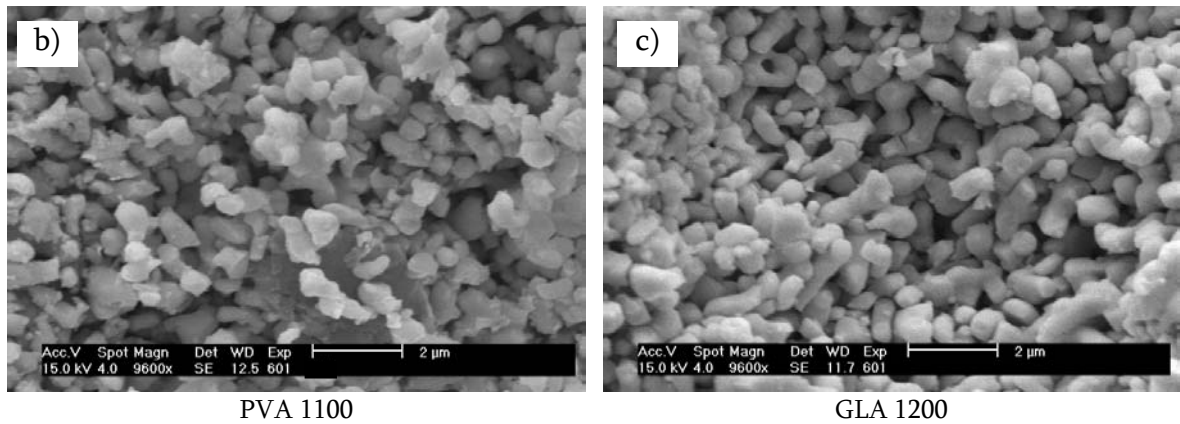
Nom de l'échantillon	Densité apparente (en g/cm ³)	Compaction ³ (en %)
Pechini 1200	3,76	56,4
PVA 1100	3,79	56,8
GLA 1200	3,71	55,6

La figure VII-19a montre que la microstructure du cylindre fracturé Pechini 1200 est constituée des agglomérats initialement présents dans la poudre. Une double porosité est ainsi observée : la porosité intragranulaire (entre les agglomérats) et une porosité intergranulaire (au sein des agglomérats). Les cylindres PVA 1100 et GLA 1200 (figures VII-19b et VII-19c) sont, quant eux, seulement composés de particules primaires et de cavités de dimensions proches du micron.



Pechini 1200

³ Cette grandeur est définie comme le rapport de la densité apparente à la densité théorique multiplié par un facteur 100.



Figures VII - 19 : Micrographies électroniques à balayage de la microstructure obtenues après fracture des cylindres à cru

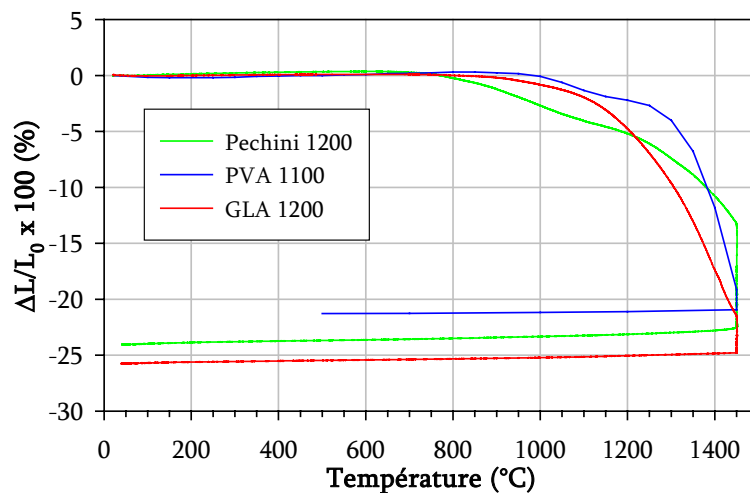
Après avoir décrit la préparation des comprimés à cru, nous allons maintenant détailler l'évolution de la microstructure en fonction de la température de frittage. Elle sera réalisée à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation.

VII.3.2. Étude de la microstructure en fonction de la température de frittage

Le lecteur notera qu'afin d'éviter de le noyer dans l'ensemble des résultats présentés, il trouvera en *CARACTÈRES GRAS et ITALIQUES* un résumé des informations pertinentes.

VII.3.2.1. ÉTUDE DU RETRAIT DILATOMÉTRIQUE

La [figure VII-20](#) montre l'étude dilatométrique (Dilatomètre Adamel D124) effectuée sur des cylindres Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200. Le traitement thermique a été effectué sous air jusqu'à 1450°C. La durée du palier est de 2 heures. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de 5°C/min.



Figures VII - 20 : Courbes de retrait dilatométrique obtenues pour les cylindres à cru Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200

Afin de ne pas alourdir la figure, la température de début de retrait et la valeur du retrait final des trois cylindres sont présentés dans le [tableau VII-4](#).

Tableau VII - 4 : Température de début de retrait et pourcentage de retrait final des cylindres étudiés

Nom de l'échantillon	Température de début de retrait (en °C)	Retrait final (en %)
Pechini 1200	790	24,0
PVA 1100	860	21,3
GLA 1200	840	25,8

À ce stade, notamment en raison d'une compaction initiale comparable, nous pouvons supposer que le cylindre GLA 1200 est celui qui serait susceptible de donner le meilleur retrait et, par conséquent, la densité relative la plus importante. Au contraire, le cylindre PVA présenterait les moins bons résultats... comme nous allons le voir, les choses ne sont pas aussi simples qu'elles n'y paraissent.

Afin de comprendre les valeurs obtenues ainsi que l'allure des courbes, plusieurs cylindres à cru ont été préparés comme précédemment. Chacun a ensuite été traité à une température donnée (voir [tableau VII-5](#)). Leur microstructure est étudiée par microscopie électronique à balayage, par mesures de densité (Archimède) et par micro-indentation. La vitesse de chauffe est de 5°C/min ; celle de refroidissement obéit à l'inertie du four.

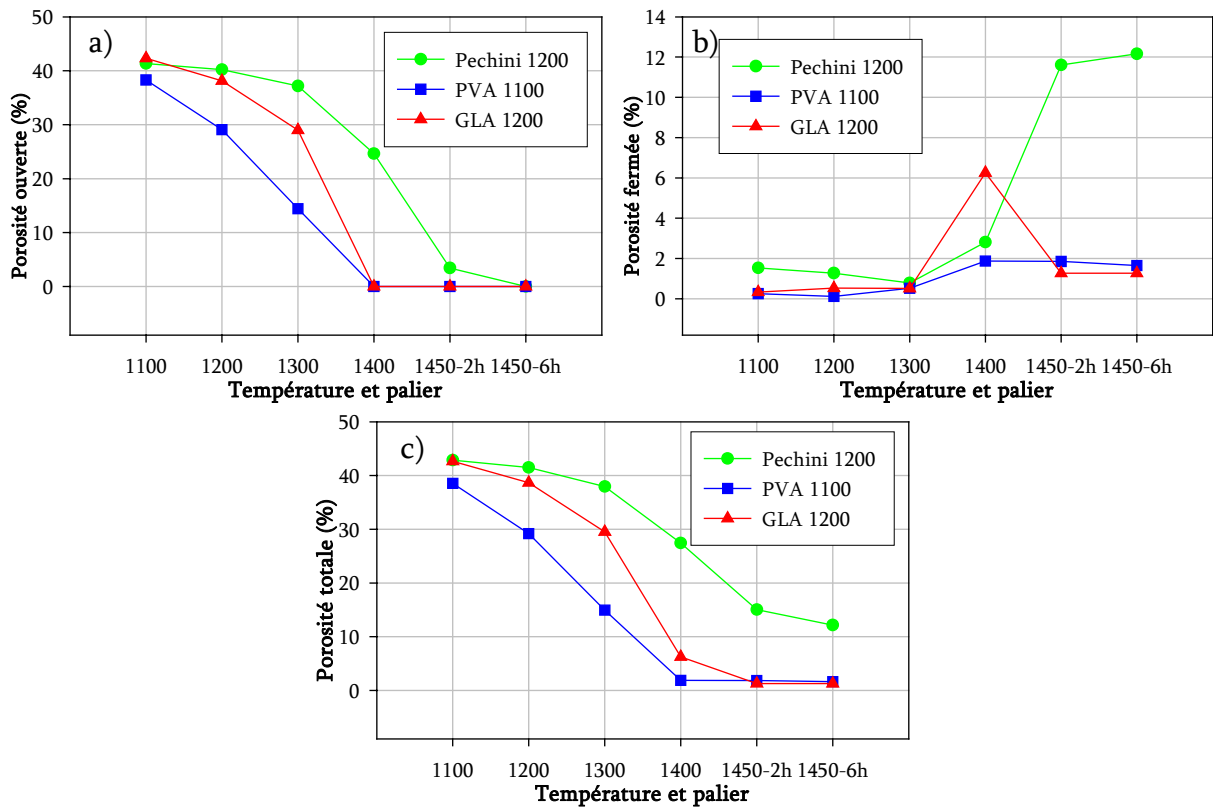
Tableau VII - 5 : Traitement thermique utilisé à la préparation des cylindres

Température (en °C)	Durée du palier (en heure)
1100	-
1200	-
1300	-
1400	-
1450	2
1450	6

VII.3.2.2. MESURES DE POROSITÉS ET DE DENSITÉS (ARCHIMÈDE)

Les mesures de porosités (ouverte, fermée et totale) et de densités⁴ (relative et réelle) ont été réalisées par la méthode d'Archimède dans du butan-2-ol. Elles sont représentées sur les [figures VII-21](#) et [VII-22](#).

⁴ Les densités et les porosités des cylindres ont été estimées par la méthode d'Archimède dans du butan-2-ol.



Figures VII - 21 : Évolution des porosités a) ouverte, b) fermée et c) totale en fonction du traitement thermique utilisé

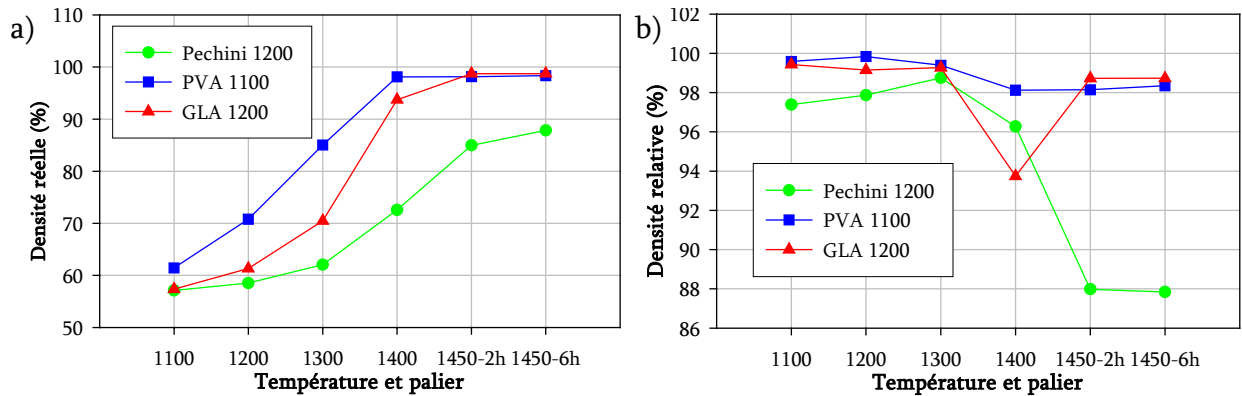
Ces résultats montrent que :

- la porosité ouverte (figure VII-21a) se résorbe à 1400°C pour les cylindres des séries PVA 1100 et GLA 1200. Le même phénomène est observé pour la série Pechini 1200 pour une plus haute température et une durée de palier plus importante (1450°C pendant 6 h) ;
- à ces mêmes températures, une augmentation de la porosité fermée est observée (figure VII-21b).

Ces observations indiquent que la surface extérieure des cylindres se densifie avant leur partie centrale. L'« ancienne » porosité ouverte est alors emprisonnée à l'intérieur des cylindres induisant une augmentation de la porosité fermée. Au-dessus de cette température, la porosité résiduelle tend à diminuer.

Notons également que les cylindres PVA et GLA traités à 1450°C présentent une porosité résiduelle très faible (< 2 %). Au contraire, ceux préparés dans les mêmes conditions à partir de la poudre Pechini 1200 conservent une porosité supérieure à 10 % (figure VII-21c).

Des conclusions similaires peuvent être tirées à partir de la figure VII-22a. Cette dernière montre l'évolution de la densité réelle en fonction des traitements thermiques utilisés.



Figures VII - 22 : Évolution des densités a) réelle et b) relative en fonction du traitement thermique utilisé

Finalement, la figure VII-22b permet d'ajouter les deux remarques suivantes :

- la densité relative de du cylindre Pechini 1200 traité à 1100°C est la plus faible ;
- la densité relative de la série Pechini augmente en deçà de 1300°C avant de chuter.

LORSQUE LA TEMPÉRATURE AUGMENTE, LA SURFACE EXTÉRIEURE DES CYLINDRES SE DENSIFIE AVANT LEUR PARTIE CENTRALE.

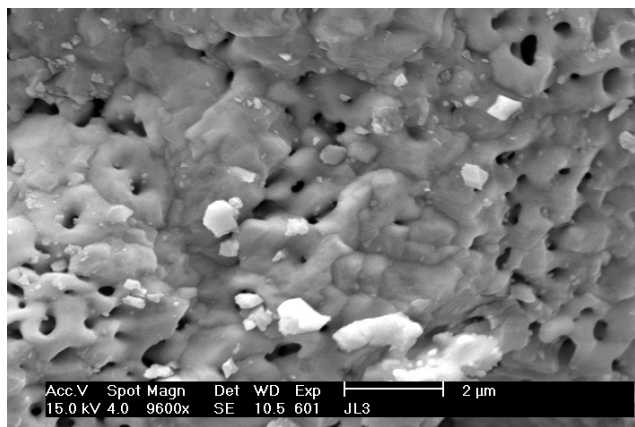
VII.3.2.3. ÉTUDE DE LA MICROSTRUCTURE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

Les séries de figures suivantes montrent la microstructure de la fracture des cylindres traités aux températures considérées. Pour des raisons de clarté, elles sont présentées suivant la méthode de préparation des poudres.

VII.3.2.3.1. Série Pechini

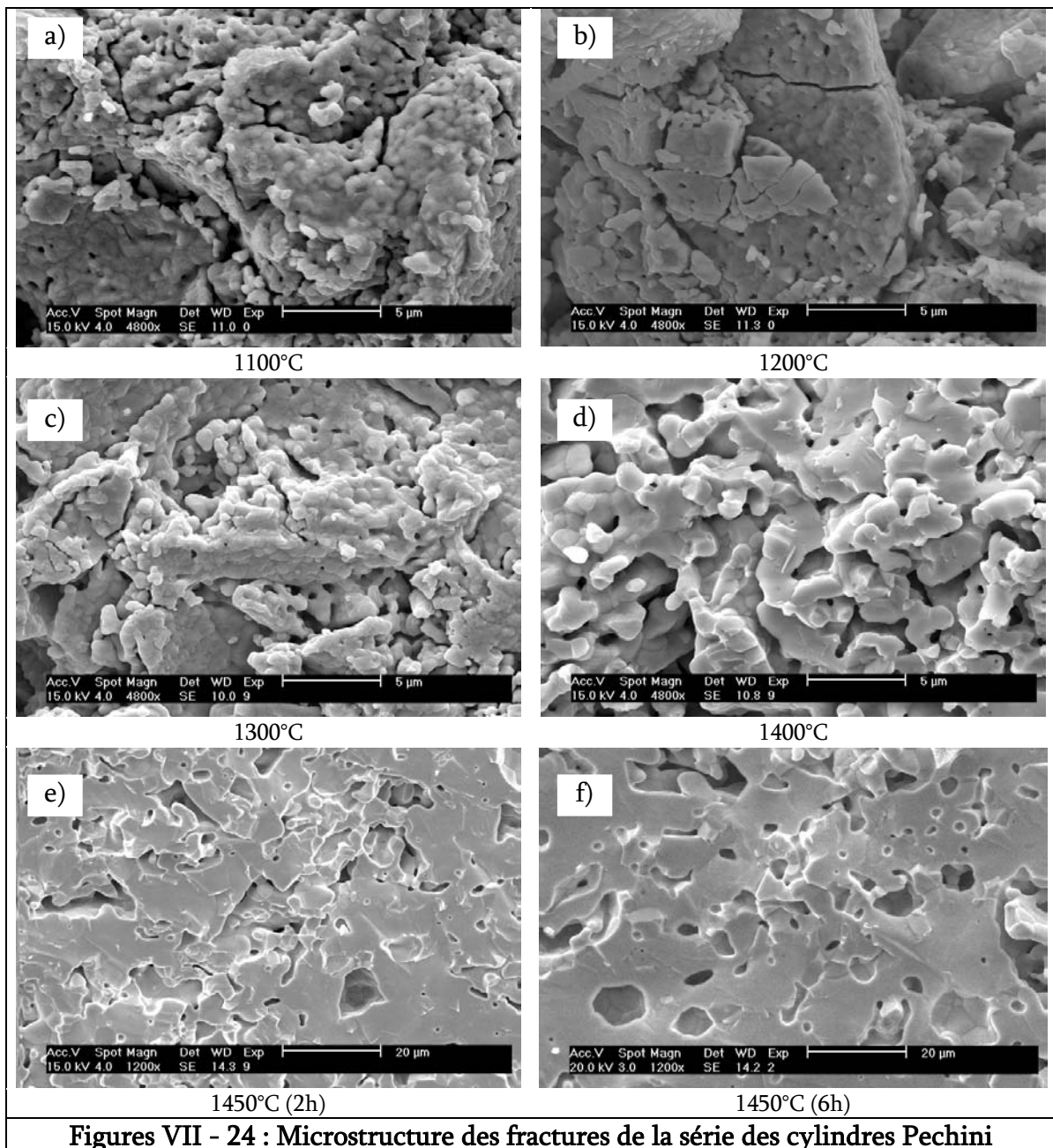
Comme nous l'avons vu précédemment, la microstructure des cylindres à cru obtenus à partir de la poudre Pechini 1200 est constituée d'agglomérats de grandes tailles et d'une double porosité : inter- et intragranulaire (cf. figure VII-19a page 169). Alors que la porosité intergranulaire est relativement importante (les dimensions des cavités sont proches de celle des agglomérats), la porosité intragranulaire résulte de pores dont le diamètre reste inférieur à 500 nm.

Figure VII - 23 : Porosité intragranulaire observée sur un cylindre à cru préparé à partir de la poudre Pechini 1200



Par ailleurs, rappelons que la texture de ces poudres présente une caractéristique propre à cette méthode (cf. [Chapitre IV](#)) : des pores sphéroïdes criblent l'ensemble du matériau. Ainsi, la porosité intragranulaire des agglomérats ([figure VII-23](#)) est non seulement constituée d'une porosité ouverte (visible en SEM) mais également d'une porosité fermée (non observable de manière concrète sur ces mêmes micrographies).

Dès lors, les [figures VII-24a à VII-24d](#) montrent qu'une augmentation de la température tend à faire disparaître la porosité fermée contenue à l'intérieur de ces agglomérats. Ce phénomène explique à la fois la diminution de la porosité fermée et l'augmentation de la densité relative observée en deçà de 1300°C sur les [figures VII-21b](#) et [VII-22b](#). Il peut également expliquer pourquoi la température de début de retrait (790°C) est la plus faible des trois séries.



En effet, les pores sphéroïdaux rendent la surface des grains concave. La matière est alors en tension et, comme nous l'avons vu précédemment, tend à se déplacer des joints de grains vers la surface des grains. La porosité est donc éliminée.

Aux plus hautes températures, les mécanismes de croissance des grains et ceux du frittage transforment les cavités intergranulaires en porosité fermée (voir [figure VII-24d](#) et [VII-24e](#)) abaissant ainsi la densité relative (cf. [figure VII-22b](#)).

LA POROSITÉ INTRAGRANULAIRE (PORES SPHÉROÏDES DES AGGLOMÉRATS) DE LA SÉRIE PECHINI SE RÉSORBE LORSQUE LA TEMPÉRATURE AUGMENTE EN DEÇÀ DE 1300°C. AUX PLUS HAUTES TEMPÉRATURES, LES CAVITÉS INTERGRANULAIRES SONT EMPRISONNÉES ET TRANSFORMÉES EN POROSITÉ FERMÉE.

VII.3.2.3.2. Série PVA et GLA

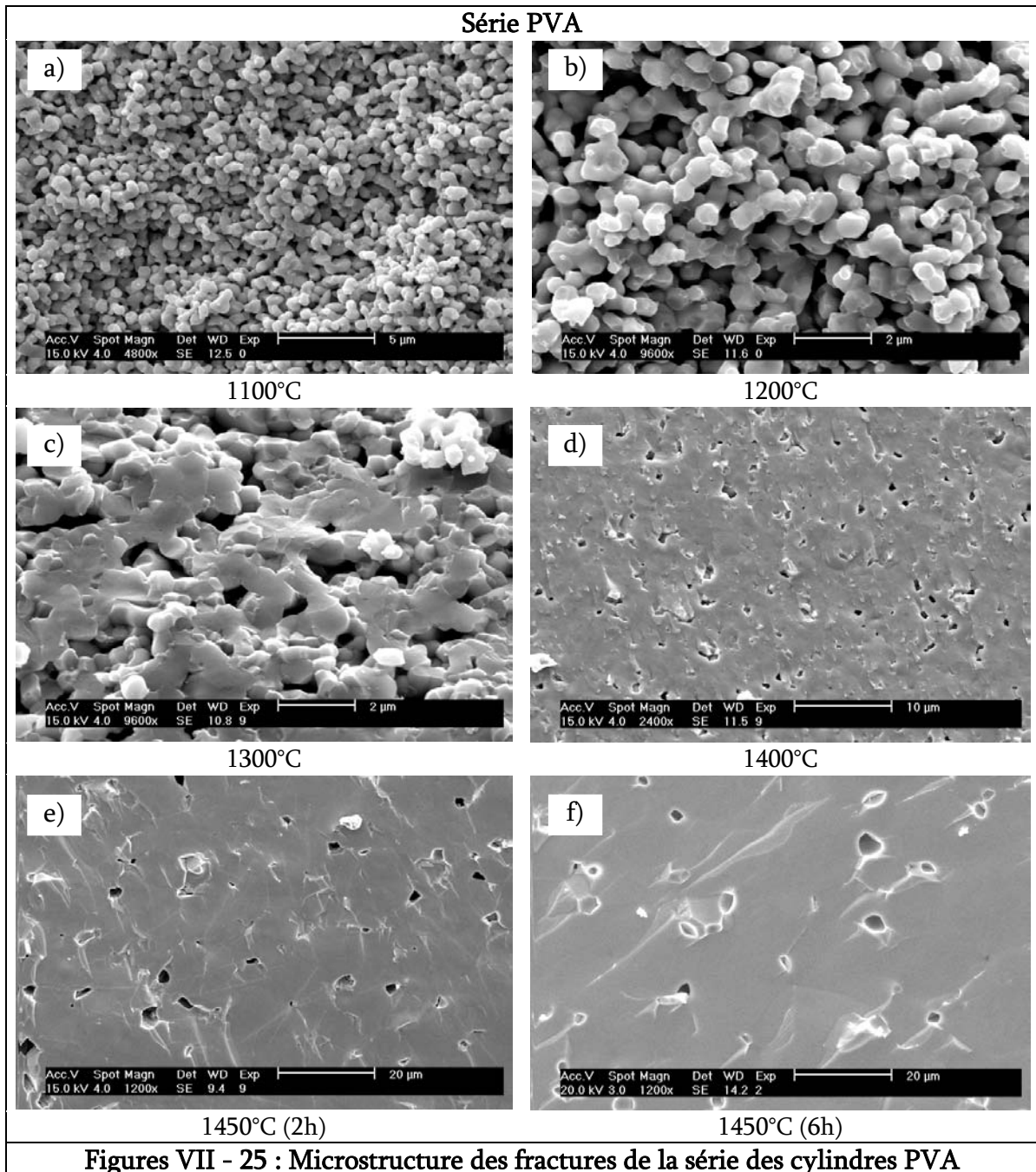
Comme les résultats obtenus à partir de la poussée d'Archimède, il semble que les séries PVA et GLA (voir [figures VII-25](#) et [VII-26](#)) présentent des comportements très similaires à l'échelle de leur microstructure.

Pour les deux séries d'échantillons, le schéma réactionnel peut être décrit comme suit :

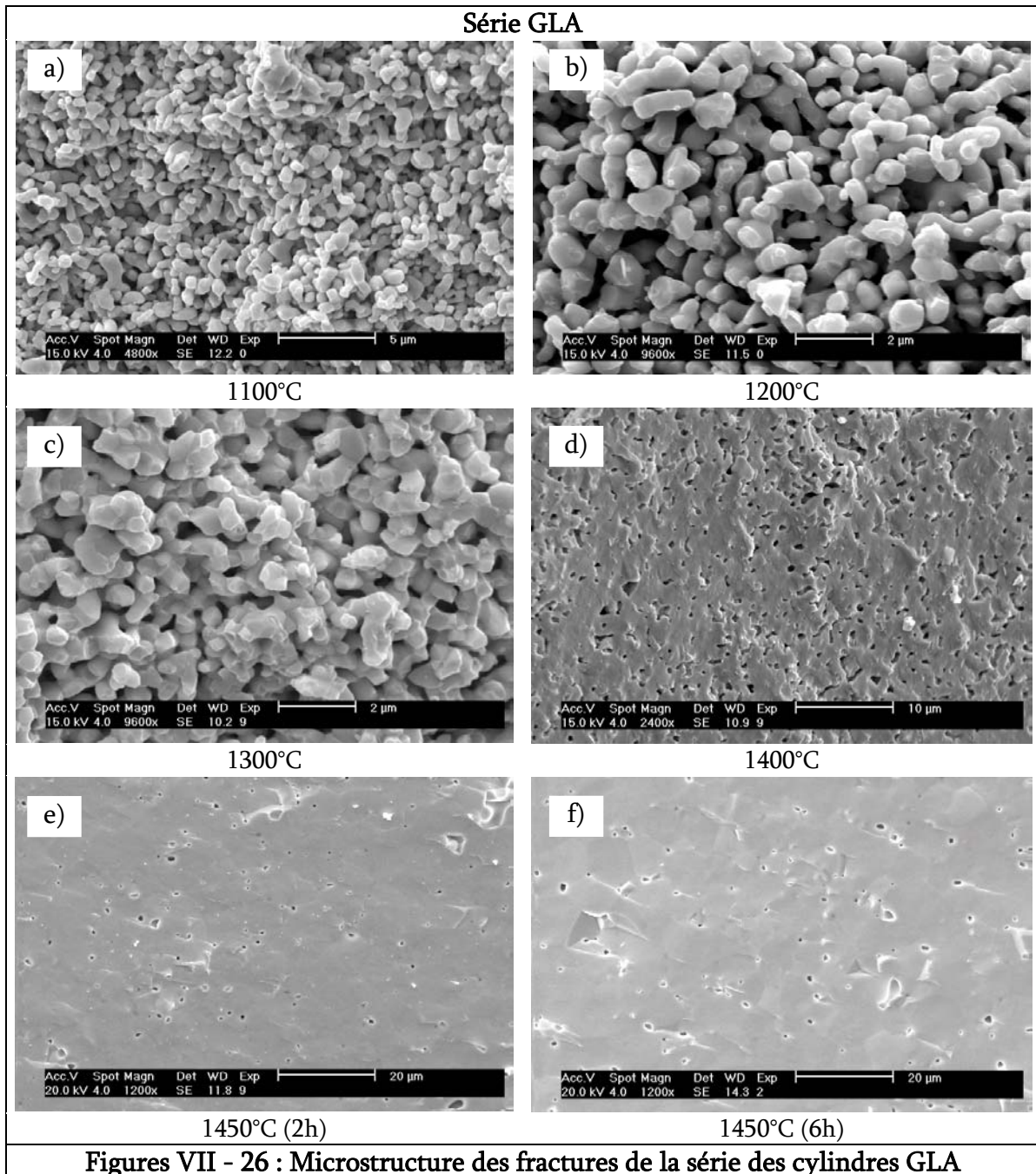
- 1) coalescence des particules primaires ;
- 2) croissance des grains ;
- 3) fermeture de la surface extérieure des cylindres (1400°C) ;
- 4) élimination de la porosité résiduelle (au-dessus de 1400°C).

Ceci n'a rien d'étonnant. En effet, comme les poudres de départ présentent une granulométrie très similaire, il semble tout à fait normal qu'elles donnent le même type de résultats.

Notons que, malgré ces similarités (fermeture de la surface extérieure à 1400°C, porosité résiduelle inférieure à 2 %), des différences subsistent notamment au niveau de la cohésion des grains et de la distribution de la porosité au sein des matériaux densifiés. Ces différences sont détaillées dans le sous-chapitre suivant.



Les figures VII-25 et VII-26 montrent l'évolution de la microstructure des cylindres fracturés en fonction de la température de calcination.



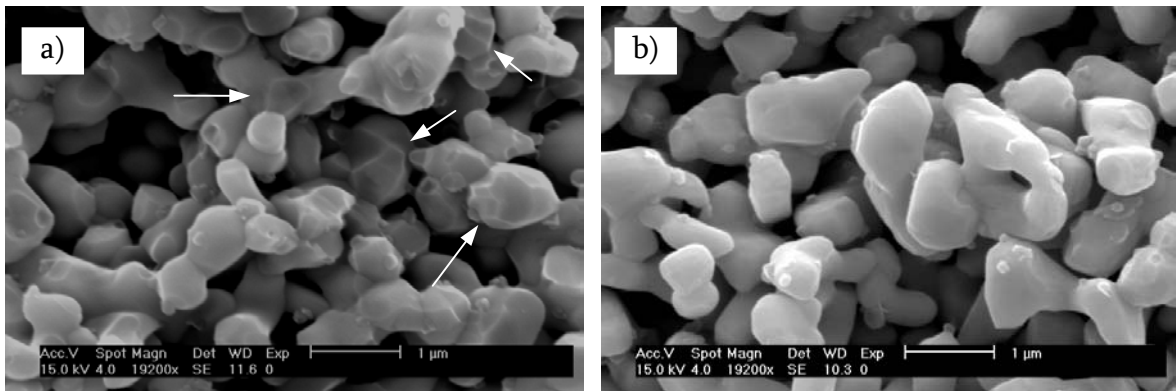
LES SÉRIES PVA ET GLA SEMBLENT SUIVRE LES MÊMES MÉCANISMES DE FRITTAGE.

*VII.3.2.4. FORMATION DE PONTS ET COHÉSION GRANULAIRE
(MESURES DE MICRO-DURETÉ VICKERS)*

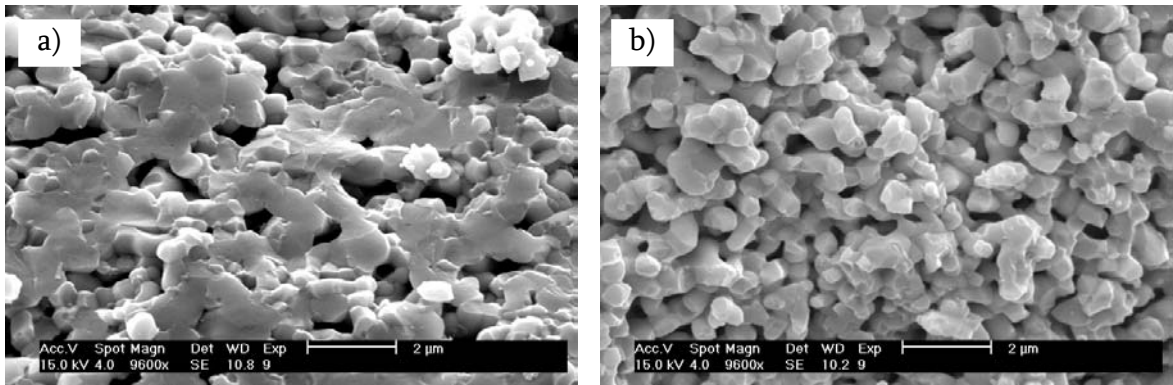
Les figures VII-27 et VII-28 montrent la microstructure après fracture des cylindres PVA et GLA respectivement traités à 1200°C et 1300°C.

Aux deux températures, les grains PVA semblent présenter la meilleure cohésion. À 1200°C, les grains du cylindre PVA présentent des “bords anguleux” (figure VII-27a)

qui n'apparaîtront au sein du cylindre GLA qu'à 1300°C (figure VII-28b). Ce caractère est généralement observé lorsque la formation de ponts est établie et que le matériau est suffisamment "dur" pour rendre une coupe nette lors de la fracture.



Figures VII - 27 : Microstructure de la fracture des cylindres PVA et GLA cuits à 1200°C



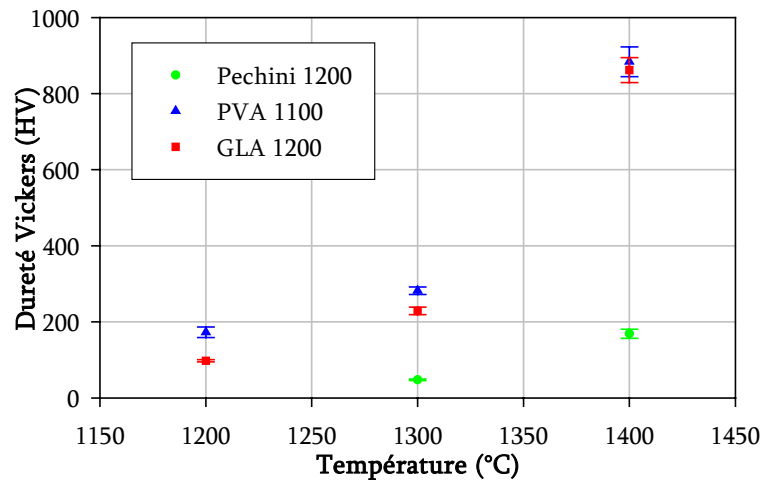
Figures VII - 28 : Microstructure de la fracture des cylindres PVA et GLA cuits à 1300°C

À 1300°C, la surface présentée par l'échantillon PVA après fracture est relativement importante. Cette observation dénote l'état d'avancement du mécanisme de coalescence des grains.

Notons qu'à ces températures, aucune cohésion visible entre les agglomérats de la série Pechini n'est observée.

Afin d'exprimer la valeur relative des forces de cohésion, des mesures de micro-dureté Vickers (Instron Wilson – Wolpert Tukon ® 2100B) ont été réalisées sur ces matériaux. Cette grandeur a été mesurée en appliquant une force de 1 kg pendant 10 secondes sur une des deux bases des cylindres. La surface n'a pas subi de post-traitements (polissage, métallisation...).

Figure VII - 29 : Dureté Vickers de la surface des cylindres étudiés



Ces résultats (voir [figure VII-29](#)) montrent que :

- la dureté de la série Pechini reste inférieure aux deux autres dans tout le domaine de température considéré⁵ ;
- la différence de dureté entre la série PVA et GLA diminue au fur et à mesure que la température augmente.

Par conséquent, sur la base de ces observations et des résultats précédents, nous pouvons proposer :

Pour la Série Pechini

Nous avons conclu que :

- en dessous de 1300°C, la porosité des agglomérats Pechini (essentiellement fermée) disparaît lorsque la température augmente ;
- à plus haute température, les cavités intergranulaires sont emprisonnées et transformées en porosité fermée.

En outre, comme il vient d'être observé, les micro-duretés des cylindres traités en dessous de 1300°C sont relativement faibles.

AINSI, L'ENSEMBLE DES OBSERVATIONS SEMBLE INDiquer QUE LES AGGLOMÉRATS PECHINI SE DENSIFIENT IN SITU AVANT D'ÉDIFIER DES PONTS.

⁵ Notons qu'aucune mesure reproductible n'a pu être réalisée de part et d'autre du domaine de température présenté. Aux températures inférieures, les cylindres sont encore trop friables et il n'est pas possible d'obtenir une empreinte clairement définie. Aux températures supérieures, le matériau est devenu trop dur et les empreintes souffrent de transition ductile. Des fissures latérales s'étendent parallèlement à la surface. Elles ne se forment que lorsque la force normale est supérieure à une valeur critique P^* . Il y a donc une force de transition ductile/fragile ou, ce qui est équivalent, une taille d'empreinte critique : pour des forces ou des tailles inférieures, le matériau se déforme sans fissuration apparente ; pour des forces ou des tailles supérieures, la déformation s'accompagne de la formation de fissures.

Pour les Séries PVA et GLA

Les mécanismes de frittage empruntés par ces deux séries semblent être identiques aux distinctions près que :

- les liaisons entre les grains PVA semblent être de meilleure qualité que ceux des grains GLA aussi bien à 1200°C qu'à 1300°C ;
- la différence de dureté entre la série PVA et GLA diminue au fur et à mesure que la température de frittage augmente.

BIEN QU'IL SOIT DIFFICILE À OBSERVER PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE (figure VII-30), LE MÉCANISME DE CONSOLIDATION (FORMATION DE PONTS) SEMBLE APPARAÎTRE À PLUS BASSE TEMPÉRATURE (DÈS 1100°C) POUR LA SÉRIE PVA.

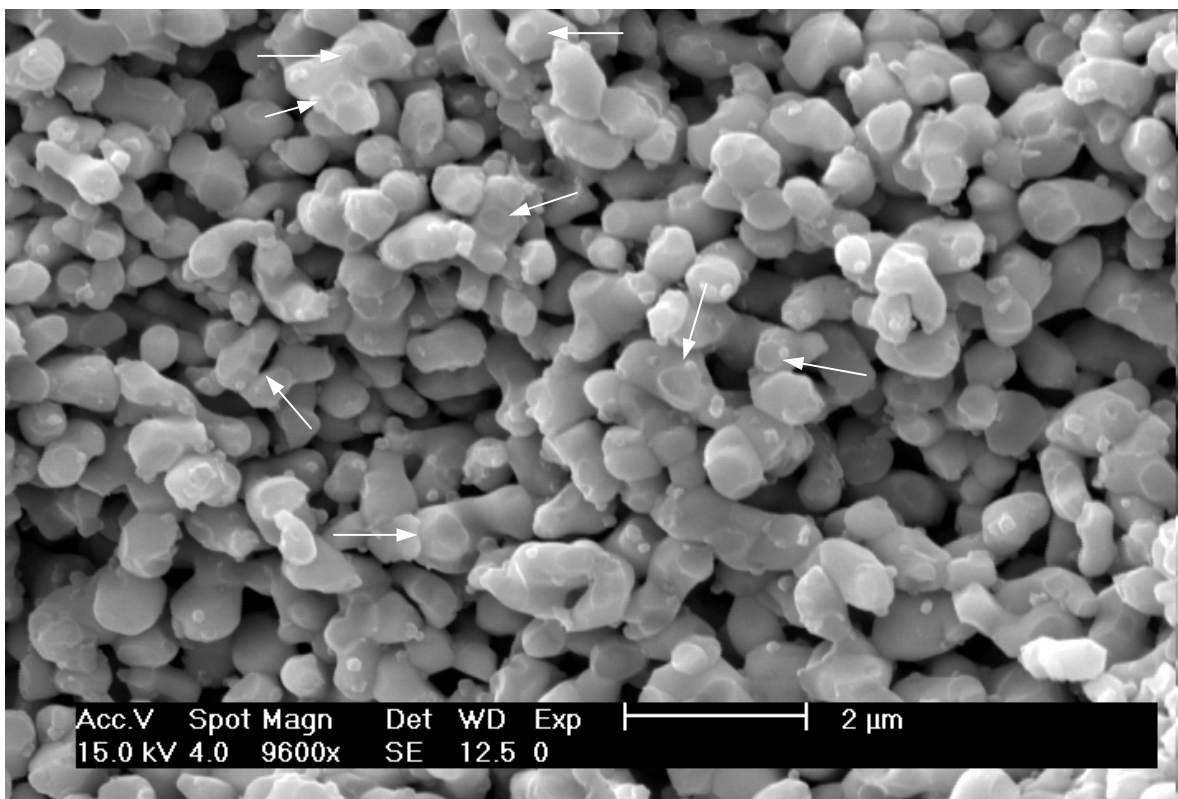


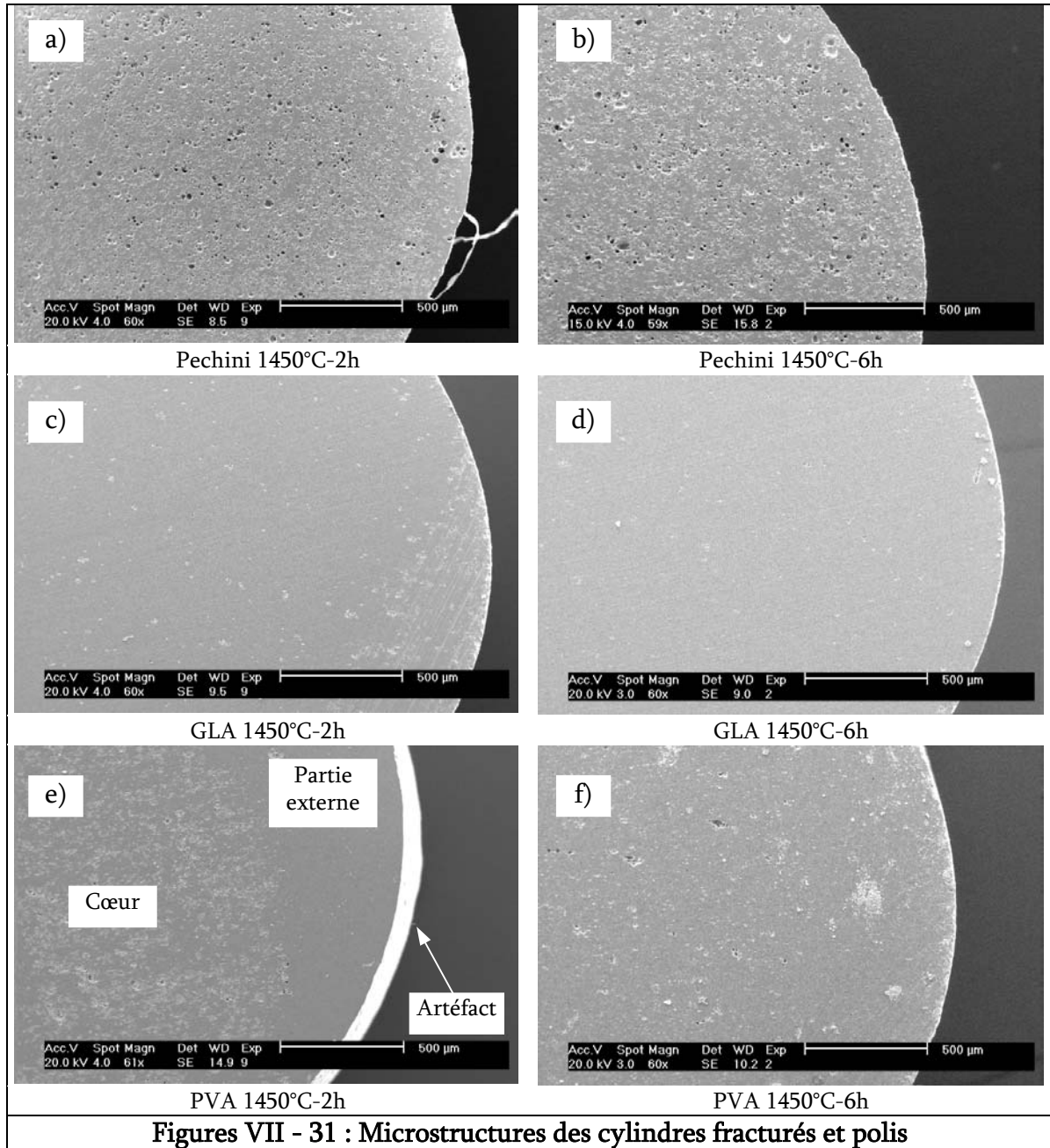
Figure VII - 30 : Microstructure de la fracture du cylindre PVA cuit à 1100°C – les flèches blanches montrent le lieu des ponts brisés

Un élément d'explication résiderait dans la température de calcination des poudres. En effet, à cause d'une température de calcination moindre, les poudres PVA 1100 conserveraient une réactivité meilleure que celles préparées par le procédé GLA. Pour rappel, ces poudres avaient été calcinées à 1200°C.

