



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

THÈSE présentée par :

Constance MOREL

soutenue le : **27 janvier 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Sciences des Matériaux

**Etude de l'obtention
par voie de fusion et solidification contrôlées
de poudres de manganite de lanthane et de strontium
pour application dans les couches de cathode
de piles à combustible de type SOFC**

THÈSE dirigée par :

Francis MILLOT

Directeur de Recherche, CEMHTI CNRS Orléans

RAPPORTEURS :

Loreynne PINSARD Professeur, Université Paris XI Orsay

Jean-Marc BASSAT Directeur de Recherche, ICMCB CNRS Bordeaux

JURY :

Alain GASSER

Professeur, Université d'Orléans, Président

Loreynne PINSARD

Professeur, Université Paris XI Orsay

Jean-Marc BASSAT

Directeur de Recherche, ICMCB CNRS Bordeaux

Samuel MARLIN

Ingénieur de Recherche, Saint-Gobain CREE Cavaillon

Francis MILLOT

Directeur de Recherche, CEMHTI CNRS Orléans

Remerciements

Et dire qu'à l'école d'ingénieur j'étais certaine de ne pas vouloir faire de thèse (« non, assez d'études comme ça, dès mon diplôme en poche, je veux me lancer sur le marché du travail ! »).

Comme quoi...

Et voici un autre paradoxe : malgré les grands moments de solitude – le plus intense étant sans doute la période de rédaction –, une thèse est indéniablement un travail d'équipe. De deux équipes, devrais-je dire, dans mon cas : l'une à Saint-Gobain, l'autre au CNRS ; l'une au CREE, l'autre au CEMHTI ; l'une à Cavaillon, l'autre à Orléans ; l'une au sud, l'autre au nord (puisque, c'est bien connu, le nord commence à partir de Montélimar...). Deux groupes, parfaitement complémentaires, dont je remercie chaque membre, même si je ne peux tous les nommer ici.

Pour commencer, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Lillot, directeur du CREE à l'époque où, en stage de Master, je cherchais une thèse, et qui a permis que je la réalise dans son établissement. Egalement un très grand merci, bien sûr, à Samuel Marlin, qui m'a accueillie dans son service, proposé un sujet d'une grande richesse et surtout soutenue et encouragée tout au long de mes travaux. Merci aussi à Caroline, pour ses nombreux conseils et sa disponibilité, et à tout le service Grains et Poudres ; en particulier à l'équipe PSOFC : Charlotte, Damien et Thomas, mes compagnons de bureau, qui ont supporté mes sautes d'humeur et ma susceptibilité durant la rédaction du manuscrit et ne m'en ont pas tenu rigueur... Oubliez cela et rappelez-vous plutôt mes gâteaux !

Je serais bien ingrate de ne pas évoquer les personnes des moyens généraux qui m'ont aidée dans mes analyses, notamment Julie, Didier, Stéphanie et toute l'équipe Microstructure.

Franchissons quelques centaines de kilomètres pour nous adresser aux Orléanais. Je remercie vivement tous les membres du CEMHTI : c'est un laboratoire extrêmement chaleureux où j'ai toujours reçu le meilleur accueil. Je remercie en particulier Sandra, Mathieu et surtout Manu et Vincent que j'ai si souvent sollicités pour me « lancer » au MEB. Je n'oublierai pas ces nombreuses heures (ces journées !) passées avec Francis à explorer des dizaines d'échantillons, à y reconnaître tantôt de l'art chinois, tantôt du Van Gogh (mais également du lanthane, du manganèse et du strontium), tâchant de garder patience en voyant l'appareil « planter » pour la 6^{ème} fois de la journée...

D'Orléans, faisons maintenant un saut jusqu'à Paris, plus précisément à Cachan, où j'ai eu l'opportunité de travailler quelques jours au LMT. Ce fut bref, mais ô combien instructif, et je remercie chaleureusement tous les membres de ce laboratoire pour la sympathie de leur accueil. En particulier Nicolas qui, malgré toutes ses responsabilités et la masse de travail qu'elles impliquent, a toujours trouvé le temps de répondre avec soin et précision à chacune de mes (innombrables) questions.

A présent je voudrais m'adresser à Francis, mon directeur de thèse, qui m'a accompagnée durant ces trois années, me redonnant courage quand je perdais confiance (ce qui n'était pas chose aisée), me prodiguant moult conseils. Merci pour votre infinie patience et votre disponibilité : c'est une chance rare que j'ai eue car combien de doctorants ne voient leur directeur qu'une fois de temps en temps... Je suis fière d'avoir été votre dernière thésarde et j'espère ne pas vous avoir laissé sur une impression négative. Avec quelques mois d'avance, je vous souhaite une retraite à la hauteur de vos espérances.

Quittons maintenant le milieu scientifique pour évoquer mes amis qui ont toujours été là pour discuter, sortir et me distraire quand j'avais besoin de me changer les idées, notamment Sarah et Pierre-Yves, Thierry, Nelly et Jean-Pierre, et Thomassine.

Remerciements

Enfin, comment ne pas dire toute ma gratitude (ou plutôt comment l'exprimer tant elle est grande ?) à ma famille : Roseline, Elodie et Nehme, et surtout ma mère sans qui jamais je n'aurais pu aller jusqu'au bout de cette thèse.

A vous tous, en un mot, MERCI.

SOMMAIRE

Remerciements	2
SOMMAIRE.....	5
Introduction générale	12
Chapitre 1 : Introduction bibliographique au LSM et au procédé de fusion.....	15
1. Contexte de la thèse : les piles à combustible.....	15
a. Définition et historique	15
b. Principe de fonctionnement	16
c. Les catégories de piles à combustible	17
d. Caractérisation des performances d'une pile à combustible.....	19
e. Propriétés requises pour les composants d'une pile à combustible	21
f. Les piles à combustible de type SOFC	22
i Principaux matériaux utilisés dans les piles SOFC.....	22
ii Les différentes géométries de pile SOFC	25
2. Les manganites de lanthane dopés au strontium.....	32
a. Rappels sur la structure pérovskite	32
b. Notation adoptée	32
i Taux de strontium	32
ii Rapport A/B	33
c. Intérêt technologique des manganites de lanthane de structure pérovskite	33
d. Etudes fondamentales des manganites de lanthane	35
i Phases magnétiques (diagramme « basse température »)	35

ii	Equilibres thermodynamiques dans le système La-Sr-Mn-O	35
iii	Structure cristallographique et facteur de tolérance.....	36
iv	Substitutions cationiques dans les manganites de lanthane	38
v	Stœchiométrie en oxygène des LSM	40
e.	Etudes du LSM en tant que matériau de cathode.....	42
i	Conductivité électrique	42
ii	Réactivité chimique entre le LSM et la zircone yttrée.....	46
iii	Evolution du matériau dans le temps	47
3.	Introduction au procédé de fusion.....	50
a.	5000 ans d'histoire.....	50
b.	Le procédé de fusion dans la littérature	51
	Conclusion	55
	Références bibliographiques	57
	Chapitre 2 : Synthèse par fusion aérodynamique sous lasers et méthodes de	
	caractérisation	69
	Introduction.....	69
1.	Fusion et solidification contrôlée en laboratoire : principe, intérêt, et description	
	du four de lévitation aérodynamique sous lasers	69
a.	Principe	69
b.	Schéma du montage	70
c.	Instrumentation associée au four de lévitation.....	72
i	Les pyromètres optiques	72
ii	La caméra CCD.....	72
iii	La sonde à oxygène.....	73

d.	Calibrage des pyromètres.....	73
2.	Synthèse des produits fondus.....	74
a.	Matières premières.....	74
b.	Préparation des mélanges de poudres	78
c.	Nomenclature	79
d.	Traitement thermique préalable à la fusion	80
e.	Elaboration de billes par fusion	81
3.	Méthodes de caractérisation.....	82
a.	Diffraction des Rayons X.....	82
i	Préparation des échantillons	82
ii	Appareillage	83
b.	Microscopie Electronique à Balayage	83
i	Préparation des échantillons	83
ii	Appareillage et analyses	85
c.	Analyse Thermo Gravimétrique (ATG).....	88
d.	Caractérisation des propriétés mécaniques	88
	Conclusion	89
	Références bibliographiques	92
	Chapitre 3 : Obtention de la pérovskite pure (La,Sr)MnO₃.....	93
	Introduction.....	93
1.	La stœchiométrie des cations	93
a.	Domaine A/B du LSM : paramètre (1-y).....	93
b.	Vaporisation du manganèse	96
c.	Paramètres critiques pour la vaporisation de Mn.....	97

i	Pression partielle d'oxygène et température	97
ii	Temps.....	98
2.	L'oxygénation	100
a.	Diagramme de phase	100
b.	Diffusion de l'oxygène	103
c.	Vitesse de refroidissement	105
i	Mécanismes de refroidissement	105
ii	Augmentation de la taille de la bille	107
iii	Application d'une rampe.....	110
d.	Caractérisation des produits obtenus	113
3.	Comparaison entre les conditions optimales d'obtention de la phase LSM par fusion sous lasers et électro fusion.....	114
4.	Conséquences de conditions de fusion non optimales sur la nature du produit...	116
a.	Bibliographie sommaire sur la phase (LS) ₂ M.....	116
b.	Relation entre LSM et (LS) ₂ M.....	117
c.	Solubilité du strontium dans (LS) ₂ M	120
	Conclusion	122
	Références bibliographiques	125
	Chapitre 4 : Composition en oxygène du LSM 20 fondu	127
	Introduction.....	127
1.	Les méthodes de mesure de la stœchiométrie en oxygène	128
2.	Comparaison entre les valeurs de δ déterminées par ATG et par iodométrie.....	132
3.	Analyse Thermo Gravimétrique des LSM20 fondus sous lasers.....	133
a.	Préparation des échantillons	133

b. Procédure de l'analyse	134
4. Conditions pour l'exploitation des résultats	134
5. Observation au MEB et mode de calcul de δ	135
6. Discussion des résultats	141
a. Effet de la forme de l'échantillon sur sa réoxydation	141
b. Effet de la pression partielle d'oxygène pendant la fusion	141
c. Effet de la température du liquide.....	141
d. Influence des phases secondaires.....	142
7. Cas du LSM pur	143
a. Procédé d'obtention de la pérovskite pure par fusion sous lasers	143
b. Caractérisation complète de la pérovskite pure	144
Conclusion	147
Références bibliographiques	149
Chapitre 5 : Etude des propriétés mécaniques des LSM fondus.....	152
Introduction.....	152
1. Les études mécaniques dans la littérature	152
a. Analyses des contraintes au sein des piles	153
b. Caractéristiques mécaniques des matériaux de piles	155
2. Amélioration de la tenue mécanique par dopage des LSM fondus	157
a. Choix de la nature des dopants	157
i Le gallium	158
ii Le magnésium	159
iii Le niobium	160
b. Choix et préparation des compositions	160

3. Caractérisation des propriétés mécaniques par essai de fendage et corrélation d'images.....	161
a. Quelques définitions et rappels de mécanique.....	161
b. Essai de fendage dit « essai brésilien ».....	162
i Présentation.....	162
ii Principe	163
iii Description du dispositif	164
c. Détermination du champ de déformation et des paramètres élastiques.....	167
i Principe de la mesure de champs par corrélation d'images.....	168
ii Contraintes et limites de la méthode.....	168
d. Elaboration des éprouvettes	170
e. Réalisation des essais.....	174
f. Exploitation des essais et obtention des résultats	175
i CorreliLMT Q4.....	177
ii BR_main	181
4. Résultats et discussion	182
a. Porosité et composition des éprouvettes	182
b. Coefficient de Poisson et isotropie du matériau	184
c. Résistance en traction	186
d. Module d'Young.....	187
e. Faciès de rupture	190
Conclusion	191
Références bibliographiques.....	193
Conclusion générale.....	198

Annexe : Protocole de détermination de δ par titrage iodométrique.....	200
---	------------

Introduction générale

Les manganites de lanthane dopés au strontium, couramment appelées « LSM », font l'objet, de nombreux travaux du fait de leurs intérêts multiples. Étudiés depuis près de 60 ans à basse température pour leurs propriétés magnétiques, ces matériaux ont permis de découvrir en 1993 le phénomène de magnétorésistance colossale (CMR).