Après avoir considéré les différences au niveau de la cohésion des grains, nous allons maintenant examiner la distribution de la porosité dans les matériaux densifiés.

VII.3.2.5. POROSITÉS DES MATÉRIAUX AU STADE ULTIME DU FRITTAGE

Les figures VII-31 montrent les microstructures des cylindres traités à 1450°C pendant 2 heures et 6 heures après fractures et polissage.



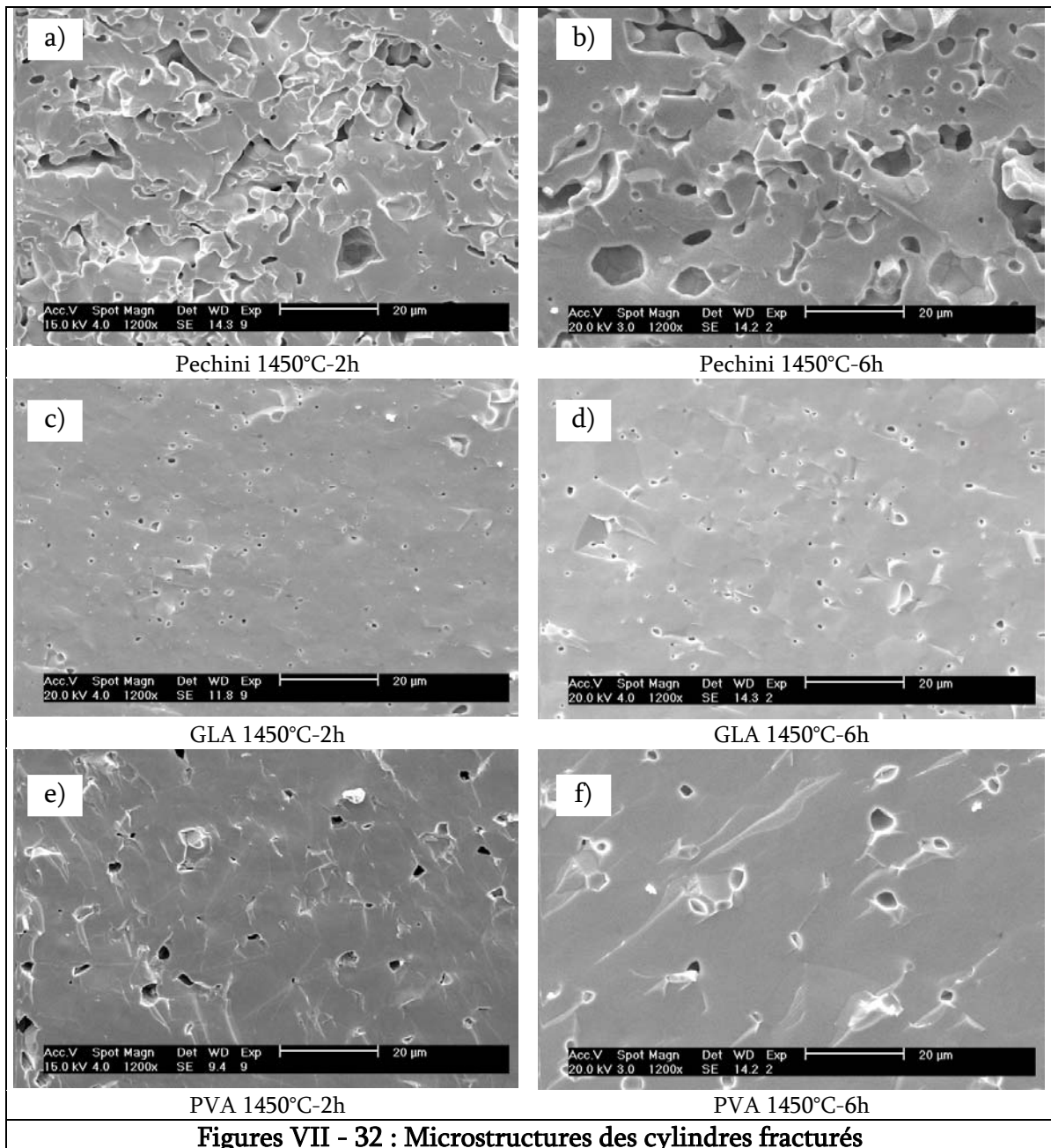
Figures VII - 31 : Microstructures des cylindres fracturés et polis

Plusieurs observations peuvent être réalisées selon l'échelle considérée.

À l'échelle globale, les cylindres Pechini et GLA montrent une distribution uniforme de pores sur toute leur surface (figures VII-31a à VII-31d). L'échantillon PVA, quant lui, présente une porosité plutôt inhomogène, essentiellement localisée au cœur du cylindre avec une partie externe nettement plus dense (voir figure VII-31e et dans une moindre mesure VII-31f – le trait blanc sur cette figure est un artéfact, il correspond à la paroi extérieure du cylindre).

À l'échelle locale, la comparaison de ces cylindres (voir figures VII-32) montre que :

- les échantillons Pechini présentent des pores interconnectés ou isolés de taille relativement grande (plusieurs micromètres) ;
- les échantillons PVA et GLA présentent des distributions de pores relativement homogène (les micrographies sont prises au cœur des cylindres) ;
- les pores GLA sont de plus petite taille que les pores PVA ;
- la taille des pores GLA ne semble pas évoluer avec le temps ;
- les pores PVA semblent grossir avec la durée du palier et leur nombre se réduire.



À l'aide du [tableau VII-6](#), nous pouvons conclure qu'une augmentation de la durée de palier :

Tableau VII - 6 : Porosité totale des cylindres traités à 1450°C pendant 2 et 6 heures

Nom de la poudre de départ	Porosité totale (en %)	
	Cylindres traités pendant 2h	Cylindres traités pendant 6h
Pechini 1200	15,0	12,3
PVA 1100	1,8	1,6
GLA 1200	1,3	1,3

- réduit encore quelque peu la porosité des échantillons Pechini ; les pores étant de taille trop importante, leur élimination est rendue très difficile ;
- fait grossir les pores PVA par collision et indiquent ainsi que le matériau est encore (ré)actif au frittage ;
- ne semble n'avoir aucun effet sur les échantillons GLA tant du point de vue de la microstructure que celui de la porosité totale.

VII.4. CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE

Après avoir étudié l'évolution de la microstructure en fonction de la température de frittage, nous allons maintenant utiliser les résultats obtenus afin de comprendre l'allure des courbes dilatométriques mesurées sur les cylindres.

Série Pechini

La poudre Pechini est composée d'agglomérats de grande taille (> 10 à μm) contenant une porosité intragranulaire. Après l'étape de pressage à froid, des cavités intergranulaires de dimensions comparables à celles des agglomérats sont formées. En dessous de 1300°C, lorsque la température augmente, la porosité intragranulaire se résorbe : ceci correspond au premier retrait (cadre bleu sur la [figure VII-33](#)).

À plus haute température (> 1300°C), les mécanismes de consolidation et d'élimination de la porosité intergranulaire sont activés de manière conjointe. La porosité ouverte diminue et se transforme, le cas échéant (après 6 h pour une température de 1450°C), en porosité fermée. Ceci correspond au second retrait (cadre rouge sur la [figure VII-33](#)).

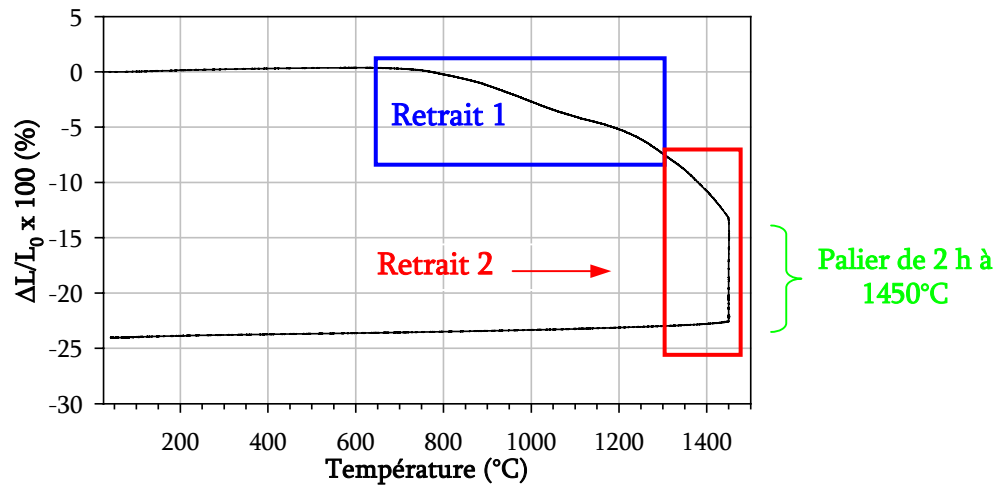


Figure VII - 33 : Courbe de retrait dilatométrique de l'échantillon Pechini 1200 – les retraits 1 et 2 correspondent respectivement à l'élimination de la porosité intragranulaire et intergranulaire

Notons que le manque de contact entre les grains (agglomérats et cavités intergranulaires de grandes dimensions) ne facilite pas l'élimination de la porosité. Ceci explique qu'au début du palier à 1450°C, la pièce n'a que modérément frittée.

Série PVA

Après l'étape de pressage à froid, on observe que les cylindres PVA sont constitués de particules primaires et de cavités interparticulaires toutes deux de dimension proche du micron.

Les observations réalisées par microscopie électronique et par micro-indentation ont montré que les grains avaient déjà commencé à coalescer dès 1100°C. Ce phénomène correspond au premier retrait (cadre bleu sur la [figure VII-34](#)). Il perdure jusque 1300°C. À cette température, les grains commencent à grossir et densifient la texture : à 1400°C, la surface extérieure du cylindre est fermée. La porosité résiduelle située au cœur du cylindre évolue alors au travers d'un mécanisme de grossissement de pores par collision (ce phénomène n'est véritablement observé que pour une durée de palier de 6 h à 1450°C). Ces phénomènes correspondent au second retrait (cadre rouge sur la [figure VII-34](#)).

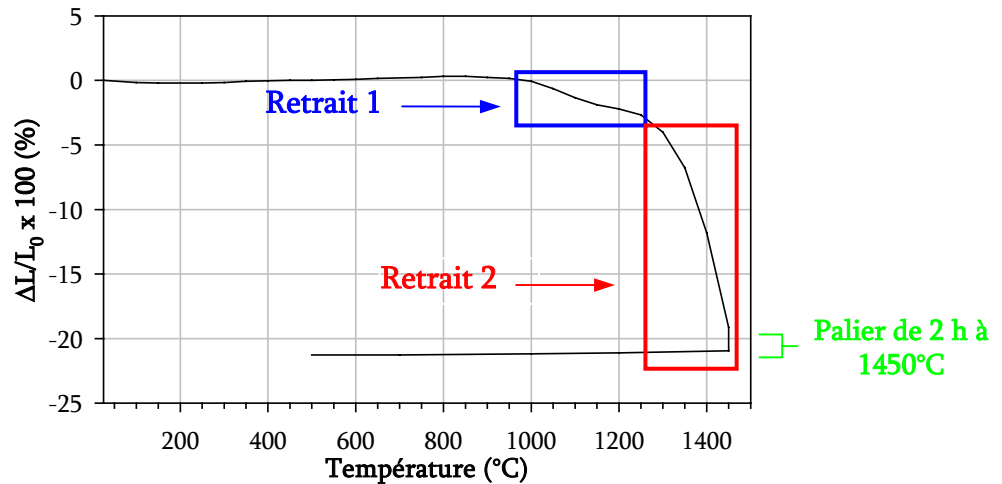


Figure VII - 34 : Courbe de retrait dilatométrique de l'échantillon PVA 1100 – le retrait 1 correspond à la coalescence avec retrait des particule primaires ; le retrait 2 correspond au frittage à proprement parlé

Notons que le palier de 2 heures à 1450°C a peu d'incidence sur le retrait final. Ceci découle probablement de la bonne réactivité de la poudre PVA 1100.

Série GLA

Concernant la série GLA, le retrait semble être continu et progressif : la courbe ne montre pas de palier de retrait intermédiaire entre 1000°C et 1200°C

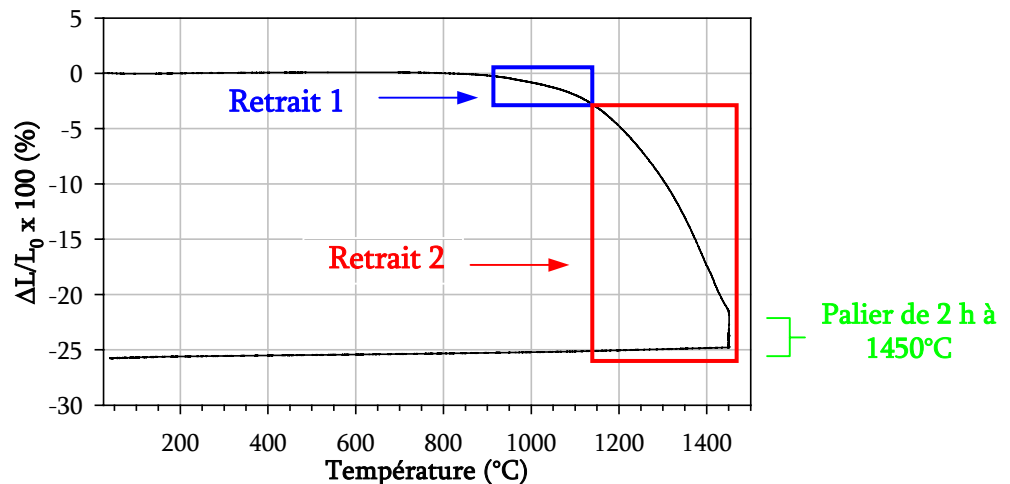


Figure VII - 35 : Courbe de retrait dilatométrique de l'échantillon GLA 1200 - le "retrait 1" correspond à la réorganisation des grains par glissement et le "retrait 2" à l'activation des mécanismes de frittage (coalescence, grossissement des grains et élimination de la porosité)

Bien que les cylindres GLA présentent une texture comparable à celle des cylindres PVA, leurs particules primaires semblent coalescer à plus haute température. Ainsi, les mécanismes de coalescence, de grossissement des grains et d'élimination de la porosité semblent avoir lieu simultanément. La première variation du retrait (encadré bleu sur la figure VII-35) correspondrait donc à la réorganisation des grains par glissement et la seconde (encadré rouge) au frittage (activations des trois mécanismes précités).

Notons que, comme pour la poudre PVA, le palier de 2 heures à 1450°C semble n'avoir que peu d'incidence sur le retrait final.

À ce stade, nous n'avons pas encore expliqué les différences de pourcentage de retrait final (voir [tableau VII-7](#)) observées. En effet, puisque les séries GLA et PVA présentent une même densité à cru, une même densité réelle pour les échantillons traités à 1450°C et qu'elles empruntent les mêmes mécanismes réactionnels, les cylindres ne devraient-ils pas montrer le même pourcentage de retrait final ? Dans notre cas, nous voyons que le retrait du cylindre PVA est plus petit que celui du cylindre GLA.

Tableau VII - 7 : Pourcentage du retrait final des cylindres étudiés par dilatométrie

Nom de l'échantillon	Retrait final (en %)
Pechini 1200	24,0
PVA 1100	21,3
GLA 1200	25,8

L'ensemble des résultats obtenus va nous permettre de répondre à cette question. En effet, nous avons vu que la consolidation de l'échantillon PVA a lieu à de plus faibles températures que pour l'échantillon GLA. Ceci a pour effet de rendre la texture du cylindre plus "rigide", et par conséquent, moins enclin au changement.

De plus, nous avons également vu que les cylindres GLA et PVA se densifient préalablement en surface. Comme la série PVA présente la microdureté la plus importante dans tout le domaine de températures considérées, nous pouvons supposer que la rigidité de la surface du cylindre PVA⁶ impose les propriétés mécaniques et limite la contraction en longueur du cylindre.

Une fois la porosité emprisonnée (un gradient de densité est observé pour l'échantillon PVA), une augmentation de la température est nécessaire pour activer les mécanismes d'élimination de la porosité. Comme l'énergie à fournir pour vaincre ces barrières dans le sens de la longueur du cylindre est probablement trop importante, une partie de cette énergie est utilisée afin de réduire les dimensions du cylindre de manière radiale.

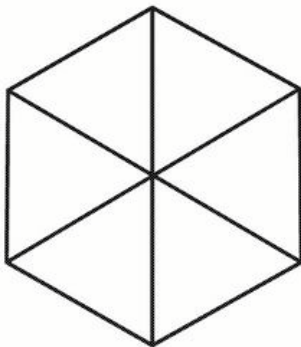
⁶ Rappelons que les microduretés ont été mesurées sur une des bases des cylindres.

Références Bibliographiques

- VII-1 BERNACHE-ASSOLLANT D. (1993) *Chimie-Physique Du Frittage*. Hermes, Paris.
- VII-2 RAHAMAN M.N. (2003) *Ceramic Processing and Sintering*. Marcel Dekker, New York, NY ; Basel.
- VII-3 GRESKOVICH C. & Lay W.J. (1972) *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 142.
- VII-4 KELLET B.J. & Lange F.F. (1989) Thermodynamics of densification : Sintering of sample particles arrays, equilibrium configuration, pore stability and shrinkage. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 725-734.
- VII-5 SMITH C.S. (1952) *In Metal Interfaces*. OH, Cleveland.

CHAPITRE VIII

CARACTÉRISATIONS DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES PAR LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE



Mais quel est donc cet objet ?
Un hexagone et ses bissectrices ?
Six triangles partageant un de leur sommet ?
Six losanges ? Six trapèzes ?
Cube N°1 ? Cube N°2 ? Cube N°3 ?
Le vertex d'un dodécaèdre ?
Une clepsydre à base carrée ?
Une forme non définie et sans nom ?

.....

[Karl TRAINA]

CHAPITRE VIII : CARACTÉRISATIONS DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES PAR LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

La spectroscopie d'impédance est une technique puissante pour caractériser une large série de systèmes électrochimiques. Elle permet de déterminer la contribution des processus individuels existant aux électrodes ou au sein de l'électrolyte. Pendant longtemps, la technique a été utilisée dans des systèmes aqueux. Elle fut ensuite appliquée pour la première fois par Bauerle en 1969 [VIII-1] pour analyser la réponse de perturbations sinusoïdales sur un électrolyte solide conducteur ionique : la zircone stabilisée à l'yttrium $(\text{ZrO}_2)_{0,9} - (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$.

Depuis lors, cette technique a largement été utilisée pour étudier toutes sortes de conducteurs ioniques lesquels incluent les polymères, les céramiques ou les verres. Cette technique permet, dans le domaine des fréquences, de déconvoluer les temps de relaxation des processus électrochimiques, que ce soient les réactions à l'interface électrode – électrolyte (diffusion, phénomène d'adsorption et de dissociation, transfert de charges...) ou ceux associés au transport de masse dans un électrolyte solide (diffusion dans le grain ou au travers des joints de grains).

Ainsi, cette technique permet de donner des informations sur les fluctuations microstructurales, les variations de composition ou les impuretés présentes aux joints de grains. Toutes influent sur la migration des porteurs de charges et donc sur la réponse temporelle (ou fréquentielle) du processus.

Pour ces raisons, les électrolytes solides conducteurs en anions O^{2-} ont été étudiés par spectroscopie d'impédance. L'analyse des résultats permet ainsi de mieux comprendre l'imbrication des divers processus impliqués :

- considération du nombre de transport, effets de la concentration des espèces chargées, influence des défauts électroniques et ioniques et étude de leur mobilité [VIII-2 et VIII-3] ;
- effet de la pression partielle en oxygène ou en hydrogène sur la conductivité ionique [VIII-4 à VIII-6], influence de la concentration en dopants [VIII-7 à VIII-9], en impuretés ou en joints de grains [VIII-10 et VIII-11] ;
- transfert de charges et phénomènes de polarisation à l'interface électrode – électrolyte [VIII-4 ; VIII-12 et VIII-13].

Dans le cas des échantillons de LSGM12, cette technique sera employée pour séparer la résistance aux électrodes de la résistance totale du système et permettra d'étudier comment les contributions résistives des pastilles densifiées (la résistivité intragrain et la résistivité intergrain) évoluent avec la température.

La première partie de ce chapitre présente la technique de spectroscopie d'impédance. Elle introduit le concept d'impédance Z et montre quelle est son influence sur les éléments idéaux tels que la résistance, la capacité et l'inductance dans le domaine temporel ou selon la représentation de Fresnel. Elle montre ensuite comment l'impédance peut être reliée aux nombres complexes et décrit comment elle évolue en

fonction de la fréquence dans le plan complexe pour des éléments isolés (R, C et L) ainsi que pour quelques circuits (RC série, RC parallèle, cellule de Randles, etc.). La notion de déconvolution des temps de relaxation et la séparation des contributions résistives sont également présentées.

Comme une microstructure ne peut être décrite par un circuit équivalent sans utiliser un nombre important d'éléments, les éléments dit distribués sont introduits : Impédance de Warburg de longueur semi-infinie $Z_{W\infty}$, de longueur finie généralisée Z_{W0} ou simplement de longueur finie Z_{WS} ainsi que l'élément de phase constante Z_{CPE} .

Les discussions relatives au choix du circuit équivalent à une microstructure et à l'importance de l'interprétation des arcs de cercle seront alors réalisées. Comme l'intégralité d'un diagramme d'impédance n'est généralement pas observée à une température donnée, les limitations instrumentales résistives et fréquentielles sont présentées. Une attention particulière est portée sur le choix judicieux d'une température d'enregistrement ainsi que sur l'importance de la géométrie de la l'échantillon étudié. Pour terminer, la nature des électrodes est discutée, la cellule électrochimique obtenue est détaillée et les conditions de linéarité sont décrites et vérifiées.

La seconde partie de ce chapitre présente les résultats expérimentaux. Elle décrit la manière dont les pastilles (Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200) ont été préparées et frittées. Les conditions d'enregistrement sont précisées (mode automatique ou mode transition) et la suppression d'un artefact instrumental est décrit. L'importance de la précision de la température d'enregistrement et la conversion des unités d'un élément de phase constante en unité capacitive sont également discutées.

Les diagrammes d'impédance enregistrés à différentes températures sont ensuite montrés. Les circuits équivalents utilisés pour réaliser les ajustements sont présentés et les résultats obtenus sont finalement discutés.

Nous verrons qu'en raison de sa mauvaise densité, l'interprétation des diagrammes d'impédance de l'échantillon Pechini sera rendue difficile. Pour les deux autres échantillons, la déconvolution des arcs hautes fréquences et fréquences intermédiaires sera possible entre 200°C et 400°C (ces arcs correspondent respectivement aux contributions intragrain et intergrain).

Les comportements résistifs et capacitifs de ces contributions seront ensuite discutés dans ce domaine de température. Au-dessus de celui-ci, seule la résistivité totale de la cellule sera mesurée. Ces données permettront d'ainsi déterminer les énergies d'activation associées au mécanisme de conduction pour les résistivités totales et intragrain. Elles seront finalement comparées à celles présentes dans la littérature.

Pour terminer, l'influence de la fréquence sur les propriétés électriques du matériau sera également décrite à partir de la permittivité ϵ . Nous verrons que dans le cas des conducteurs ioniques, les énergies d'activation de migration et de libération des lacunes peuvent être reliées à la fréquence de résonance et aux pertes des diélectriques.

VIII.1. NOTIONS DE BASE

VIII.1.1. Concept d'impédance complexe

Le concept de résistance électrique est quelque chose de bien connu. Il s'agit de la capacité que possède un élément du circuit à résister au flux de courant électrique. La loi d'Ohm définit la résistance en terme de rapport entre la différence de potentiel appliquée E et le courant I :

$$R = \frac{E}{I} \qquad \text{Équation VIII - 1}$$

L'impédance Z d'un système peut être calculée à partir d'une expression analogue à la loi d'Ohm :

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} \qquad \text{Équation VIII - 2}$$

L'impédance d'un circuit décrit donc tout ce qui s'oppose au passage du courant lorsqu'une différence de potentiel alternative est appliquée.

VIII.1.2. Fonction de transfert

La transformation d'un signal entrant (l'excitation) dans un système en une réponse correspond, mathématiquement, à l'application d'une fonction de transfert sur le signal entrant.

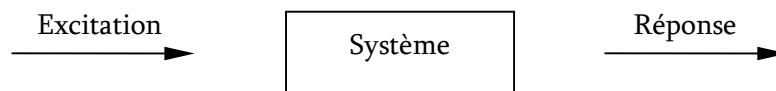


Figure VIII - 1 : Transformation d'un signal entrant en réponse

De façon générale, deux types de systèmes peuvent être distingués [VIII-14] : les systèmes linéaires et les systèmes non-linéaires.

Un système linéaire est un système qui possède la propriété de superposition. Si le signal entrant se compose d'une somme pondérée de plusieurs signaux, alors la réponse est simplement la superposition des signaux pondérés sortant du système.

Mathématiquement, si $y_1(t)$ est la réponse d'un signal $x_1(t)$ et $y_2(t)$ est la réponse d'un signal $x_2(t)$, le système sera linéaire si :

- la réponse de $x_1(t) + x_2(t)$ est $y_1(t) + y_2(t)$;
- la réponse à $A.x_1(t)$ est $A.y_1(t)$.

Dans le cas d'une cellule électrochimique, l'utilisation de courants trop importants provoque des processus électrochimiques aux électrodes qui peuvent générer des écarts à la linéarité : le courant n'est plus alors proportionnel à la différence de potentiel appliquée. À l'inverse, les courants de faible intensité peuvent rendre cette dépendance linéaire.

La [figure VIII-2](#) montre qu'à condition de confiner le signal entrant sur un segment pseudo-linéaire, une réponse non linéaire peut être linéarisée.

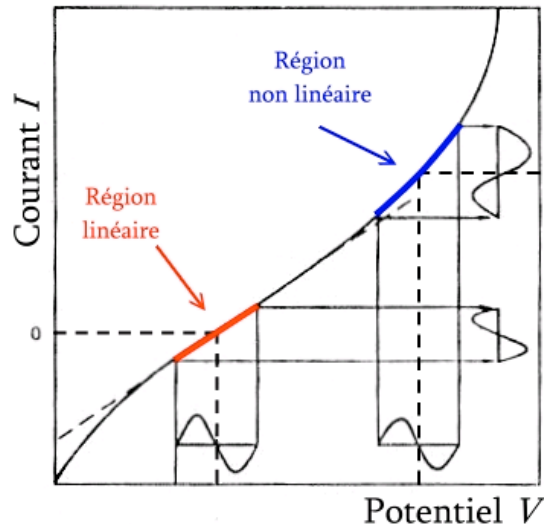


Figure VIII - 2 : Transformation d'un signal sinusoïdale entrant sur une courbe courant – potentiel non linéaire

Si l'excitation est une fonction sinusoïdale [[VIII-15](#)] :

$$x(t) = A \sin(\omega t) \quad \text{Équation VIII - 3}$$

et que la réponse est de la forme :

$$y(t) = B \sin(\omega t + \phi) \quad \text{Équation VIII - 4}$$

alors la fonction de transfert $H(\omega)$ peut être définie comme

$$H(\omega) = |H(\omega)| e^{j\phi} \quad \text{Équation VIII - 5}$$

où $|H(\omega)|$ est égale au rapport des amplitudes A/B et j à $\sqrt{-1}$.

$|H(\omega)|$ et ϕ sont respectivement le module et le déphasage¹ de la fonction de transfert.

Ainsi, si l'excitation $x(t)$ devient le potentiel $E(t)$ et la réponse $y(t)$ le courant $I(t)$, $H(\omega)$ correspond à l'impédance $Z(\omega)$.

En d'autres mots, l'impédance module le signal d'entrée en modifiant son amplitude et sa phase (voir [figure VIII-3](#)).

¹ Ce terme est également appelé angle de phase.

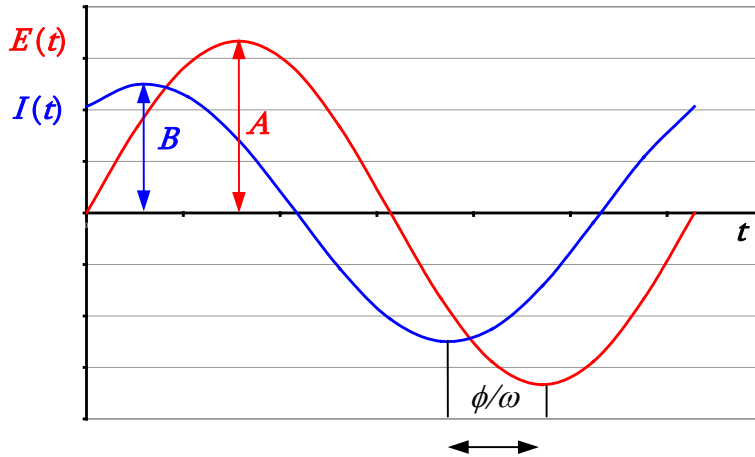


Figure VIII - 3 : Signal $E(t)$ et sa réponse $I(t)$ - la fonction de transfert modifie l'amplitude et la phase du signal sinusoïdale entrant

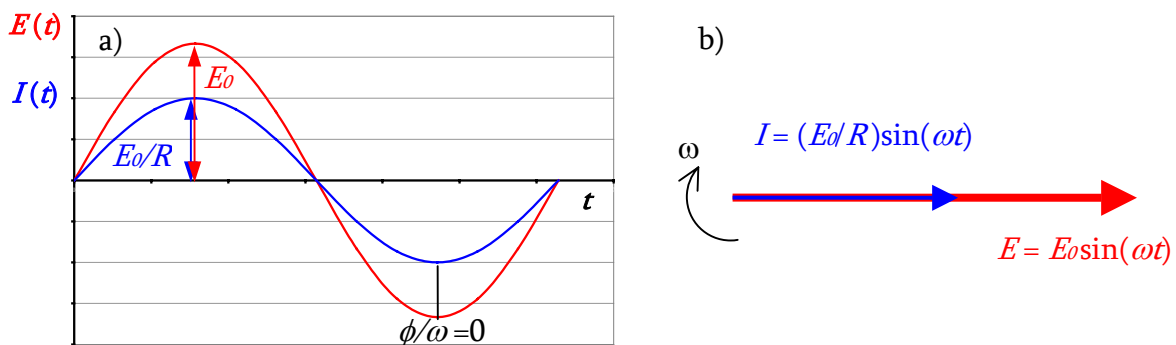
VIII.1.3. Application aux grandeurs physiques R, L et C

Si un signal sinusoïdale $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$ est appliqué sur un élément idéal de résistance [VIII-16], l'impédance $Z_R(\omega) = R$ ne fait que modifier l'amplitude du signal : $|Z_R(\omega)| = R$ et $\phi = 0$.

Le courant devient alors :

$$I(t) = \frac{E_0}{R} \sin(\omega t) \quad \text{Équation VIII - 6}$$

Les figures VIII-4a et VIII-4b montrent respectivement les modifications apportées au signal entrant dans le domaine temporel et selon la représentation de Fresnel.

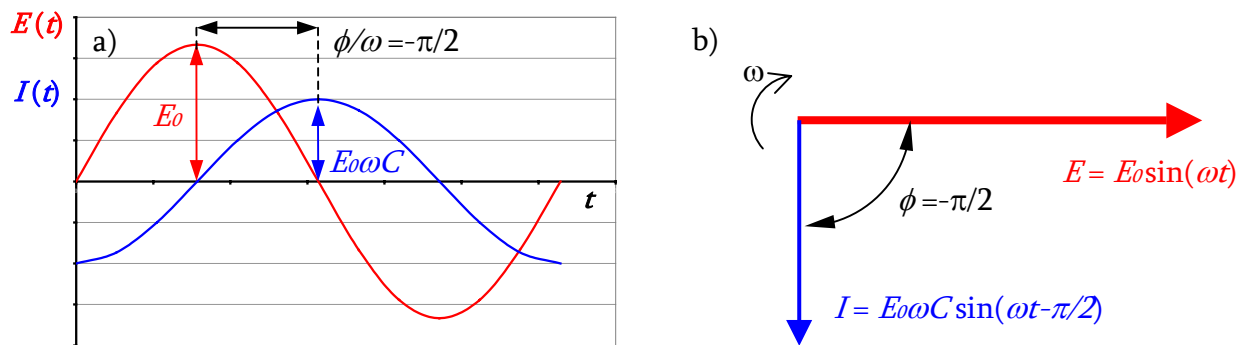


Figures VIII - 4 : Représentation a) temporelle et b) de Fresnel d'un potentiel sinusoïdale appliqué à un élément idéal de résistance

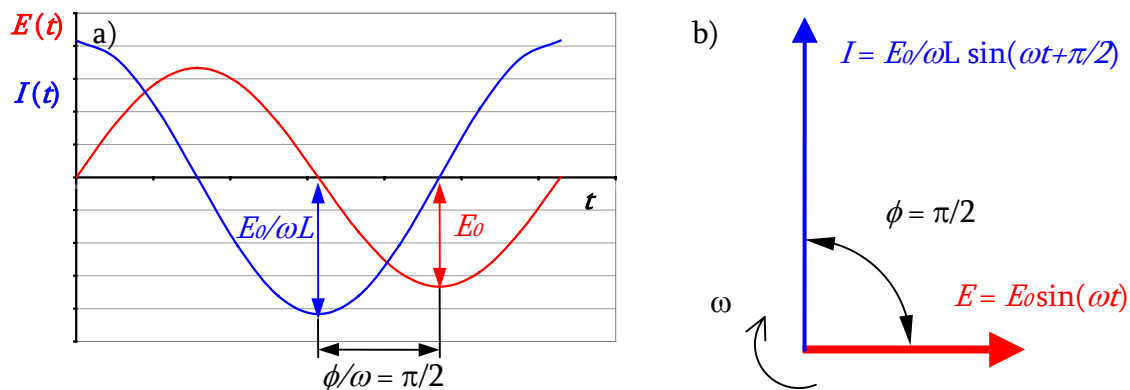
De même, l'application d'un signal sinusoïdal $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$ sur une capacité C ou une inductance L idéale donne les résultats suivants [VIII-16] :

Capacité C	Inductance L
L'impédance vaut :	
$Z_C(\omega) = \frac{1}{\omega C} e^{-j\frac{\pi}{2}}$	$Z_L(\omega) = \omega L e^{j\frac{\pi}{2}}$
avec $ Z_C(\omega) = \frac{1}{\omega C}$ et $\phi = -\frac{\pi}{2}$	avec $ Z_L(\omega) = \omega L$ et $\phi = \frac{\pi}{2}$
soit $Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C}$	soit $Z_L(\omega) = j\omega L$
Le courant devient alors :	
$I(t) = E_0 \omega C \sin(\omega t - \frac{\pi}{2})$ Équation VIII - 7	$I(t) = \frac{E_0}{\omega L} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$ Équation VIII - 8

Les figures VIII-5 et VIII-6 montrent respectivement ces signaux correspondants dans le domaine temporel et selon la représentation de Fresnel.



Figures VIII - 5 : Représentation a) temporelle et b) de Fresnel d'un potentiel sinusoïdal appliqué à un élément capacitif idéal



Figures VIII - 6 : Représentation a) temporelle et b) de Fresnel d'un potentiel sinusoïdal appliqué à une inductance idéale

Ces représentations montrent que l'impédance influe sur l'amplitude et sur la phase du signal entrant. Le courant est en avance d'une phase $\pi/2$ sur le potentiel pour un élément capacitif et en retard de $\pi/2$ pour une inductance.

Notons que de manière générale,

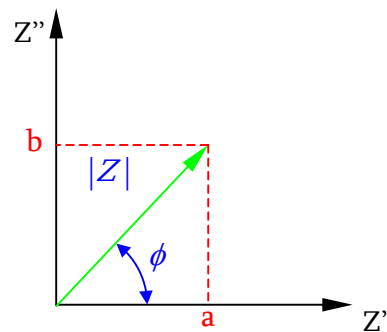
$$I(t) = \frac{E_0}{|Z_X(\omega)|} \sin(\omega t + \phi) \text{ pour } X \text{ égale à } R, C \text{ ou } L. \quad \text{Équation VIII - 9}$$

VIII.1.4. Rappel mathématique

Les représentations de l'impédance dans le plan complexe sont également connues sous le nom de diagramme de Nyquist ou diagramme de Cole – Cole. Dans cette représentation, la composante imaginaire Z'' de l'impédance est représentée en fonction de sa partie réelle Z' pour plusieurs fréquences d'excitation [VIII-17].

Pour une fréquence donnée (ω est égale à une constante), elle peut être représentée soit en coordonnées cartésiennes, soit en coordonnées polaires (voir figure VIII-7).

Figure VIII - 7 : Représentation de l'impédance dans le plan complexe. Z' et Z'' sont les parties réelles et imaginaires de l'impédance. $|Z|$ est le module de l'impédance et ϕ son angle de phase ; a et b sont ses coordonnées cartésiennes



Ainsi, selon la nature de ses coordonnées, l'impédance prend la forme [VIII-16] :

$$Z = a + jb \text{ ou } Z = |Z| (\cos \phi + j \sin \phi) \quad \text{Équation VIII - 10 et VIII - 11}$$

et en utilisant les formules d'Euler,

$$\cos \phi = \frac{e^{j\phi} + e^{-j\phi}}{2} \text{ et } \sin \phi = \frac{e^{j\phi} - e^{-j\phi}}{2} \quad \text{Équation VIII - 12 et VIII - 13}$$

on peut alors l'écrire sous sa forme exponentielle :

$$Z = |Z| e^{j\phi} \quad \text{Équation VIII - 14}$$

Si la fréquence ν varie, l'équation VIII-14 devient :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\phi} \quad \text{Équation VIII - 15}$$

avec la pulsation ω qui est égale à $2\pi\nu$.

L'impédance est donc une grandeur complexe ayant pour module $|Z(\omega)|$ et pour phase (l'argument) le déphasage ϕ entre le courant $I(t)$ et la tension $E(t)$. La phase est positive quand la tension est déphasée en avant sur le courant.

VIII.1.5. Plan complexe

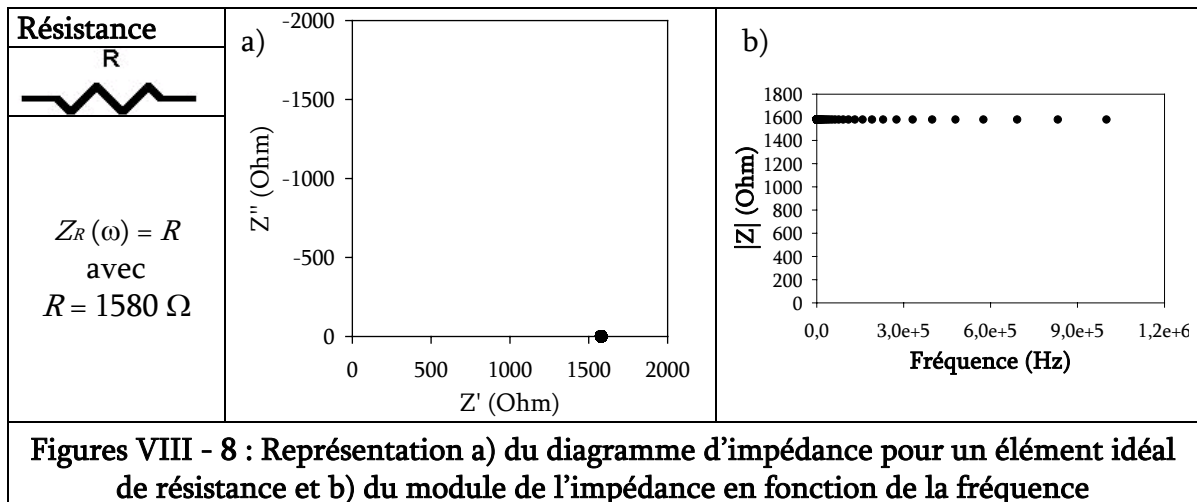
Les représentations de l'impédance pour chaque élément idéal et pour quelques circuits électriques sont montrées sur les diagrammes qui suivent. Contrairement à la convention utilisée en électrotechnique et pour faciliter la lecture des diagrammes, la partie négative de l'impédance imaginaire est portée en ordonnée.

Les figures qui montrent l'évolution du module de l'impédance $|Z_R(\omega)|$ et de l'angle de phase ϕ en fonction de la fréquence du signal sont appelées diagrammes de Bode. Seuls les premiers seront présentés ici.

Par convention, les chiffres accolés aux points de mesure correspondent à l'exposant en base 10 de la valeur de la fréquence associée. Elle est exprimée en Hertz. Dans les exemples qui suivent, le domaine fréquentiel établi est compris entre 0,01 Hz et 1 MHz. Seules les valeurs pertinentes des fréquences (les exposants en base 10) sont montrées.

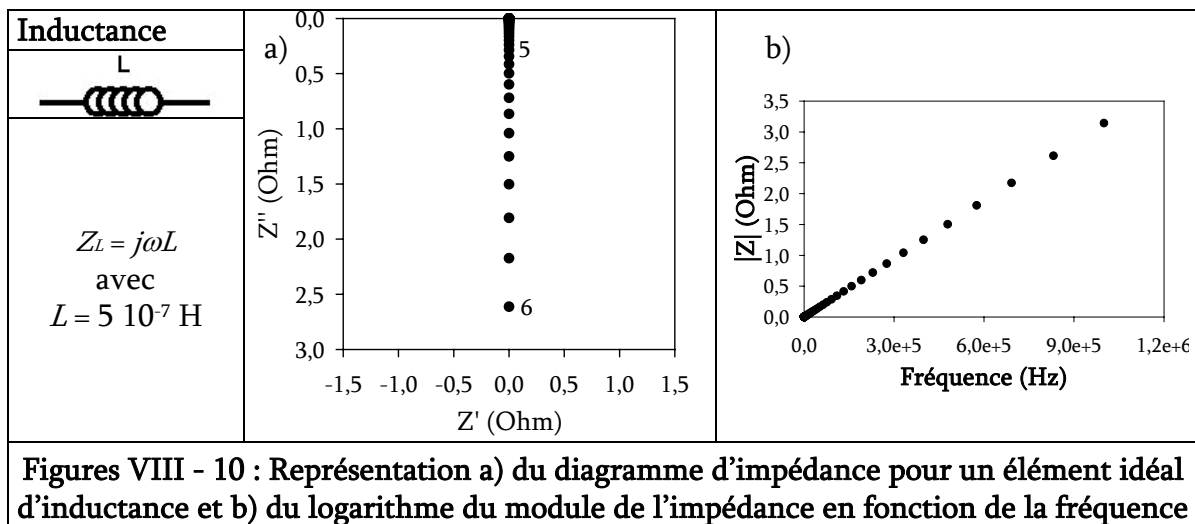
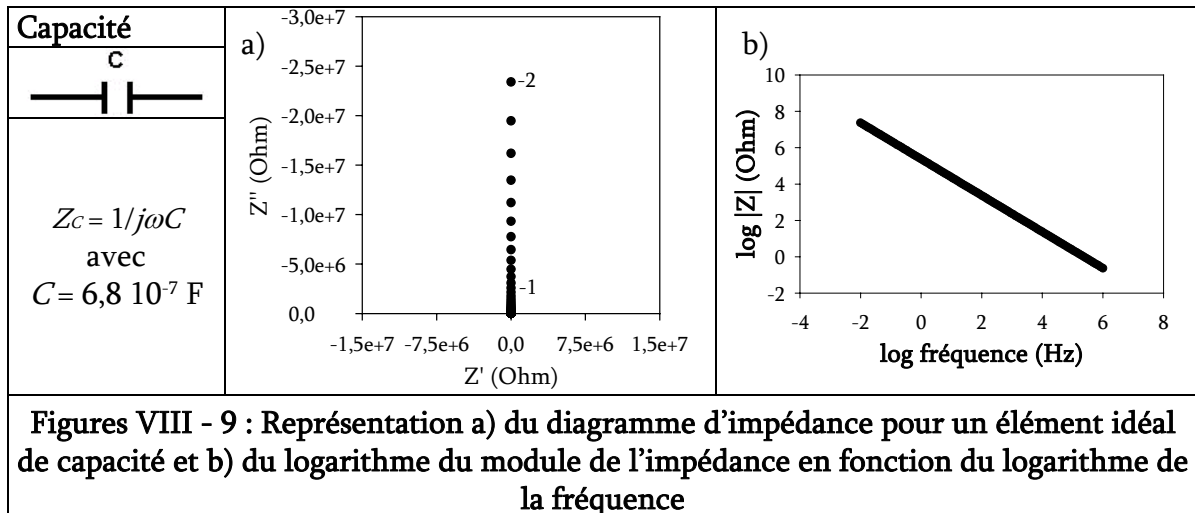
VIII.1.5.1. ÉLÉMENTS IDÉAUX

Les figures VIII-8a et VIII-8b montrent respectivement que l'impédance d'une résistance reste localisée en un point de l'axe réel Z' et est indépendante de la fréquence.