Entretemps, vers la fin des années 1980, ce sont leurs propriétés électriques et catalytiques qui ont commencé à faire la une de publications de plus en plus nombreuses. De nature essentiellement électronique, la conductivité des LSM en a d'emblée fait des matériaux de choix pour entrer dans la constitution de piles à combustibles de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), notamment dans les couches de cathode et de CFL (Cathode Functional Layer).

La grande majorité des études menées jusqu'à présent sur les matériaux de SOFC portent sur des produits obtenus par deux voies de synthèse : chimique (en solution) et céramique (réaction à l'état solide). Ces deux méthodes de fabrication sont désormais bien maîtrisées (nature des précurseurs, concentrations, température et durée des réactions chimiques et des traitements thermiques...) ; toutefois elles n'ouvrent guère de perspectives pour une production industrielle massive et à faible coût.

Aujourd'hui le procédé qui apparaît comme le mieux adapté à une telle échelle de production est la solidification du liquide en fusion. C'est l'option retenue par Saint-Gobain quand, il y a quelques années, le groupe s'est tourné vers le marché des SOFC en consacrant une activité de son pôle Matériaux Innovants à la production de poudres pour SOFC : YSZ pour l'anode et manganite de lanthane et de strontium (LSM) pour la cathode. Le Centre de Recherche et d'Etudes Européen (CREE) de Saint-Gobain, situé à

Cavaillon, dispose de fours à arc électrique où divers matériaux sont déjà produits par fusion, à l'échelle semi-industrielle, pour des applications variées. Fortes de leur expérience, les équipes du CREE ont développé ce procédé pour la synthèse de matériaux de SOFC ; la fusion s'est révélée relativement simple à mettre en œuvre et a été assez rapidement contrôlée pour la zircone yttrée. Le LSM en revanche posait davantage de difficultés : au début de la thèse, l'obtention par voie de fusion de produits parfaitement monophasés n'était pas évidente. Or l'absence de phases secondaires est décisive, afin de s'affranchir de leurs effets nocifs sur la conductivité électrique (phases isolantes) ou la tenue mécanique (coefficient de dilatation différent de celui du LSM). Comme il n'est pas envisageable de « faire le tri » entre les phases pour extraire le solide constitué de la phase souhaitée, il est indispensable d'obtenir un LSM pur dès la fin de la solidification. Dès lors, la qualité insuffisante du produit fondu impliquait d'améliorer le procédé avant d'envisager de passer à une échelle de production supérieure. Mais la bibliographie fournit peu d'informations sur la fusion de ce composé : les quelques publications sur du LSM obtenu après passage par l'état fondu concernent des méthodes d'élaboration et de croissance de monocristaux, dont les propriétés ne sont pas comparables à celles de matériaux céramiques, par définition polycristallins, constitués de grains et de joints de grains.

Une étude approfondie était donc nécessaire afin de comprendre les mécanismes qui se produisent dans le bain de fusion et déterminent les propriétés du produit final. Ce niveau d'analyse nécessitait de pouvoir réaliser des fusions à une échelle bien plus réduite que celle des fours du CREE, permettant un contrôle précis des conditions de la synthèse (atmosphère, température...). Le dispositif de lévitation aérodynamique sous lasers du CEMHTI présente ces avantages.

C'est pour cette étude qu'a été réalisée cette thèse, dont le présent manuscrit s'articule en cinq chapitres. Le premier, après quelques rappels sur les piles à combustibles, rendra compte de l'état actuel des connaissances sur le LSM et introduira le procédé de fusion.

La seconde partie présentera les moyens utilisés pour synthétiser les échantillons puis pour les caractériser. Nos résultats portant sur la composition en oxygène des LSM fondus seront exposés et discutés au chapitre 3. Le chapitre 4 mettra en lumière les conditions déterminant la qualité du produit obtenu par fusion. Enfin, dans le dernier chapitre nous recadrerons le LSM dans sa fonction pour aborder les aspects mécaniques au sein des piles.

La durabilité des piles étant un critère à prendre en compte en vue d'une commercialisation, le vieillissement des cellules sera abordé dans le dernier chapitre, sous l'angle d'une de ses causes : les phénomènes mécaniques. Nous verrons que les données disponibles sur les propriétés mécaniques des matériaux de SOFC sont peu précises et révèlent que la tenue mécanique du LSM, relativement faible, nécessite d'être améliorée.

Chapitre 1 : Introduction bibliographique au LSM

et au procédé de fusion

1. Contexte de la thèse : les piles à combustible

a. Définition et historique

Une pile à combustible est un dispositif qui convertit l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique. L'effet de pile a été découvert en 1838 par Christian Schönbein mais c'est Sir William R. Grove qui l'année d'après fabriqua le premier modèle de laboratoire : une cellule utilisant de l'acide sulfurique comme électrolyte et dont les électrodes en platine étaient alimentées par de l'oxygène et de l'hydrogène. Près de 100 ans plus tard, Francis T. Bacon reprit ces travaux sur les piles à combustible. Les prototypes qu'il réalisa, d'une puissance de 1 puis 5kW entre 1953 et 1959, servirent de modèle pour les piles à combustible utilisés par la NASA dans le cadre des missions Apollo. Les chocs pétroliers des années 1970 firent naître le besoin de développer des solutions alternatives aux énergies fossiles et relancèrent les recherches sur les piles à combustible pour des applications destinées au grand public et non plus dans le domaine de l'aérospatial uniquement. Depuis quelques années, les préoccupations environnementales et climatiques sont venues renforcer la nécessité de diversifier les modes de production d'énergie et de développer les solutions non polluantes ; or les piles à combustible rejettent essentiellement de la vapeur d'eau, et leurs émissions de gaz à effet de serre sont très faibles par rapport aux autres types de production d'électricité, comme le montre la figure 1-1. De nombreuses technologies de piles ont vu le jour ; certaines n'ont pas duré mais d'autres ont fait leurs preuves et sont actuellement sur le marché.