Les figures VIII-9 et VIII-10 montrent respectivement l'impédance d'un élément idéal de capacité et d'inductance. On peut observer que :

- dans les deux cas, la composante réelle reste nulle (figure VIII-9a et VIII-10a) ;
- la composante imaginaire de l'impédance évolue en ω^{-1} pour une capacité (figure VIII-9b) et de manière linéaire pour une inductance (figure VIII-10b).



VIII.1.5.2. RÉSISTANCE ET CAPACITÉ EN SÉRIE

La loi de Kirchhoff énonce que les impédances des éléments en série s'additionnent. Ainsi, pour une résistance couplée en série avec une capacité, l'impédance du circuit $Z(\omega)$ peut s'écrire [VIII-16] :

$$Z(\omega) = Z_R + Z_C \tag{Équation VIII - 16}$$

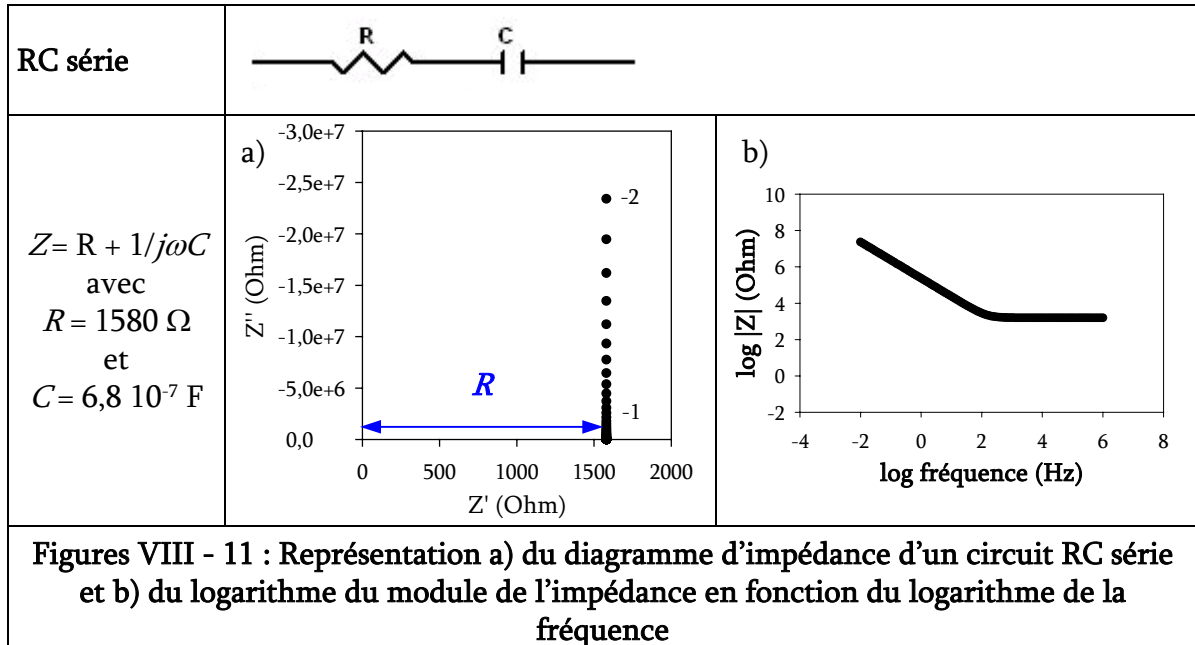
ou en remplaçant par leur impédance respective :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} \tag{Équation VIII - 17}$$

La figure VIII-11a montre que seuls les points correspondant à la partie imaginaire de l'impédance (contribution capacitive) dépendent de la fréquence. Ces points sont d'autant plus déplacés vers la droite (le long de l'axe réel Z') que la valeur de R est grande.

Notons que le module et l'angle de phase de l'impédance deviennent alors :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}} \quad \text{et} \quad \phi = \arctan\left(-\frac{1}{R\omega C}\right) \quad \text{Équation VIII - 18 et VIII - 19}$$



Notons également que la [figure VIII-11b](#) montre qu'aux basses fréquences, l'impédance du circuit se comporte comme une capacité (droite décroissante de pente unitaire) alors qu'aux plus hautes fréquences, la composante résistive l'emporte : l'impédance devient indépendante de la fréquence.

VIII.1.5.3. RÉSISTANCE ET CAPACITÉ EN PARALLÈLE

VIII.1.5.3.1. Résistance et capacité seules

Pour des éléments couplés en parallèle, la loi de Kirchhoff énonce que les admittances Y (grandeur inverse de l'impédance) s'additionnent. Ainsi, pour un circuit RC couplé en parallèle, nous avons [[VIII-16](#)] :

$$Y(\omega) = Y_R + Y_C \quad \text{ou encore} \quad \text{Équation VIII - 20}$$

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad \text{Équation VIII - 21}$$

En introduisant les impédances respectives des éléments du circuit, l'équation [VIII-21](#) devient :

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad \text{Équation VIII - 22}$$

Dès lors, après avoir remis au même dominateur, inversé et, finalement, multiplié haut et bas par le conjugué complexe, nous obtenons :

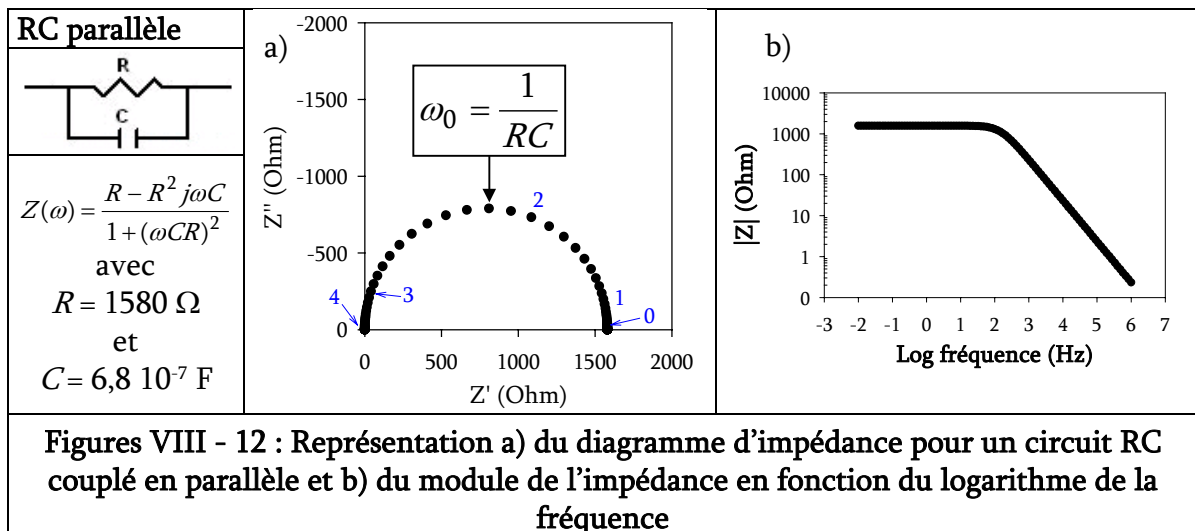
$$Z(\omega) = \frac{R - R^2 j\omega C}{1 + (\omega CR)^2} \quad \text{Équation VIII - 23}$$

qui est solution de l'équation suivante :

$$\left(Z_{Re} - \frac{R}{2} \right)^2 + Z_{Im}^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad \text{Équation VIII - 24}$$

où Z_{Re} et Z_{Im} sont respectivement les parties réelles et imaginaires de l'équation VIII-23.

Cette équation décrit un cercle de rayon $R/2$ et de centre $(R/2, 0)$ (voir figure VIII-12a).



La figure VIII-12b montre qu'aux plus hautes fréquences, le circuit se comporte comme une capacité (droite décroissante de pente unitaire) alors qu'aux plus basses fréquences, il se comporte comme une résistance. Ceci est vérifié à l'aide de l'équation VIII-23.

En effet, si la pulsation ω est très grande (domaine des hautes fréquences²), la partie imaginaire l'emporte sur la partie réelle et $(\omega CR)^2$ permet de négliger l'unité, nous obtenons alors :

$$Z(\omega) = -\frac{R^2 j\omega C}{(\omega CR)^2} = -\frac{j}{\omega C} = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Équation VIII - 25}$$

qui n'est rien d'autre que l'impédance de l'élément capacitif.

² Notons que ces termes de hautes et basses fréquences sont définis, toutes choses relatives, de manière arbitraire.

Par contre, si la pulsation ω est très petite (domaine des basses fréquences), les termes $R^2j\omega C$ et $(\omega CR)^2$ peuvent être négligés :

$$Z(\omega) = R \qquad \text{Équation VIII - 26}$$

L'impédance devient alors celle d'un simple élément de résistance.

Pour terminer [VIII-17], les coordonnées au sommet de l'arc $(R/2, R/2)$ permettent de déterminer le temps de relaxation τ_0 du circuit. Ainsi, à la pulsation ω_0 (voir [figure VIII-12a](#)) :

$$Z_{Re} = \frac{R}{2} = \frac{R}{1 + (\omega_0 CR)^2} \qquad \text{Équation VIII - 27}$$

et

$$Z_{Im} = \frac{R}{2} = \frac{\omega_0 R^2 C}{1 + (\omega_0 CR)^2} \qquad \text{Équation VIII - 28}$$

en égalant les [équations VIII-27](#) et [VIII-28](#), nous obtenons :

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \qquad \text{Équation VIII - 29}$$

ou encore

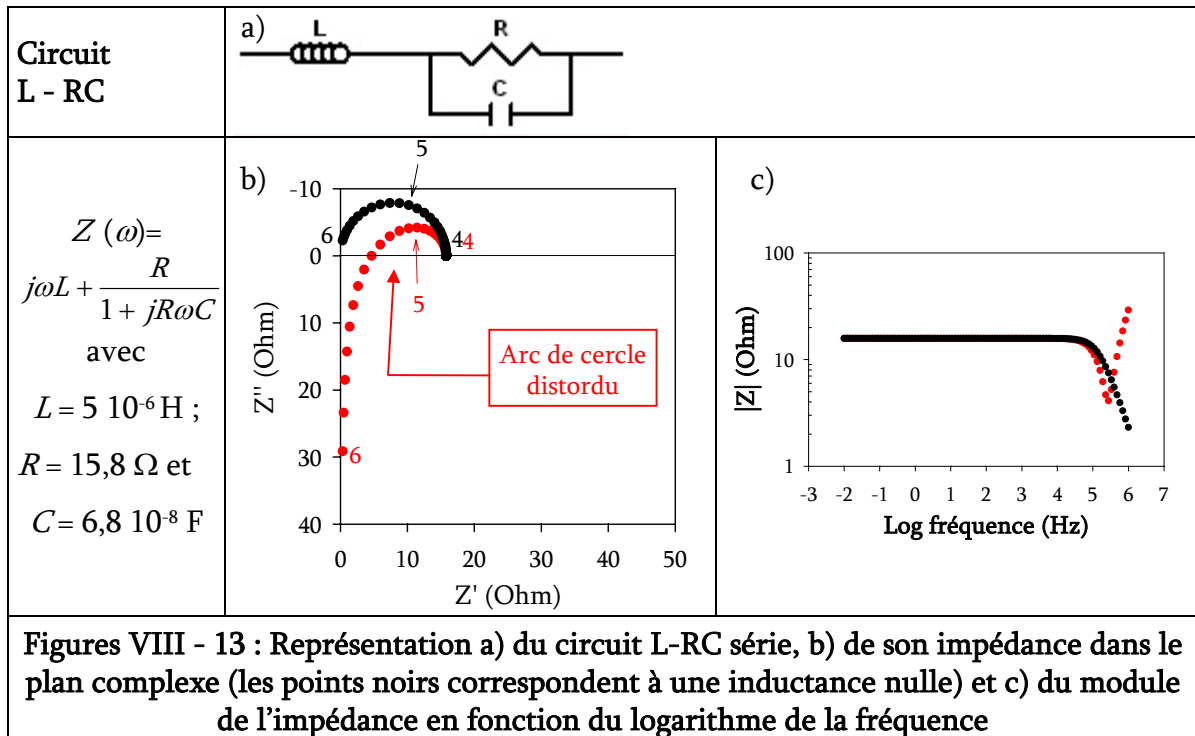
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi RC} = \tau_0^{-1} \qquad \text{Équation VIII - 30}$$

où ν_0 est la fréquence de relaxation du circuit.

VIII.1.5.3.2. Ajout d'une inductance en série

L'ajout d'une inductance en série au circuit RC couplé en parallèle ([figure VIII-13a](#)) a pour effet de "tirer" (dans le domaine des hautes fréquences) la partie imaginaire de l'impédance vers les valeurs positives (vers le bas dans le plan de l'impédance) et de distordre les demi-cercles ([figure VIII-13b](#)).

L'impédance $Z(\omega)$ du circuit montre qu'aux hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), l'impédance se comporte comme une inductance alors qu'aux fréquences inférieures ($\omega \rightarrow 0$), la contribution résistive l'emporte.



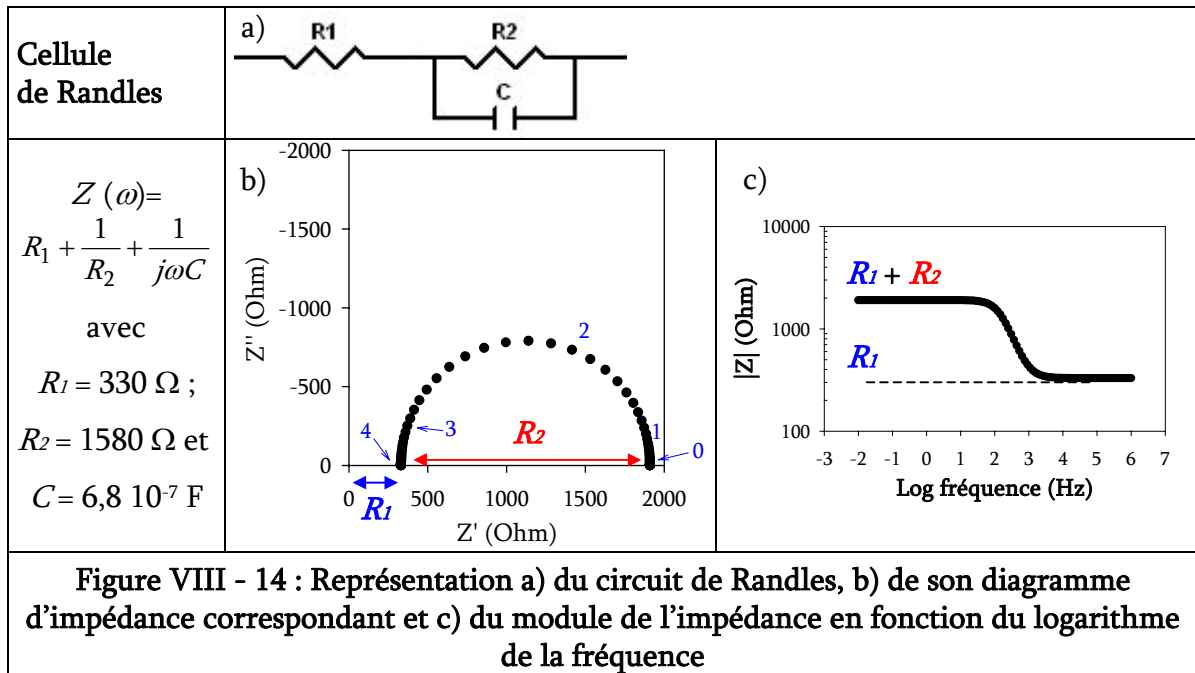
La [figure VIII-13c](#) montre le comportement du module de l'impédance en fonction de la fréquence.

Notons que cet effet inducto – résistif est généralement observé lorsque la résistance d'un matériau devient faible et que ses propriétés diélectriques disparaissent.

VIII.1.5.3.3. Ajout d'une résistance en série : la cellule de Randles

La cellule de Randles est généralement utilisée pour représenter la réaction du transfert de charges à une interface électrode – électrolyte [VIII-17] : R_1 est la résistance ohmique de l'électrolyte ; R_2 la résistance de transfert de charges et C la capacité de la double couche. L'élément R_1 est couplé en série avec le sous-circuit R_2C lui-même couplé en parallèle (voir [figure VIII-14a](#)).

La [figure VIII-14b](#) montre que l'ajout d'une résistance R_1 au circuit R_2C déplace (d'une valeur égale à R_1) les contributions imaginaires de l'impédance vers les plus grandes valeurs de l'axe réel Z' .



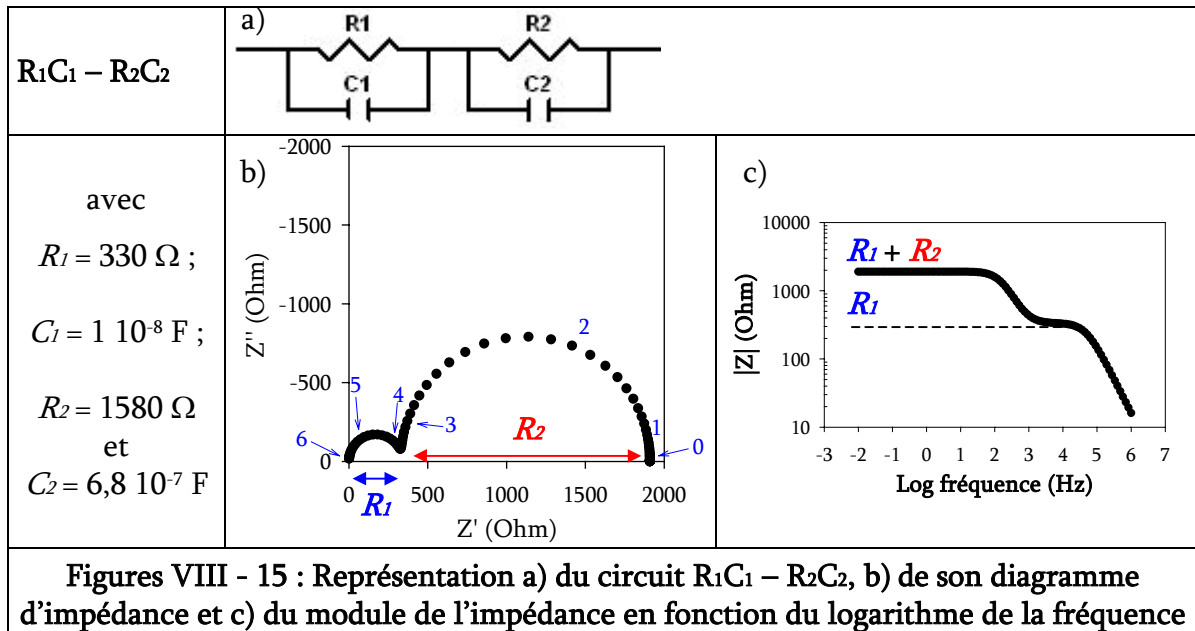
Par ailleurs, la [figure VIII-14c](#) montre qu'aux hautes fréquences, l'impédance du circuit est égale à la résistance R_1 . Aux basses fréquences, l'impédance du circuit devient égale à la somme des résistances. Ceci peut être vérifié à l'aide de l'impédance du circuit :

$$Z(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega CR_2)^2} - j \frac{\omega CR_2^2}{1 + (\omega CR_2)^2} \quad \text{Équation VIII - 31}$$

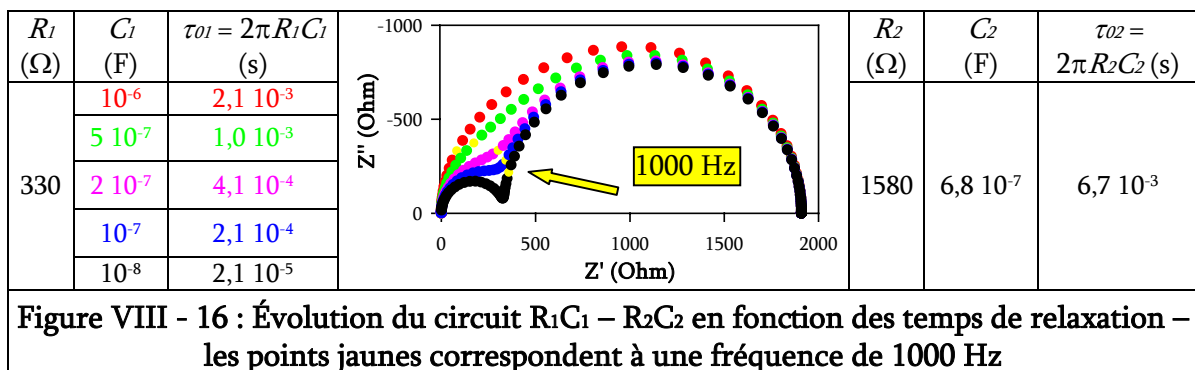
VIII.1.5.4. DÉCONVOLUTION DES TEMPS DE RELAXATION ET SÉPARATION DES CONTRIBUTIONS RÉSISTIVES

Choisi sur une base intuitive, un réseau d'éléments de circuit électrique (réseau également appelé circuit équivalent) peut être utilisé pour modéliser les processus d'un système électrochimique.

Si un élément capacitif C_1 est ajouté en parallèle à R_1 , la cellule de Randles devient le circuit présenté sur [figure VIII-15a](#). Il peut être décrit dans le plan complexe comme la succession de deux demi-cercles ([figure VIII-15b](#)) : celui de gauche, associé au circuit R_1C_1 , correspond au demi-cercle des hautes fréquences et celui de droite, associé au circuit R_2C_2 , au demi-cercle des basses fréquences.



Remarquons que cette déconvolution ne peut être rendue possible qu'à condition que les temps (ou les fréquences) de relaxation relatifs aux circuits RC parallèles τ_{01} et τ_{02} (ou ν_{01} et ν_{02}) soient suffisamment distincts. Généralement, un rapport de 10 est nécessaire. Dans le cas contraire, la séparation des demi-cercles ne peut plus être observée (voir [figure VIII-16](#)).



Avant de décrire les circuits équivalents associés aux processus électrochimiques présents dans un électrolyte solide, deux éléments supplémentaires doivent être considérés au préalable : l'impédance de Warburg et l'élément de phase constante.

VIII.1.6. Éléments distribués

Les circuits rencontrés jusqu'à présent ont été réalisés par l'association d'un nombre fini d'éléments idéaux. Dans ce cas, ils sont désignés comme circuits à constante localisée³. Si, maintenant, ces circuits équivalents ne peuvent être représentés exactement que par l'association d'un nombre infini d'éléments idéaux, on parlera alors d'un circuit à

³ Le terme anglo-saxon est "lumped circuit".

constante répartie ou encore d'un circuit distribué⁴. L'impédance de Warburg et l'élément de phase constante font partie de ces circuits.

VIII.1.6.1. IMPÉDANCE DE WARBURG

À l'origine, cette impédance a été proposée pour exprimer le processus de diffusion d'espèces mobiles en phase aqueuse vers une interface métallique électrode – électrolyte [VIII-16]. Elle a été calculée à partir d'une analogie existant entre l'équation de Fick et l'équation obtenue pour une ligne de transmission particulière.

VIII.1.6.1.1. Équation de Nernst – Planck

Un point de départ convenable pour discuter les propriétés de transport de masse dans les électrolytes est de considérer les lois physiques qui relient les charges au potentiel électrique [VIII-15 et VIII-18].

Dans un milieu où la constante diélectrique est uniforme, nous pouvons écrire l'équation de Poisson qui lie le gradient de potentiel électrique⁵ à la densité de charge ρ :

$$\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_s \epsilon_0} \quad \text{Équation VIII - 32}$$

où ρ est égale à la somme des concentrations locales c des espèces i multipliés par leur charge z_i :

$$\rho = F \sum_i z_i c_i \quad \text{Équation VIII - 33}$$

ϵ_s, ϵ_0 et F sont respectivement la permittivité relative du matériau, la permittivité du vide et le faraday.

La seconde équation qui sera exprimée est celle de la conservation des masses (équation VIII-34). Elle établit que la vitesse d'accumulation d'une espèce i dans un volume donné au sein du matériau mène à la production ou à la disparition de cette même espèce au travers de réactions chimiques ou de recombinaisons R_i (autres que celles existant à l'électrode).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_i + R_i \quad \text{Équation VIII - 34}$$

⁴ Le terme anglo-saxon est "distributed circuit".

⁵ Dans l'équation VIII-32, ΔV correspond au Laplacien appliqué au potentiel électrique. Cette expression peut être réécrite, au signe près, comme la divergence du gradient de potentiel électrique $div(-grad V)$ ou encore $\nabla \cdot (-\nabla V)$.

La dernière équation décrit la densité de courant électrique \vec{j} en terme de flux des espèces i chargées :

$$\vec{j} = F \sum_i z_i \vec{j}_i \quad \text{Équation VIII - 35}$$

Dans le cas d'une solution diluée ou idéale, les trois relations précédentes mènent à l'équation générale de Nernst – Planck⁶ :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = z_i F u_i \frac{\partial c_i}{\partial x} E + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + R_i \quad \text{Équation VIII - 36}$$

où le premier terme du membre de droite correspond au processus de migration, le second à celui de la diffusion et le dernier à l'accumulation ou à la disparition de l'espèce i au sein de l'électrolyte.

Lorsqu'un électrolyte support est utilisé en milieux aqueux et que l'espèce i n'intervient dans aucune autre réaction, les premiers et derniers termes de l'équation VIII-36 peuvent être annulés. L'équation de Fick apparaît alors :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad \text{Équation VIII - 37}$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i .

Le schéma de la diffusion des espèces vers une interface où la réaction électrochimique a lieu est représenté sur la figure VIII-17. Les espèces réactionnelles diffusent dans une couche d'épaisseur δ qui peut être infinie ou finie [VIII-15].

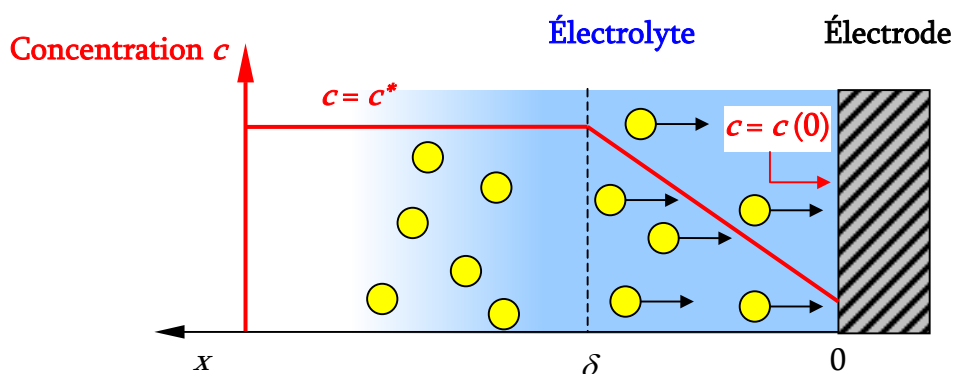
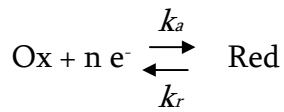


Figure VIII - 17 : Interface métallique électrode – électrolyte et diffusion des espèces électrochimiques – c^* est la concentration volumique de l'électrolyte

⁶ Comme l'hypothèse d'un liquide immobile est supposée, le phénomène de convection n'a pas été considéré.

Ainsi, dans le cas d'une réaction de transfert de charges réversible et contrôlée par le transport de matière :



où k_a et k_r sont les vitesses de réaction des espèces qui diffusent vers ou à partir de l'électrode, les concentrations c_R et c_O des espèces réductrices et oxydantes vérifient les équations suivantes :

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \quad \text{Équations VIII - 38 et VIII - 39}$$

VIII.1.6.1.2. Impédance de Warburg de longueur semi-infinie

Si la couche de diffusion est de longueur semi-infinie ($\delta = \infty$), l'impédance de Warburg $Z_{W\infty}$ peut être calculée à partir d'une ligne de transmission RC analogue (voir figure VIII-18) [VIII-14 et VIII-16] pour laquelle :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{rc} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \quad \text{Équation VIII - 40}$$

où r et c sont les résistance et capacité par unité de longueur. V est la différence de potentiel appliquée.

L'impédance s'écrit alors :

$$Z_{W\infty}(\omega) = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \quad \text{Équation VIII - 41}$$

ou encore

$$Z_{W\infty}(\omega) = \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \quad \text{Équation VIII - 42}$$

avec $\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_O D_O^{1/2}} - \frac{1}{c_R D_R^{1/2}} \right)$ qui est le coefficient de Warburg

où R et F représentent respectivement la constante des gaz parfaits et le Faraday ;
 T , n et A sont la température, le nombre d'électrons échangés et la surface de l'électrode ;
 c_i est la concentration volumique des espèces i qui diffusent (en mole/cm³) ;
 et D_O et D_R sont respectivement le coefficient de diffusion de la forme oxydante et de la forme réductrice.

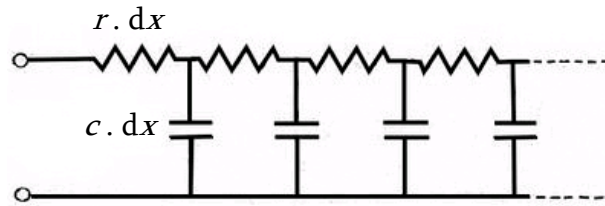


Figure VIII - 18 : Ligne de transmission de longueur semi-infinie qui décrit le comportement d'un processus de diffusion analogue

L'équation VIII-42 montre ainsi que pour chaque fréquence, la partie imaginaire est égale à la partie réelle. La représentation dans le plan de l'impédance laisse apparaître une droite dont l'angle de phase ϕ est égal à 45° .

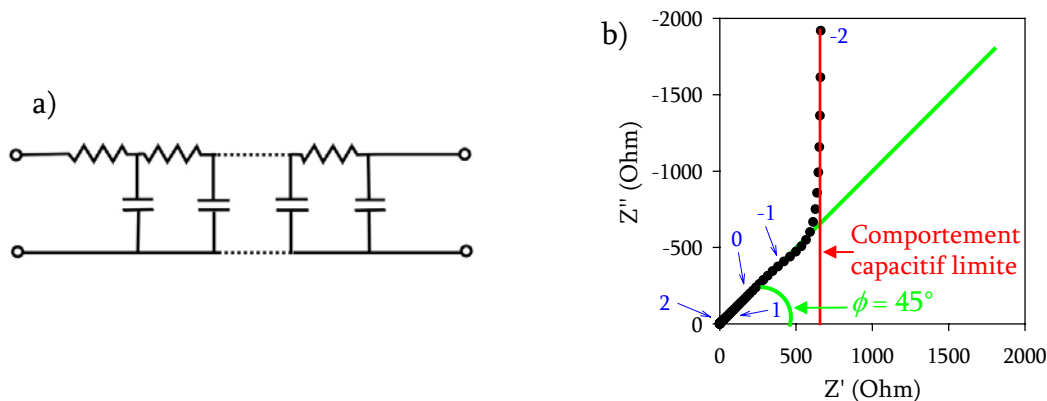
Comme en pratique, la couche de diffusion n'est pas de longueur infinie, on préférera utiliser les impédances de Warburg de longueur finie.

VIII.1.6.1.3. Impédance de Warburg de longueur finie généralisée

Si la couche de diffusion est limitée en longueur et qu'aucun apport de matière n'existe au delà de δ (les conditions aux limites sont telles que $dc/dx = 0$), l'impédance de Warburg $Z_{WO}(\omega)$ correspond à celle d'une ligne de transmission de longueur finie terminée par un circuit ouvert (figure VIII-19a). L'impédance s'écrit alors :

$$Z_{WO}(\omega) = \frac{\delta^2}{DC_0} \frac{\coth[j\omega(\delta^2 / D)]^{1/2}}{[j\omega(\delta^2 / D)]^{1/2}}$$

où les coefficients de diffusion D_O et D_R sont identiques et égaux à D . C_0 est la capacité limite lorsque ω tend vers zéro (voir figure VIII-19b).



Figures VIII - 19 : Représentation a) de la ligne de transmission RC ouverte et b) de son impédance dans le plan complexe

En effet, dès que l'ensemble de la matière initialement présente dans la couche de diffusion δ a été consommée, plus aucun courant ne passe et le système se comporte alors comme une capacité (domaine des basses fréquences).

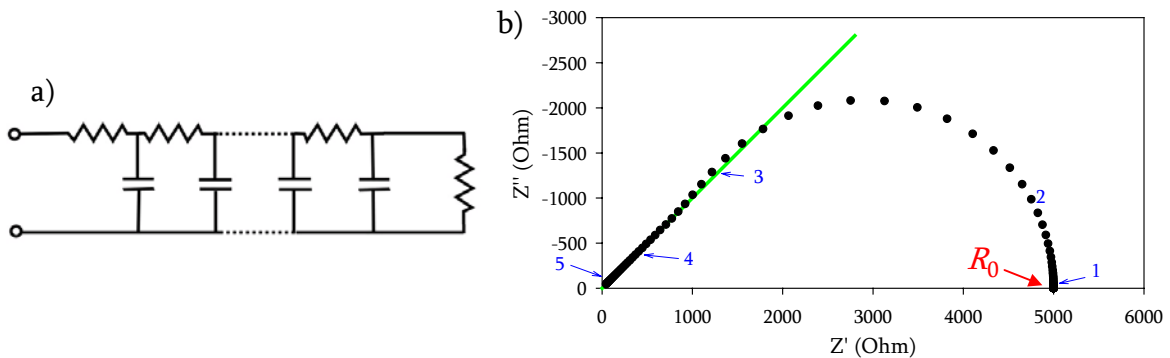
VIII.1.6.1.4. Impédance de Warburg de longueur finie

Si la couche de diffusion est limitée en longueur mais que la concentration en espèce est égale à une constante au delà d'une longueur δ^7 , l'apport de matière est maintenu et l'impédance de Warburg $Z_{WS}(\omega)$ prend alors la forme [VIII-16] :

$$Z_{WS}(\omega) = R_0 \frac{\tanh[j\omega(\delta^2 / D)]^{1/2}}{[j\omega(\delta^2 / D)]^{1/2}}$$

où $R_0 = \frac{RT\delta}{n^2 F^2 cD}$ et représente la résistance de diffusion lorsque ω tend vers zéro (voir sur la figure VIII-20b).

Ce comportement est analogue à une ligne de transmission de longueur finie terminée par une résistance (figure VIII-20a).



Figures VIII - 20 : Représentation a) de la ligne de transmission RC fermée et b) de son impédance dans le plan complexe

Contrairement à l'impédance de Warburg de longueur semi-infinie, l'impédance de Warburg de longueur finie se courbe aux basses fréquences vers l'axe réel Z' pour donner un demi – cercle distordu.

Ce comportement peut s'expliquer à l'aide de la profondeur de pénétration λ [VIII-17]. Elle correspond à la distance limite au delà de laquelle les espèces n'ont pas le temps d'atteindre l'électrode pour une fréquence donnée.

Ainsi, aux hautes fréquences, la profondeur de pénétration est petite par rapport à l'épaisseur δ et la diffusion se produit comme si le milieu était de longueur semi-infinie. La représentation dans le plan complexe montre une droite d'angle de phase égale à 45° .

Par contre, aux basses fréquences, la profondeur de pénétration est limitée par δ et le système se comporte alors comme une résistance.

⁷ Une telle situation correspond, par exemple, à la formation en $x = \delta$ de l'espèce qui est consommée en $x = 0$.

Pour terminer, nous nous attarderons sur la remarque suivante :

« Alors que les puristes précisent qu'il n'est rigoureusement pas possible de transposer l'impédance de Warburg (de longueur semi-finie ou infinie) à l'état solide (la condition d'électroneutralité par ajout d'une électrolyte support n'est pas respectée en tout point et le terme de migration ne peut être négligé), d'autres affirment que les champs électriques locaux permettent de se défaire de cette contrainte et de lever cette interdiction. »

Comme nous nous limiterons à simplement observer le comportement de l'impédance sans réaliser d'étude sur le coefficient de diffusion, nous nous accorderons sur les affirmations des seconds.

VIII.1.6.2. ÉLÉMENT DE PHASE CONSTANTE (CPE)

Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué à un système macroscopique, le courant total est la somme des nombreux filaments de courant microscopique qui partent d'une électrode pour arriver à l'autre.

De plus, si la surface de l'électrode est poreuse ou si le système est un matériau diélectrique inhomogène (perturbations causées par les défauts locaux), d'une part, tous ces filaments de courant microscopique seront différents et d'autre part, le système ne pourra pas être caractérisé par un seul temps de relaxation. Il devra l'être à partir d'une distribution de temps de relaxation [VIII-18].

Ainsi, afin de paramétrer la largeur de la réponse de beaucoup de diélectriques, un choix approprié pour caractériser une distribution de temps de relaxation devra être réalisé. L'élément de phase constante⁸ est l'élément qui permet au mieux d'exprimer cette inhomogénéité ou cette distribution de temps de relaxation.

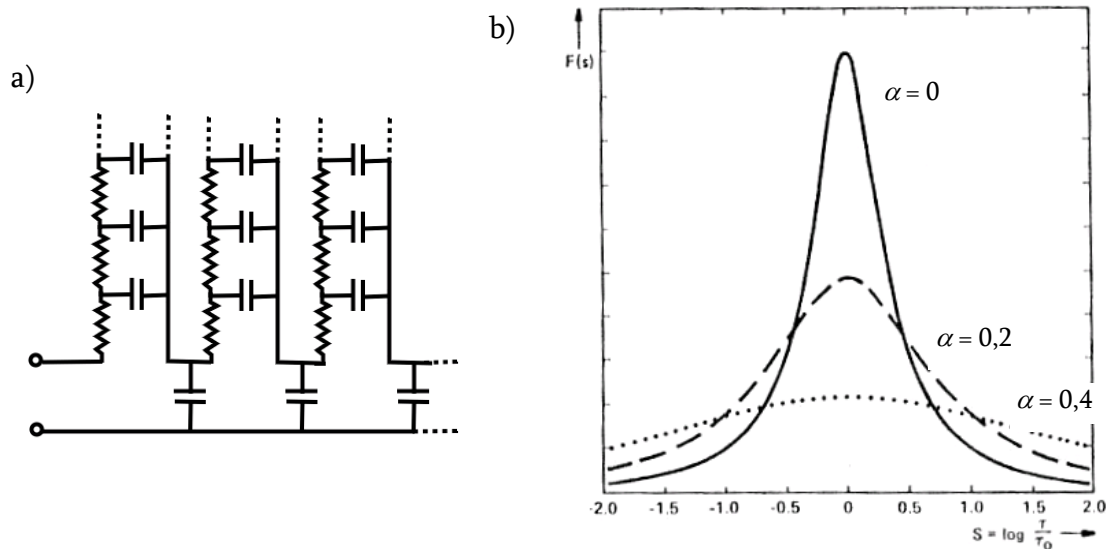
VIII.1.6.2.1. Distribution en temps de relaxation

L'impédance de l'élément de phase constante est définie comme :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A_0(j\omega)^\alpha} \qquad \text{Équation VIII - 43}$$

où A_0 et α sont des paramètres indépendants de la fréquence ; α est compris entre 0 et 1.

⁸ Le terme anglo-saxon est "Constant Phase Element", il est généralement abrégé par l'acronyme CPE.



Figures VIII - 21 : a) Circuit correspondant au comportement d'un élément de phase constante et b) distribution des temps de relaxation pour différentes valeurs de α

Cette impédance est celle d'une ligne de transmission branchée (voir [figure VIII-21a](#)) dont la distribution $F(s)$ en temps de relaxation est symétrique et centrée sur la valeur centrale τ_0 où s égale $\log(\tau/\tau_0)$. La dérivée $G(\tau)$ de cette fonction $F(s)$ est :

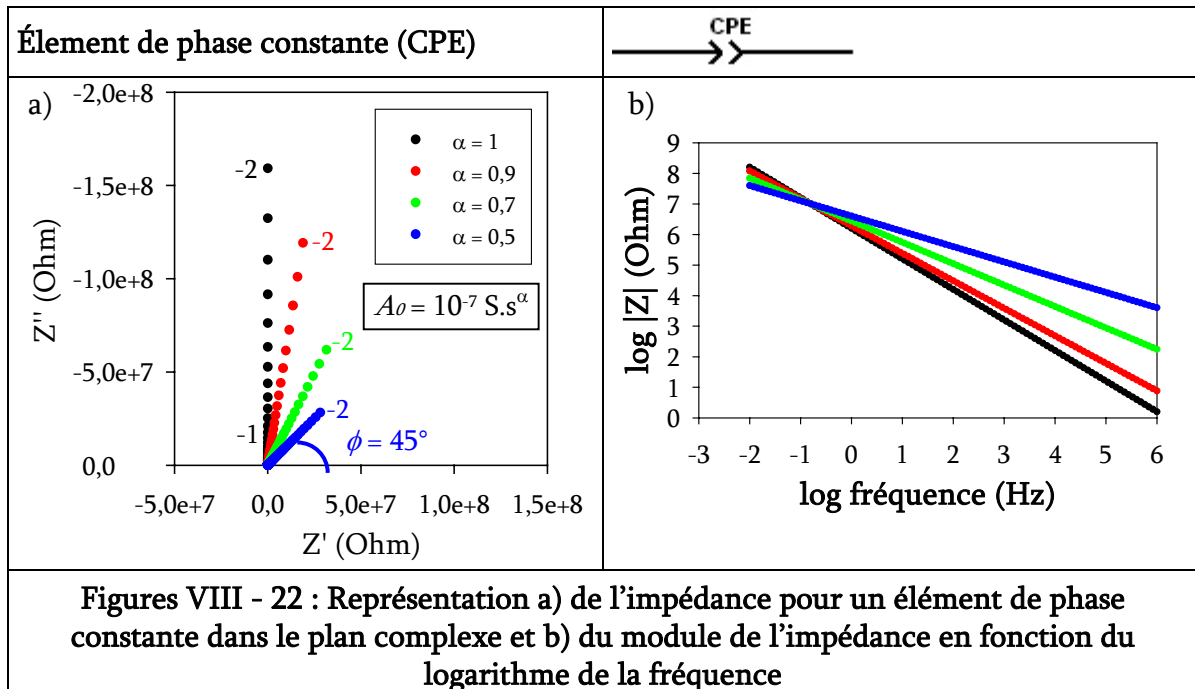
$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{\sin \alpha\pi}{\cosh(1-\alpha) \cdot \log(\tau/\tau_0) - \cos \alpha\pi} \quad \text{Équation VIII - 44}$$

La [figure VIII-21b](#) montre l'allure de cette fonction de distribution pour différentes valeurs de α [[VIII-18](#)].