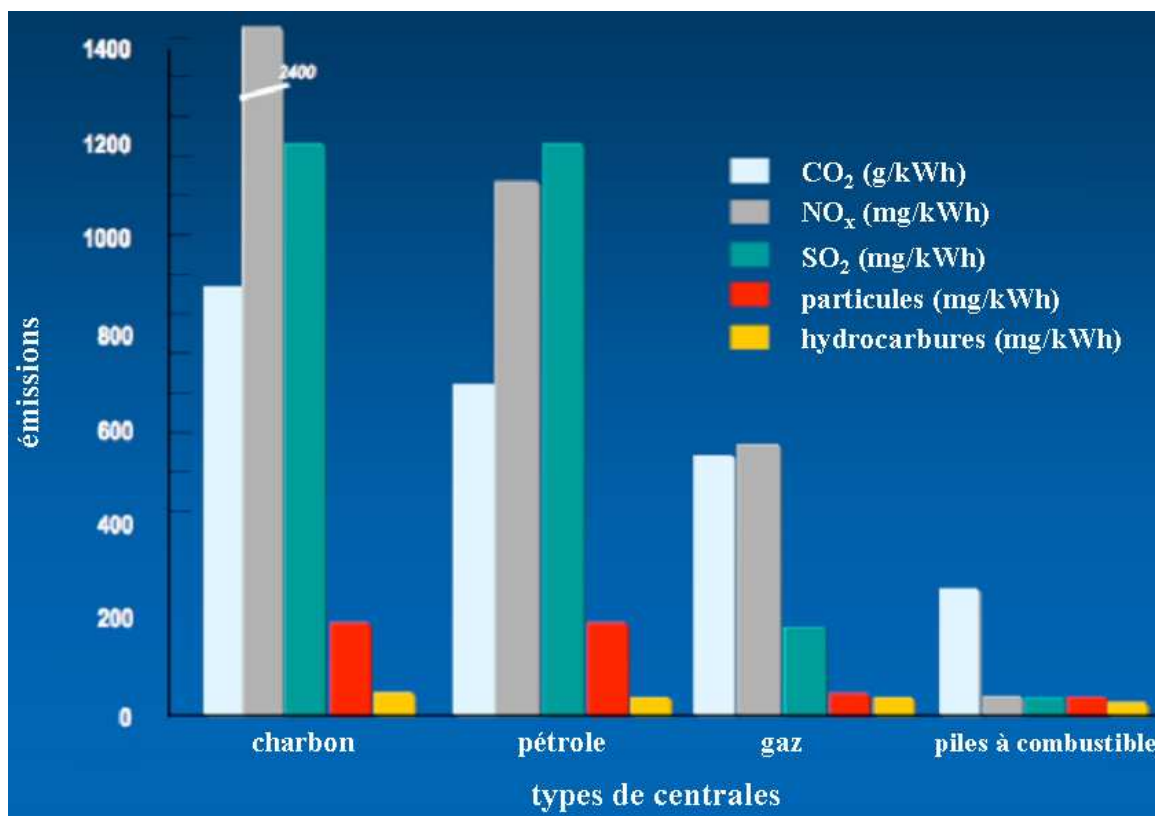


Figure1-1 : Comparaison entre les rejets des centrales à charbon, pétrole, gaz et piles à combustible [1]

b. Principe de fonctionnement

Le fonctionnement d'une pile à combustible, illustré par les schémas de la figure 1-2, repose sur l'oxydation du combustible à l'anode couplée à la réduction de l'oxydant à la cathode. Ces réactions libèrent et consomment des électrons, respectivement, ce qui génère un courant électrique.

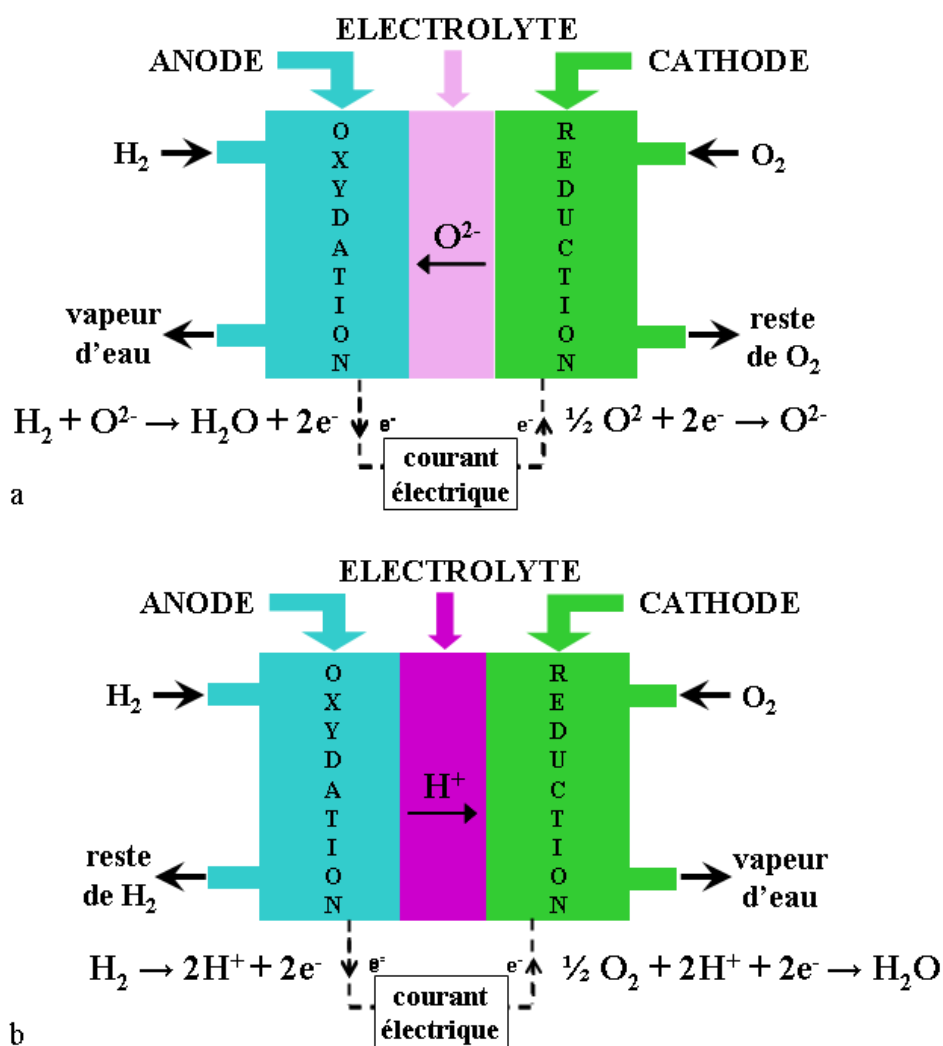


Figure 1-2 : Schémas de principe d'une pile à combustible dans les cas d'un électrolyte conducteur anionique (a) et protonique (b)

c. Les catégories de piles à combustible

Les différents types de piles se distinguent par leurs températures de fonctionnement, les domaines d'applications visés, les matériaux constitutifs ou encore les combustibles utilisés. Les tableaux 1-1-a et 1-1-b présentent les principales caractéristiques des technologies dominantes dans le secteur des piles à combustible.

pile à combustible...	alcaline	à hydrure de bore direct	à membrane échangeuse de protons	à acide phosphorique
nom	AFC	DBFC	PEMFC	PAFC
électrolyte	KOH liquide	membrane	membrane	H ₃ PO ₄ liquide
ions conducteurs	OH ⁻	OH ⁻ ou Na ⁺	H ⁺	H ⁺
combustible(s)	H ₂	NaBH ₄ liquide	H ₂	H ₂
températures de fonctionnement	60-90°C	20-80°C	60-100°C	~200°C
domaine(s) d'application	portable, transport	portable	portable, transport, stationnaire	transport, stationnaire
avancement technologique	sur le marché	en développement	sur le marché	en développement

a

pile à combustible...	à carbonate fondu	à céramique protonique	à oxyde solide
nom	MCFC	PCFC	SOFC
électrolyte	LiCO ₃ , K ₂ CO ₃	céramique	céramique
ions conducteurs	CO ₃ ²⁻	H ⁺	O ²⁻
combustible(s)	H ₂ , CH ₄ , gaz de synthèse	H ₂ , CH ₄	H ₂ , CH ₄ , gaz de synthèse
températures de fonctionnement	~650°C	700°C	600-1000°C
domaine(s) d'application	stationnaire	stationnaire	stationnaire
technologie...	en développement / mise sur le marché	en développement	en développement / commercialisée

b

Tableaux 1-1 : Principales technologies de piles à combustible fonctionnant à basses (a) et hautes (b) températures

d. Caractérisation des performances d'une pile à combustible

Les performances d'une pile à combustible, quelle que soit sa technologie, sont généralement représentées par un diagramme « tension - densité de puissance - densité de courant », dont un exemple est donné sur la figure 1-3.

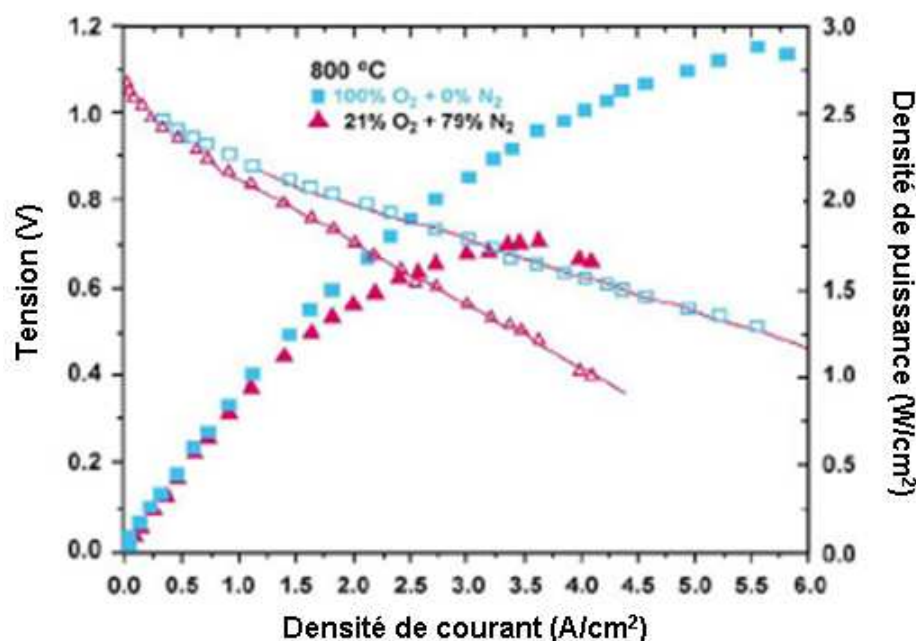


Figure 1-3 : Effet de la composition du gaz oxydant sur les performances d'une cellule à support anode [1]

La tension diminue quand la densité de courant augmente du fait des pertes ohmiques des divers composants de la pile, qui constituent la résistance interne du générateur. Ces pertes ont plusieurs origines [1] :

- la polarisation d'activation, due aux différentes cinétiques des réactions impliquées dans le fonctionnement de la pile
- la polarisation (ou résistance) ohmique, liée à la résistance aux flux d'ions et d'électrons dans l'électrolyte et les électrodes, ainsi qu'aux interfaces

- la polarisation de concentration, (ou pertes liées au transport de masse) résulte de la dilution du réactif dans le gaz porteur ou dans le produit de la réaction (vapeur), et de sa diffusion jusqu'aux sites réactionnels qui entraîne un gradient de concentration

La figure 1-4 représente l'effet de chacune de ces contributions sur la tension délivrée par la pile. La contribution de la résistance ohmique de l'électrolyte, des électrodes et aux interfaces se traduit par un segment de droite car elle obéit à la loi d'Ohm : $\eta_{ohm} = Ri$, avec $R = R_e + R_i + R_c$ où R_e , R_i et R_c sont les résistances ohmiques des électrodes (résistance au flux des ions), de l'électrolyte (résistance au flux des ions) et aux interfaces (contacts électrolyte-électrode).