VIII.1.6.2.2. Plan complexe

La [figure VIII-22a](#) montre l'impédance pour un élément de phase constante dans le plan complexe. Nous voyons qu'elle apparaît comme une droite dont l'angle de phase ϕ reste constant et égale à $-\alpha\pi/2$. Ainsi, pour $\alpha = 1$, l'impédance du CPE se comporte comme une capacité idéale. Si $\alpha = 0$, elle se comporte alors comme une résistance. La [figure VIII-22b](#) montre le module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence : plus α diminue, plus la droite s'éloigne de sa pente unitaire et tend à devenir horizontale.

Notons que lorsque α est égale à 0,5, l'impédance de l'élément de phase constante prend une forme mathématiquement équivalente à l'impédance de Warburg de longueur semi-infinie et peut être utilisée pour représenter des processus de diffusion homogène. Pour les autres valeurs de α , l'élément CPE est utilisé pour décrire les processus de diffusion non homogène.



La [figure VIII-23a](#) montre le comportement de l'impédance pour différentes valeurs de α lorsqu'un élément CPE est couplé en parallèle avec une résistance (circuit également appelé l'élément de ZARC-Cole). Ainsi, lorsque α est égal à l'unité, on observe un demi-cercle identique au circuit RC couplée en parallèle (points de couleur noire).

Par contre, lorsque α diminue, des arcs de cercle dont le centre est décentré d'un angle β par rapport à l'axe réel Z' sont obtenus, avec

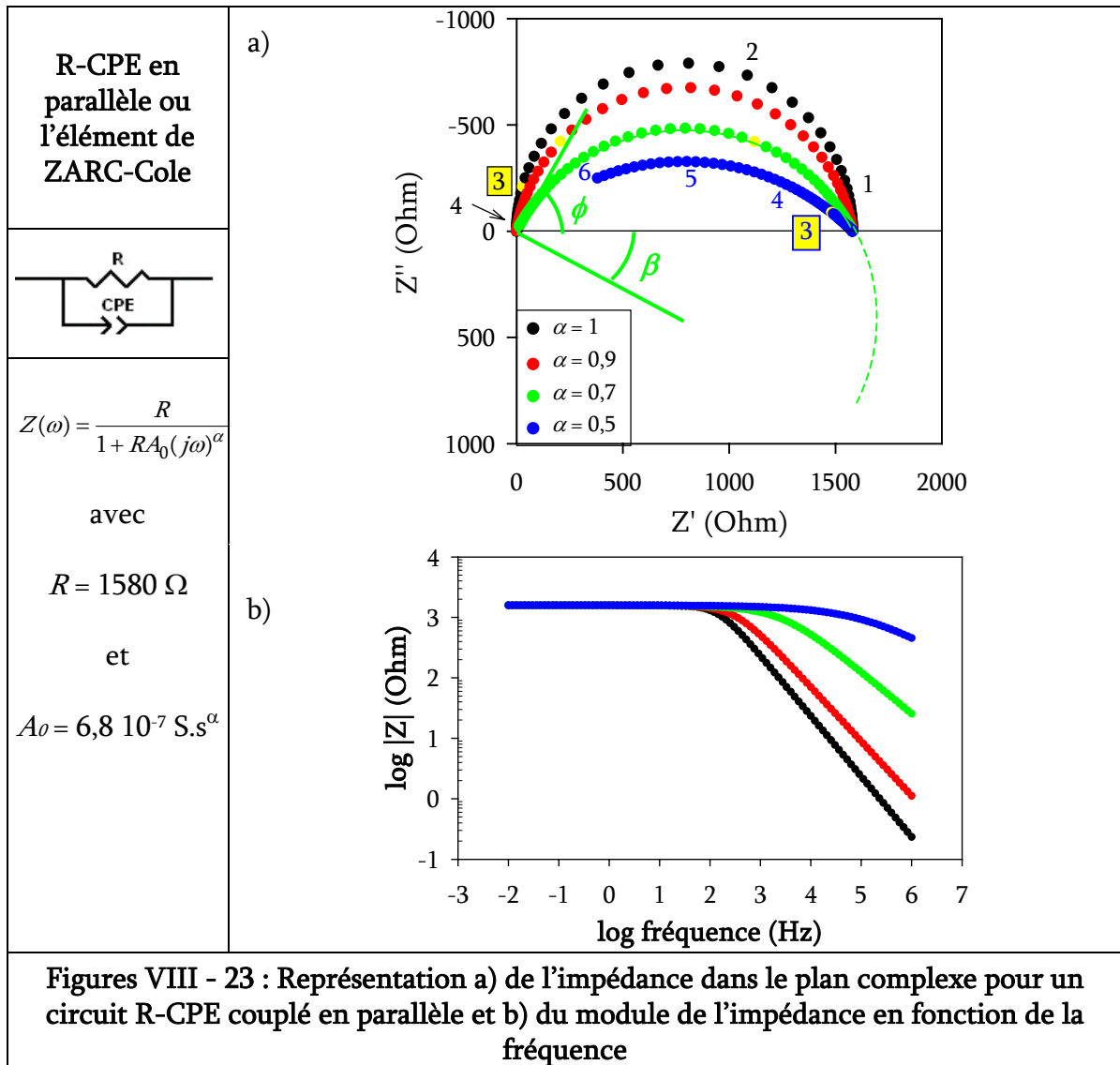
$$\beta = (1 - \alpha) \frac{\pi}{2} \qquad \text{Équation VIII - 45}$$

On dit alors que les arcs de cercle sont déprimés⁹.

De plus, parallèlement à ce décentrage, une constriction des arcs vers la droite est observée dans le domaine des fréquences ([figure VIII-23a](#)) : le point de couleur jaune montre l'impédance du circuit pour une fréquence de 1000 Hz.

Finalement, lorsque α s'annule, le système se comporte comme un circuit composé de deux résistances couplées en parallèle : la [figure VIII-23b](#) montre que plus la valeur de α diminue, plus le système devient indépendant de la fréquence.

⁹ Le terme anglo-saxon est "depressed arc".

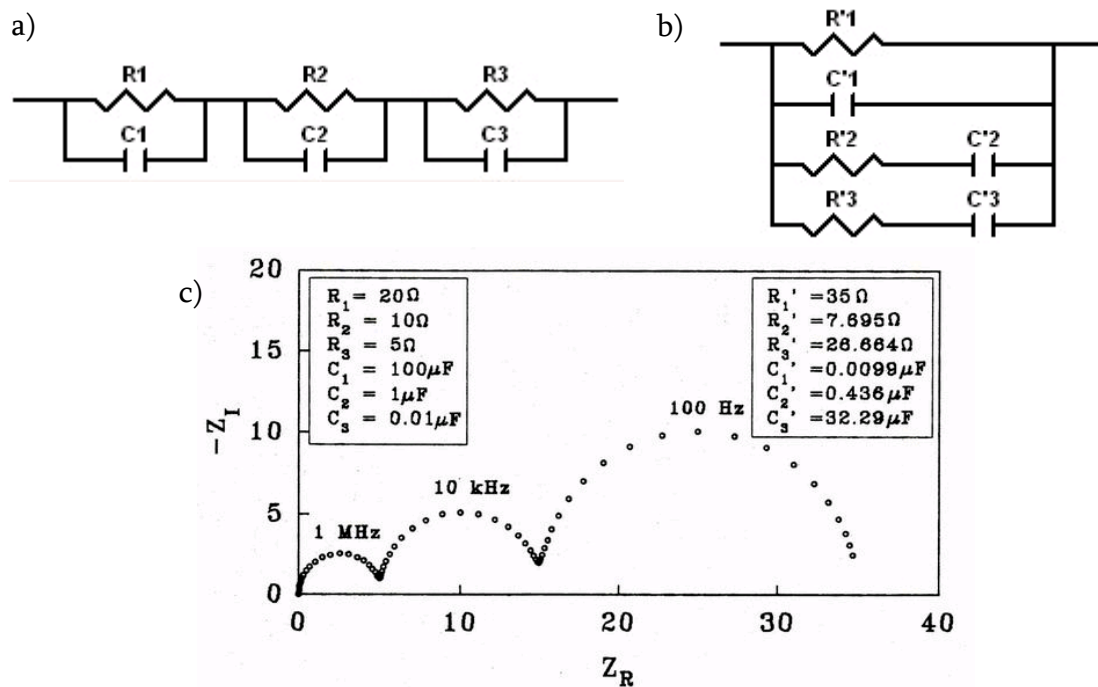


Notons que l'angle de décentrage β est généralement utilisé pour traduire les hétérogénéités des propriétés électriques analysées.

VIII.2. MICROSTRUCTURE ET CIRCUITS ÉQUIVALENTS

VIII.2.1. Choix et représentation d'un circuit équivalent

Il faut savoir qu'assigner les propriétés électrochimiques à un seul circuit équivalent n'est pas unique. En effet, plusieurs circuits différents peuvent donner une seule et même réponse (figures VIII-24a et VIII-24b). Le choix d'un circuit implique donc la considération d'une connaissance approfondie des processus électrochimiques présents. Souvent, leur ordre de grandeur reste un élément de détermination important.



Figures VIII - 24 : Circuit équivalent de a) Voigt et b) de Maxwell pour une même réponse c) dans le plan complexe [VIII-17]

Ordinairement, utiliser un simple circuit RC en parallèle pour représenter les processus électrochimiques provoqués par les inhomogénéités de charges locales, les phénomènes de ségrégation de phases, les défauts de surfaces des interfaces électrolyte – électrode, etc. n'est pas satisfaisant.

En outre, les limites instrumentales fréquentielles et d'impédances ne permettent pas, le plus souvent, d'observer intégralement les arcs dans le plan complexe ; absence qui n'implique pas qu'un processus ne contribue pas au transport de masse global au sein de l'électrolyte.

Ainsi, afin d'éviter toute ambiguïté, des techniques supplémentaires ou l'observation de la cellule sous d'autres conditions (température, facteur géométrique, pression en oxygène...) devront être exigées. Ce n'est qu'en dernière étape que le critère de simplicité pourra être utilisé dans la sélection du circuit équivalent.

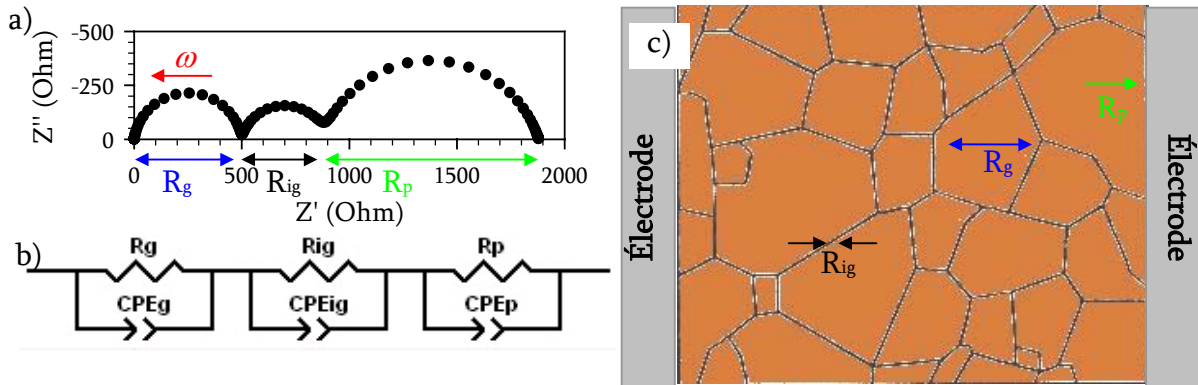
De manière générale, le meilleur circuit est celui qui couvre le plus grand domaine de fréquences.

VIII.2.2. Microstructure

Comme les lois fondamentales qui gouvernent les relations entre la charge et le potentiel et les propriétés des systèmes linéaires sont similaires lorsque l'on passe d'un matériau électronique à un matériau ionique, il est, par conséquent, raisonnable de supposer qu'une connexion directe existe entre le comportement d'un système électrochimique réel et celui d'un circuit électrique composé d'éléments discrets : R, L et C [VIII-17].

En réalité, l'impédance des électrolytes solides ne peut pas être obtenue par l'impédance d'un circuit équivalent impliquant un nombre limité ou fini d'éléments idéaux. En effet, un tel circuit correspondrait à des processus électrochimiques de constantes de temps de relaxation discrètes et les demi-cercles obtenus seraient parfaits.

En supposant que les temps de relaxation associés aux différents processus soient bien distincts les uns des autres (cf. [paragraphe VIII.1.5.4.](#)), les comportements observés dans le plan complexe pour ces systèmes correspondent généralement à des arcs déprimés ([figure VIII-25a](#)).



Figures VIII - 25 : a) Diagramme d'impédance d'un électrolyte polycristallin dense – les flèches bleues, noires et vertes représentent respectivement les contributions intragrain R_g , les contributions intergrain R_{ig} et les réactions électrochimiques à l'interface électrolyte – électrode R_p , b) est le circuit électrique équivalent et c) la microstructure correspondante

Le circuit équivalent le plus utilisé pour assigner les processus des électrolytes solides polycristallins est le circuit série composé de sous-circuits R-CPE couplés en parallèle. Il est présenté sur la [figure VIII-25b](#).

Ce circuit assigne l'arc hautes fréquences à la contribution intragrain (R_g et CPE_g), l'arc des fréquences intermédiaires à la contribution intergrain (R_{ig} et CPE_{ig}) et l'arc basses fréquences aux processus électrochimiques ayant lieu aux interfaces électrolyte – électrode (R_p et CPE_p) (voir [figure VIII-25c](#)).

Notons que souvent dans la littérature, l'arc des fréquences intermédiaires est injustement assigné à la résistivité aux joints de grains. Badwal et al. [[VIII-11](#) et [VIII-19](#)] ont montré qu'afin de comprendre les comportements des propriétés de transport dans les électrolytes solides, il est essentiel de combiner la spectroscopie d'impédance complexe avec une analyse détaillée de la microstructure aux joints de grains.

La [figure VIII-26](#) montre les diagrammes d'impédance enregistrés à 350°C pour de la zirconie stabilisée à l'yttrium (3 % en mole) originaires de quatre fabricants différents. Elle montre que la contribution intergrain diffère fortement selon le niveau d'impuretés en SiO_2 présent.

Ainsi, attribuer l'arc des fréquences intermédiaire à une résistivité complètement inhérente aux propriétés des joints de grains est incorrect : la nature et l'interprétation physique des résistances et capacités restent controversées. Les valeurs numériques déduites des mesures ne correspondent pas toujours à des propriétés physiques "réalistes".

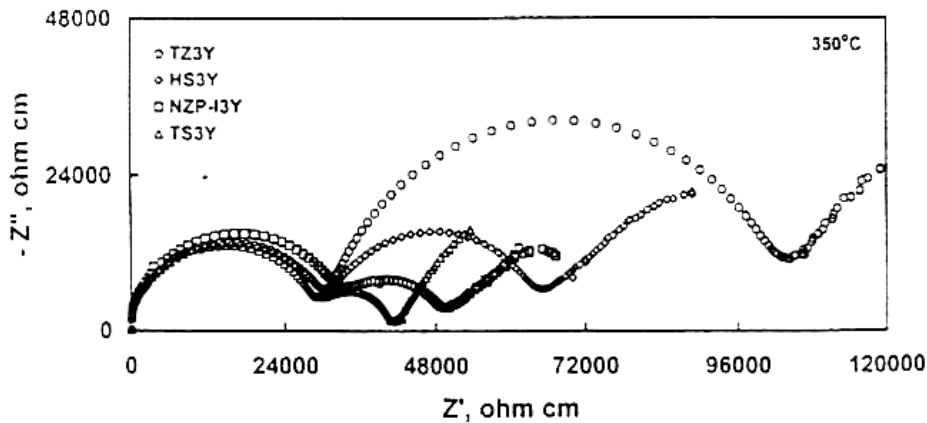


Figure VIII - 26 : Diagramme d'impédance de zircon stabilisé à l'yttrium 3% en mol enregistré à 350°C. Les teneurs en SiO₂ sont de 850 ppm pour TZ3Y, 280 ppm pour HS3Y, 35 ppm pour NZP-I3Y et inférieure à 20 ppm pour TS3Y [VIII-20]

Par ailleurs, même si d'autres circuits ont été proposés (circuits blocages [VIII-21 et VIII-22], circuits parallèles [VIII-23] ou circuit propre au gallate de lanthane substitué [VIII-24]), nous nous limiterons à utiliser ce circuit série en prenant soin de considérer la contribution de l'arc intermédiaire comme une résistance additionnelle (la résistance intergrain R_{ig}) aux propriétés massiques du matériau R_g .

Pour terminer, signalons que ce circuit n'est pas inflexible et qu'il évolue avec la température : addition d'une inductance dans le domaine des températures intermédiaires et des hautes températures, conversion du sous-circuit R_p -CPE_p en impédance de Warburg, etc. (voir [Chapitre VIII.5. Partie Expérimentale](#)).

VIII.3. LIMITATIONS INSTRUMENTALES

De manière générale, il n'est pas possible d'observer l'ensemble du diagramme dans le plan de l'impédance. En effet, les limites fréquentielles et résistives de l'instrumentation (Solartron 1260) ne permettent pas de couvrir tous les processus électrochimiques présents. À température ambiante, la résistance du matériau est généralement élevée, si bien que celui-ci se comporte comme un diélectrique. Dans le domaine des températures intermédiaires (200°C – 500°C), les contributions intragrains et intergrains sont observées mais pas celles relatives aux électrodes. Elles ne le seront qu'à plus hautes températures (> 500°C).

Les temps de relaxation caractéristiques des différents processus de transport de matière permettent de comprendre ce comportement.

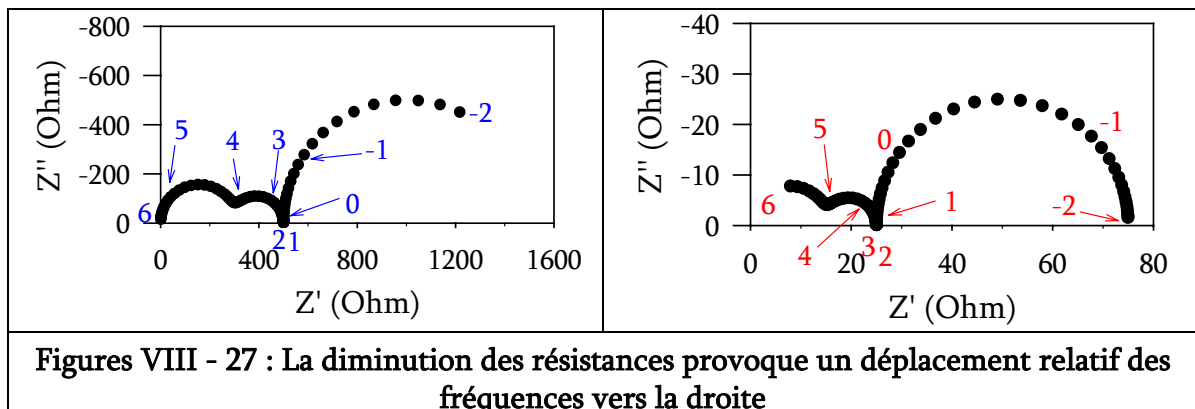
VIII.3.1. Temps de relaxation et choix d'une température judicieuse

Afin de simplifier les explications, nous supposons dans ce sous-chapitre que le circuit équivalent est un réseau en série composé d'éléments RC couplés en parallèle.

Comme nous l'avons vu, dans ce cas, la fréquence située au sommet des demi-cercles ω est égale à :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi RC} = \tau_0^{-1} \quad \text{Équation VIII - 46}$$

Ainsi, comme les valeurs capacitives des contributions intragrain et intergrain d'un électrolyte solide varient généralement peu avec la température, l'équation VIII-46 montre que la fréquence au sommet du demi-cercle ne dépend plus que de la résistance. Dès lors, toute augmentation de la température diminue la résistance et augmente ω en conséquence. Ceci a pour effet de provoquer un déplacement des fréquences de relaxation vers la droite dans le plan de l'impédance (voir figures VIII-27).



Concrètement, l'observation des contributions intragrain et intergrain ne pourra être réalisée que dans un domaine de température choisi de manière judicieuse. Les contributions aux électrodes seront observées aux températures supérieures à ce domaine.

VIII.3.2. Facteur géométrique et normalisation

Les matériaux conducteurs ioniques solides ont la particularité d'être ni de bons conducteurs ni de bons isolants. Selon la température considérée, leur résistivité est généralement comprise entre 0,1 et $10^9 \Omega.m$. À titre d'exemple, le [tableau VIII-1](#) présente la résistivité de quelques autres matériaux.

Tableau VIII - 1 : Résistivité de matériaux isolant et conducteur à 25°C

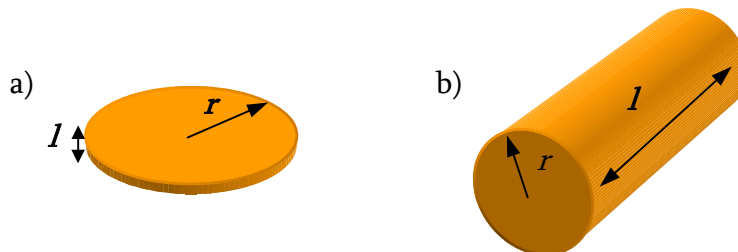
Conducteur		Isolant	
Matériau ou élément	Résistivité à 25°C (10 ⁻⁸ Ω.m)	Matériau	Résistivité à 25°C (Ω.m)
Argent	1,62	Eau distillée	10 ⁹
Or	2,25	Marbre	10 ¹²
Laiton	6,29	Bakélite	10 ¹⁶
Acier au carbone	17	Paraffine	10 ²⁰
Nichrome	107,3	Polystyrène	10 ²⁰
Manganèse	144		
Graphite	1000		

Dans ce cas, pour obtenir une mesure fiable, les conventions habituelles concernant la géométrie des pièces ne sont pas applicables. En effet, soit une pièce de géométrie cylindrique et de facteur géométrique k défini comme :

$$k = \frac{l}{S} \quad \text{Équation VIII - 47}$$

où l est la hauteur du cylindre et S l'aire de sa base.

Si le matériau est très résistant, il se comportera comme un diélectrique et un facteur géométrique k de petite valeur sera préféré. La géométrie de la pièce est alors celle d'un disque (figure VIII-28a). À l'inverse, si le matériau est un bon conducteur, de grandes valeurs de k devront être utilisées et une géométrie tubulaire sera mieux adaptée (figure VIII-28b).



Figures VIII - 28 : Géométries obtenues pour a) une petite et b) une grande valeur de k

Ainsi, rigoureusement, les propriétés électriques d'un conducteur ionique solide devraient être étudiées à partir de deux échantillons :

- dans le domaine des basses températures (température comprise entre 25°C et 200°C), un disque devrait être privilégié ;
- aux plus hautes températures, la résistance diminuant, la géométrie tubulaire devrait être préférée.

Notons cependant que la limite instrumentale de l'impédancemètre (Solarton 1260) est de 1 MΩ. Ainsi, pour rendre la mesure de la résistance fiable, une pastille de 13 mm de diamètre constituée d'un matériau de résistivité égale à 10⁹ Ω devrait présenter une épaisseur l (calculée à partir de la loi de Pouillet) de 0,13 μm.

Concrètement, la mise en œuvre d'une telle pastille est peu aisée. Nous nous limiterons donc à choisir une géométrie adaptée à la mesure des propriétés électriques dans le domaine des températures supérieures à 200°C.

Pour terminer, notons qu'afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux, les mesures enregistrées ont été converties, au moyen du facteur géométrique, dans les mêmes unités que celles de la résistivité : $\Omega.m$.

VIII.3.3. Choix des électrodes

Plusieurs métaux peuvent être choisis pour servir d'électrodes collectrices. Selon les conditions opératoires, les plus utilisées sont celles en argent, en or ou en platine. Leur choix va dépendre :

- de leur influence sur la séparation des processus électrochimiques. En effet, le(s) temps de relaxation caractéristique(s) des processus aux électrodes doit (doivent) être suffisamment distinct(s) de ceux des contributions intra- et intergrains.
- du domaine de température dans lequel les mesures sont réalisées ;
- et de la technique de déposition.

Dans le cadre de l'étude des propriétés électriques du LSGM12, un matériau d'électrode qui présente une bonne inertie chimique est nécessaire. En effet, les mesures de résistivité sont réalisées jusqu'à 1000°C. Par conséquent, utiliser un matériau qui se détériore ou qui s'altère avec l'élévation de la température est à proscrire. Ainsi, l'argent est à rejeter : il s'oxyde trop rapidement.

Concernant l'or, la seule technique que possède notre laboratoire et qui permette de le déposer est la pulvérisation cathodique. La couche formée est alors constituée de petites particules qui subliment dès 500°C. Cette détérioration de l'électrode altère également la mesure.

Par conséquent, notre choix s'est tout naturellement orienté vers le platine. Chaque face des pastilles a été recouverte à l'aide d'un pinceau par plusieurs couches d'une suspension de platine (SPI ® Supplies, platinum paint). Après évaporation du solvant, la cellule de mesure (pastille de LSGM12 et ses couches de platine) a été recuite selon un traitement thermique approprié jusque 1000°C.

À température ambiante, la résistance de bord à bord des électrodes de platine nouvellement formées est égale à 1,1 Ω/cm . La [figure VIII-29](#) montre le diagramme d'impédance obtenu pour une pastille dont la poudre a été préparée depuis le procédé de synthèse GLA (voir également [Chapitre VIII.5. Partie Expérimentale](#)). On peut observer que l'arc assigné aux électrodes (basses fréquences) est bien séparé de ceux du matériau. La première condition est donc bien respectée.

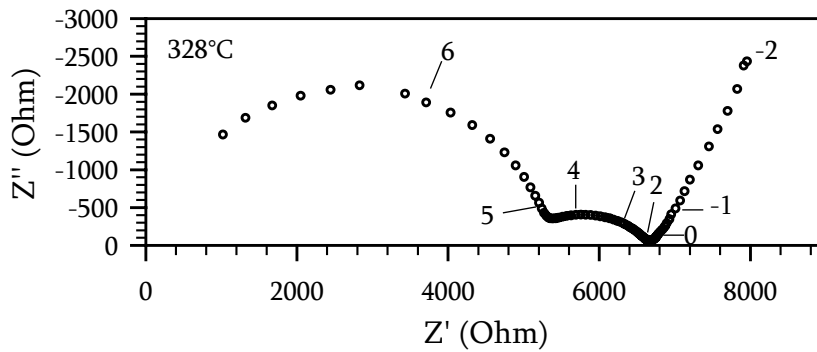


Figure VIII - 29 : Diagramme d'impédance enregistré à 328°C – la pastille étudiée a été préparée à partir de la poudre GLA 1200 et le platine est utilisé comme matériau d'électrode

VIII.3.4. La cellule électrochimique

La [figure VIII-30a](#) montre une photographie d'une des cellules électrochimiques étudiées. Elles sont constituées d'une pastille de LSGM12 recouverte de platine sur chacune de leurs faces. Ces cellules sont placées dans le porte-échantillon (voir [figure VIII-30b](#)) et reliées à l'impédancemètre par des électrodes collectrices également en platine.

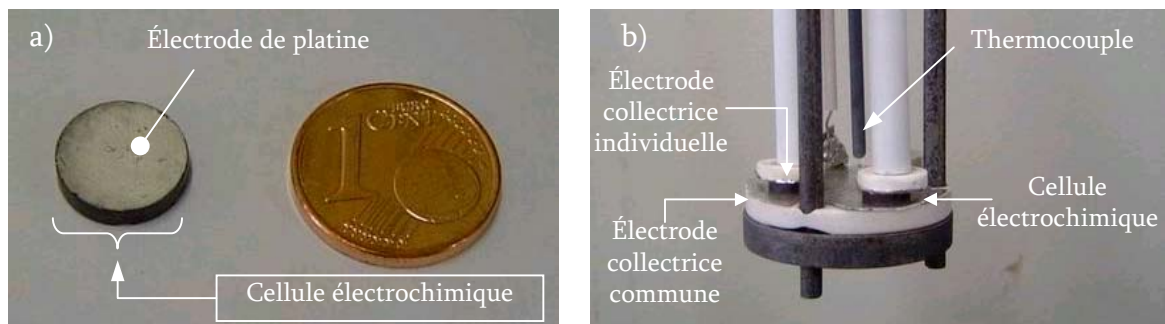


Figure VIII - 30 : Photographies a) d'une cellule électrochimique et b) du porte-échantillon

Chaque cellule est connectée à une électrode commune (base du porte-échantillon) et à une électrode individuelle. Les électrodes collectrices sont maintenues aux cellules par un système mécanique de mise en pression.

Le porte-échantillon peut contenir jusqu'à trois pastilles. Elles sont caractérisées l'une à la suite de l'autre à une température donnée.

VIII.4. CONDITIONS DE LINÉARITÉ

Afin de s'assurer de la linéarité d'un système électrique, trois tests peuvent être effectués.

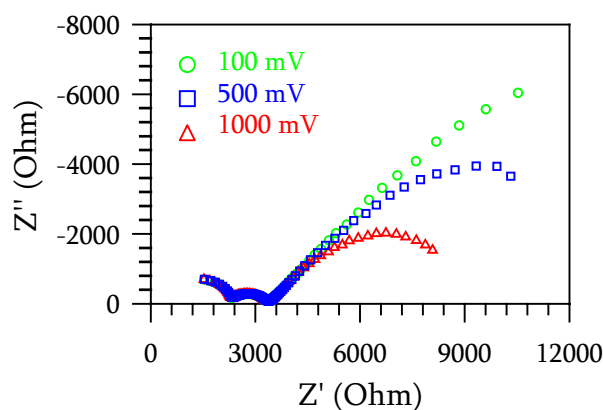
Le premier est réalisé en modifiant l'amplitude de la différence de potentiel sinusoïdal appliquée à la cellule électrochimique.

En effet, nous savons, d'une part, que pour un matériau conducteur en ions, les lois fondamentales qui gouvernent les relations entre la charge et le potentiel et les propriétés des systèmes linéaires sont les mêmes que celles d'un matériau électronique. Dans ces conditions, le courant reste proportionnel à la différence de potentiel appliquée.

D'autre part, nous savons que les lois élémentaires qui gouvernent la cinétique du transport de matière et les diverses réactions électrochimiques aux électrodes sont généralement complexes (phénomène de polarisation, surtension, contribution capacitive et faradique du courant, couplage entre les processus élémentaires, etc.). Dans ce cas, le courant ne reste plus proportionnel à la différence de potentiel appliquée.

La [figure VIII- 31](#) montre les diagrammes d'impédance d'une cellule électrochimique enregistrés à 397°C sous plusieurs différences de potentiel. Nous voyons que seul l'arc assigné à l'électrode est modifié. Ce test montre que les propriétés électriques du matériau LSGM12 sont effectivement linéaires.

Figure VIII - 31 : Test de linéarité réalisé à 397°C sous plusieurs différences de potentiel – les valeurs représentées correspondent à l'amplitude de la différence de potentiel du signal sinusoïdal appliqué



Une deuxième manière de vérifier les conditions de linéarité est de faire varier la pression en oxygène. Contrairement aux contributions intra- et intergrains qui resteront inchangées, les électrodes de platine, électrochimiquement actives, donneront une réponse différente.

Comme le dispositif expérimental nécessaire à la bonne réalisation de ce test est complexe (un système scellé est nécessaire) et absent de notre laboratoire, ce test n'a pas été vérifié.

La dernière manière de vérifier la linéarité est d'enregistrer des mesures d'impédance pour des pièces de différents facteurs géométriques. Après normalisation, seules les contributions aux électrodes varient. Ici aussi, ce test n'a pas été réalisé.

VIII.5. PARTIE EXPÉRIMENTALE

VIII.5.1. Préparation des pastilles

Les pastilles de LSGM12 ont été préparées à partir des poudres Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200. Chaque poudre a été mise en forme par pressage uniaxial dans un moule de 13 mm de diamètre. Elles ont été compressées à une pression de 50 MPa. Les comprimés obtenus ont ensuite été pressés de manière isostatique à 220 MPa avant d'être chauffés à 1450°C pendant 6 h. La vitesse de chauffe est de 5°C/min et celle de refroidissement correspond à l'inertie thermique du four.

La densité des pastilles densifiées a été mesurée par la méthode d'Archimède dans du butan-1-ol. Les résultats sont présentés dans le [tableau VIII-2](#).

Tableau VIII - 2 : Densité relative, dimensions et facteur géométrique des pastilles densifiées à 1450°C pendant 6 h

Nom de la pastille	Densité relative (%)	Densité réelle (%)	Épaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Facteur géométrique (m ⁻¹)
Pechini 1200	89,0	87,2	3,09	10,41	36,31
PVA 1100	98,5	98,5	2,24	10,10	27,96
GLA 1200	99,3	99,3	2,86	9,97	36,63

Les faces des pastilles ont ensuite été recouvertes par plusieurs couches d'une suspension de platine avant d'être recuites selon un traitement thermique approprié jusque 1000°C. Les cellules de mesure obtenues (pastille de LSGM12 et ses électrodes de platine) ont finalement été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique.

VIII.5.2. Caractérisation des propriétés électriques

Le [tableau VIII-3](#) présente les conditions sous lesquelles les diagrammes d'impédance ont été enregistrés. À chaque température, ils ont été enregistrés à trois amplitudes de signal différentes : 100, 500 et 1000 mV.

Tableau VIII - 3 : Conditions d'enregistrement des diagrammes d'impédance

Température (°C)	Domaine de fréquence	Mode utilisé	Température (°C)	Domaine de fréquence	Mode utilisé
200	4 10 ⁻³ Hz à 20 MHz	Transition 10 ⁵ Hz	450	0,01 Hz à 12 MHz	Automatique
235			500		
285			600		
325			700		
365			800		
400			900		
			1000		

VIII.5.2.1. ARTÉFACT INSTRUMENTAL

Afin de se défaire d'un artéfact instrumental, deux modes ont été utilisés lors des mesures : le mode "Transition 10⁵ Hz" et celui dit "Automatique".

Lorsque les diagrammes sont enregistrés en mode automatique¹⁰ et que les résistances sont encore relativement importantes, une cassure peut être observée le long de l'arc des hautes fréquences (voir figure VIII-32).

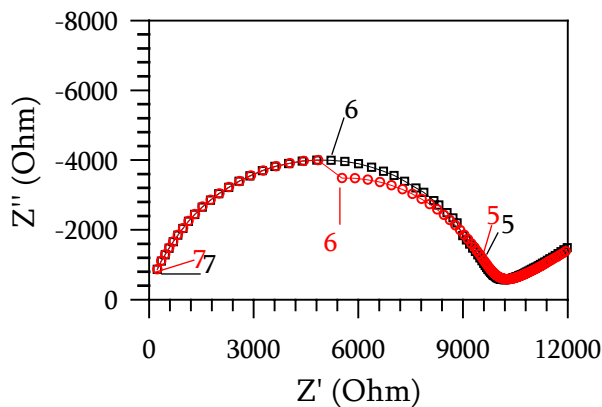


Figure VIII - 32 : Diagrammes d'impédance d'une cellule électrochimique en mode automatique (points rouges) ou en mode "Transition 10⁵ Hz" (points noirs)

Cet artéfact est provoqué par un changement de pont lors de la mesure de l'impédance dans le domaine des fréquences supérieures à 1 MHz. Pour s'en défaire, la limite de courant est imposée à 600 µA lorsque la fréquence reste supérieure à 10⁵ Hz. Cette contrainte explique la dénomination du mode employé. En dessous de cette fréquence, le système enregistre les données en mode automatique.

¹⁰ Dans le mode automatique, la limite de courant est choisie automatiquement par le logiciel. Ce contrôle repose sur la mesure du courant alternatif passant au travers de la cellule. Par exemple, si un courant alternatif de 1 mA est présent, la limite de courant choisie est de 2 mA, un courant de 3 mA induira l'utilisation d'une limite à 20 mA, etc. Ainsi, le logiciel ZPlot contrôle constamment le courant alternatif et change la limite si besoin est.

Le potentiostat peut ainsi donner des résultats imprécis lorsqu'une limite de courant trop petite est utilisée dans le domaine des hautes fréquences. En effet, le potentiostat peut, par exemple, être capable de mesurer avec une grande précision un courant de 1 µA lorsque une limite de 2 µA est choisie à 5 Hz. Par contre, il ne sera probablement pas capable de faire de même à 100 000 Hz. Des limites de courant plus importantes (20 µA ou 200 µA) devront être utilisées afin de pouvoir mesurer un signal de 1 µA à cette même fréquence.

À plus haute température, la résistance du matériau diminue et cet artéfact n'est plus observé. Le mode automatique peut de nouveau être utilisé.

Pour terminer, notons que les diagrammes d'impédance enregistrés ont été soustraits de la résistance électrique du circuit extérieur (fil de platine et électrodes collectrices) avant d'être normalisés à l'aide du facteur géométrique.

VIII.5.2.2. CONTRÔLE DE LA TEMPÉRATURE

L'influence du contrôle de la température sur les enregistrements des diagrammes d'impédance est souvent sous-estimée [VIII-22 et VIII-25]. L'équation VIII-48 montre que pour une énergie d'activation E_a égale à 1 eV, une erreur ΔT de 1°C conduit, pour une température d'enregistrement de 350°C, à une incertitude de 2,8 % sur la mesure de la conductivité.

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \left(\frac{E_a}{kT^2} - \frac{1}{T} \right) \Delta T \quad \text{Équation VIII - 48}$$

k est la constante de Boltzmann, sa valeur vaut $8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$.

Ainsi, pour éviter d'ajouter des erreurs, les résultats ne seront pas présentés en spécifiant les températures souhaitées (cf. tableau VIII-3) mais bien en précisant leur température d'enregistrement.

VIII.5.2.3. UNITÉ DE L'ÉLÉMENT DE PHASE CONSTANTE

Le principal inconvénient de l'utilisation d'un élément de phase constante est que les dimensions du facteur CPE- A_0 ne correspondent pas à celle d'une capacité. En effet, des $\text{S.m}^{-1}.\text{s}^\alpha$ sont employés au lieu de $\text{S.m}^{-1}.\text{s}$ (α est l'exposant de l'équation définissant l'impédance d'un élément de phase constante).

G.J.Brug et al. [VIII-26] ont montré, en s'appuyant sur plusieurs types de circuits équivalents, que la valeur de la capacité C correspondante peut être déterminée à partir de l'équation VIII-49.

$$C = (A_0 \cdot R^{1-\alpha})^{1/\alpha} \quad \text{Équation VIII - 49}$$

Pour de plus amples détails, se référer également aux travaux de Jovic & Jovic [VIII-27].

VIII.5.2.4. RÉSULTATS

À titre d'exemple, la figure VIII-33 montre les diagrammes d'impédance enregistrés à 237°C. Cette figure est représentative des diagrammes d'impédance enregistrés pour les températures comprises entre 200°C et 285°C.

Il est possible d'observer que :

- les arcs associés aux processus d'électrodes sont encore peu visibles ;
- l'échantillon Pechini 1200 présente un arc hautes fréquences de plus grande résistivité ;
- l'arc des fréquences intermédiaires de l'échantillon Pechini 1200 semble être peu discernable ;
- la contribution intergrain des pastilles PVA 1100 et GLA 1200 est bien définie.

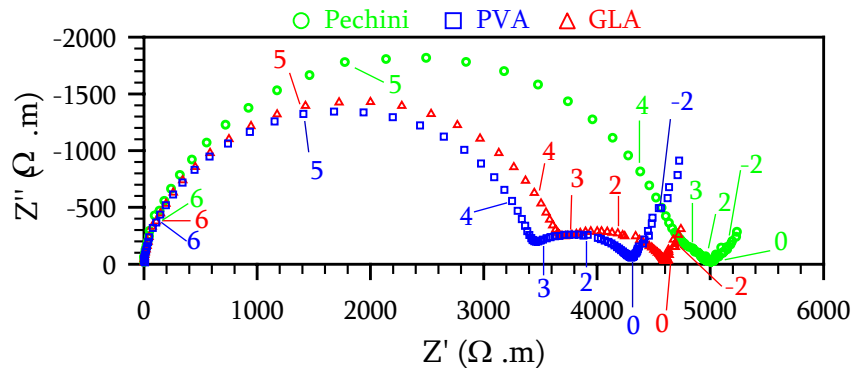


Figure VIII - 33 : Diagrammes d'impédance enregistrés à 237°C pour les pastilles Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200 – l'amplitude du signal sinusoïdal entrant est de 1000 mV

La [figure VIII-34](#) présente l'allure des diagrammes d'impédance enregistrés entre 325°C et 400°C. Une contribution inductive apparaît dans le domaine des hautes fréquences. Notons que l'arc devient distordu et le diagramme ne passe plus par l'origine.

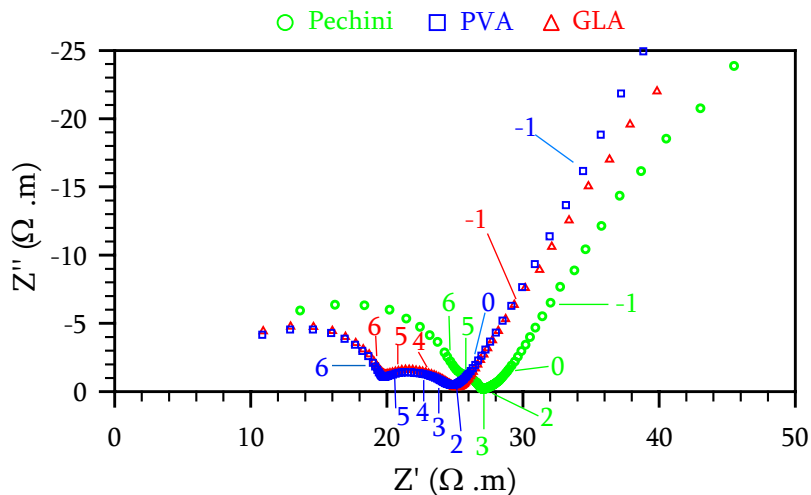


Figure VIII - 34 : Diagrammes d'impédance enregistrés à 397°C pour les pastilles Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200 – l'amplitude du signal sinusoïdal entrant est de 500 mV

Finalement aux températures supérieures à 500°C (voir la [figure VIII-35](#)), les contributions capacitives du matériau disparaissent : seule sa résistivité totale peut être mesurée (intersection du diagramme avec l'abscisse).

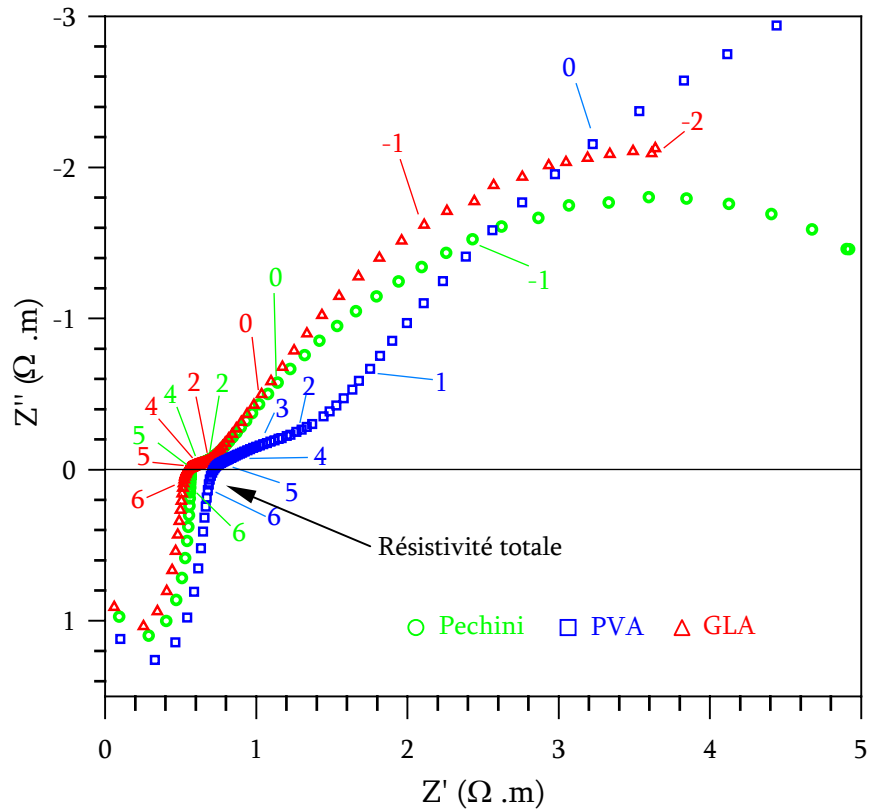


Figure VIII - 35 : Diagrammes d'impédance enregistrés à 600°C pour les pastilles Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200 – l'amplitude du signal entrant est de 500 mV

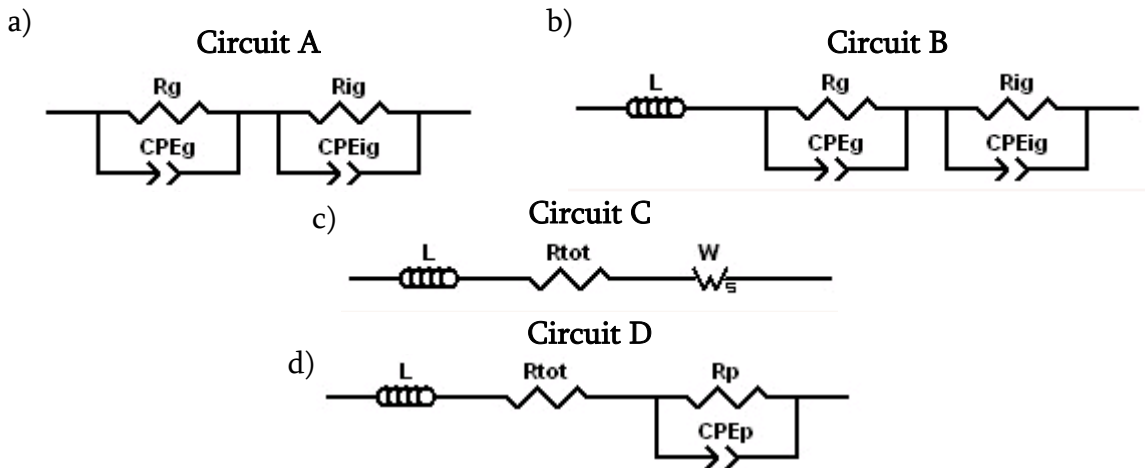
VIII.5.2.5. ANALYSES DES RÉSULTATS

Plusieurs circuits équivalents ont été utilisés afin de déterminer les différentes contributions de la cellule électrochimique. Leur choix dépend essentiellement de la température d'enregistrement.

Dans le domaine de températures compris entre 200°C et 285°C, comme l'arc correspondant aux processus d'électrode n'est pas suffisamment défini, le circuit équivalent montré sur la [figure VIII-36a](#) est utilisé afin de réaliser les ajustements.

Entre 325°C et 400°C, une inductance est ajoutée au premier circuit (voir [figure VIII-36b](#)). Signalons que même si, l'arc basses fréquences est mieux défini, l'addition des composants R_p et/ou CPE_p ne rend pas l'ajustement meilleur.

Au-dessus de 500°C, les contributions intra- et intergrains ne sont plus discernables. Bien qu'il soit possible d'ajuster les diagrammes avec des circuits comme ceux présentés sur les [figures VIII-36c](#) et [VIII-36d](#), ceux-ci sont trop évolutifs d'une température à l'autre. Par conséquent, la résistance totale de la cellule électrochimique sera mesurée par l'intersection du diagramme avec l'axe des impédances réelles Z' .

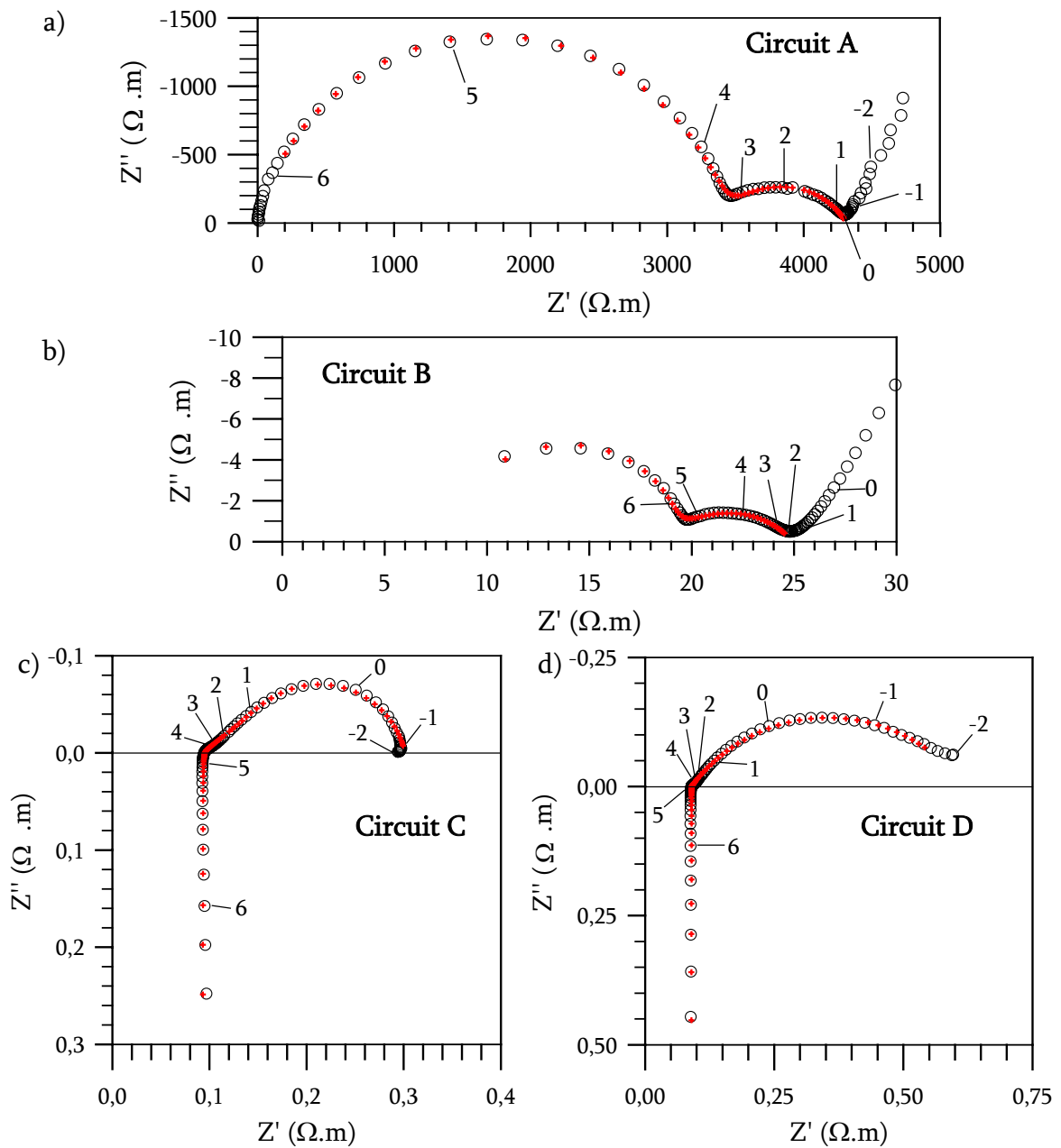


Figures VIII - 36 : Circuits équivalents utilisés pour ajuster les diagrammes d'impédance a) pour les températures inférieures ou égales à 285°C, b) dans le domaine de température compris entre 325°C et 400°C et, à titre d'exemple, c) et d) pour les températures supérieures à 500°C

Les figures VIII-37 montrent respectivement un à un des exemples d'ajustement pour les circuits précédemment présentés.

Le tableau VIII-4 montrent les résultats obtenus après l'ajustement des diagrammes d'impédance à l'aide du logiciel Zview 2.0 dans le domaine des températures compris entre 200°C et 400°C (les données complètes sont présentées dans l'Annexe 4). Le tableau VIII-5 présente les valeurs des résistivités totales mesurées au-dessus de ce domaine de température.

Notons qu'en raison, d'une part, de sa porosité non négligeable (porosité ouverte égale à 2 % et porosité fermée égale à 10,7 %), et d'autre part, de la proximité de l'arc hautes fréquences vis à vis de celui des fréquences intermédiaires, les diagrammes d'impédance de l'échantillon Pechini ne permettent pas de réaliser un ajustement correct. Les résultats sont malgré tout présentés mais ne seront discutés que dans la mesure du possible.



Figures VIII - 37 : Diagrammes d'impédance (cercles noirs) et ajustements (croix de couleur rouge) de l'échantillon PVA a) enregistré à 237°C sous une amplitude de 1000 mV, b) enregistré à 397°C sous une amplitude de 500 mV et c) et d), respectivement, des échantillons Pechini et GLA enregistrés à 797°C sous une amplitude de 500 mV

Tableau VIII - 4 : Contributions résistives et capacitives obtenues après ajustement

Temp.	R_g	CPE- A_{0g}	CPE- α_g	β_g	C_g	ΔC_g	R_{ig}	CPE- A_{0ig}	CPE- α_{ig}	β_{ig}	C_{ig}	ΔC_{ig}	R_{tot} expérimentale	$\alpha_R = R_{ig}/R_{tot}$
(°C)	($\Omega.m$)	$\times 10^9$ ($S.m^{-1}.s^\alpha$)		(°)	$\times 10^{10}$ (F)	$\times 100$ (%)	($\Omega.m$)	$\times 10^5$ ($S.m^{-1}.s^\alpha$)		(°)	$\times 10^6$ (F)	$\times 100$ (%)	($\Omega.m$)	$\times 100$ (%)
Pechini 1200														
200	23800	2,2	0,86	12,1	4,72	7,6	1980	0,5	0,64*	32,4	0,37	-	26000	8,3
235	4660	3,3	0,85	13,4	4,74	5,3	314	1,5	0,64	31,9	0,79	186,7	4980	6,7
287	783	5,5	0,84	14,7	4,96	4,5	45,4	4,7	0,64*	32,4	1,48	-	824	5,8
325	189	4,8	0,86	12,6	4,98	8,6	12,8	1,4	0,76	21,6	0,96	243,7	202	6,8
365	62,4	3,6	0,89	9,9	5,43	9,4	4,47	0,9	0,81	17,4	0,76	95,9	67	7,2
398	24,7	1,5	0,96	3,6	7,40	12,1	2,34	1,1	0,75	22,5	0,32	62,8	27	9,5
PVA 1100														
200	18200	2,7	0,86	12,1	5,79	5,1	5160	0,9	0,66	30,9	1,76	46,9	23550	28,4
237	3430	4,0	0,85	13,1	5,93	3,3	859	1,5	0,68	28,4	2,09	27,0	4300	25,1
284	570	4,8	0,86	12,6	5,97	4,6	149	4,1	0,63	32,9	2,16	36,1	717	26,1
325	137	5,5	0,86	12,1	6,14	4,9	34,7	8,7	0,62	34,5	2,37	32,7	171	25,4
365	46,1	4,1	0,90	9,4	6,80	14,7	11,8	11,1	0,63	33,6	2,14	38,4	59	25,6
397	19,0	1,4	0,98	2,2	9,12	9,9	5,8	27	0,56	39,6	1,69	21,9	25	30,5
GLA 1200														
200	18904	2,7	0,86	12,2	5,80	6,1	5300	0,6	0,65	31,8	1,03	55,8	24200	28,0
237	3640	4,0	0,85	13,1	5,94	3,6	965	1,2	0,66	30,7	1,19	23,2	4580	26,5
284	607	4,7	0,86	12,5	5,98	4,6	161	2,7	0,64	32,1	1,32	40,2	768	26,5
328	144	5,5	0,86	12,2	6,03	5,0	37,9	5,1	0,63	32,8	1,39	32,8	182	26,3
368	47,1	3,7	0,90	9	6,56	7,7	13,1	7,4	0,63	33,3	1,26	25,2	60	27,8
398	19,1	1,3	0,98	2,1	8,61	18,8	6	13,0	0,59	36,5	0,98	20,7	25	31,4

* Afin de corrélérer au mieux l'ajustement avec le diagramme d'impédance, ce paramètre a été imposé par une valeur similaire à celle obtenue pour les autres échantillons dans le même domaine de température. Si il est laissé flottant, l'ajustement ne correspond plus au diagramme d'impédance et un seul arc de cercle est obtenu.

Tableau VIII - 5 : Résistivité totale dans le domaine des hautes températures

Pechini 1200		PVA 1100		GLA 1200	
Température	R_{tot}	Température	R_{tot}	Température	R_{tot}
(°C)	($\Omega.m$)	(°C)	($\Omega.m$)	(°C)	($\Omega.m$)
448	8,70	448	8,30	448	8,50
498	3,00	498	3,00	498	3,00
598	0,55	597	0,71	596	0,55
696	0,19	695	0,20	695	0,19
797	0,09	798	0,10	797	0,09
895	0,05	893	0,06	892	0,05
990	0,035	989	0,04	989	0,04

Ainsi, nous pouvons observer que dans le domaine de températures compris entre 200°C et 325°C, le comportement capacitif intrinsèque au matériau C_g reste constant. Ceci est vérifié à l'aide de la [figure VIII-38](#) où C_g est porté accompagné de son erreur relative¹¹. À l'exception de l'échantillon Pechini où un paramètre a dû être imposé, cette conclusion semble être également observée pour les arcs correspondant aux fréquences intermédiaires.

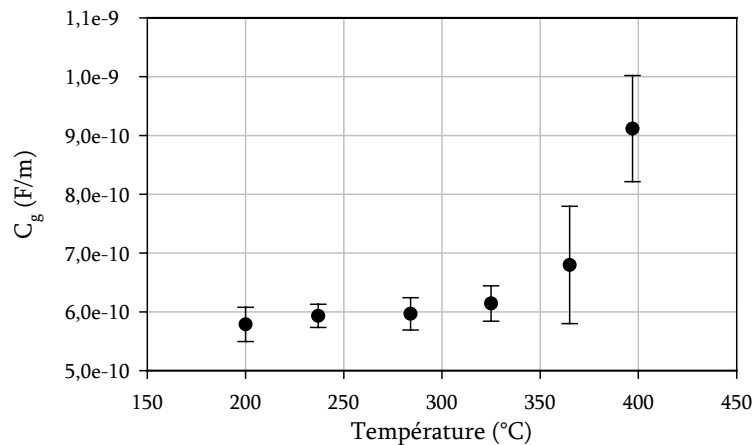


Figure VIII - 38 : Évolution de C_g dans le domaine de température compris entre 200°C et 400°C pour l'échantillon PVA

Notons que la valeur de CPE- α_g est plus petite que celle obtenue par Kurumada M. et al. [[VIII-28](#)] pour la composition $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,9}$ dans le domaine de températures compris entre 200°C et 380°C : $0,93 \pm 0,01$. Cette différence provient probablement de la teneur en cations substitutifs ; plus importante pour la composition LSGM12 (voir également plus bas, l'influence des trimères $\text{Mg}'_{\text{Ga}}\text{V}'_{\text{O}}\text{Mg}'_{\text{Ga}}$). Cette teneur augmente le nombre de chemins de migration possibles et rend sans doute le système moins "homogène".

À titre de comparaison, la valeur obtenue à 330°C pour un cristal de zirconne stabilisée à 8 % en mole d'oxyde d'yttrium est de 0,87 [[VIII-29](#)].

¹¹ Le calcul de l'erreur relative sur C est présenté dans l'[Annexe 4](#).

Entre 365°C et 400°C, le [tableau VIII-4](#) montre que, pour les trois échantillons, conjointement, la valeur CPE- A_{0g} tend à diminuer, CPE- α_g se rapproche de l'unité et C_g augmente quelque peu.

Ces observations semblent indiquer que le système évolue d'un comportement CPE (caractérisé par une distribution de temps de relaxation) vers celui d'une capacité (caractérisé par un seul temps de relaxation). Il est ainsi possible d'imaginer que, la résistance intragrain diminuant, les anions O^{2-} se déplacent plus facilement et rendent le système plus "homogène".

De plus, à 400°C, le [tableau VIII-4](#) montre que :

- le facteur CPE- A_{0ig} des échantillons PVA et GLA augmente d'un ordre de grandeur par rapport au reste du domaine ;
- à l'inverse, les facteurs CPE- α_{ig} et C_{ig} semblent diminuer ;
- les erreurs d'ajustement relatives à CPE- A_{0ig} et à CPE- α_{ig} diminuent d'un facteur deux par rapport au reste du domaine (ces erreurs sont présentées dans l'[Annexe 4](#)).

Ces observations peuvent être compilées et résumées à partir de la [figure VIII-39](#)¹².

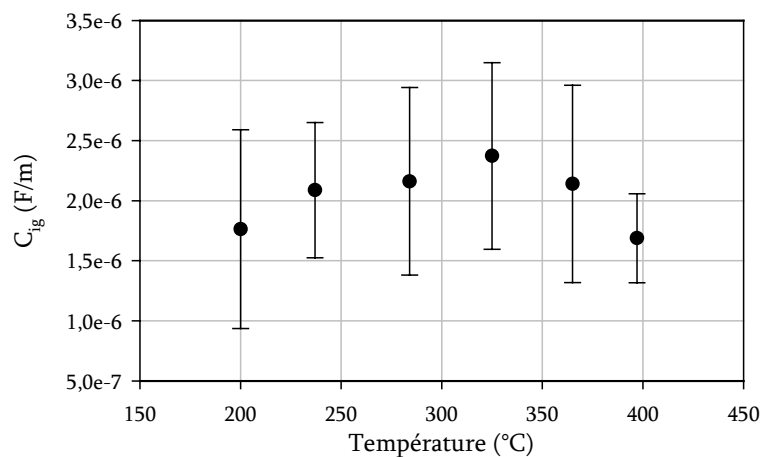


Figure VIII - 39 : Évolution de C_{ig} dans le domaine de température compris entre 200°C et 400°C pour l'échantillon PVA

¹² Notons que l'erreur ΔC_{ig} relativement importante observée pour les échantillons PVA et GLA à 200°C provient de la mesure elle-même et non pas de l'ajustement. En effet, à cette température, la résistance totale mesurée (non normalisée) de ces échantillons est proche du $M\Omega$. La limite instrumentale provoque dès lors une dispersion des points relativement importante. Ainsi, lors de l'ajustement, l'erreur relative sur C_{ig} paraît être plus importante qu'elle ne peut l'être en réalité. Pour le reste, comme la valeur de CPE- α intervient en exposant en $1/\alpha$ dans l'[équation VIII-49](#), l'erreur sur C sera d'autant plus importante que α sera petit : une même variation de α induira une plus grande dispersion. Ceci explique pourquoi l'erreur relative sur C_{ig} est plus grande que celle sur C_g .

Ces observations semblent révéler que le comportement “capacitif” (quand α se rapproche de l'unité, cf. [paragraphe VIII.1.6.2.](#)) propre à l'élément de phase constante tend à s'amoinrir. En d'autres mots, la composante capacitive intergrains “tend à disparaître” et laisse place à un comportement plus “résistif”. Kurumada M. [[VIII-28](#)] l'exprime de la manière suivante : « comme les ions situés aux joints de grains ne sont pas empacotés de manière aussi dense que ceux présents dans les grains, le moment dipolaire causé par le déplacement ionique induit par la migration des anions O^{2-} aux joints de grains doit être plus important que celui induit par la migrations des O^{2-} à l'intérieur des grains. Ainsi, ces moments dipolaires plus importants doivent apporter des pertes diélectriques¹³ plus importantes ».

Par ailleurs, la valeur de $CPE-\alpha_{ig}$ obtenue pour la composition $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,9}Mg_{0,1}O_{2,9}$ dans le domaine de température compris entre 200°C et 380°C est égale à $0,80 \pm 0,03$ [[VIII-28](#)]. Nous voyons que cette valeur est plus grande que celle que nous obtenons ($0,64 \pm 0,02$) pour les échantillons PVA et GLA, et ce, alors que la densité relative est proche de 100 %.

Par conséquent, l'hétérogénéité β_{ig} de la mesure ne proviendrait donc pas uniquement d'une hétérogénéité microstructurale (les joints de grains) mais également d'une hétérogénéité chimique (plus la teneur en magnésium augmente, plus le milieu semble devenir hétérogène). Ceci avait déjà été observé dans le cas de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium où les traces de silice ont un effet non négligeable sur la résistivité des arcs de fréquences intermédiaires (voir [Chapitre VIII.2.1.2.](#)) et confirme les dires de Badwal S.D.S. selon lesquels il est essentiel de combiner la spectroscopie d'impédance avec une analyse détaillée de la microstructure aux joints de grains pour comprendre les comportements des propriétés de transport dans les électrolytes solides.

Dans les modèles « microstructure – circuit équivalent » généralement envisagés, les cations du LSGM12 sont supposés se distribuer de manière statistique afin de fournir, via une résistivité équivalente¹⁴, un seul chemin de migration spécifique. Cependant, Islam M.S. & Davies R.A. [[VIII-30](#)] ont montré, par simulation, que des trimères d'éléments de structure du type $Mg'_{Ga} V\ddot{O} Mg'_{Ga}$ semblent être plus stables que leur paire équivalente $Mg'_{Ga} V\ddot{O}$. À l'échelle atomique, cette formation de cluster encouragerait donc des configurations particulières qui mèneraient à une distribution moins statistiques des éléments et, ainsi, à une moins bonne homogénéité.

¹³ Le comportement diélectrique du matériau est décrit au [chapitre VIII.5.3.](#)

¹⁴ Il s'agit ici d'un jeu de mot. En effet, en électricité, il est possible de remplacer un circuit électrique composé de plusieurs résistances par une seule résistance. Cette résistance est appelée **résistance équivalente**. De plus, nous avons vu qu'il était possible de modéliser une microstructure par un circuit équivalent composé de *résistances équivalentes*. Ce que l'on ne nous dit pas, c'est à quoi correspond la résistance équivalente du circuit équivalent à la microstructure : “Est-ce une *résistance équivalente* ou une **résistance équivalente** © ?”.

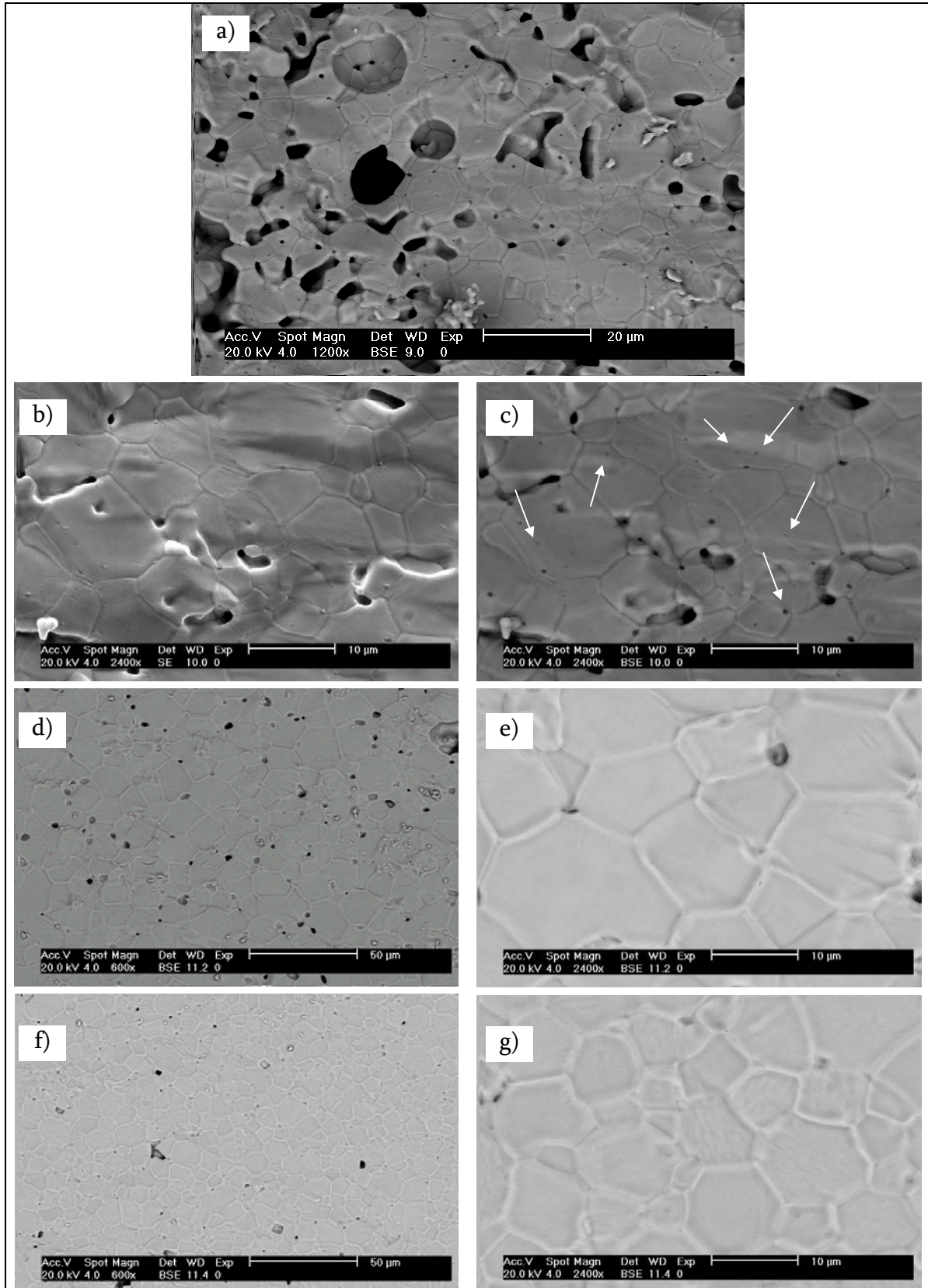
De plus, rappelons que lorsque le taux de substitution global $x+y$ ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$) est supérieur ou égal à 0,3, la teneur en impuretés (généralement localisées aux joints de grains) tend à augmenter (cf. [Chapitre II.1.1.](#)). Par ailleurs, comme les poudres PVA 1100 et GLA 1200 montrent la présence de nodules de MgO (cf. [Chapitre VII.2.2.](#)), il est possible d'imaginer que cette variation locale de concentration risque de favoriser, lors de l'étape de frittage, la formation de zones enrichies en Mg^{2+} .

Les [figures VIII-40](#) montrent les micrographies électroniques observées pour les trois échantillons : les pastilles PVA et GLA densifiées ont été fracturées, polies et révélées thermiquement à 1350°C pendant 1 heure. Hormis le polissage, la pastille Pechini a subi le même traitement.

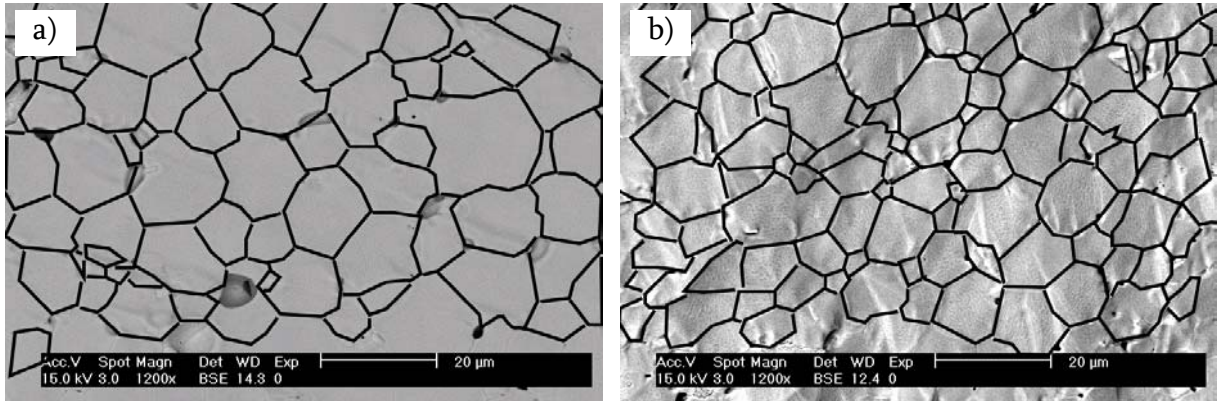
Les [figures VIII-40a](#) à [VIII-40c](#) montrent que l'échantillon Pechini densifié présente non seulement une porosité et une taille de pore relativement importante mais viennent s'ajouter à ces défauts texturaux des inclusions de MgO à l'intérieur des grains. Cette observation et la difficulté à déconvoluer l'arc des fréquences intermédiaires de l'échantillon Pechini vis à vis de celui des hautes fréquences rend l'interprétation des résultats difficile. Ils ne seront donc pas discutés plus en détails.

Bien que possédant une porosité comparable (cf. le [tableau VIII-2 page 221](#)), la microstructure des échantillons PVA et GLA montrent que :

- les pores PVA sont de plus grandes dimensions que les GLA (voir [figures VIII-40d](#) et [VIII-40f](#)) ;
- les pores sont essentiellement localisés aux joints triples ;
- aucune impureté ne semble être détectée par les électrons rétrodiffusés tant dans les grains qu'aux joints de grains (voir [figures VIII-40e](#) et [VIII-40g](#)) ;
- la pastille GLA semble présenter une distribution en taille de grains plus large que la pastille PVA (voir [figures VIII-41a](#) et [VIII-41b](#)) ;
- les grains PVA semblent être de plus grandes dimensions ;
- aucune distribution anormale n'est observée.



Figures VIII - 40 : Micrographies électroniques à balayage des pastilles Pechini (a, b et c), PVA (d et e) et GLA (f et g) révélées thermiquement à 1350°C pendant 1 heure – les flèches blanches correspondent à des inclusions de MgO



Figures VIII - 41 : Mise en évidence des joints de grains sur les micrographies électroniques des pastilles a) PVA et b) GLA

Ces observations semblent être en accord avec les valeurs de R_{ig} observées : à chaque température donnée, la résistivité intergrain de la pastille GLA reste légèrement supérieure à celle de l'échantillon PVA. Ceci a été vérifiée par Havik et al. [VIII-31] qui ont montré que, pour différentes compositions ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ où $x=0,01$; $0,05$ ou $0,1$), plus les dimensions des grains augmentent, plus le nombre de joints de grains et plus la résistivité intergrain diminuent.

Le tableau VIII-4 montre également que le facteur blocage α_R reste relativement constant dans le domaine de température considéré. $\alpha_{R\text{-GLA}}$ reste légèrement supérieur au facteur blocage PVA et sont tous deux proches de 27 %. Il est de 8 % pour l'échantillon Pechini. Ainsi, l'échantillon Pechini présenterait une contribution intergrains plus petite que celle des autres échantillons. En raison des observations microstructurales (présence d'inclusions de MgO) et de la porosité importante de ce dernier, nous pouvons concevoir que cette valeur est sans nul doute erronée.

Dans le cas de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, α_R diminue avec la température [VIII-32] et tend vers zéro pour une température proche de 730°C [VIII-33]. Cette observation permet d'affirmer que l'effet blocage disparaît à plus haute température et que la résistivité totale mesurée devient alors égale à la résistivité intragrain.

Dans notre cas (ceci a également été observé par Kurumada M. et al. [VIII-28] pour les compositions $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{GaO}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ainsi que par Iguchi.E et al. pour la composition $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{GaO}_3$ [VIII-34]), la constance du facteur α_R ne permet plus de poser une telle hypothèse et il n'est dès lors plus possible de prédire quelles sont les contributions relatives intergrains et intragrain à la résistivité totale dans le domaine des hautes températures.

Ainsi, la détermination de l'énergie d'activation sur la résistivité intragrain ne pourra être effectuée que dans le domaine des températures compris entre 200°C et 400°C. Les données relatives aux propriétés électriques de résistance vont maintenant être utilisées pour présenter les diagrammes d'Arrhénius.

VIII.5.2.6. DIAGRAMME D'ARRHÉNIUS ET ÉNERGIE D'ACTIVATION E_a

Contrairement au diagramme présenté au **chapitre II**, nous préférons porter la résistivité au lieu de la conductivité. Ce diagramme permet de mieux voir quel est le rapport de la résistivité intragrain à la résistivité totale. Les **figures VIII-42** (page suivante) montrent les résultats obtenus. Les équations sur ces graphiques correspondent aux droites de régression où R^2 est leur coefficient de régression. Mentionnons que pour les raisons préalablement citées, seule la résistivité totale de l'échantillon Pechini sera présentée.

Le **tableau VIII-6** présente les énergies d'activation obtenues : E_g est l'énergie d'activation correspondant à la résistivité intragrain ; E_1 et E_2 sont respectivement les énergies d'activation correspondant aux résistivités totales dans le domaine des températures inférieures et supérieures à 600°C.

Tableau VIII - 6 : Énergies d'activation obtenues depuis les diagrammes d'Arrhénius

	E_g (eV)	E_1 (eV)	E_2 (eV)
Pechini	-	1,014	0,710
PVA	1,000	0,991	0,674
GLA	0,996	1,010	0,711

Ce tableau montre que les énergies d'activation E_g et E_1 des trois échantillons restent, à 1 % près, proches de 1 eV. Ces résultats semblent être en bon accord avec ceux de la littérature (voir **tableau VIII-7**). Par ailleurs, le **tableau VIII-6** montre également que l'énergie d'activation E_2 reste inférieure à E_1 . Pour rappel (cf. **Chapitre II.3.2.2.**), cette différence énergétique provient de la prise au piège des lacunes $V_{O''}$ au sein des clusters et correspond à ΔH_t .

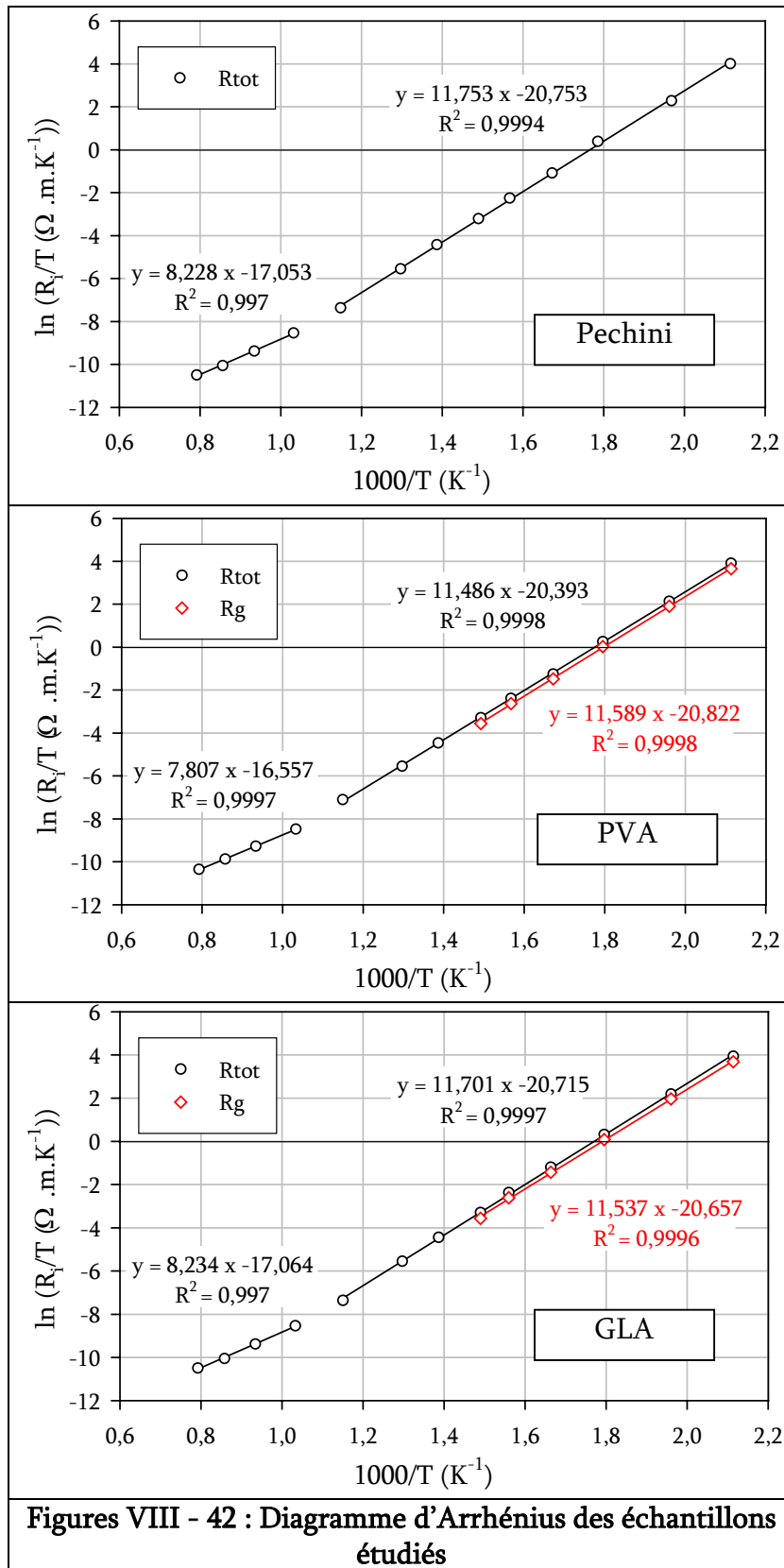
Tableau VIII - 7 : Énergies d'activation correspondant aux mécanismes de conduction

Références	E_1	E_2	$T_{\text{transition}}$	Domaine de température	densité relative
	(eV)	(eV)	(°C)	(°C)	(%)
[VIII-35]	1,12	0,87	600	-	-
[VIII-36]	1,07	0,98	600	-	99,7
[VIII-37]	1,13 *	-	-	300<T<850	-
[VIII-38] **	1,02 *	-	-	300<T<700	95
[VIII-39]	1,34 *	-	-	650<T<800	-
[VIII-40]	0,616	0,509	850	750<T<900	-

* Ces auteurs ne donnent qu'une seule valeur de E_a pour tout le domaine de température considéré.

** La composition étudiée pour cette référence est $(La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,98}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$.

Chapitre VIII : Caractérisations des Propriétés Électriques
par la Spectroscopie d'Impédance



Notons que l'énergie d'activation E_2 des échantillons étudiés semble être inférieure aux résultats obtenus par Huang K. [VIII-35] et Mathews T. [VIII-36] mais supérieure à ceux obtenus par Runge H. & Guth U. [VIII-40]. Ces différences proviennent probablement de la précision avec laquelle les mesures ont été réalisées. À titre d'exemple, le [tableau VIII-8](#) présente la résistance du circuit extérieur en platine exempt d'échantillons ainsi que la résistance totale brute mesurée pour l'échantillon GLA (cellule électrochimique + circuit extérieur en platine) à différentes températures d'enregistrement.

Tableau VIII - 8 : Résistances non-normalisées de l'échantillon GLA et résistances du circuit extérieur en platine exempt d'échantillons

Température (°C)	600	700	800	900	1000
R_{tot} GLA (Ω)	21	8	4,5	3,3	2,6
Circuit extérieur (Ω)	1	1,1	1,2	(1,3*)	(1,4*)

(*) Ces valeurs ont été extrapolées sur bases des données enregistrées.

Pour la même raison, la valeur d'énergie d'activation E_2 observée pour l'échantillon PVA, plus petites que celles des deux autres échantillons, provient probablement des dimensions de l'échantillon. Pour rappel, le [tableau VIII-9](#) présente les facteurs géométriques obtenus.

Tableau VIII - 9 : Facteur géométrique k des pastilles densifiées à 1450°C pendant 6 h

Pastille	Facteur géométrique (m^{-1})
Pechini 1200	36,31
PVA 1100	27,96
GLA 1200	36,63

Après avoir considéré les propriétés de résistance du matériau (impédance et diagramme d'Arrhénius), nous allons maintenant considérer ses propriétés diélectriques.

VIII.5.3. Relaxation diélectrique

VIII.5.3.1. PERMITTIVITÉ COMPLEXE ET FACTEUR DE DISSIPATION DIÉLECTRIQUE

En plus d'être décrite à partir de l'impédance Z , l'influence et la dépendance de la fréquence sur les propriétés électriques d'un matériau peuvent l'être à partir de l'admittance Y , de la permittivité ϵ ou du module M . Ces grandeurs complexes¹⁵ sont reliées les unes aux autres à l'aide des équations suivantes [VIII-18 et VIII-41] :

¹⁵ Dans ces équations, les grandeurs accolées d'une astérisque correspondent en réalité non pas au complexe mais au conjugué complexe.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad \text{Équation VIII - 50}$$

$$M = M' + jM'' = 1 / \varepsilon^* \quad \text{Équation VIII - 51}$$

$$Z^* = Z' - jZ'' = 1 / j\omega C_g \varepsilon^* \quad \text{Équation VIII - 52}$$

$$Y = Y' + jY'' = j\omega C_g \varepsilon^* \quad \text{Équation VIII - 53}$$

où C_g est la capacité géométrique.

Dans le cas d'un matériau diélectrique, la constante ε représente la potentialité du matériau à opposer des charges fixes à celles d'un champs électrique. Ainsi, plus le nombre de charges est important, plus la permittivité du matériau au champs électrique appliqué est grande. La capacité de ce condensateur est exprimée par l'équation VIII-54 :

$$C_g = \varepsilon \frac{S}{d} \quad \text{Équation VIII - 54}$$

où S représente la surface des armatures et d la distance entre celles-ci. Cette capacité C_g est comparée à celle d'un condensateur où le diélectrique est le vide de constante diélectrique ε_0 et de capacité $C_0 = \varepsilon_0 S/d$. En comparant ces deux expressions, on obtient la valeur de la constante diélectrique relative du matériau ε_r :

$$\frac{C_g}{C_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r \quad \text{Équation VIII - 55}$$

Cependant, comme tous les diélectriques ne sont pas parfaits, il convient d'exprimer la constante diélectrique relative sous sa forme complexe :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad \text{Équation VIII - 56}$$

où ε_r' représente la partie réelle de la permittivité relative alors que ε_r'' est liée aux pertes du système. En effet, lorsque le champs électrique E , appliqué à un milieu diélectrique, est fonction du temps, il apparaît un déphasage entre l'induction D et le champs électrique E . Les interactions entre les espèces (molécules, atomes...) tendent à "freiner" la rotation des dipôles qui essayent de s'aligner sur le champs.

Ceci peut être représenté à l'aide du circuit équivalent à un condensateur réel¹⁶ (voir la figure VIII-43a) où I_{Tot} est le courant total ; I_C est le courant de charge aux bornes du condensateur et I_F est le courant de fuite à l'intérieur du condensateur telle que :

$$I_{Tot} = I_C + I_F \quad \text{Équation VIII - 57}$$

¹⁶ Bien que d'autres circuits équivalents existent, celui-ci est présenté pour sa simplicité didactique.