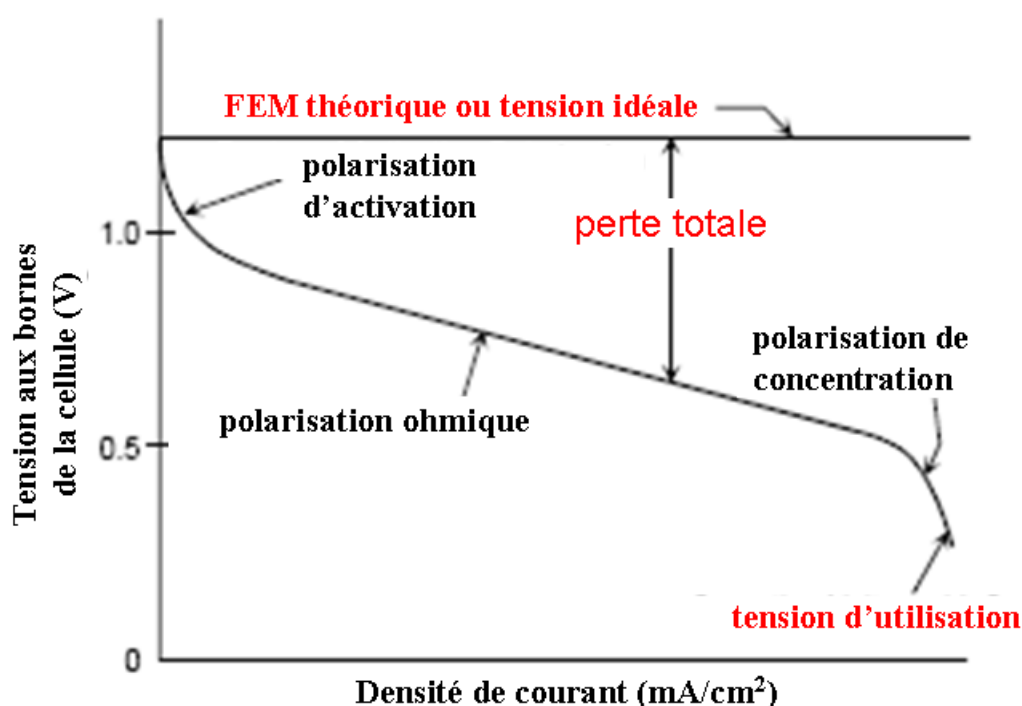


Figure 1-4 : Caractéristiques tension - densité de courant d'une pile à combustible (cas idéal et cas réel) [1]

e. Propriétés requises pour les composants d'une pile à combustible

Une pile à combustible est faite d'un assemblage de cellules constituées chacune d'un électrolyte placé entre deux électrodes (anode et cathode) et associées entre elles par des plaques bipolaires.

L'électrolyte doit présenter une conductivité ionique élevée (protonique ou anionique) mais être un isolant électronique. Il peut s'agir d'un liquide, comme dans les piles alcalines par exemple, ce qui est avantageux puisque les liquides sont d'excellents conducteurs ioniques, mais expose le système à des risques de fuite. S'il est solide, l'électrolyte doit être très dense (densité > 99,5%) afin de maximiser sa conductivité et d'empêcher tout passage de gaz entre les deux électrodes.

Les électrodes doivent être de bons conducteurs électroniques, éventuellement mixtes (à la fois ioniques et électroniques). Une porosité d'environ 30% est nécessaire pour permettre l'acheminement des gaz jusqu'aux « points triples » (Triple Phase Boundary ou TPB en anglais) : zones de contact triple entre l'électrolyte, l'électrode (« fournissant » respectivement les ions et les électrons) et la phase gazeuse, où ont lieu les réactions d'oxydo-réduction. Enfin, pour accélérer ces réactions les électrodes doivent en être des catalyseurs.

Les plaques bipolaires, également appelées interconnecteurs, ont plusieurs rôles :

- relier les cellules entre elles et collecter le courant électrique produit
- canaliser les gaz (combustible et oxydant) pour assurer leur diffusion homogène jusqu'aux électrodes
- gérer les flux d'eau

Ces fonctions requièrent des matériaux conducteurs électroniques, imperméables aux gaz (donc parfaitement denses) afin d'empêcher les contacts entre les flux entrant et sortant, et résistants aux milieux agressifs (oxydants et réducteurs).

La compatibilité entre les composants adjacents est également un critère important : compatibilité chimique d'une part, c'est-à-dire qu'aucune réaction ne doit avoir lieu entre les matériaux mis en jeu ; mécanique d'autre part, afin de ne pas perdre le contact entre les composants du fait des écarts de dilatation.

f. Les piles à combustible de type SOFC

i Principaux matériaux utilisés dans les piles SOFC

Comme toutes les piles à combustible, les SOFC sont constituées de cellules dont le cœur est composé d'un électrolyte, de deux électrodes et d'interconnecteurs. De plus, l'anode et la cathode comportent chacune deux parties : une couche support dite « anode (cathode) bulk » et une couche fonctionnelle nommée « Anode (Cathode) Fonctionnal Layer » (AFL/CFL), visibles sur la coupe de la figure 1-5. La couche fonctionnelle est un composite des matériaux de l'électrolyte et de l'électrode concernée. Plus dense que la couche support, elle conserve cependant une certaine porosité afin de ménager un maximum de points triples.