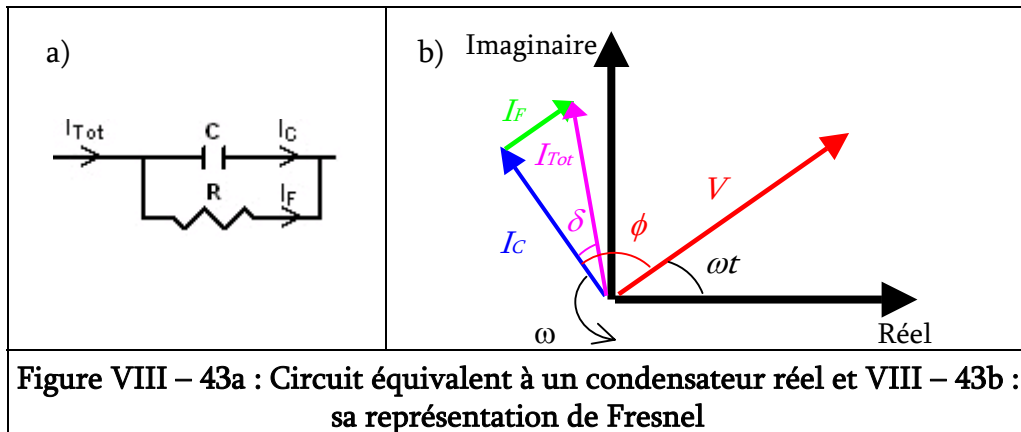


Figure VIII – 43a : Circuit équivalent à un condensateur réel et VIII – 43b : sa représentation de Fresnel

Ainsi, le courant total I_{Tot} relié à la charge Q devient :

$$I_{Tot} = \frac{dQ}{dt} \text{ avec } Q = C_g \cdot V = \epsilon_r \cdot C_0 \cdot V \quad \text{Équations VIII - 58 et VIII - 59}$$

ou encore, pour un potentiel $V = V_0 \exp(j\omega t)$

$$I_{Tot} = \frac{d[\epsilon_r' C_0 V_0 \exp(j\omega t)]}{dt} - \frac{d[\epsilon_r'' C_0 V_0 \exp(j\omega t)]}{dt}$$

ce qui donne

$$I_{Tot} = j\omega\epsilon_r' C_0 V + \omega\epsilon_r'' C_0 V \quad \text{Équation VIII - 60}$$

et comme

$$I_C = j\omega\epsilon_r' C_0 V \text{ (cf. Chapitre VIII.1.3), nous pouvons conclure que}$$

$$I_F = \omega\epsilon_r'' C_0 V .$$

En s'appuyant sur la représentation de Fresnel (figure VIII-43b), les pertes dans le matériau peuvent être calculées à partir de ϵ_r' et ϵ_r'' :

$$\tan \delta = \frac{I_F}{I_C} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad \text{Équation VIII - 61}$$

Ce quotient est appelé la tangente de l'angle de perte ou le facteur de dissipation diélectrique. δ est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte.

De manière plus générale, δ est l'angle dont la tangente est égale au rapport de la puissance active dissipée en pertes à la valeur absolue de la puissance réactive dans un milieu diélectrique ou dans un circuit réactif.

VIII.5.3.2. FRÉQUENCE DE RÉSONANCE ET ÉNERGIE D'ACTIVATION

Pour un diélectrique, l'apparition des pertes énergétiques peut être expliquée comme suit [VIII-18] :

- aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, sa contribution à la constante diélectrique est alors maximale et les pertes n'apparaissent pas ;
- aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite et le matériau n'a pas le temps de s'y accommoder, il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique et aucune énergie n'est perdue dans le milieu.

Entre ces deux extrêmes, la polarisation prendra du retard par rapport au champ électrique et une partie de l'énergie sera dissipée. La perte énergétique atteint une valeur maximale à une fréquence de résonance $f_{\tan \delta}$ donnée par $\tan \delta_{max}$

Dans le cas des conducteurs ioniques, les énergies d'activation E_M et E_D sont reliées à $f_{\tan \delta}$ et à $\tan \delta_{max}$ selon les équations suivantes [VIII-28 ; VIII-29 ; VIII-34 et VIII-42] :

$$f_{\tan \delta} \propto \exp\left(-\frac{E_M}{RT}\right) \quad \text{et} \quad T \cdot \tan \delta_{max} \propto \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{Équations VIII - 62 et VIII - 63}$$

où E_M est l'énergie de migration associée au saut d'un ion O^{2-} entre deux positions d'équilibre. Le déplacement ionique a lieu autour d'un point de selle le long de son chemin de diffusion.

et E_D est l'énergie de libération d'une lacune $Vo^{\cdot\cdot}$ attachée à un cluster.

Ainsi, en portant $\ln f_{\tan \delta}$ et $\ln T \cdot \tan \delta_{max}$ en fonction de $1/T$, les énergies d'activations correspondantes peuvent être déterminées.

Dans le cas du LSGM12, deux processus de relaxation diélectrique sont observés. La [figure VIII-44a](#) montre le facteur de dissipation diélectrique en fonction de la fréquence appliquée aux différentes températures d'enregistrement entre 200°C et 500°C. Au-dessus de ce domaine de températures, plus aucun pic de relaxation n'est observé. Contrairement au processus de relaxation diélectrique basses fréquences, le processus hautes fréquences ne peut être observé que jusque 400°C (voir [figure VIII-44b](#)). De plus, alors que la dissipation maximale $\tan \delta_{max}$ du pic basses fréquences diminue avec la température, celle du pic hautes fréquences semble rester constante.

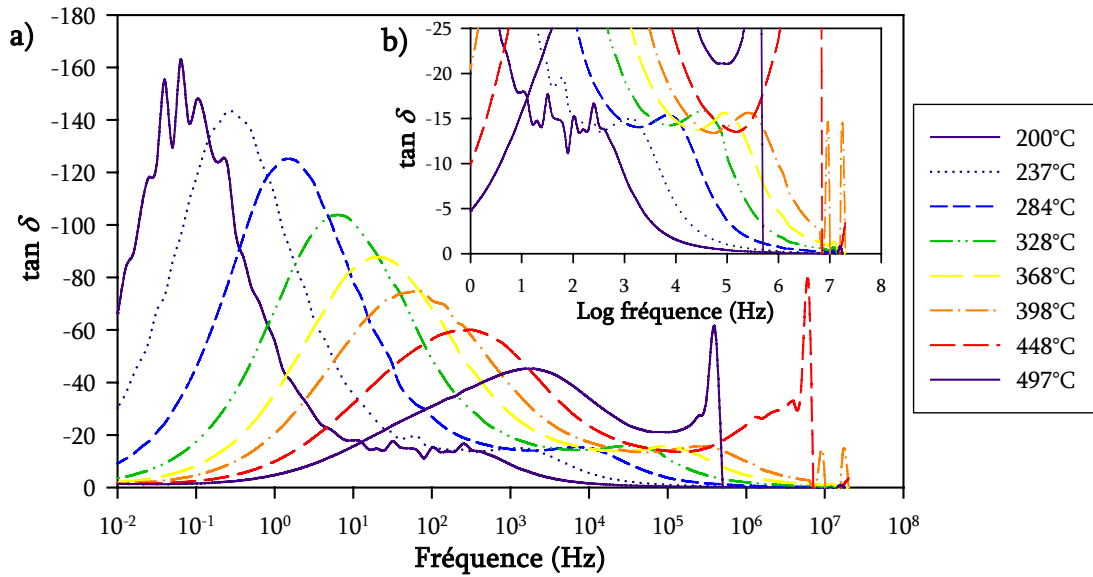


Figure VIII - 44 : Représentation graphique du facteur de dissipation $\tan \delta$ ¹⁷ de l'échantillon GLA pour différentes températures d'enregistrement

En se référant aux diagrammes d'impédance, il est aisé de remarquer que les fréquences de résonance $f_{\tan \delta}$ des pics basses et hautes fréquences des processus de relaxation diélectriques correspondent à celles impliquées lorsque la contribution imaginaire de l'impédance Z'' est la plus faible (entre d'autres mots, il s'agit de l'intersection des arcs avec l'axe de l'impédance réelle Z'). Dès lors, le stockage est minimal quand les pertes énergétiques du diélectrique sont les plus importantes.

À titre d'illustration, la figure VIII-45 montre les points et les ajustements des tracés de $\ln f_{\tan \delta}$ et de $\ln T \cdot \tan \delta_{\max}$ correspondant au pic de relaxation diélectrique hautes fréquences en fonction de $1/T$ pour l'échantillon PVA. En raison de la mauvaise résolution des pics de relaxation diélectrique, les résultats de l'échantillon Pechini ne sont pas présentés : il n'est pas possible de définir de manière correcte les valeurs de $f_{\tan \delta}$ et de $\tan \delta_{\max}$.

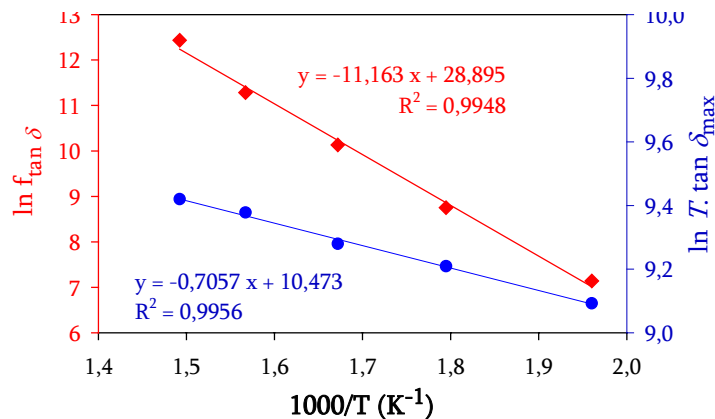


Figure VIII - 45 : Tracés du $\ln f_{\tan \delta}$ et du $\ln T \cdot \tan \delta_{\max}$ correspondant au pic de relaxation diélectrique hautes fréquences en fonction de $1/T$ pour l'échantillon PVA

¹⁷ Les valeurs de $\tan \delta$ sont négatives car le logiciel ZView utilise non pas le conjugué complexe de la permittivité mais bien le complexe. Ainsi, la partie imaginaire ε'' est accréditée d'une valeur négative.

Les énergies d'activations obtenues pour les échantillons PVA et GLA sont présentées dans le [tableau VIII-10](#).

Tableau VIII - 10 : Énergies d'activation des processus de relaxation diélectrique et de conduction électrique

	E_M (eV)	E_D (eV)	$E_M + E_D$ (eV)	E_g (eV)
PVA	0,963	0,061	1,024	1,000
GLA	0,960	0,058	1,018	0,996
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{GaO}_{3-\delta}$ [VIII-34]	0,96	0,13	1,09	0,99
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,1}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ [VIII-28]	0,94	0,05	0,99	0,99

On voit qu'à une erreur de 2% près, la somme des énergies d'activations est comparable à E_g . Ainsi, l'énergie d'activation de la conduction électrique E_g serait égale à la somme de l'énergie de migration E_M et de l'énergie de libération E_D d'une lacune en oxygène O^{2-} mobile [[VIII-29](#)]. Le mécanisme de conduction au sein du matériau se réaliserait en deux étapes. Dans la première, une lacune attachée à un cluster serait libérée et ensuite, dans la seconde étape, la migration des ions O^{2-} prendrait part.

Ces valeurs semblent être en bon accord avec celles obtenues pour d'autres compositions de gallates de lanthane substitués (voir [tableau VIII-10](#)). Ainsi, l'énergie nécessaire à la migration de O^{2-} resterait constante et celle nécessaire à la libération d'une lacune dépendrait des cations substitutifs et de leurs taux de substitution associés.

VIII.6. CONCLUSIONS

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur trois pastilles, chacune préparée à partir des procédés de synthèse Pechini, PVA et GLA. Après leurs enregistrements et analyses, les diagrammes d'impédance ont montré toute l'importance de maîtriser la granulométrie de la poudre de départ. En effet, une poudre de « mauvaise » granulométrie ne permet pas d'obtenir des pastilles suffisamment denses. Ainsi, la pastille Pechini de densité relative proche de $\sim 90\%$ et de porosité ouverte égale à 2% ne permet pas de réaliser une déconvolution appropriée de l'arc de cercle attribué aux processus intergrains vis à vis de celui attribué aux processus intragrain.

À l'inverse, une poudre dont la distribution en taille de particules a été mieux maîtrisée permet d'obtenir des pastilles plus denses ($\geq 98,5\%$) lesquelles autorisent la séparation des contributions intragrain et intergrain vis à vis de la résistivité totale. Par ailleurs, contrairement à la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, le facteur blocage ne semble pas s'annuler lorsque la température augmente. Dès lors, l'hypothèse selon laquelle la résistivité totale peut être égalée à la résistivité intragrain dans le domaine des hautes températures est à proscrire : l'énergie d'activation E_g associée au mécanisme de conduction ne peut être déterminée que dans un domaine de température limité.

Au-dessus de ce domaine de température, la limite supérieure en fréquence de l'instrumentation et surtout l'apparition d'une contribution inductive ne permettent plus d'observer la séparation des processus résistifs : seule la mesure de la résistivité totale peut être réalisée.

Les ajustements des diagrammes d'impédance ont été réalisés avec un circuit série composé de deux sous-circuits R // CPE et, selon la température considérée, avec ou sans une inductance L. Ainsi, au travers des résistivités intragrains R_g des pastilles PVA et GLA, la valeur de l'énergie d'activation intragrain E_g du LSGM12 a pu être déterminée dans le domaine de température compris entre 200°C et 400°C. Sa valeur est proche de 1 eV.

Par ailleurs, ces ajustements ont permis d'obtenir, au travers des facteurs CPE- α , les valeurs des angles de décentrage β . Ainsi, alors que β_g présente une valeur acceptable (proche de 12° à 200°C et se rapprochant de 0° vers 400°C), il a été surprenant d'observer, et ce malgré une densité relative importante des échantillons ($\geq 98,5\%$), que CPE- α_g présente une valeur moyenne assez éloignée de l'unité : $0,64 \pm 0,02$. L'hétérogénéité β_g de la mesure ne proviendrait donc pas uniquement d'une hétérogénéité microstructurale associée aux joints de grains.

Pour terminer, la considération de ces mesures sous l'angle de la permittivité a été réalisée et a montré que l'énergie d'activation de conduction E_g pouvait être égale à la somme des énergies d'activation E_M et E_D intervenant dans les processus de relaxation diélectrique où E_M est l'énergie de migration et E_D est l'énergie associée à la libération d'une lacune $V_{O^{\bullet}}$ attachée à un cluster. Le mécanisme de conduction des anions O^{2-} se réaliserait donc en deux étapes. Dans la première, une lacune $V_{O^{\bullet}}$ serait libérée et, dans la seconde, la migration des anions se produirait au travers matériau.

Références Bibliographiques

- VIII-1 BAUERLE J.E. (1969) Study of solid electrolyte polarization by complex admittance method. *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2657-2670.
- VIII-2 CHEN F. & Liu M. (1998) Study of transition metal oxide doped LaGaO₃ as electrode materials for LSGM-based solid oxide fuel cells. *J. Solid State Electrochem.* **3**, 7-14.
- VIII-3 SHUK P., Greenblatt M. and Croft M. (1999) Hydrothermal synthesis and properties of mixed conducting Ce_{1-x}Tb_xO_{2-δ} solid solutions. *Chem. Mater.* **11**, 473-479.
- VIII-4 KIM J.-D., Kim G.-D., Moon J.-W., Park Y.-I., Lee W.-H., Kobayashi K., Nagai M. and Kim C.-E. (2001) Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* **143**, 379-389.
- VIII-5 HIBINO T., Hashimoto A., Inoue T., Tokuno J., Yoshida S. and Sano M. (2000) A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures. *Science* **288**, 2031-2033.
- VIII-6 SHKERIN S.N., Kovyazina S.A., Beresnev S.M., Kalashnikova N.A. and Martem'yanova Z.S. (2005) Interaction of solid electrolyte La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{2.85} with hydrogen, water vapor and carbon dioxide. *Russian Journal of Electrochemistry* **41**, 174-181.
- VIII-7 LEE C.K. & Ong C.S. (1999) Synthesis and characterisation of rare earth substituted bismuth vanadate solid electrolytes. *Solid State Ionics* **117**, 301-310.
- VIII-8 NGUYEN T.L. & Dokiya M. Electrochemical characterization of (La_{0.9}Sr_{0.1})(Ga_{0.9-y}Mg_{0.1M_y})O_{3-δ} perovskite-type oxides (M=Al, Sc, In). 647-656. 2000.
- VIII-9 TROFIMENKO N. & Ullmann H. (1999) Transition metal doped lanthanum gallates. *Solid State Ionics* **118**, 215-227.
- VIII-10 STEIL M.C., Fouletier J., Kleitz M. and Labrune P. (2000) BiCoVOx: Sintering and grain size dependence of the electrical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 815-818.
- VIII-11 BADWAL S.P.S. & Drennan J. (1994) Interfaces in zirconia based electrochemical systems and their influence on electrical properties. *Science of Ceramic Interfaces II* 71-111.
- VIII-12 VERKERK M.J. & Burggraaf A.J. (1983) Oxygen transfer on substituted ZrO₂, Bi₂O₃ and CeO₂ electrolytes with platinum electrodes. Part II : AC Impedance Study. *J. Electrochem. Soc.* **130**, 78-84.
- VIII-13 BRONIN D.I., Yaroslavtsev I.Y., Nafe H. and Aldinger F. (2004) Identification of the reaction mechanism of the Pt,O₂/La(Sr)Ga(Mg)O_{3-δ} electrode system. *Electrochim. Acta* **49**, 2435-2441.
- VIII-14 EIS Theory. 1-30. 2000.
- VIII-15 GABRIELLI C. (1998) Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. *Solartron analytical* **1**, 1-121.
- VIII-16 KRAUSE S. (2003) Impedance methods. In: *Encyclopedia of Electrochemistry*.

Chapitre VIII : Caractérisations des Propriétés Électriques
par la Spectroscopie d'Impédance

- VIII-17 JIANG S.P., Love J.G. and Badwal S.P.S. (1997) Electrochemical techniques in studies of solid ionic conductor. *Key Engineering Materials* **125-126**, 81-132.
- VIII-18 MACDONALD J.R. (1987) *Impedance Spectroscopy : Emphasizing Solid Materials and Systems*. John Wileys & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore.
- VIII-19 BADWAL S.P.S. & Drennan J. (1987) Ytria-zirconia: effect of microstructure on conductivity. *J. Mater. Sci.* **22**, 3231-3239.
- VIII-20 BADWAL S.P.S. & Ciacchi F.T. (2000) Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells. *Ionics*. **6**, 1-21.
- VIII-21 SCHOULER E., Giroud G. and Kleitz M. (1973) Application selon Bauerle du tracé des diagrammes d'admittance complexe en électrochimie des solides. Partie II : Étude de la conductivité de la zircone stabilisée à l'yttrium. *J. Chim. Phys. Phys. -Chim. Biol.* **70**, 1309-1316.
- VIII-22 STEIL, M.C. (1996) *Apport de la spectroscopie d'impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétérogènes : céramiques à base de zircone cubique*. École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne et École centrale de Lyon.
- VIII-23 KURUMADA M., Iguchi E. and Savitskii D. (2006) Correlation between high ionic conductivity and twin structure of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *J. Appl. Phys.* **100**, 014107-1-014107-9.
- VIII-24 ABRAM E.J., Sinclair D.C. and West A.R. (2003) A strategy for analysis and modelling of impedance spectroscopy data of electroceramics : doped lanthanum gallate. *Journal of electroceramics* **10**, 165-177.
- VIII-25 ABÉLARD P. & Baumard J.F. (1995) The electrical conductivity of cubic stabilized zirconia : The results of an IUPAC collaborative study. *Pure Appl. Chem.* **67**, 1891-1904.
- VIII-26 BRUG G.J., Van Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M. and Sluyters J. (1984) *Journal of Electroanalytical Chemistry* **176**, 275.
- VIII-27 BERMA H. (1939) A torsion microbalance for the determination of specific gravities of minerals. *Am. Mineral.* **24**, 434-440.
- VIII-28 KURUMADA M., Hara H., Munakata F. and Iguchi E. (2005) Electric conduction in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* **176**, 245-251.
- VIII-29 KOMINE S. & Munakata F. (2005) Dielectric relaxation analysis for 8 mol% YSZ single crystal. *J. Mater. Sci.* **40**, 3887-3890.
- VIII-30 ISLAM M.S. & Davies R.A. (2004) Atomistic study of dopant site-selectivity and defect association in the lanthanum gallate perovskite. *J. Mater. Chem.* **14**, 86-93.
- VIII-31 HAAVIK C., Ottesen E.M., Nomura K., Kilner J.A. and Norby T. (2004) Temperature dependence of oxygen ion transport in Sr+Mg-substituted LaGaO_3 (LSGM) with varying grain sizes. *Solid State Ionics* **174**, 233-243.
- VIII-32 GUO X. & Maier J. (2001) Grain Boundary blocking effect in zirconia : A Schottky barrier analysis. *J. Electrochem. Soc.* **148**, E121-E126.

Chapitre VIII : Caractérisations des Propriétés Électriques
par la Spectroscopie d'Impédance

- VIII-33 DESSEMOND L., Muccillo R., Hénault M. and Kleitz M. (1993) Electric conduction-blocking effect of voids and second phases in stabilized zirconia. *Appl. Phys. A* **57**, 57-60.
- VIII-34 IGUCHI E., Nakamura S., Munakata F., Kurumada M. and Fujie Y. (2003) Ionic conduction due to diffusion in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{GaO}_{3-\delta}$ electrolyte. *J. Appl. Phys.* **93**, 3662-3664.
- VIII-35 HUANG K., Tichy R.S. and Goodenough J.B. (1998) Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO_3 : Part I, Phase Relationships and Electrical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2565-2575.
- VIII-36 MATHEWS T., Sellar J.R., Muddle B.C. and Manoravi P. (2000) Pulsed laser deposition of doped lanthanum gallate and in situ analysis by mass spectrometry of the laser ablation plume. *Chem. Mater.* **12**, 917-922.
- VIII-37 HUANG P.-N. & Petric A. (1996) Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1644-1648.
- VIII-38 KHARTON V.V., Shaula A.L., Vyshatko N.P. and Marques F.M.B. (2003) Electron-hole transport in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte : effects of ceramic microstructure. *Electrochim. Acta* **48**, 1817-1828.
- VIII-39 POLINI R., Pamio A. and Traversa E. (2004) Effect of synthetic route on sintering behaviour, phase purity and conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 perovskites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1365-1370.
- VIII-40 RUNGE H. & Guth U. (2004) Influence of A-site deficiencies in the system $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ on structure and electrical conductivity. *Journal of Solid State Electrochemistry* **8**, 272-276.
- VIII-41 GERHARDT R. (1994) Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 1491-1506.
- VIII-42 FRÖLICH H. (1958) *Theory of Dielectric*. Clarendon, Oxford.

CONCLUSIONS

GÉNÉRALES

C'est le commencement qui est le pire, puis le milieu puis la fin ;

à la fin, c'est la fin qui est le pire.

[Samuel Beckett – Acteur et comédien]

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Une pile à combustible est un système de conversion énergétique qui produit de l'électricité et de la chaleur en associant un gaz combustible et un gaz oxydant à des électrodes reliées par un électrolyte conducteur en ions. Sa principale caractéristique est de transformer de manière immédiate l'énergie chimique en énergie électrique produisant ainsi une meilleure efficacité de conversion.

D'un point de vue environnemental et économique, la pile à combustible est probablement l'alternative la plus appropriée en tant que sources d'énergie. En plus d'appartenir aux systèmes à énergie verte renouvelable, elle offre l'avantage, d'une part, de pouvoir stocker cette énergie, et d'autre part, de la libérer au moment opportun. De plus, ces systèmes sont très versatiles : ils peuvent être mobiles ou stationnaires et couvrent des dimensions de différents ordre de grandeur (batterie de caméscope, voiture ou encore installation de cogénération industrielle).

Il nous parut dès lors intéressant d'étudier les propriétés électriques d'un matériau conducteur en anions O^{2-} : $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$. Ce matériau est l'électrolyte d'une pile à combustible dite à oxyde solide utilisée dans le domaine des températures comprises entre 500°C et 800°C.

Ainsi, dans le but d'éviter des réactions chimiques parasites engendrées par le contact direct des gaz réactionnels, cet électrolyte doit présenter une texture à porosité ouverte nulle. Dans le cas contraire, ces réactions provoquent une perte d'efficacité électrique accompagnée d'une dégradation chimique et mécanique de la pile. De plus, la présence d'une porosité fermée au sein de l'électrolyte perturbe le chemin de percolation des anions O^{2-} desservant ainsi le mécanisme de conduction.

En outre, la présence d'une porosité ouverte ou fermée engendre un artéfact lors de la caractérisation des propriétés électriques du matériau par la spectroscopie d'impédance complexe. Ces porosités sont susceptibles d'induire des erreurs d'interprétations lors de la déconvolution des processus de conduction intragrains et intergrains. Pour ces deux raisons, le matériau électrolytique doit être dense.

Pour ce faire, les études réalisées sur le frittage des matériaux en phase solide ont montré que la granulométrie d'une poudre favorable à une bonne densification était le résultat d'un compromis :

- il est préférable de disposer d'une poudre parfaitement désagglomérée ;
- la poudre doit présenter un rayon de grain judicieux, une granulométrie trop petite conduit rapidement à une microstructure à gros grains pour une densification médiocre et une granulométrie trop grossière produit une vitesse de densification absolue trop faible ;
- la microstructure du compact à cru doit être la plus homogène possible ;
- et son taux de compaction doit être le plus élevé possible.

L'objectif expérimental de ce travail a donc été de préparer une poudre de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ désagglomérée, de taille de particules proche du micron, de distribution uniforme et qui devait être utile à la préparation de pièces céramiques de densité relative supérieure à 95 %.

Afin de réaliser ces objectifs, il nous parut intéressant d'étudier les mécanismes structuraux et microstructuraux présents dans les procédés de synthèse des poudres, lors de leur mise en forme et lors du frittage des comprimés formés.

Pour ce faire, quatre procédés de synthèse ont été étudiés. Le premier, la réaction à l'état solide, a montré que la préparation du LSGM12 à partir de ces oxydes et carbonates correspondants forme de multiples phases secondaires. Elles résultent d'une limitation géométrique : les contacts intergranulaires. Dans ce cas, le LSGM12 se forme en deux étapes. Dans la première, vers 1100°C, la phase perovskite LaGaO_3 apparaît avant de subir, dans la seconde, vers 1300°C, l'insertion des cations Sr^{2+} et Mg^{2+} . Sans broyages intermédiaires, la préparation de la phase perovskite substituée $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ exempte de phases secondaires exige alors une température de calcination relativement élevée (1500°C). Leur utilisation permet d'abaisser la température d'une centaine de degrés Celsius.

En outre, ces températures activent les mécanismes de croissance des grains et de frittage de manière relativement importante. Ainsi, une étape de broyage en fin de cycle thermique, coûteuse en énergie et en temps, est nécessaire pour obtenir une poudre désagglomérée dont le maximum de la distribution en taille des particules resterait proche du micron.

Afin d'éviter ces inconvénients, trois procédés de synthèse utilisant « la chimie douce » ont été étudiés : la méthode Pechini, le procédé de synthèse par prise au piège stérique et le procédé de synthèse par gélification – lyophilisation et autocombustion. Ces différents procédés ont comme avantage principal de débiter la synthèse par une étape d'homogénéisation des réactifs à l'échelle moléculaire limitant ainsi la formation ultérieures de phases secondaires. Ils permettent également de mieux contrôler la croissance cristalline et donc, in fine, la distribution en taille des particules.

Toutes trois montrent que la formation du LSGM12 ne passe plus par des intermédiaires réactionnels issus des contacts intergranulaires. Globalement, ces trois procédés utilisent des mécanismes structuraux similaires : les cations Sr^{2+} et Mg^{2+} semblent s'insérer dans la phase perovskite au fur et à mesure qu'elle se forme. Seules les composés $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ et le LaSrGaO_4 apparaissent en début de réaction (entre 800°C et 1000°C selon le procédé de synthèse employé) mais finissent par disparaître quand la température devient plus élevée : 1300°C pour $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ et $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ et 1400°C pour LaSrGaO_4 . À l'inverse, la diffusion de matière orchestrée par la nature des agents organiques conduit à des textures différentes.

En effet, la méthode Pechini qui se réalise à partir d'une réaction d'estérification entre l'acide citrique (ligand des cations) et l'éthylène glycol produit une texture comparable à celle d'une meringue. Le broyage manuel dans un mortier en agate produit des particules de taille relativement importante et de distribution assez large (entre 10 et 100 μm). Ces particules ont la particularité de présenter des pores sphéroïdes criblant l'ensemble du matériau.

Ainsi, lors de la mise en forme à froid des comprimés à cru, cette poudre introduit une double porosité : une porosité intragranulaire et une porosité intergranulaire. Grâce à la concavité particulière des pores sphéroïdes, la première disparaît en dessous de 1300°C. La seconde, elle, fonction de la taille des agrégats, persiste même après les étapes de consolidation intergranulaire et de frittage. Après un traitement thermique de 6 h à 1450°C, le matériau présente une densité relative proche de 90 % accompagnée d'une porosité ouverte de 2 %. Cet essai est donc impropre à la mise en œuvre d'une pile à combustible. De plus, comme nous l'avons vu lors de l'analyse des mesures d'impédance, la déconvolution correcte des processus de conduction n'est pas possible et aucune information exacte ne peut être obtenue quant aux mécanismes de conduction.

Les procédés de synthèse par prise au piège stérique et par gélification – lyophilisation – autocombustion (GLA) permettent de réaliser une meilleure maîtrise de la distribution en taille de particules. Le premier utilise l'alcool polyvinylique (PVA) comme agent texturant et le second l'hydroxypropylméthyle cellulose (HPMC). Les deux procédés produisent des précurseurs présentant une texture peu dense, ouverte et faiblement rigide. Ainsi, selon le procédé de synthèse étudié, deux poudres ont été retenues : la PVA 1100 et la GLA 1200 (ces nombres correspondent aux températures de calcination des précurseurs respectifs). Après calcination, un faible pressage uniaxial (25 MPa) est suffisant pour faire effondrer la texture et produit une poudre de distribution en taille de particules uniforme : $d_{0,5}$ (PVA 1100) = 2,3 μm et $d_{0,5}$ (GLA 1200) = 1,6 μm .

Les compacts à cru sont obtenus après une mise en forme sous un pressage uniaxial (50 MPa) suivi d'un pressage isostatique à 220 MPa. Le frittage peut être divisé en quatre étapes :

- 1) la coalescence des grains apparaît à 1100°C pour la série PVA et à 1200°C pour la série GLA ;

pour les deux séries :

- 2) la porosité ouverte diminue entre 1200°C et 1400°C ;
- 3) la porosité ouverte est piégée à 1400°C lors de densification de la surface des pastilles ;
- 4) la porosité fermée résiduelle diminue au-dessus de cette température.

Ainsi, après un traitement thermique de 6 h à 1450°C, la densité relative des deux séries est supérieure à 98,5 %. La porosité résiduelle est distribuée de manière homogène et est essentiellement localisée aux joints triples. La déconvolution des contributions intergrain et intragrain peut être réalisée sur les diagrammes d'impédance.

Entre 200°C et 400°C, domaine de température où il est possible d'observer les deux contributions, l'arc hautes fréquences est attribué aux processus intragrains et celui des fréquences intermédiaires aux processus intergrains. Les ajustements ont été réalisés à partir d'un circuit série composé de deux sous-circuits R//CPE. Ce circuit est additionné ou non d'une inductance en fonction de la température d'enregistrement considérée.

Ainsi, l'énergie d'activation du mécanisme de conduction E_g obtenue dans ce domaine de température est proche de 1 eV et est égale à la somme des énergies d'activation de migration E_M (~ 0,96 eV) et de libération E_D (~ 0,06 eV) d'une lacune anionique attachée à un cluster. Ces deux dernières énergies ont été déterminées non plus en considérant le matériau selon son caractère résistif dans le plan de l'impédance mais au travers de ses pertes diélectriques et de ses processus et temps de relaxation.

Pour le reste, l'annulation du facteur blocage α_R aux plus hautes températures d'enregistrement n'a pas été observée. Ainsi, il n'est pas possible de dire si l'énergie d'activation E_2 associée à la résistivité totale est égale ou non à celle correspondant aux processus intragrains pour les températures supérieures à 400°C.

Pour terminer, alors que le matériau est dense (~ 99,3 % pour les pastilles caractérisées par spectroscopie d'impédance) et qu'aucune phase secondaire n'est observée aux joints de grains, le facteur CPE- α_{ig} présente malgré tout une valeur très éloignée de l'unité ($0,64 \pm 0,02$). Il semblerait ainsi que l'hétérogénéité β_{ig} de la mesure ne proviendrait donc pas uniquement d'une hétérogénéité microstructurale. Dès lors, en perspective, il serait intéressant :

- 1) de trouver quelle est origine de la distribution en temps de relaxation des processus intergrains en augmentant, par exemple, la taille des grains dans le matériau fritté, en réalisant de la cartographie par microscopie électronique ou encore en utilisant une poudre de départ exempte de nodules de MgO ;
- 2) de vérifier si le facteur blocage α_R s'annule à une température critique en effectuant des mesures d'impédance sur des échantillons présentant un facteur géométrique plus grand et d'ainsi vérifier si E_2 est bien égal à E_M .

Par ailleurs, des premiers essais ont montré que la poudre GLA 1200 pouvait être employée pour préparer un disque mince de 100 μm d'épaisseur et de densité relative égale à $98 \pm 2\%$. L'étape suivante consisterait donc à préparer un film de LSGM12 utile à la fabrication d'une pile à combustible.

ANNEXE 1

STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DU $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$

ANNEXE 1 : STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DU $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$

Les représentations suivantes permettent de mettre en évidence les différences structurales existants entre les groupes d'espace du LSGM12 qui ont été proposés pour décrire la structure de ce composé à température ambiante. L'évolution de la structure en fonction de la température est également discutée.

A1.1 REPRÉSENTATIONS DES GROUPES D'ESPACE À TEMPÉRATURE AMBIANTE

A.1.1. Représentations des positions atomiques

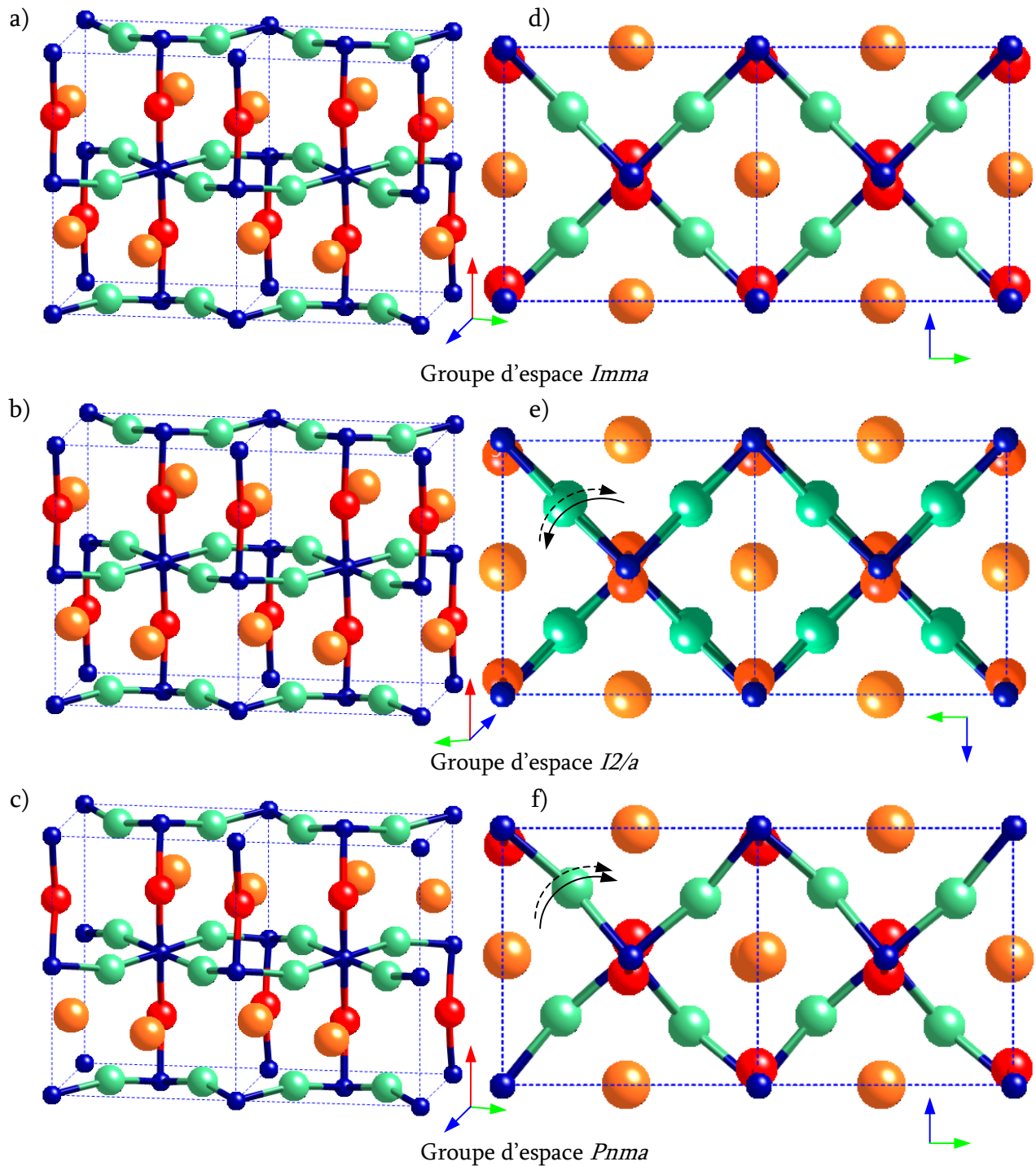
La première représentation de la structure cristallographique est réalisée à l'aide des positions atomiques [A1-1] [A1-2] décrites au sein des groupes d'espace considérés. Sur les figures suivantes, les atomes oranges, bleus, rouges et verts représentent respectivement les atomes occupant les sites A (La/Sr) et B (Ga/Mg) de la phase perovskite, les oxygènes apicaux et équatoriaux des octaèdres BO_6 .

Afin de faciliter les comparaisons et en raison du fait que les groupes spatiaux possèdent des éléments de symétrie différents, nous n'avons pas orienté les mailles sur la base des axes a, b et c mais en nous référant à la longueur relative des trois axes. Ceux-ci sont repris dans le tableau suivant et seront, dorénavant, désignés sur les figures qui suivent à l'aide de leur couleur correspondante.

Tableau A1 - 1 : Normalisation des axes relatifs aux différents groupes d'espace

Groupe d'espace	<i>Pnma</i>	<i>I2/a</i>	<i>Imma</i>	Couleur de l'axe
Symétrie	Orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique	
Grand axe	b	a	b	Rouge
Axe intermédiaire	c	b	c	Bleu
Petit axe	a	c	a	Vert

Les figures A1-1 suivantes montrent les structures cristallographiques du $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ à température ambiante (*Pnma*, *I2/a* et *Imma*) à trois dimensions et en projection perpendiculaire à l'axe le plus long.



Figures A1 - 1 : Représentations 3D (a, b et c) et selon l'axe de plus grande longueur (d, e et f) des groupes d'espace *Imma*, *I2/a* et *Pnma* - les atomes oranges et bleus représentent les atomes occupant les sites A (La/Sr) et B (Ga/Mg) de la phase perovskite ; les atomes rouges et verts correspondent aux oxygènes apicaux et équatoriaux des octaèdres BO_6

Contrairement aux représentations en trois dimensions (voir les figures A1-1a à A1-1c) qui permettent difficilement d'observer les différences cristallographiques, les projections le long de l'axe de plus grande longueur montrent que les oxygènes en position équatoriale (sphères de couleur verte) semblent quitter leur position idéale

pour pivoter autour de la liaison Ga-O centrale parallèle à l'axe le plus long (voir flèches sur les figures A1-1e et A1-1f).

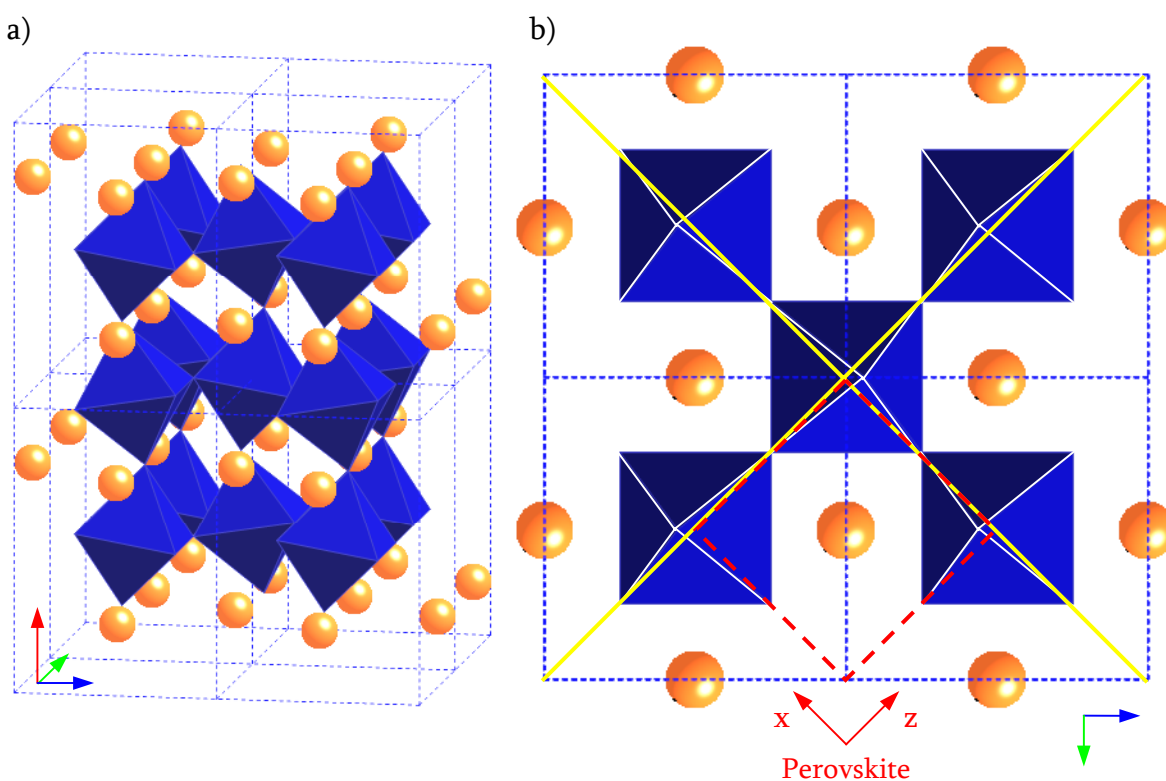
Pour mieux mettre en évidence les différences structurales, une seconde manière de représenter ces groupes d'espace consiste à étudier les modes de connexions des sites octaédriques BO_6 .