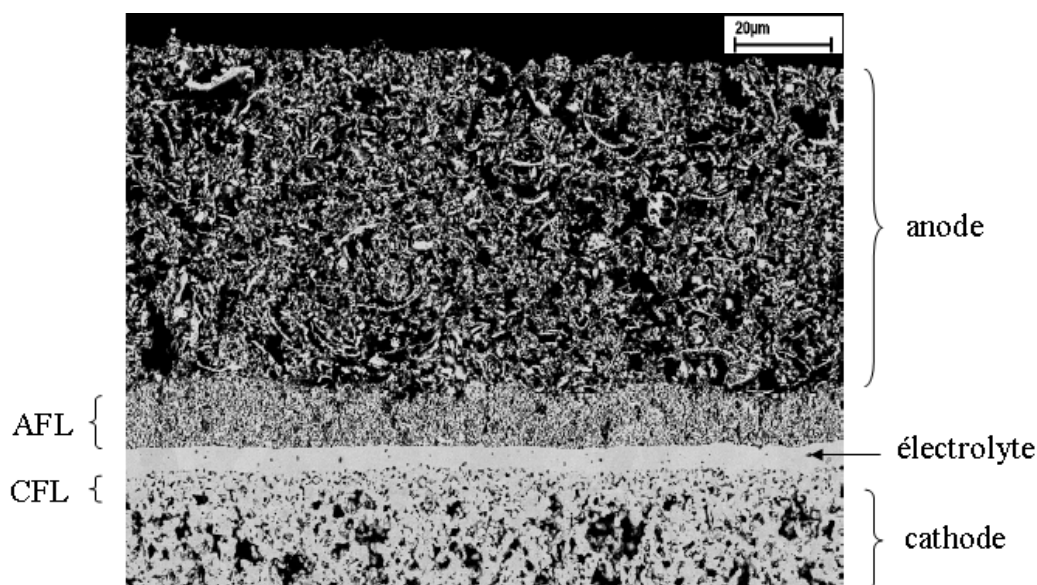


Figure 1-5 : Micrographie des couches constitutives du cœur de cellule de pile SOFC

Wincewicz et Cooper ont recensé les matériaux employés dans les SOFC et les ont classés par familles. Leur classification inclut les composés d'électrolyte, d'anode, de cathode et d'interconnecteurs ainsi que de joints de scellement [2]. Ces derniers permettent d'isoler de manière étanche les compartiments anodique et cathodique. Leur rôle est donc crucial car l'oxydation de l'anode, en cas de contact avec le gaz alimentant la cathode, entraînerait l'arrêt de la pile.

Les principales familles d'électrolyte sont :

- les zircons stabilisées en phase cubique par dopage à l'yttrium (YSZ), au scandium (SSZ) ou au calcium(CSZ)
- les cérines dopées au gadolinium (GDC), à l'yttrium (YDC), au scandium (SDC) ou au calcium(CDC)
- les pérovskites à base de gallate ou d'aluminate de lanthane
- les oxy-apatites à base de lanthane

Les matériaux d'anode comprennent :

- les cermet à base zircone ou cérique dopées et de métaux de transition : nickel ou cuivre ; et plus rarement : cobalt, platine, titane, ruthénium

- les chromites de lanthanes éventuellement dopées

La cathode est généralement constituée :

- d'une pérovskite de lanthane et d'un métal de transition (manganèse, fer, cobalt, cuivre...)

- d'un oxyde à base de gadolinium, de praséodyme, de strontium ou d'yttrium

Les principaux matériaux d'interconnecteur sont :

- soit un métal (acier, alliage de fer, de chrome ou de nickel) recouvert d'une pérovskite de lanthane telle que celles utilisées pour la cathode

- soit une céramique (chromite de lanthane)

Enfin, les joints de scellement peuvent être composés :

- de métaux précieux

- de composites à base de mica

- de verres ou de vitro-céramiques

Il est à noter que ces listes ne sont pas exhaustives et ne visent qu'à donner un aperçu de la gamme très variée des matériaux pouvant entrer dans la composition des SOFC. Par ailleurs, pour des raisons évidentes de coût, certains matériaux cités ne sont pas envisageables dans le cadre d'une industrialisation, notamment ceux à base de platine ou de ruthénium pour l'anode, ou de métaux précieux pour les joints de scellement.

ii Les différentes géométries de pile SOFC

Au sein d'une cellule, les éléments constitutifs peuvent être agencés selon différentes géométries. Les plus répandues sont les architectures tubulaires et planaires, mais il existe également des alternatives dont nous donnerons un bref aperçu.

✓ La géométrie tubulaire

Il s'agit du modèle exploité en premier. Développée depuis une trentaine d'année par Westinghouse, la pile à géométrie tubulaire a été commercialisée dès la fin des années 1990, après le rachat du groupe par Siemens [3]. Ce type de design est caractérisé par la forme cylindrique de l'électrolyte et des électrodes. La cellule est constituée d'une succession de couches concentriques, à la façon de l'écorce d'un tronc d'arbre, comme le représente le schéma de la figure 1-6, sur lequel l'anode constitue la couche externe du tube, au contact du combustible, et la cathode forme la couche centrale, l'air circulant à l'intérieur du tube.

Si cet ordre est le plus fréquemment observé, il peut toutefois être inversé, comme pour le modèle breveté par la société américaine ACUMENTRICS qui produit et commercialise des piles dont la cathode des cellules tubulaires se situe à l'extérieur : en effet, dans un souci de compacité, le système de reformage est placé dans la lumière du tube, ce qui impose à la couche d'anode d'être placée à l'intérieur pour être au contact du combustible reformé.

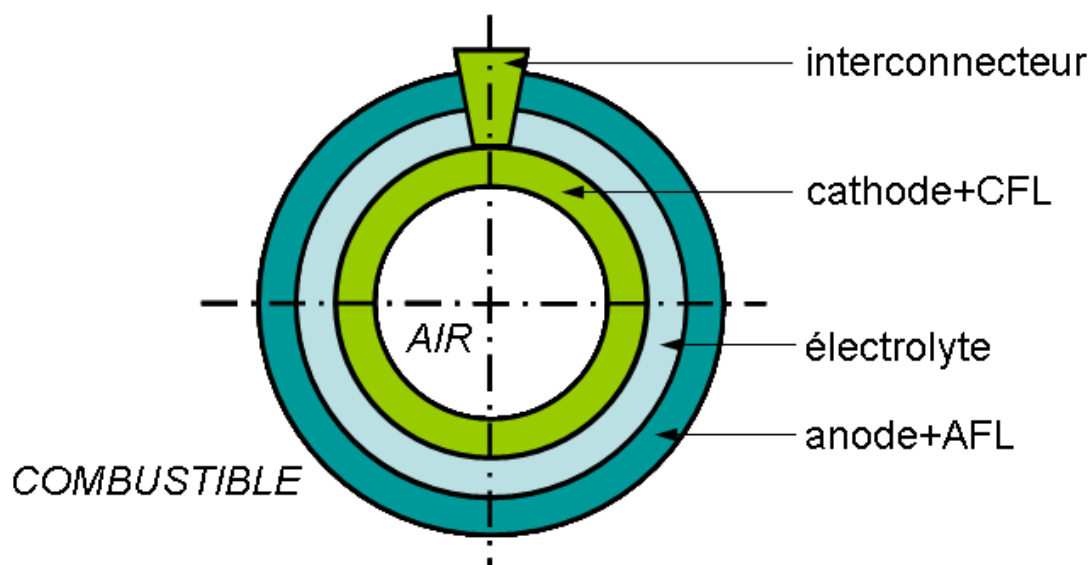


Figure 1-6 : Schéma en coupe transversale d'une cellule de pile SOFC de type tubulaire