A.1.2. Représentations à l'aide des octaèdres

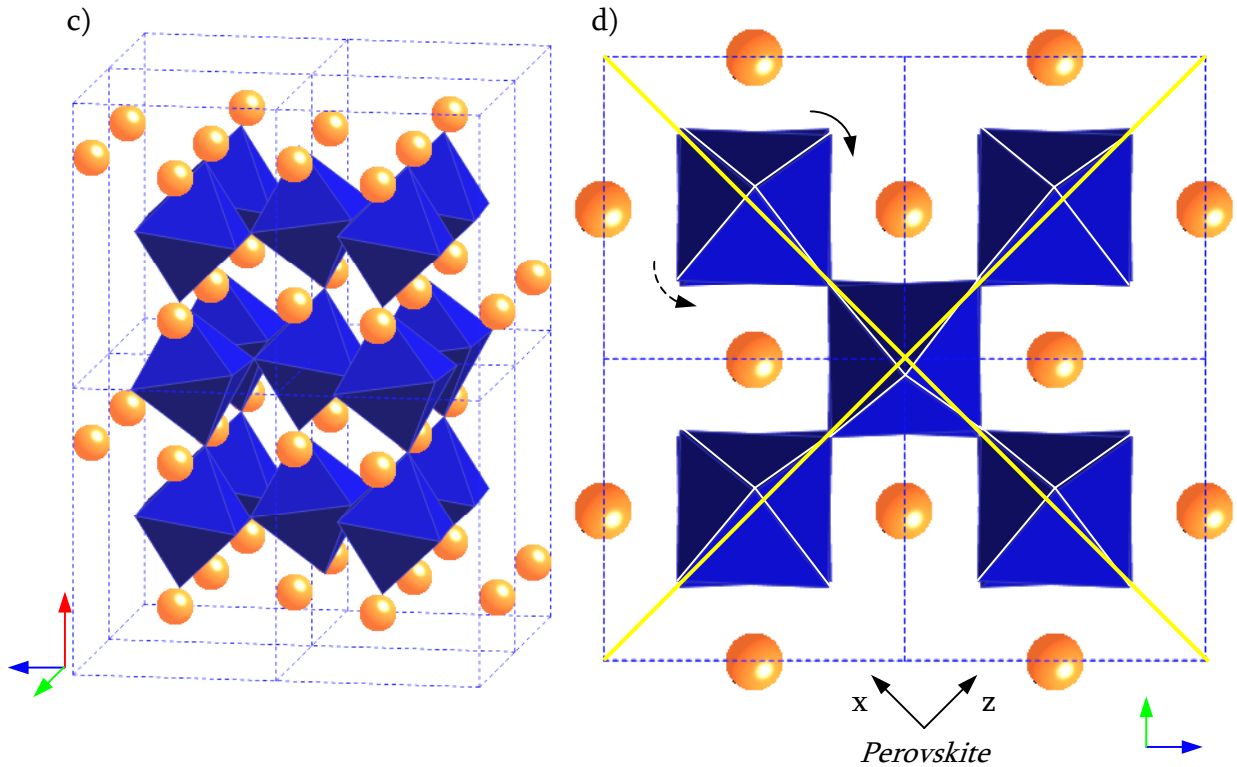
Comme dans le premier type de représentation, les vues en trois dimensions (voir les figures A1-2a, A1-2c et A1-2f) rendent inappropriées l'observation des différences structurales.

Ainsi, comme précédemment, nous avons également représenté la projection de la structure le long de l'axe de plus grande longueur (voir les figures A1-2b, A1-2d et A1-2g).

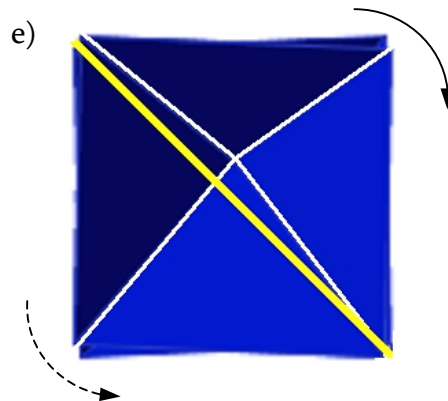
Selon cette perspective, il est possible d'observer les basculements des octaèdres selon les directions $\langle 100 \rangle_{\text{cube}}$ de la maille cubique perovskite : les traits en jaune y représentent respectivement les directions $\langle 100 \rangle_{\text{cube}}$ et $\langle 001 \rangle_{\text{cube}}$, en d'autre terme, les axes x et z de cette maille. Celle-ci est symbolisée à l'aide du losange en pointillés rouges sur la figure A1-2b.



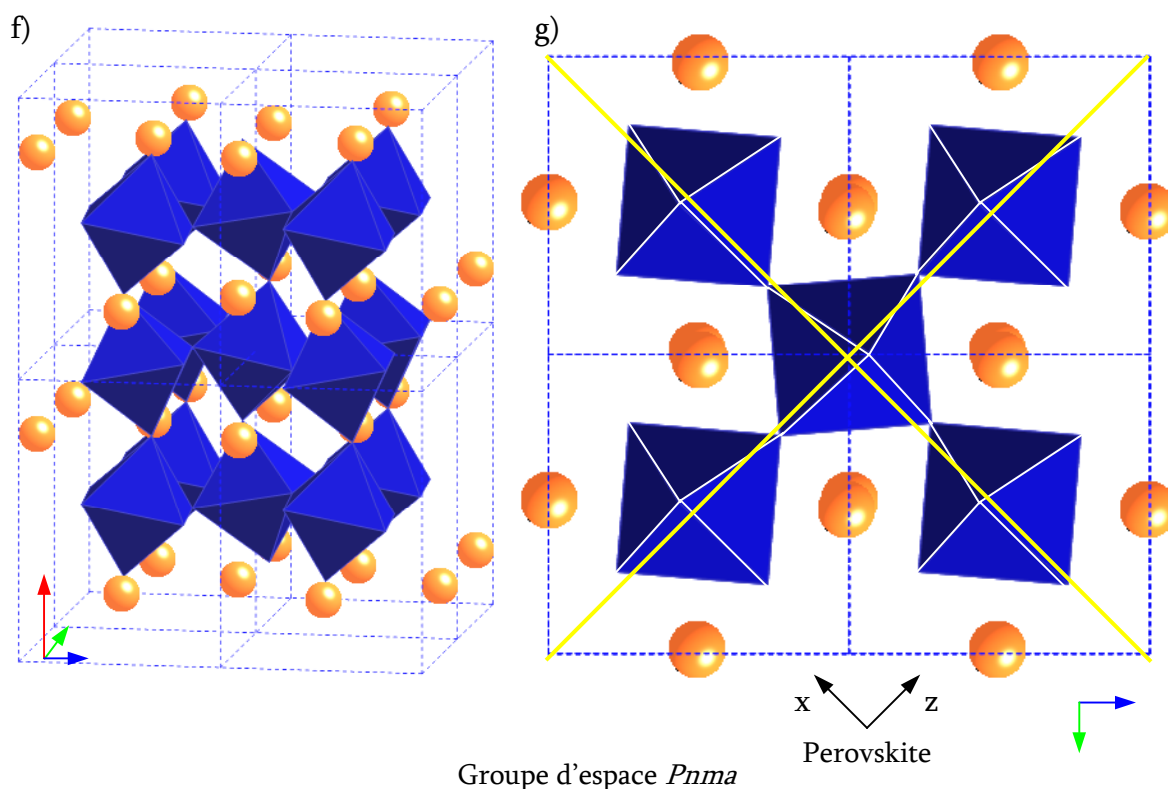
Groupe d'espace *Imma*



Groupe d'espace $I2/a$



Grossissement de la figure A1-2d et observation du basculement en anti-phase : les octaèdres situés à l'avant-plan et à l'arrière-plan basculent respectivement selon le sens horloger (flèche en trait plein) et anti-horloger (flèche en pointillés)



Figures A1 - 2 : Représentations 3D et selon l'axe de plus grande longueur des groupes d'espace $Imma$, $I2/a$ et $Pnma$

Ainsi, l'analyse de la [figure A1-2b](#) correspondant au groupe d'espace $Imma$ montre qu'aucun basculement n'est observé selon la direction $\langle 010 \rangle_{\text{cube}}$: les octaèdres d'arrière-plan et d'avant-plan ne pivotent pas (leurs arêtes restent parallèles aux axes de la grande maille) et restent superposés les uns par rapport aux autres.

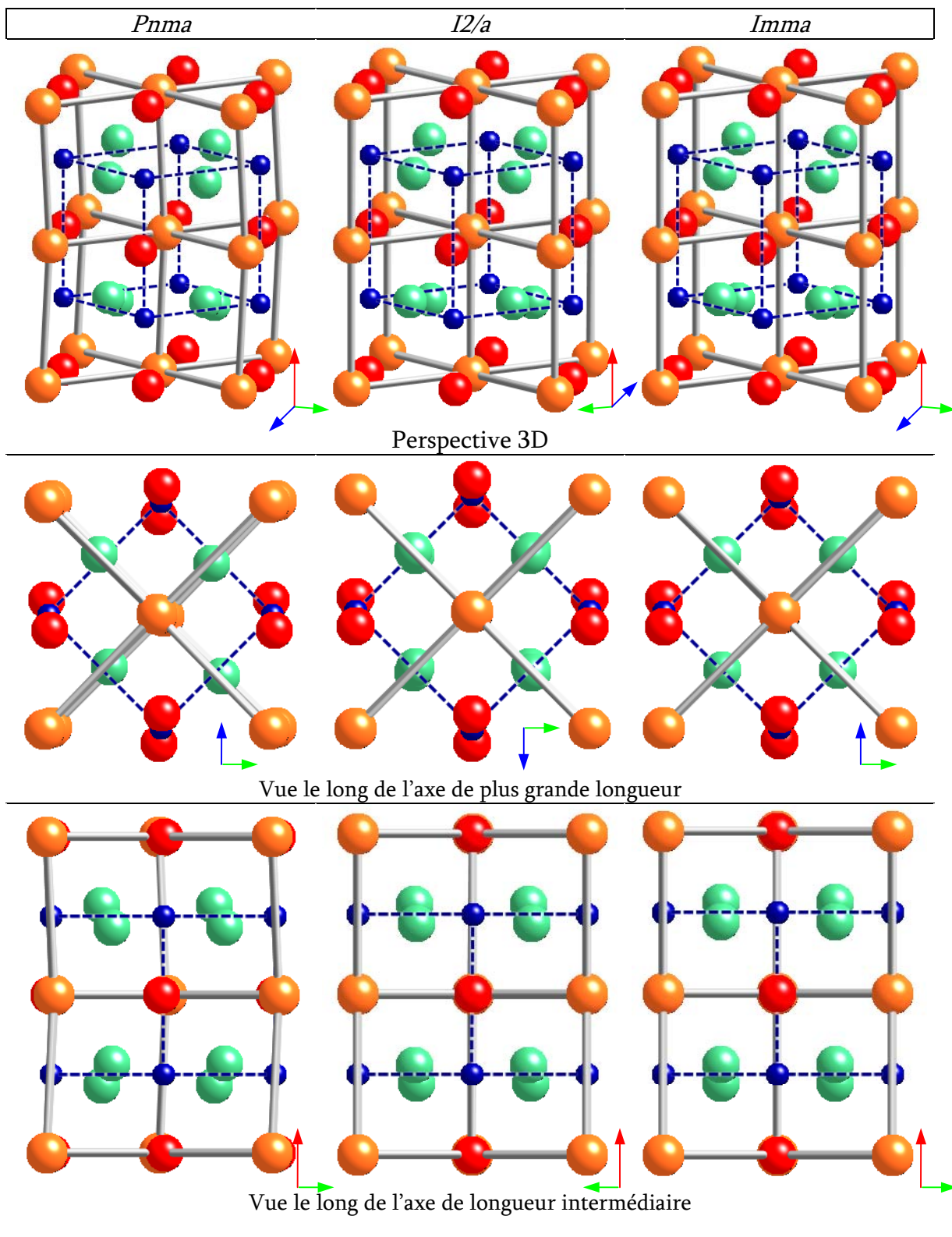
Par contre, des basculements en anti-phase sont observés le long des directions $\langle 100 \rangle_{\text{cube}}$ et $\langle 001 \rangle_{\text{cube}}$. Il en résulte que les sommets des octaèdres s'alternent de par et d'autre du trait jaune considéré (ces traits correspondent aux axes x et z de la maille perovskite). Ceci correspond à la description reprise par la notation de Glazer $b^- a^0 b^-$ (cf. [Chapitre II.3.2.3](#)).

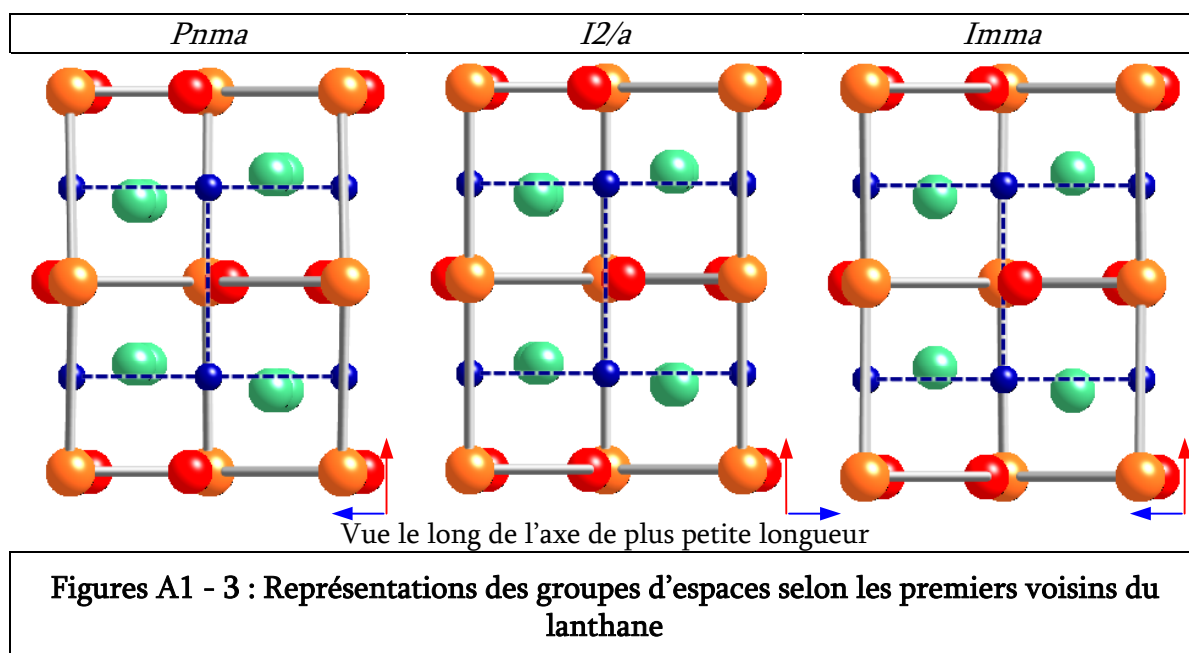
Les groupes $Pnma$ et $I2/a$ présentent la même description que le groupe d'espace $Imma$ si ce n'est, qu'à celle-ci, vient s'ajouter le basculement des octaèdres selon la direction $\langle 010 \rangle_{\text{cube}}$ (l'axe y de la maille perovskite). Ainsi, il est possible d'observer que les octaèdres d'avant-plan et d'arrière-plan pivotent dans le même sens (en phase) pour le groupe d'espace $Pnma$ (voir [figure A1-2g](#)) alors qu'il le font de manière opposée (en anti-phase) pour le groupe $I2/a$ (voir sur les [figures A1-2d](#) et [A1-2e](#)). Pour rappel, les descriptions de ces basculements au moyen des notations de Glazers sont respectivement $b^- a^+ b^-$ et $b^- a^- b^-$ pour $Pnma$ et $I2/a$.

La représentation suivante décrit les structures cristallographiques des groupes d'espace considérés à l'aide des positions atomiques mais cette fois-ci en considérant les premiers voisins de l'atome de lanthane.

A.1.3. Représentations à partir des premiers voisins du lanthane

Cette représentation permet d'observer très aisément la maille perovskite (traits en pointillés bleu foncé) centrée sur l'atome de lanthane. Les figures suivantes illustrent, à titre informatif, les groupes d'espace selon, d'une part, une vue en perspective et, d'autre part, les trois directions de l'espace. Seules les liaisons La-La sont représentées.





A1.2 ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU LSGM12 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Parce que les mécanismes de conduction et les propriétés de transport du LSGM12 dépendent directement de sa structure cristallographique, plusieurs auteurs ont étudié ses transitions de phases dans le domaine des hautes températures. À titre informatif, leurs observations sont résumées ci-dessous (voir également [figure A1-4](#)).

Une analyse thermique (ATD) effectuée sur un échantillon de LSGM12 par Drennan et al. [[A1-3](#)] a montré la présence d'un pic endothermique détecté à 172°C. Les diffractogrammes X réalisés de part et d'autre de cette température montrent une levée de dégénérescence (apparition de multiplets) lorsque la température augmente. En s'appuyant sur des conclusions obtenues à partir d'observations similaires réalisées sur un échantillon de LaGaO_3 pur (la transition a lieu à plus basse température : 145°C [[A1-4](#)]), les auteurs ont pu conclure qu'une transition de la symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$) vers une symétrie rhomboédrique ($R3c$) s'opérait à cette température.

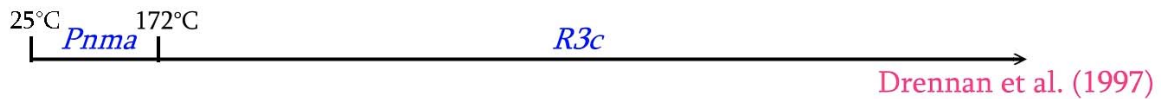
Par diffraction des neutrons, Slater et al. [[A1-5](#)] ont collecté des données aux températures de 25°C, 250°C, 500°C, 750°C et 1000°C. Deux transitions de phases ont été observées : la première est comprise entre 25°C et 250°C et la seconde entre 500°C et 750°C. La structure à la température ambiante de symétrie monoclinique pseudo-orthorhombique (groupe d'espace $I2/a$) deviendrait ainsi monoclinique pseudo-rhomboédrique avant de se transformer complètement en une symétrie rhomboédrique ($R3c$).

Plus récemment, à l'aide de la même technique de caractérisation, Lerch et al. [A1-6] ont étudié la structure du LSGM12 à température ambiante, à 800°C et à 1000°C. Les auteurs ont reporté que la structure déterminée à température ambiante (de type perovskite distordue *Imma*) transitait à plus hautes températures vers une structure parfaitement symétrique de type perovskite (*Pm3m*).

Dans leur étude, Vasylechko et al. [A1-2] ont réalisé l'acquisition de diffractogrammes aux neutrons à plusieurs températures depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C. Leurs résultats semblent indiquer qu'une transition de phase *I2/a* – *R3c* serait observée à 500°C et une seconde *R3c* – *R-3c* à 600°C.

Comme nous le voyons, en raison des déformations extrêmement faibles présentes au sein de la structure cristallographique du LSGM12 et des températures d'acquisition des diffractogrammes, les conclusions relatives aux différences structurales semblent être peu aisées à mettre en évidence par les techniques de caractérisations usuelles.

Diffraction RX



Diffraction des neutrons

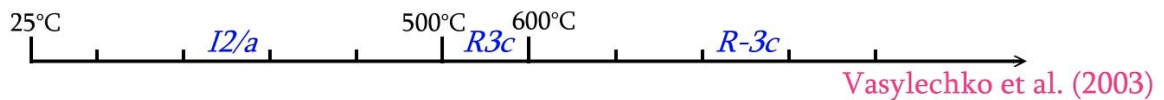
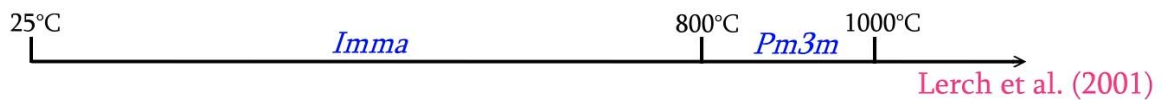
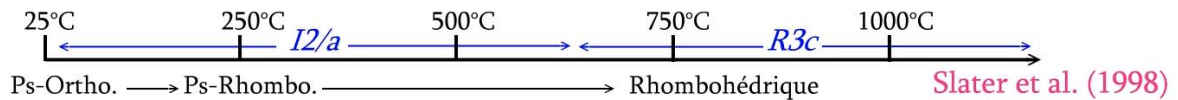


Figure A1 - 4 : Transitions de phases observées relatives à la composition LSGM12 selon respectivement [A1-3] [A1-5] [A1-6] et [A1-2] – les graduations correspondent aux températures d'acquisition des données

Références Bibliographiques

- A1-1 SLATER P.R., Irvine J.T.S., Ishihara T. and Takita Y. (1998) The structure of the oxide ion conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ by powder neutron diffraction. *Solid State Ionics* **107**, 319-323.
- A1-2 VASYLECHKO L., Vashook V., Savytskii D., Senyshyn A., Niewa R., Knapp M., Ullmann H., Berkowski M., Matkovskii A. and Bismayer U. (2003) Crystal structure, thermal expansion and conductivity of anisotropic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-2x}\text{Mg}_{2x}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0.05, 0.1$) single crystals. *J. Solid State Chem.* **172**, 396-411.
- A1-3 DRENNAN J., Zelizko V., Hay D., Ciacchi F.T., Rajendran S. and Badwal S.P.S. (1997) Characterisation, conductivity and mechanical properties of the oxygen-ion conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$. *J. Mater. Chem.* **7**, 79-83.
- A1-4 O'BRYAN H.M., Gallagher P.K., Berkstresser G.W. and Brandle C.D. (1990) *J. Mater. Chem.* **5**, 183.
- A1-5 SLATER P.R., Irvine J.T.S., Ishihara T. and Takita Y. (1998) High-temperature powder neutron diffraction study of the oxide ion conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$. *J. Solid State Chem.* **139**, 135-143.
- A1-6 LERCH M., Boysen H. and Hansen T. (2001) High-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 445-455.

ANNEXE 2

SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX PAR LA MÉTHODE DE CZOCHRALSKI

ANNEXE 2 : SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX PAR LA MÉTHODE DE CZOCHRALSKI

La technique de Czochralski permet de préparer des monocristaux volumineux par croissance contrôlée à partir d'une phase fondue solidifiée à une interface. Le procédé de base est toujours plus ou moins le même que celui développé dans les années 50 pour la préparation de cristaux de silicium semi-conducteurs.

La croissance cristalline se produit dans une chambre (figure A2-1) à partir de silicium fondu dans un creuset en quartz.

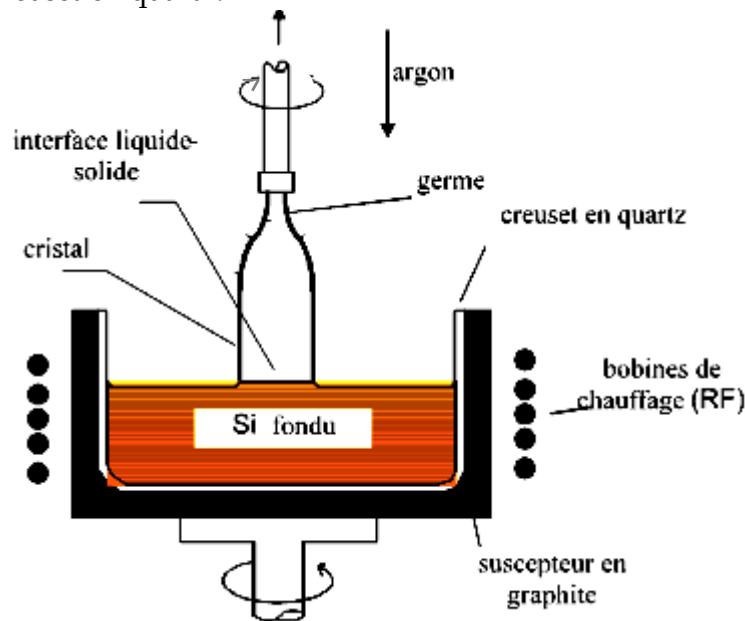


Figure A2 - 1 : Chambre de croissance d'un germe de silicium

Elle comprend les étapes suivantes :

- 1) les gaz à l'intérieur de la chambre de croissance sont évacués avant d'être remplacés par un gaz inerte. Celui-ci sert à empêcher le contact de l'air avec la fonte pendant la croissance cristalline ;
- 2) la charge de silicium à l'intérieur de la chambre est alors fondue (point de fusion de silicium = 1421°C) ;
- 3) un germe de silicium (de diamètre proche de 5 mm et de longueur comprise entre 100 et 300 mm) orienté avec des tolérances précises est mis en contact avec le silicium fondu. L'orientation de ce germe imposera l'orientation cristalline du lingot. Le germe est tenu par un mandrin en molybdène suspendu par un fil en acier inoxydable qui est relié à une plate-forme laquelle supporte les moteurs ;
- 4) les moteurs, commandés par ordinateur, impriment au germe les mouvements de translation, de rotation et de retrait. Le germe tourne dans le sens des aiguilles d'une montre et le creuset dans le sens contraire.

Au départ, on imprime un mouvement rapide au germe pour obtenir un cylindre de silicium de la grosseur d'un doigt environ (figure A2-2). On ralentit ensuite le mouvement ; plus la vitesse est faible, plus le diamètre du lingot est important. Pour obtenir un diamètre de lingot de 150 mm, il faut une vitesse de tirage vertical de 50 mm/h ; pour un diamètre de 75 mm, il faut une vitesse de 100 mm/h. À la fin du tirage, on obtient un lingot qui peut atteindre 1 à 2 m de longueur (voir figure A2-3).



Figure A2 - 2 : Schéma de tirage d'un lingot de silicium monocristallin

Figure A2 - 3 : Lingot de silicium monocristallin obtenu par la méthode Czochralski



Ce procédé est également utilisé pour la préparation de céramiques élaborées. Le [tableau A2-1](#) en présente quelques-unes. Il indique quelles sont les propriétés recherchées du matériau ainsi que quelques caractéristiques propres au procédé.

Tableau A2 - 1 : Exemples de matériaux préparés à partir de la méthode Czochralski

Matériau	Propriété recherchée	Caractéristique du procédé
$\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Ce}_{2x}\text{Si}_2\text{O}_7$ [A2-1]	Scintillateur inorganique	Creuset en iridium
GaAs [A2-2]	Composants en micro- et optoélectronique	Creuset en BN
$\text{RE}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ où RE = La, Pr ou Nd [A2-3]	Cristaux piézoélectriques	Creuset en Pt ou Ir, atmosphère Ar – O ₂
$\text{RCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ où R = terre-rares [A2-4]		Creuset en iridium
ABCO_4 où A = Sr ou Ca ; B = La, Pr ou Nd et C = Al, Fe, Mn ou Cr [A2-5]	Substrats utilisés pour déposer des films minces de matériau supraconducteur hautes températures	Creuset en iridium, atmosphère N ₂ – O ₂

Références Bibliographiques

- A2-1 YAN C., Zhao G., Hang Y., Zhang L. and Xu J. (2006) Czochralski growth and crystal structure of cerium-doped $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ scintillator. *Mater. Lett.* **60**, 1960-1963.
- A2-2 RUDOLPH P. & Jurisch M. (1999) Bulk growth of GaAs An overview. *J. Cryst. Growth* **198/199**, 325-335.
- A2-3 SATO J., Takeda H., Morikoshi H., Shimamura K., Rudolph P. and Fukuda T. (1998) Czochralski growth of $\text{RE}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (RE=La, Pr, Nd) single crystals for the analysis of the influence of rare earth substitution on piezoelectricity. *J. Cryst. Growth* **191**, 746-753.
- A2-4 TAKEDA H., Nakao H., Izukawa S., Shimizu H., Nishida T., Okamura S. and Shiosaki T. (2006) Growth and piezoelectric properties of $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ and $\text{RCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (R: rare-earth elements) single crystals. *J. Alloys Compd.* **408-412**, 474-479.
- A2-5 NOVOSSELOV A., Zimina G., Komissarova L. and Pajaczkowska A. (2006) Synthesis and characterization of solid solutions in ABCO_4 system. *J. Cryst. Growth* **287**, 305-308.

ANNEXE 3

ANALYSE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE

ANNEXE 3 : ANALYSE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE

Les mesures d'adsorption de gaz sont largement utilisées pour la caractérisation de nombreux solides poreux (oxydes, zéolithes ou polymères organiques). Ces mesures permettent, entre autre, de déterminer la surface spécifique d'un échantillon et/ou la distribution en taille de pores.

Bien que différentes techniques peuvent être utilisées pour déterminer la quantité de gaz adsorbée, les méthodes volumétriques sont généralement employées pour mesurer les isothermes d'azote à une température de 77 K. Les méthodes gravimétriques sont, elles, plus spécialement utilisées pour l'étude de l'adsorption de vapeur à des températures proches de celle ambiante.

Les isothermes sont généralement construites point par point après l'admission ou le retrait d'une quantité connue de gaz (injection à l'aide d'un piston). Chaque point est mesuré après une durée adéquate répondant à un état d'équilibre. Généralement, la quantité de gaz adsorbée v est donnée en fonction de la pression relative P/P^0 où P est la pression de la phase gazeuse et P^0 la pression à saturation à la même température T . Dans ces conditions, l'isotherme d'adsorption peut être représentée pour un système solide – gaz par :

$$v = f(P/P^0)_T$$

Notons que la surface du solide devra être exempte de toute autre molécule adsorbée. Cette opération se réalise généralement en dégazant le solide avant de mesurer l'isotherme d'adsorption physique. Il est évident que les conditions du pré-traitement devront rester suffisamment douces pour éviter toute modification des caractéristiques texturales de l'échantillon mais suffisamment sévères que pour obtenir une surface "propre".

Dans les cas précédemment étudiés ([Chapitre III à VI](#)), chaque échantillon a été dégazé à température ambiante pendant 12 h. La pression finale obtenue est généralement comprise entre $5,5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-3} Pa.

A3.1 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES SELON LEUR FORME ET LEUR BOUCLES D'HYSTÉRÈSES

En 1940, Brunauer S. et al. [[A3-1](#)] ont proposé de classer les isothermes de physisorption en cinq groupes numérotés de I à V. Cette classification relie la forme des isothermes à la fois à la taille moyenne des pores du solide étudié et à l'intensité des interactions de surface gaz – solide. En 1999, Rouquerol F. et al. [[A3-2](#)] en ont ajouté une sixième. Ces six types sont représentés schématiquement sur la [figure A3-1](#).

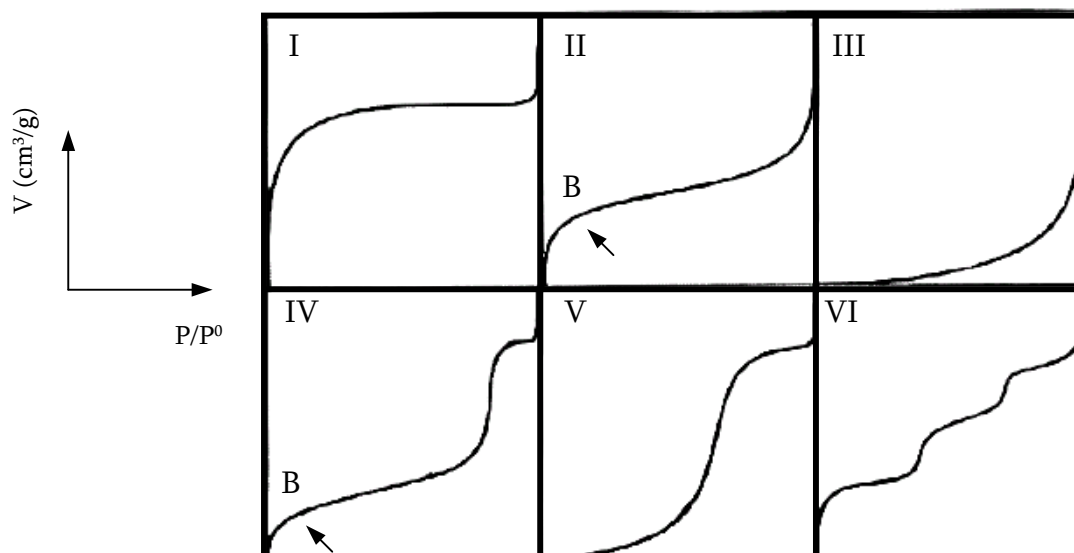


Figure A3 - 1 : Les six classes d'isothermes d'adsorption selon Brunauer S. et Rouquerol F.

Il est généralement admis que :

- les isothermes de type I sont caractéristiques des échantillons microporeux (diamètres de pores < 2 nm). La caractéristique principale d'une isotherme de type I est le long plateau qui indique une faible formation de multicouche de molécule d'azote. Le remplissage des micropores peut avoir lieu soit dans des pores de dimensions moléculaires (c'est-à-dire le remplissage des premiers micropores) à basse pression relative, soit dans des micropores plus larges dans un domaine de pressions relatives plus élevées. Les isothermes correspondant sont respectivement dits de type Ia et Ib (figure A3-2). Dans leur forme "idéale", les deux types sont réversibles (l'isotherme d'adsorption correspond à celle de désorption) et tous deux possèdent des plateaux quasiment horizontaux sur un large domaine de hautes pressions relatives.

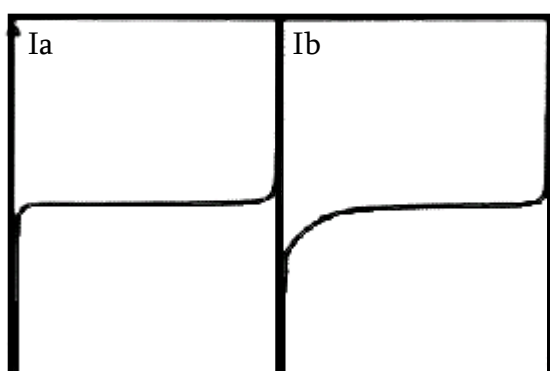


Figure A3 - 2 : Isothermes caractéristiques des échantillons microporeux

- les isothermes de type II et III sont observées pour les échantillons macroporeux ou non poreux (diamètres de pores > 50 nm) et sont caractérisées par une approche tangentielle de l'isotherme aux valeurs de pression relative proche de l'unité (voir figure A3-1). Une isotherme de type II est normalement associée à la formation d'une monocouche de molécules d'azote (dénnoté par le point B) suivie de la formation de multicouche. L'absence de ce point (isotherme de type

III) est caractéristique d'un chevauchement des formations des mono- et multicouches qui est généralement le résultat d'une faible interaction entre le gaz et le solide étudié.

- les isothermes de type IV et V sont obtenues pour les échantillons mésoporeux (diamètres de pores compris entre 2 et 50 nm) et caractérisées par une approche en plateau aux pressions relatives proches de l'unité (voir [figure A3-1](#)). Contrairement à celles de type V (laquelle correspond à une faible interaction gaz – solide), les isothermes de type IV sont très répandues. Comme dans le cas du type II, le point B caractérise la formation distincte d'une monocouche à celle des multicouches.
- les isothermes de type VI sont notamment observées pour l'adsorption de krypton à une température de 77K. À cette température, sur une surface très uniforme, une transition de phase entre une phase adsorbée peu dense et une phase adsorbée dense existe et a lieu à une pression bien définie. Chaque « marche » de l'isotherme correspond à une telle transition (voir [figure A3-1](#)).

Notons qu'en raison de la présence de différents types de pores (micro-, méso- et macropores), il peut parfois arriver qu'il ne soit pas possible de relier l'isotherme obtenue à celle d'un des six types précédemment décrits.

De la même façon que pour le classement des isothermes, cinq boucles d'hystérèse typiques ont été retenues [[A3-3](#)] et peuvent donner une information sur la forme des pores présents dans le solide. Elles sont illustrées sur la [figure A3-3](#) :

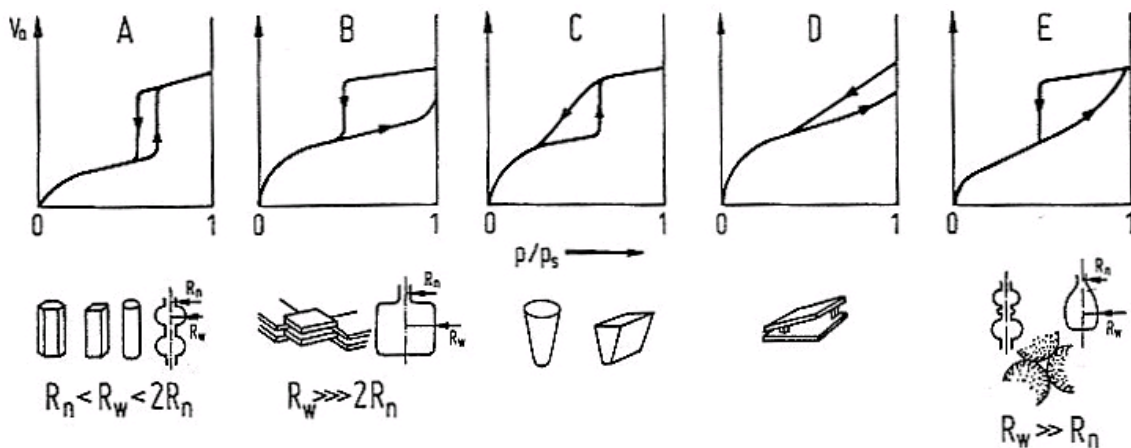


Figure A3 - 3 : Types de boucles d'hystérèse et formes de pores associées [[A3-4](#)]

- l'hystérèse de type A est associée à des pores de forme cylindrique et de distribution relativement étroite ;
- l'hystérèse de type B est caractéristique de la présence de pores en forme de fentes ou de bouteilles ;
- la différence entre les hystérèses de type C et D et celles de type A et B réside essentiellement dans l'allure de la branche de désorption. Ces types C et D indiquent respectivement la présence de pores de forme conique et de pores formés par des plaquettes non parallèle. Ces deux types d'hystérèse sont plutôt inhabituels ;

- l'hystérèse de type E diffère du type B de par l'allure de la branche d'adsorption. Ce type est très fréquemment observé et correspond à des pores en forme d'enciers, à des cavités sphériques ou aux vides présents entre des particules de forme sphérique entassées les unes sur les autres.

Cette classification est largement utilisée même si en pratique les boucles d'hystérèse peuvent apparaître de formes différentes de celles idéales. La principale raison de ces différences est l'existence, dans les solides réels, d'une distribution en taille de pores qui est généralement plus large que celle utilisée dans les modèles où tous les pores sont pourvus de la même taille.

Par ailleurs, l'absence de boucles d'hystérèse peut indiquer que le solide est soit microporeux (isothermes de type I) ; que les pores correspondent à des cylindres parfaits et fermés à une extrémité ; que le solide est simplement non poreux ou encore qu'il présente un état de surface non lisse et non uniforme.

Mentionnons qu'en pratique le remplissage des micropores et le recouvrement de la surface par une monocouche ont lieu à des pressions relatives inférieures à 0,4 et que si elle a lieu, la condensation capillaire apparaît au delà de cette valeur.

A3.2 MÉTHODE BET

Depuis la publication, en 1938, par Brunauer, Emmett et Teller [A3-5] de leur célèbre modèle pour l'adsorption physique de vapeur sur des solides, la théorie BET a été largement utilisée comme outil pour déterminer la surface spécifique¹ des solides.

A3.2.1. Hypothèse de la théorie BET

Afin de réaliser une utilisation correcte et une bonne compréhension des limitations du modèle dans l'analyse texturale des solides, les principales hypothèses de cette théorie peuvent être résumées comme suit :

- l'adsorption est supposée être localisée sur des sites bien définis présentant la même énergie (surface homogène) et susceptibles de n'accueillir qu'une seule molécule de gaz ;
- l'adsorption de multicouches est supposée avoir lieu même à très basse pression ; les molécules adsorbées dans la première couche agissant en tant que sites d'adsorption pour la seconde et ainsi de suite ;
- il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées ;
- un équilibre adsorption – désorption est supposé être efficace entre les molécules atteignant et quittant la surface du solide.

¹ Rigoureusement, nous devrions parler de superficie ou d'aire spécifique.

A3.2.2. Détermination de l'équation BET

Le traitement mathématique et physique de ces hypothèses mène à l'équation suivante :

$$\frac{x}{v_a(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x \quad \text{Équation A3 - 1}$$

où x représente la pression relative P/P^0 ;

v_a est le volume d'azote adsorbé par unité de masse du solide ;

v_m est le volume d'azote adsorbé nécessaire pour couvrir la surface développée par unité de masse du solide. La monocouche constituée serait composée de molécules supposées sphériques et entassées en coordination six ;

c est une constante dépendant des interactions gaz – solide. Elle est reliée à l'énergie d'adsorption E_I et à l'énergie de liquéfaction E_L selon la relation suivante :

$$c = \exp\left(\frac{E_I - E_L}{RT}\right) \quad \text{Équation A3 - 2}$$

L'équation BET peut être linéarisée de la manière suivante :

$$y = \frac{x}{v_a(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x = B + Ax \quad \text{Équation A3 - 3}$$

$$\text{où } c = \frac{A}{B} + 1 \text{ et } v_m = \frac{1}{A+B} \quad \text{Équations A3 - 4 et A3 - 5}$$

Expérimentalement, cette relation linéaire est généralement bien vérifiée dans le domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,35 où la première monocouche est adsorbée.

La surface spécifique S d'un solide est égale à la superficie occupée par une molécule adsorbée a_m multipliée par le nombre de molécules adsorbées N contenues dans le volume v_m :

$$S = a_m \cdot N \text{ ou encore } S = a_m \cdot N_A \cdot n \quad \text{Équations A3 - 6 et A3 - 7}$$

où N_A et n sont respectivement le nombre d'Avogadro et le nombre de mole d'azote moléculaire.

Dans le cas de l'adsorption d'azote à la température de 77 K, il est largement admis que la superficie occupée par une molécule d'azote vaut :

$$a_m(\text{N}_2) = 16,2 \text{ \AA}^2. \quad \text{Équation A3 - 8}$$

Dans ce cas et en utilisant la loi des gaz parfaits, l'équation A3-7 devient :

$$S = a_m \cdot N_A \cdot \frac{P \cdot v_m}{R \cdot T} \quad \text{Équation A3 - 9}$$

où P est la pression exprimée en Pa ;

T est la température en Kelvin ;

et R la constante des gaz parfaits dans les unités du système international.

Ainsi, dans les conditions de pression et de température standard (conditions STP), la surface spécifique S_{BET} d'un solide (exprimée en m²/kg de solide) est donné par :

$$S_{\text{BET}} = 4,3710^6 \cdot v_m \quad \text{Équation A3 - 10}$$

où v_m est exprimé en m³ d'azote par kg de solide sous conditions STP. L'indice BET indique que la surface spécifique a été obtenue au travers du modèle de Brunauer, Emmett et Teller.

A3.2.3. Domaine de validité et limitation du modèle

La détermination de la surface spécifique S_{BET} , obtenue depuis une isotherme d'adsorption d'azote et basée sur la théorie BET, peut être considérée comme la meilleure mesure de surface spécifique pour les échantillons solides non poreux, mésoporeux et macroporeux. Ainsi, S_{BET} peut être mesurée sans limitation et avec une bonne précision pour les isothermes de type II et IV.

Pour les isothermes de type III et V, certaines limitations doivent être prises en considération :

- les interactions solides – gaz peuvent être relativement faibles. Ils rendent ainsi la valeur de v_m relativement sensible aux faibles variations de c ;
- la quantité de gaz adsorbés est généralement faible et peut rendre la détermination de S_{BET} peu précise.

Pour les isothermes de type I, le calcul de S_{BET} peut être réalisé avec une très bonne précision mathématique mais sa signification physique est sujette à débat. Ainsi, si de l'azote est utilisé comme gaz, le modèle BET peut être appliqué sur des solides microporeux dont la taille des pores n'est pas inférieure à 1 nm [A3-6].

Pour conclure, dans la pratique expérimentale, la S_{BET} est communément utilisée quel que soit le type de solide étudié à condition de garder à l'esprit son caractère conventionnel.

A3.3 MÉTHODE-t DE LIPPENS ET DE BOER

Lorsque les isothermes ne peuvent clairement être associées à un type bien défini, les informations relatives à la nature des pores peuvent malgré tout être obtenues à l'aide des isothermes standard.

A3.3.1. Concept d'isotherme standard

Une isotherme standard suppose que l'adsorption de l'azote s'effectue, à une pression relative d'équilibre donnée, sur un solide connu comme étant non poreux et pris pour référence. Dans une telle situation, Lippens et de Boer [A3-7] ont montré que l'épaisseur statistique t de l'azote adsorbé pouvait être calculée depuis la relation suivante :

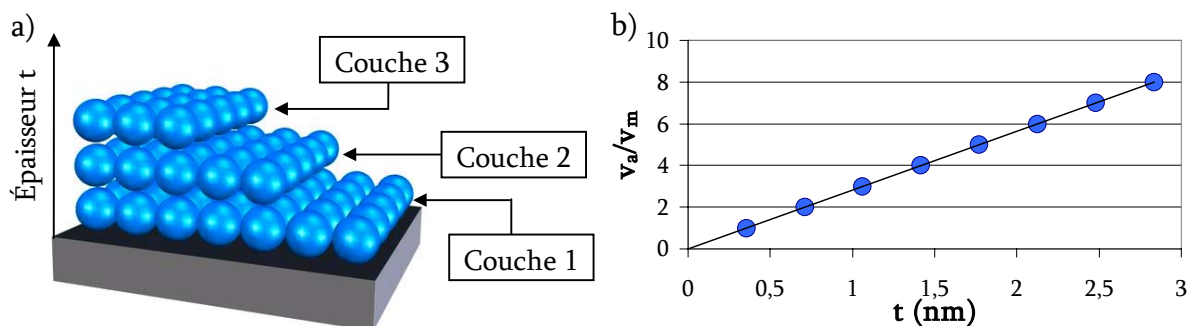
$$t = 0,354 \frac{v_a}{v_m} = f(P/P^0) \quad \text{Équation A3 - 11}$$

où v_a et v_m sont respectivement le volume d'azote adsorbé à une pression relative P/P^0 et celui nécessaire pour recouvrir la surface entière d'un solide à l'aide d'une monocouche d'azote. L'épaisseur t est exprimée en nm, v_a et v_m en m^3 STP/kg.

Ainsi, pour un solide non-poreux, le volume adsorbé (voir [figure A3-4a](#)) évolue de manière linéaire (voir [figure A3-4b](#)) avec l'épaisseur des couches d'azote. La pente de cette droite fournit alors une mesure de la surface spécifique du solide s_t selon l'équation (pour l'azote à 77 K) :

$$s_t = 1,547 \cdot 10^6 \frac{dv_a}{dt} \quad \text{Équation A3 - 12}$$

L'indice t précise que la surface spécifique a été obtenue par la méthode-t et s_t est exprimé en m^2/kg .

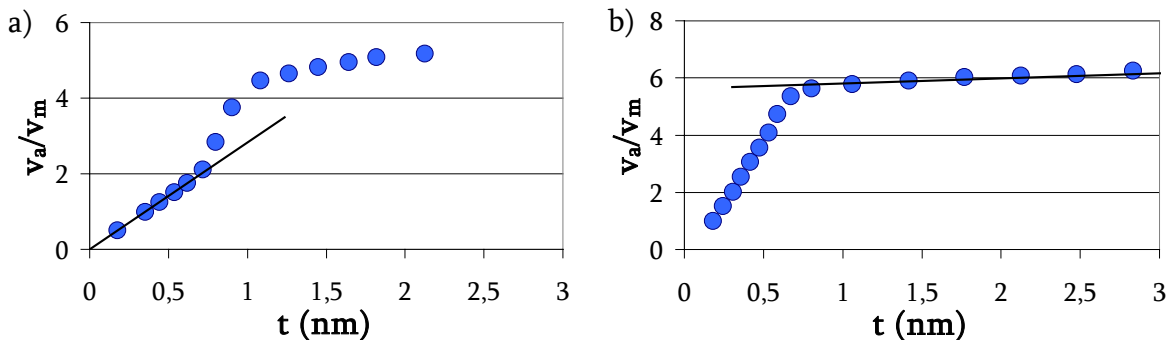


Figures A3 - 4 : Adsorption moléculaire de plusieurs couches d'azote sur un solide non poreux et courbe transformée-t correspondante

A3.3.2. Principe de la Méthode-t

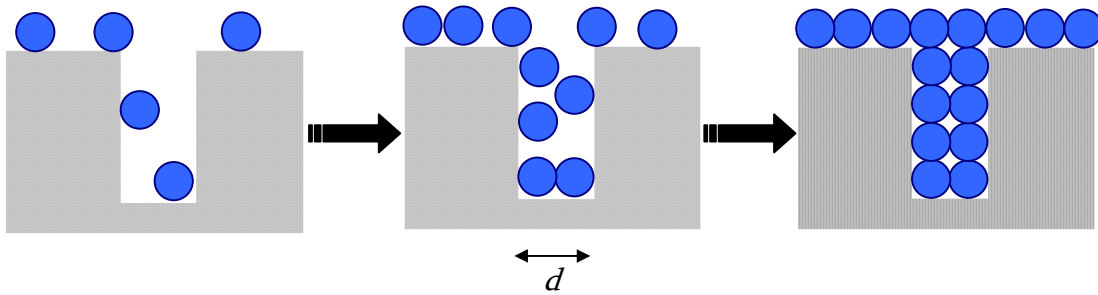
Le principe de la méthode-t est de comparer l'isotherme d'adsorption d'azote obtenue pour un solide poreux avec cette isotherme standard. Pour réaliser cette comparaison, le volume d'azote adsorbé v_a à une pression relative P/P^0 est représenté en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée t à la même pression relative et donne ainsi une courbe transformée-t à partir de laquelle des informations relatives à la structure poreuse du solide peuvent être obtenues :

- si l'adsorbant est non poreux, une droite passant par l'origine sera obtenue ;
- lorsque l'adsorbant est mésoporeux (et donc caractérisé par une isotherme d'adsorption du type IV), la courbe transformée-t reste linéaire tant que la condensation capillaire ne se produit pas ; à partir d'une certaine valeur de la pression relative (et donc de l'épaisseur t), la quantité adsorbée devient plus importante que celle qui serait nécessaire pour simplement former une couche d'azote supplémentaire et la droite est déviée vers le haut (figure A3-5a) ;
- lorsque l'adsorbant est microporeux et caractérisé par une véritable isotherme du type I (c'est-à-dire présentant un palier horizontal), la surface accessible à une adsorption ultérieure diminue au fur et à mesure que l'épaisseur des couches adsorbées augmente laissant ainsi apparaître une déviation de la droite vers le bas (figure A3-5b) ; lorsque les micropores sont saturés, il n'y a plus d'adsorption et la courbe transformée-t devient une droite presque horizontale.



Figures A3 - 5 : Courbe transformée-t d'un échantillon a) mésoporeux et b) microporeux

Par conséquent, comme aucune condensation capillaire ne se produit au sein des micropores, leur remplissage se réalise par la coalescence des couches adsorbées sur les parois opposées du pore considéré (voir figure A3-6). À ce moment, l'épaisseur de la couche adsorbée t est égal à la moitié de la largeur d du pore ($t = d/2$).



Figures A3 - 6 : Séquence de remplissage d'un micropore de largeur d et coalescence des couches adsorbées

A3.4 CALCUL DU DIAMÈTRE MOYEN DE SPHÈRES ÉQUIVALENTES

Dans le cas d'une poudre, la surface spécifique S_{BET} peut être utilisée afin de normaliser la distribution granulométrique à une distribution monomodale de particules supposées sphériques et compactes. Il est ainsi possible d'obtenir le diamètre moyen d'une sphère équivalente aux particules primaires. Ce diamètre pourra être utilisé pour comparer les poudres entre elles.

La surface spécifique S_{BET} et le volume V des grains² permettent d'établir, par gramme de poudre, les relations suivantes :

$$S_{\text{BET}} = s_s \cdot N_s \text{ et } V = \frac{1}{\rho} = v_s \cdot N_s \quad \text{Équations A3 - 13 et A3 - 14}$$

- où S_{BET} est exprimée en cm^2/g ;
 s_s représente la surface d'une sphère équivalente exprimée en cm^2 ;
 N_s est le nombre de sphères équivalentes contenu dans un gramme de poudre ;
 ρ est la masse volumique du matériau, en l'occurrence celle des grains exprimée en cm^3/g ;
 et v_s est le volume d'une sphère équivalente exprimé en cm^3 .

En introduisant le rayon r d'une sphère dans les équations A3-13 et A3-14 et en exprimant la valeur de N_s , on obtient :

$$N_s = \frac{S_{\text{BET}}}{4\pi r^2} = \frac{1}{\rho \frac{4}{3}\pi r^3} \text{ ou encore } \varnothing_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{BET}}} \quad \text{Équations A3 - 15 et A3 - 16}$$

- où \varnothing_{BET} correspond au diamètre moyen d'une sphère équivalente exprimé en cm ;
 l'indice BET précise que le diamètre a été calculé depuis S_{BET} .

² Ce volume n'est pas le volume occupé par la poudre (grains + cavités intergranulaires) mais bien celui correspondant au volume propre des grains.

A3.5 CALCUL DE LA DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES PAR LA MÉTHODE GÉNÉRALISÉE DE BROEKHOFF – DE BOER (MÉTHODE BDB)

Selon la nature poreuse d'un échantillon, plusieurs méthodes existent pour estimer la distribution en taille de pore. Si l'échantillon est microporeux, la méthode de Horvath et Kawazoe [A3-8] sera choisie. Par contre, si il est mésoporeux, la méthode généralisée de Broekhoff – de Boer [A3-9] [A3-10] sera utilisée.

Comme l'ensemble des résultats obtenus (Chapitre III à VI) a montré que les échantillons étudiés dans ce travail sont principalement mésoporeux, nous nous attarderons à ne décrire que la seconde méthode.

Cette méthode découle d'une analyse thermodynamique de l'adsorption physique des gaz sur un solide et du phénomène de condensation capillaire.

A3.5.1. Loi de Kelvin

Dans un tube capillaire contenant un liquide en présence de sa vapeur, les forces dues aux tensions interfaciales (interfaces S – L, S – G et L – G) ont une résultante non nulle : il s'ensuit la formation d'un ménisque de part et d'autre duquel une différence de pression (loi de Laplace) existe. Lorsque le liquide mouille les parois du capillaire, c'est-à-dire lorsque l'angle de contact θ formé entre le liquide et le solide, est inférieur à 90° (figure A3-7), un gaz se condense à une pression de vapeur P inférieure à sa pression de vapeur saturante P^0 : c'est le phénomène de condensation capillaire. La loi de Kelvin donne la relation permettant de calculer la valeur de cette pression de vapeur P en fonction du rayon du pore r .

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{rRT} \cos\theta \quad \text{Équation A3 - 17}$$

où γ et V_L sont respectivement la tension superficielle et le volume molaire de l'adsorbat liquide à la température d'adsorption T ;
 et R représente la constante des gaz parfaits.

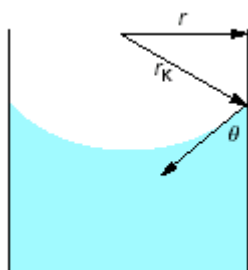


Figure A3 - 7 : Équilibre gaz/liquide dans un tube capillaire

Dans le cas où le mouillage du tube capillaire par le liquide est parfait (c'est-à-dire lorsque $\theta = 0$), le rayon du ménisque r_k est alors égal au rayon r du tube capillaire supposé cylindrique.

Notons que cette loi a été développée pour les capillaires de dimensions relativement importantes. Dans le cas des mésopores, des corrections supplémentaires ont dû être ajoutées afin de tenir compte des phénomènes d'adsorption physique.

A3.5.2. Modèle de Broekhoff – de Boer

A3.5.2.1. CAS GÉNÉRAL D'UNE SURFACE PLANE ET D'UNE SURFACE NON PLANE

Dans l'approche de Broekhoff – deBoer, le potentiel chimique μ_A de la couche adsorbée sur un solide non poreux est supposé dépendre de l'épaisseur t de la couche adsorbée selon l'équation :

$$\mu_A(t) = \mu_L(T) + R.T.F(t, c_{\text{BET}}) \qquad \text{Équation A3 - 18}$$

où μ_L est le potentiel chimique de la phase liquide ;
 T et R représentent respectivement la température et la constante des gaz parfaits ;
 et $F(t, c_{\text{BET}})$ est un terme associé à l'énergie d'interaction existant entre l'adsorbé et le solide.

Dans ce qui suit, c_{BET} reste constant et $F(t, c_{\text{BET}})$ sera simplement noté $F(t)$.

Plus l'épaisseur t est petite, plus la contribution de l'interaction adsorbé – adsorbant est importante et plus $F(t)$ est négatif. Par contre, si l'épaisseur est plus importante, l'interaction adsorbé – solide devient négligeable, $F(t)$ tend vers 0 et le potentiel chimique de la couche adsorbée devient égal à celui de la phase liquide.

De la même manière que μ_A peut être relié à μ_L , le potentiel chimique de l'adsorbé à l'état gazeux μ_G peut être relié à celui de la phase liquide μ_L par la relation suivante :

$$\mu_G = \mu_L(T) + R.T.\ln(P/P^0) \qquad \text{Équation A3 - 19}$$

Dans ces conditions, pour une surface plane non poreuse, l'énergie libre G du système dépend du nombre de molécules adsorbées N_A et de celles présentes à l'état gazeux N_G . Nous avons donc :

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_G dN_G \qquad \text{Équation A3 - 20}$$

avec $dN_G = -dN_A$. Dès lors, la relation devient :

$$dG = (\mu_A - \mu_G) dN_A \qquad \text{Équation A3 - 21}$$

À l'équilibre, $dG=0$, et le résultat suivant : $\mu_A = \mu_G$ est obtenu. **Équation A3 - 22**

En utilisant les équations A3-18 et A3-19, nous obtenons :

$$F(t) = \ln(P / P^0) \quad \text{Équation A3 - 23}$$

Nous voyons que cette équation est l'expression analytique de l'isotherme standard (solide supposé non poreux) qui relie la pression relative P/P^0 à l'épaisseur t des couches adsorbées pour une intensité c_{BET} donnée des interactions adsorbat – adsorbant.

Si la surface est maintenant autre que plane, un terme supplémentaire considérant l'aire A et la tension superficielle γ de la phase liquide doivent être ajoutée à l'équation d'énergie libre :

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_G dN_G + \gamma dA \quad \text{Équation A3 - 24}$$

à l'équilibre, nous aurons :

$$dG = (\mu_A - \mu_G) dN_A + \gamma \frac{dA}{dN_A} dN_A = 0 \quad \text{Équation A3 - 25}$$

ou encore, en utilisant les équations A3-18 et A3-19 :

$$RT \left[F(t) - \ln(P / P^0) \right] + \gamma \frac{dA}{dN_A} = 0 \quad \text{Équation A3 - 26}$$

où le premier terme correspond à l'interaction adsorbat – adsorbant, le deuxième à l'équilibre liquide – gaz et le dernier présente les effets de tension superficielle du liquide.

A3.5.2.2. UN PORE CYLINDRIQUE

Dans le cas d'un pore cylindrique ouvert aux deux extrémités (voir figure A3-8), la surface A et le volume V accessibles aux pores sont respectivement donnés par les relations suivantes :

$$A = 2\pi(r - t)L \text{ et } V = \pi r^2 L - \pi(r - t)^2 L \quad \text{Équation A3 - 27 et A3 - 28}$$

où r et L sont respectivement le rayon et la longueur d'un pore.

Leur variation respective par rapport à l'épaisseur t de la couche d'adsorbat donne :

$$dA = -2\pi L dt \text{ et } dV = 2\pi L(r - t) dt \quad \text{Équation A3 - 29 et A3 - 30}$$

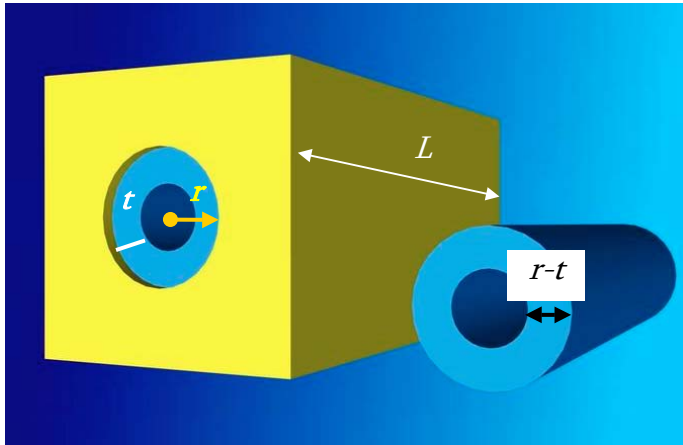


Figure A3 - 8 : Pore cylindrique ouvert aux deux extrémités

Comme la variation du nombre de molécules adsorbées dN_A est reliée à celle du volume dV par :

$$dN_A = \frac{dV}{V_L} \quad \text{Équation A3 - 31}$$

où V_L est le volume molaire de l'adsorbat liquide à la température d'adsorption T ; la variation de la surface accessible par rapport au nombre de molécules adsorbées donne :

$$\frac{dA}{dN_A} = V_L \frac{dA}{dV} = \frac{-V_L}{r-t} \quad \text{Équation A3 - 32}$$

Ainsi, l'équation A3-26 devient :

$$F(t) - \ln(P/P^0) - \frac{\gamma V_L}{RT(r-t)} = 0 \quad \text{Équation A3 - 33}$$

et peut être réécrite de la manière suivante :

$$F(t) = \ln(P/P^0) + \frac{\gamma V_L}{RT(r-t)} \quad \text{Équation A3 - 34}$$

La figure A3-9 montre comment les membres de droite (courbe bleue) et de gauche (courbe verte) évoluent avec l'épaisseur t pour un rayon de pore (ici, $r=20$ nm) et une pression relative $(P/P^0)_1$ donnés.

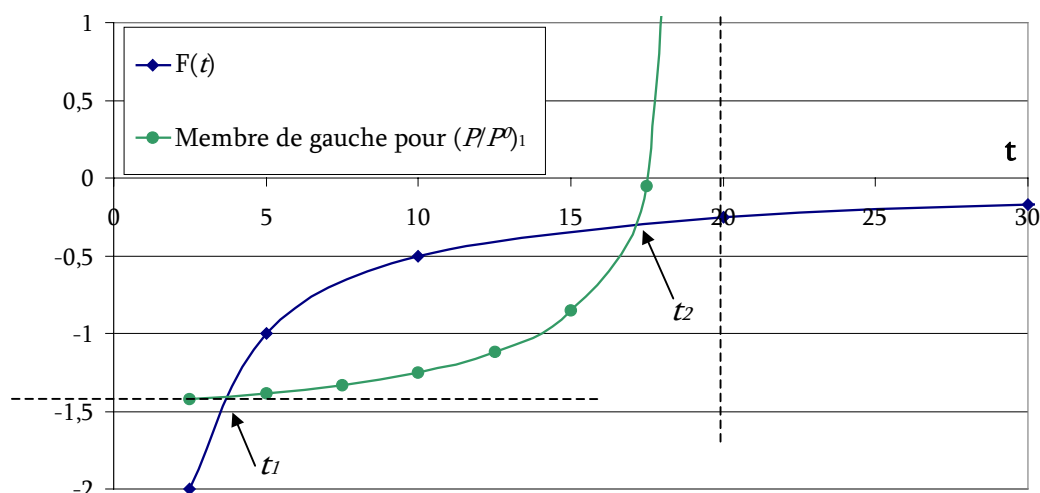


Figure A3 - 9 : Influence de l'épaisseur de la couche d'adsorbant t sur les interactions adsorbant – adsorbent $F(t)$ (courbe bleue) ainsi que sur l'équilibre liquide – gaz additionné des effets de tension superficielle du liquide (courbe verte)

Dans ces conditions, le membre de droite (courbe verte) tend vers une valeur constante lorsque t devient petit alors qu'il tend vers une asymptote verticale lorsque l'épaisseur se rapproche du rayon du pore ($r = 20$ nm).

Nous voyons que lorsque les courbes se croisent, l'égalité de l'équation A3-34 est vérifiée pour deux valeurs d'épaisseur t : t_1 et t_2 . La première est solution de cette équation alors que la seconde est thermodynamiquement instable et doit être rejetée. t_1 est donc l'épaisseur de la couche d'adsorbant à une pression relative $(P/P^0)_1$ donnée pour un rayon de pore donné ($r = 20$ nm).

Lorsque la pression relative augmente [voir figure A3-10 avec $(P/P^0)_1 < (P/P^0)_2 < (P/P^0)_3$], un déplacement de la courbe correspondant au membre de droite s'opère vers les valeurs supérieures. Ce déplacement continue jusqu'à ce que les deux valeurs de t solution de l'équation A3-34 ne se confondent en une seule : t_c . Dans ce cas, la valeur de l'épaisseur obtenue correspond à l'épaisseur limite au delà de laquelle la condensation capillaire s'opère.

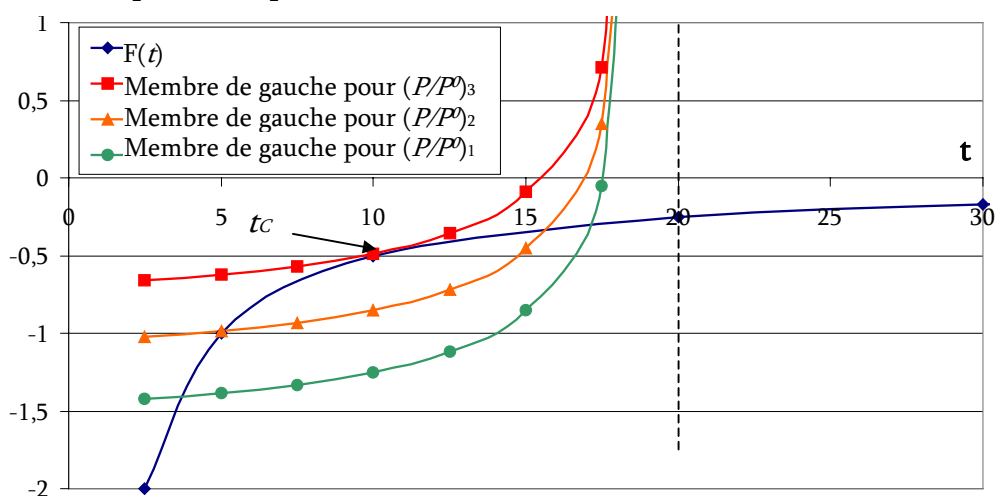


Figure A3 - 10 : Influence de l'épaisseur de la couche d'adsorbant t sur les interactions adsorbant – adsorbent (courbe bleue) ainsi que sur l'équilibre liquide – gaz et sur les effets de tension superficielle du liquide à différentes pressions relatives : $(P/P^0)_1 < (P/P^0)_2 < (P/P^0)_3$ (respectivement courbes verte, orange et rouge)

Mathématiquement, la valeur de t_c peut être obtenue en égalant les tangentes des membres de gauche et de droite :

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{\gamma V_L}{RT(r-t)^2} \quad \text{Équation A3 - 35}$$

La pression relative $(P/P^0)_c$ à laquelle la condensation capillaire se produit dans le pore de rayon r est obtenue en introduisant dans l'équation A3-34 la valeur de t_c donnée par l'équation A3-35.

Nous savons donc que si la pression relative P/P^0 est inférieure à $(P/P^0)_c$ alors l'épaisseur de la couche d'adsorbat évolue en fonction de la pression relative selon l'équation A3-34. À contrario, si P/P^0 est supérieur à $(P/P^0)_c$ alors le phénomène de condensation capillaire se produit et l'épaisseur devient égale au rayon du pore. Ces phénomènes sont schématisés sur la figure A3-11.

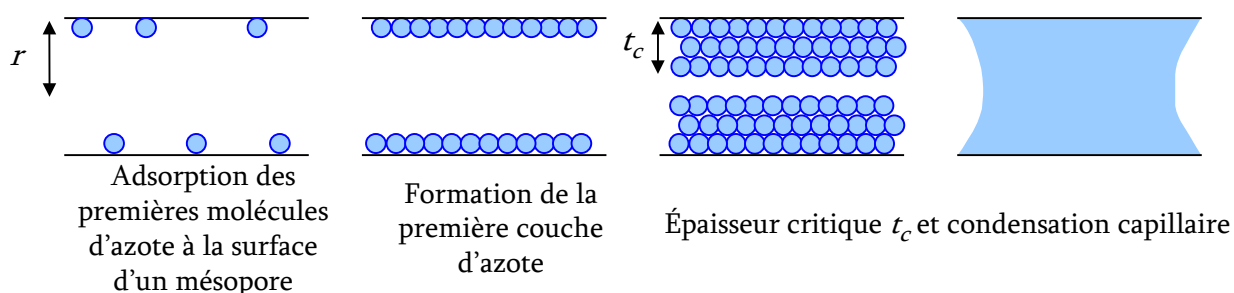


Figure A3 - 11 : Phénomène de condensation capillaire observé au sein d'un mésopore de rayon r

Les isothermes d'adsorption d'azote correspondant aux résultats des équations A3-34 et A3-35 et normalisées à un volume unitaire pour des pores de différents rayons sont représentées sur la figure A3-12.

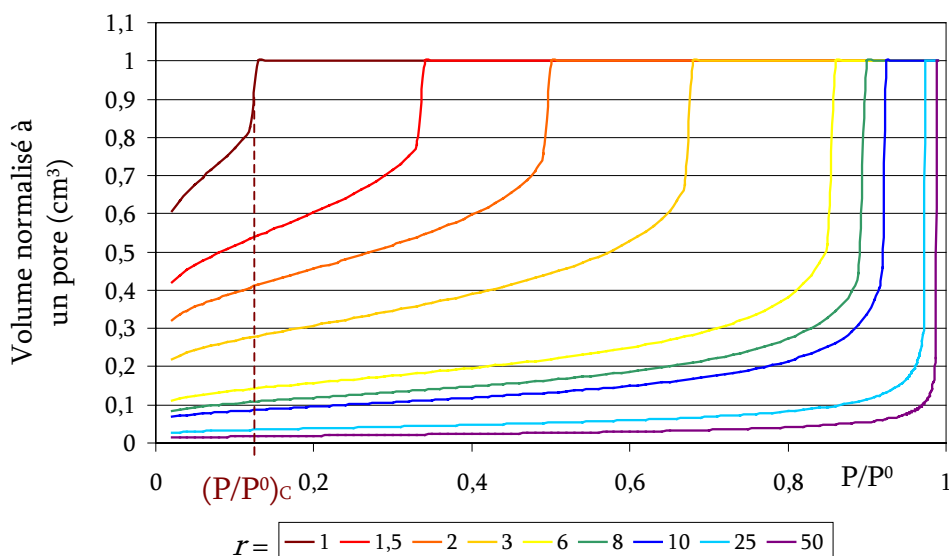


Figure A3 - 12 : Isothermes d'adsorption d'azote pour des pores de différents rayons r (exprimé en nm)

Nous pouvons observer que plus le rayon du pore devient grand, plus la valeur de $(P/P^0)_c$ se déplace vers de plus grandes valeurs de pression relative.

A3.5.2.3. GÉNÉRALISATION DU MODÈLE

Le développement réalisé ci-dessus peut être généralisé à des pores de géométries différentes de celle d'un cylindre. Les équations A3-34 et A3-35 deviennent alors :

$$F(t, c_{\text{BET}}) = \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) + \frac{(f-1)\gamma V_L}{RT(r-t)} \quad \text{Équation A3 - 36}$$

et

$$\frac{dF(t, c_{\text{BET}})}{dt} = \frac{(f-1)\gamma V_L}{RT(r-t_c)^2} \quad \text{Équation A3 - 37}$$

où f est un facteur de forme qui prend la valeur de 1 pour les pores en forme de fentes ; la valeur de 2 pour les pores tubulaires ou la valeur de 3 pour les pores en forme d'encrier ou en forme de cavités sphériques.

A3.5.3. Distribution en taille de pore

A3.5.3.1. EXEMPLE PRATIQUE

Nous pouvons maintenant considérer le cas d'un échantillon qui possède non plus un seul pore mais une distribution discontinue de pores de rayon r_i . Si nous prenons l'exemple de celle représentée sur la figure A3-13a, nous voyons que la contribution volumique de chaque pore $V_{r_i}(P/P^0)$ (supposé cylindrique) peut être associée à une proportion du volume totale $V(P/P^0)$ adsorbé repris sous la forme d'un coefficient de distribution ν_{r_i} :

$$V(P/P_0) = \sum_i \nu_{r_i} V_{r_i}(P/P_0) \quad \text{Équation A3 - 38}$$

L'isotherme correspondant à une telle distribution prend alors l'allure montrée par la courbe noire sur la figure A3-13b ; les courbes de couleur montrant les isothermes d'adsorption propres à chaque pore de rayons r_i pour les coefficients de distribution ν_{r_i} donnés.

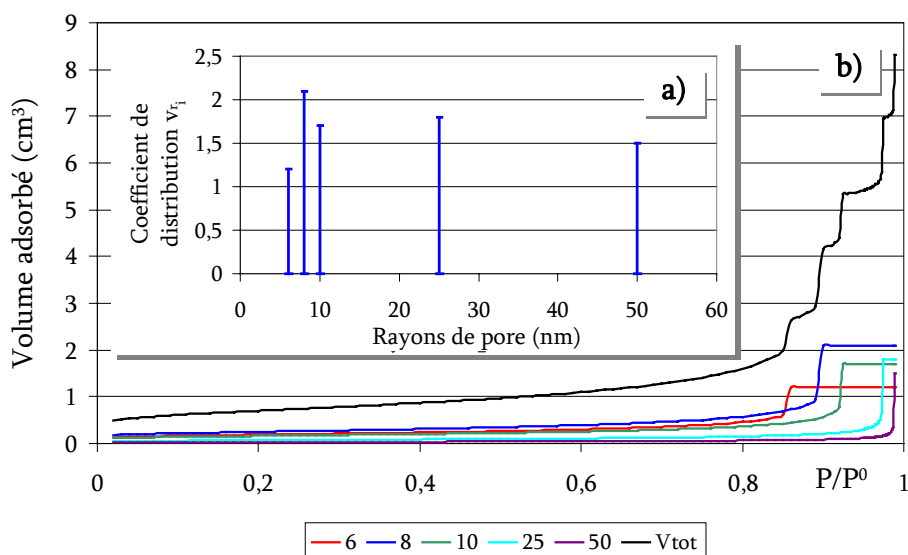


Figure A3 - 13a : Coefficients de distribution portés sur des pores de différents rayons et figure A3-13b : Isothermes d'adsorption d'azote correspondantes (courbes de couleur) et isotherme d'adsorption d'azote convoluée (courbe noire)

Il est maintenant facile de concevoir qu'en extrapolant à une distribution continue de rayon de pore, l'allure des isothermes d'adsorption tendra vers celles observées expérimentalement.

Dans la pratique, il est évident que le raisonnement à suivre doit être l'inverse de celui considéré ici. En effet, la distribution en taille de pores est déduite à partir de la déconvolution de l'isotherme d'adsorption expérimentale.

A3.5.3.2. DÉCONVOLUTION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION

Pour obtenir la distribution en surface ou en volume de pores en fonction de la taille des pores, l'isotherme doit être divisée en un nombre adéquat d'intervalles, chacun d'entre eux correspondant à un petit domaine de pression relative défini par sa valeur moyenne. Cette distribution peut être calculée, entre autres, à partir des relations suivantes pour le k^{ième} intervalle caractérisé par une pression P_k :

$$s_k = \frac{f \cdot r_{pk}^{(f-1)}}{(r_{pk} - t_{k,k})^f} \left[\phi \cdot \Delta v_k - \sum_{i=1}^{k-1} \frac{s_i}{f \cdot r_{pi}^{(f-1)}} \left[(r_{pi} - t_{i,k})^f - (r_{pi} - t_{i,k-1})^f \right] \right]$$

Équation A3 - 39

$$V_k = \frac{s_k \cdot r_{pk}}{f}$$

Équation A3 - 40

où s_k et V_k représentent respectivement la surface spécifique et le volume occupé par les molécules d'azote dans les pores de rayon r_{pk} ;

Δv_k est la variation du volume adsorbé ou désorbé sur le $k^{\text{ième}}$ intervalle ; il est exprimé en m^3 STP de gaz par kg de solide ;

ϕ est le rapport des volumes molaires de l'azote occupé dans sa phase liquide et sa phase gazeuse ;

f est le facteur de forme précédemment décrit ;

r_{pk} et $t_{k,k}$ sont les solutions des équations A3-34 et A3-35 si la branche d'adsorption de l'isotherme est considérée ;

$t_{i,k}$ pour $i = 1, \dots, (k-1)$, sont les solutions de l'équation A3-35 pour chaque paire de pression P_k et de rayon r_{pi}

A3.5.4. Validité de la méthode Broekhoff – de Boer généralisée

Cette méthode est strictement limitée à la distribution en taille de pores calculée dans le domaine mésoporeux. En effet, pour les pores plus étroits, le phénomène de condensation capillaire n'existe pas et le modèle BdB n'est alors plus valide. Pour les pores de dimensions plus importantes, le phénomène de condensation capillaire a lieu à des pressions relatives proches de l'unité. Dès lors, l'équations A3-34 présente une structure mathématique telle que la valeur du rayon des pores devient très sensible aux petites variations de pression.

La limitation principale du modèle BdB provient de la nature irréversible des phénomènes d'adsorption et de désorption au sein des mésopores. Ainsi, selon que l'on considère la branche d'adsorption ou de désorption une sur- ou une sous-estimation de la taille des pores sera réalisée. La comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux montre qu'il sera préférable :

- d'utiliser la branche de désorption pour les pores en forme de fentes ($f= 1$) ;
- d'utiliser la branche d'adsorption ou de désorption pour les pores cylindriques ($f= 2$) ;
- et d'utiliser la branche d'adsorption pour les pores en forme d'encrier ou en forme de cavités sphériques ($f= 3$).

Une dernière limitation porte sur la nature du modèle. En effet, contrairement à la réalité, celui-ci prévoit que chaque pore présente une géométrie bien définie et reste connecté avec l'extérieur.

Expérimentalement, l'utilisation systématique de la méthode BdB, à l'aide d'un choix adéquat de l'isotherme standard $[F(t, c_{\text{BET}})]$, sur les différentes branches de l'isotherme et, ce, pour différentes formes de pore mènera à un résultat consistant et de bonne qualité de la distribution en taille de pores.

De cette manière, différentes courbes donnant la distribution en volume (ou en surface) des pores en fonction de leur taille seront obtenues. Le choix de la meilleure courbe sera réalisée en considérant toutes les informations acquises, d'une part, durant les étapes de la synthèse et d'autre part, éventuellement à l'aide d'autres techniques de caractérisation.

Références Bibliographiques

- A3-1 BRUNAUER S., Deming L.S. and Teller W.S. (1940) *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723.
- A3-2 ROUQUEROL J., Rouquerol F. & Sing K. (1999) *Adsorption by powders & porous solids. principles, methodology and applications*. Academic Press, London.
- A3-3 DE BOER J.H. (1958) The shapes of capillaries. In: *The structure and properties of porous materials* (Ed. D.H.Everett & F.S.Stone). Butterworths, London.
- A3-4 LECLOUX A.J. (1981) Texture of Catalysts in: *Catalysis science and technology* (Ed. John R.Anderson & Michel Boudart). **Springer-Verlag**, Berlin.
- A3-5 BRUNAUER S., Teller W.S. and Emmett P.H. (1938) *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309.
- A3-6 BRUNAUER S. Int. Symp. on pore structure and properties of materials. 1973. Prague.
- A3-7 LIPPENS B.C. & de Boer J.H. (1965) *J. Catal.* **4**, 319.
- A3-8 (1971) Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux. In: *Comptes Rendus De La Semaine D'Étude De La Catalyse* (Ed. L.D'Or & E.G.Derouane). Congrès et Colloques de l'Université, Liège.
- A3-9 BROEKHOFF J.C.P. & de Boer J.H. (1967) *J. Catal.* **9**, 8 and 15.
- A3-10 BROEKHOFF J.C.P. & de Boer J.H. (1968) *J. Catal.* **10**, 153, 368, 377 and 391.

ANNEXE 4

RÉSULTATS DES AJUSTEMENTS RELATIFS AUX MESURES DE SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

ANNEXE 4 : RÉSULTATS DES AJUSTEMENTS RELATIFS AUX MESURES DE SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

Cet annexe présente les données complètes relatives aux ajustements des mesures d'impédance des pastilles Pechini 1200, PVA 1100 et GLA 1200 enregistrées dans le domaine de température compris entre 200°C et 400°C et discutées au **Chapitre VIII**. Il présente également le calcul de l'erreur sur les capacités C_g et C_{ig} . Pour des raisons de commodité de présentation, le calcul de l'erreur sur C est présenté avant les données relatives aux ajustements.

A4.1. CALCUL DE L'ERREUR RELATIVE SUR LA CAPACITÉ

L'erreur relative sur la capacité a été obtenue à partir de l'équation A4-1.

$$C = (R^{1-\alpha} \cdot A)^{1/\alpha} \quad \text{Équation A4 - 1}$$

L'application de la fonction ln sur cette relation et sa dérivée donne :

$$d \ln C = d \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \ln R \right) + d \left(\frac{1}{\alpha} \ln A \right)$$

ou encore

$$\frac{dC}{C} = \frac{1-\alpha}{\alpha} d \ln R + \ln R d \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) + \frac{1}{\alpha} d \ln A + \ln A d \left(\frac{1}{\alpha} \right)$$

qui peut être réécrit

$$\frac{dC}{C} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{dR}{R} + \ln R \left(-\frac{1}{\alpha^2} \right) d\alpha + \frac{1}{\alpha} \frac{dA}{A} + \ln A \left(-\frac{1}{\alpha^2} \right) d\alpha$$

En regroupant les termes membres à membres, l'erreur relative sur la capacité devient alors :

$$\frac{\Delta C}{C} = \pm \sqrt{\left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{\Delta R}{R} \right)^2 + \left(\frac{1}{\alpha} \cdot \ln(R \cdot A) \cdot \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \right)^2 + \left(\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\Delta A}{A} \right)^2} \quad \text{Équation A4 - 2}$$

A4.2. DONNÉES RELATIVES AUX MESURES D'IMPÉDANCE

Ces données sont présentées dans les tableaux suivants.

PASTILLE PECHINI

Comportement intragrain									
Température	R_g	Erreur sur R_g	CPE- A_{0g}	Erreur sur CPE- A_{0g}	CPE- α_g	Erreur sur CPE- α_g	C_g (calculé)	Erreur ΔC_g	%erreur sur C_g
(°C)	(Ohm.m)	(%)	S.m ⁻¹ .s ^{α}	(%)		(%)	F/m	F/m	%
200	23822	1,81	2,2E-09	4,3	0,865	0,5	4,72E-10	3,57E-11	7,6
235	4664	0,8	3,3E-09	3,1	0,851	0,3	4,74E-10	2,53E-11	5,3
287	783	0,2	5,5E-09	2,8	0,837	0,2	4,96E-10	2,21E-11	4,5
325	189	0,8	4,8E-09	4,9	0,86	0,4	4,98E-10	4,30E-11	8,6
365	62,4	0,3	3,6E-09	5,7	0,89	0,4	5,43E-10	5,10E-11	9,4
398	24,7	0,4	1,5E-09	7,8	0,96	0,5	7,40E-10	8,93E-11	12,1

Comportement intergrain									
Température	R_{ig}	Erreur sur R_{ig}	CPE- A_{0ig}	Erreur sur CPE- A_{0ig}	CPE- α_{ig}	Erreur sur CPE- α_{ig}	C_{ig} (calculé)	Erreur ΔC_{ig}	%erreur sur C_{ig}
(°C)	(Ohm.m)	(%)	S.m ⁻¹ .s ^{α}	(%)		(%)	F/m	F/m	%
200	1984	20,7	5E-06	29,6	0,64	Fixé	3,74E-07	#VALEUR!	#VALEUR!
235	314	17,5	1,5E-05	74	0,645	17,7	7,86E-07	1,47E-06	186,7
287	45,4	3,6	4,7E-05	3,6	0,64	Fixé	1,48E-06	#VALEUR!	#VALEUR!
325	12,8	17,5	1,5E-05	147	0,76	13,1	9,62E-07	2,34E-06	243,7
365	4,47	6,6	8,6E-06	52,2	0,807	5,62	7,56E-07	7,25E-07	95,9
398	2,34	4,8	1,1E-05	30,4	0,75	3,4	3,25E-07	2,04E-07	62,8

PASTILLE PVA

Comportement intragrain									
Température	R_g	Erreur sur R_g	CPE- A_{0g}	Erreur sur CPE- A_{0g}	CPE- α_g	Erreur sur CPE- α_g	C_g (calculé)	Erreur ΔC_g	%erreur sur C_g
(°C)	(Ohm.m)	(%)	S.m ⁻¹ .s ^{α}	(%)		(%)	F/m	F/m	%
200	18151	0,7	2,7E-09	3,2	0,865	0,3	5,79E-10	2,92E-11	5,1
237	3427	0,3	4E-09	2,1	0,854	0,17	5,93E-10	1,97E-11	3,3
284	570	0,3	4,8E-09	2,9	0,86	0,21	5,97E-10	2,74E-11	4,6
325	136,7	0,25	5,5E-09	3	0,865	0,21	6,14E-10	2,99E-11	4,9
365	46,1	0,3	4,1E-09	9,3	0,896	0,6	6,80E-10	9,97E-11	14,7
397	19	0,2	1,4E-09	6,5	0,976	0,41	9,12E-10	9,03E-11	9,9

Comportement intergrain									
Température	R_{ig}	Erreur sur R_{ig}	CPE- A_{0ig}	Erreur sur CPE- A_{0ig}	CPE- α_{ig}	Erreur sur CPE- α_{ig}	C_{ig} (calculé)	Erreur ΔC_{ig}	%erreur sur C_{ig}
(°C)	(Ohm.m)	(%)	S.m ⁻¹ .s ^{α}	(%)		(%)	F/m	F/m	%
200	5157	5,8	8,8E-06	20,6	0,657	7,4	1,76E-06	8,27E-07	46,9
237	859	2,7	1,5E-05	13,1	0,684	3	2,09E-06	5,63E-07	27,0
284	149	2,4	4,1E-05	15,5	0,634	3,3	2,16E-06	7,80E-07	36,1
325	34,7	2	8,7E-05	13,4	0,617	2,6	2,37E-06	7,76E-07	32,7
365	11,8	2,5	0,00011	16,4	0,627	2,65	2,14E-06	8,21E-07	38,4
397	5,8	1,25	0,00027	8,3	0,56	1,4	1,69E-06	3,70E-07	21,9

PASTILLE GLA

Comportement intragrain									
Température	R_g	Erreur sur R_g	CPE- A_{0g}	Erreur sur CPE- A_{0g}	CPE- α_g	Erreur sur CPE- α_g	C_g (calculé)	Erreur ΔC_g	%erreur sur C_g
(°C)	(Ohm.m)	(%)	S.m ⁻¹ .s ^{α}	(%)		(%)	F/m	F/m	%
200	18904	1	2,74E-09	3,5	0,864	0,4	5,80E-10	3,54E-11	6,1
237	3640	0,3	3,99E-09	2,1	0,854	0,2	5,94E-10	2,13E-11	3,6
284	607	0,4	4,70E-09	3	0,861	0,2	5,98E-10	2,74E-11	4,6
328	144	0,3	5,50E-09	3,3	0,864	0,2	6,03E-10	3,02E-11	5,0
368	47,1	0,2	3,70E-09	5,1	0,9	0,3	6,56E-10	5,04E-11	7,7
398	19,1	0,2	1,30E-09	17	0,977	0,4	8,61E-10	1,62E-10	18,8

Comportement intergrain									
Température	R_{ig}	Erreur sur R_{ig}	CPE- A_{0ig}	Erreur sur CPE- A_{0ig}	CPE- α_{ig}	Erreur sur CPE- α_{ig}	C_{ig} (calculé)	Erreur ΔC_{ig}	%erreur sur C_{ig}
(°C)	(Ohm.m)	(%)	S.m ⁻¹ .s ^{α}	(%)		(%)	F/m	F/m	%
200	5297	6,8	6,50E-06	22,7	0,647	8,3	1,03E-06	5,77E-07	55,8
237	965	1,8	1,20E-05	10	0,659	2,6	1,19E-06	2,78E-07	23,2
284	161	2,6	2,70E-05	17,5	0,643	3,5	1,32E-06	5,31E-07	40,2
328	37,9	1,9	5,06E-05	13,7	0,635	2,5	1,39E-06	4,55E-07	32,8
368	13,1	1,4	7,40E-05	10,6	0,63	1,7	1,26E-06	3,17E-07	25,2
398	6	1,1	1,30E-04	8	0,594	1,3	9,77E-07	2,02E-07	20,7