Un des avantages de cette configuration réside dans le fait que la séparation entre les flux d'air et de combustible y est plus aisée que dans le cas d'une géométrie planaire, ce qui dispense de l'utilisation de verres de scellement. Elle permet également de réaliser des tests in situ, portant simultanément sur l'activité catalytique de l'anode, via l'analyse du gaz combustible rejeté, et sur les performances électrochimiques de la cellule ; ces tests consistent à placer la cellule dans un four en laissant dépasser les extrémités pour les relier à un spectromètre de masse [4] ; ils ne sont donc réalisables qu'avec une géométrie tubulaire. Actuellement, la technologie tubulaire étant assez avancée, elle tend à se tourner vers des applications de type « embarqué », où l'encombrement et le poids sont des critères primordiaux voire déterminants, et pour lesquelles les températures de fonctionnement doivent bien sûr être réduites. Les derniers progrès concernant ces piles ont donc porté d'une part sur l'emploi de matériaux conducteurs en-dessous de 600°C, d'autre part sur la miniaturisation des cellules. De plus, ces deux aspects contribuent à diminuer considérablement le temps de démarrage, nécessaire à amener le système à sa

température de fonctionnement : de plusieurs heures, il peut être ramené à quelques minutes avec un profil micro-tubulaire [5].

En configuration tubulaire, le support mécanique peut être assuré par l'anode [6-8], l'électrolyte [9] ou la cathode [10]. Du et al. affirment que les piles de type tubulaire offre une stabilité mécanique supérieure, mais Nakajo et al. ont montré, au contraire que du fait de la longueur des tubes les gradients thermiques sont particulièrement marqués, ce qui génère d'importantes contraintes, et que la probabilité de survie de la cellule s'en ressent [10]. De plus, l'élaboration des couches repose sur des techniques de dépôts relativement difficiles à mettre en œuvre sur un support non plan. Enfin, les performances des piles à architecture planaire, en termes de densité de puissance notamment [11-12], sont potentiellement supérieures à celles de la technologie tubulaire, dont le développement est par conséquent en perte de vitesse.

✓ La géométrie planaire

Dans cette configuration chaque cellule est faite d'un empilement de couches planes des différents éléments, ce qui confère à la pile une plus grande compacité qu'en technologie tubulaire. Potentiellement plus performante en termes de puissance spécifique, du fait de sa moindre résistance, elle tend aujourd'hui à s'emparer du marché, en-dehors des Etats-Unis du moins, où la technologie tubulaire a eu le temps de s'implanter. Ceramic Fuel Cell Ltd en Australie, HT Ceramix en Suisse, MTU Onsite Energy en Allemagne, ITM Power au Royaume-Uni, Mitsubishi au Japon, pour ne citer qu'eux, commercialisent des piles de type SOFC planaires depuis plusieurs années tout en poursuivant leurs recherches pour perfectionner les systèmes. En effet l'isolation du gaz destiné à l'anode de celui destiné à la cathode (respectivement le combustible et l'air) demeure une difficulté

majeure, dans la mesure où elle nécessite des joints parfaitement étanches aux températures d'utilisation. Les métaux précieux utilisés dans un premier temps ont été abandonnés car trop onéreux, au profit de verres et de vitro-céramiques. Leur viscosité qui permet de compenser certaines déformations, et bien sûr leur coût abordable sont des atouts indéniables, mais ils peuvent devenir mécaniquement fragiles en cas de cristallisation. Au Japon, les chercheurs de Tokyo Gas ont opté pour un mode d'empilement vertical de cellules enveloppées chacune dans un film d'alliage, et reliées entre elles par des interconnecteurs métalliques flexibles [13].

En géométrie planaire toutes les couches présentent la même section, circulaire ou carrée, mais celle qui assure le support mécanique de l'ensemble est nécessairement plus épaisse que les autres : jusqu'à 2mm dans le cas d'un support anode, contre quelques dizaines de μm pour les couches supportées. Théoriquement les trois constituants — électrolyte, anode et cathode — peuvent jouer le rôle de support ; dans la littérature, si pour les piles tubulaires toutes ces possibilités sont représentées, en revanche en configuration planaire les occurrences de cathode support sont très nettement plus rares que celles d'anode ou d'électrolyte supports [14-15]. La configuration électrolyte support présente l'avantage de faire bénéficier la structure de la tenue mécanique de l'électrolyte dense ; cependant, cette fonction de support exige une épaisseur d'au moins 150 μm environ : les pertes ohmiques s'en trouvent accrues ce qui doit être compensé par des températures de fonctionnement plus élevées (900-1000°C). Dans l'optique de réduire ces températures, un support anode est donc souvent préféré, puisqu'il permet de les abaisser à 600-800°C. Toutefois cette alternative expose la structure aux risques de fissurations liés aux variations de volume provoquées par la ré-oxydation du catalyseur métallique, surtout lorsque l'anode comporte du nickel comme dans le cermet Ni-YSZ [16].

Concrètement, la tendance actuelle veut que les configurations « anode-support » et « électrolyte-support » soient plutôt réservées respectivement aux applications « hautes températures » (800-1000°C : HT-SOFC) et « températures intermédiaires » (600-800°C : IT-SOFC).

Depuis quelques années sont développées, en tubulaire [17] comme en planaire [18], des piles dites « à support métal » dont l'électrolyte et les électrodes sont des couches minces déposées sur un support métallique, généralement en acier inoxydable. Cette solution permet d'abaisser la température de fonctionnement du fait de la faible épaisseur de l'électrolyte, tout en profitant des propriétés mécaniques du métal. De plus les coûts sont considérablement réduits : d'une part grâce à la faible quantité des matériaux céramiques chers, d'autre part car les joints de scellement peuvent être constitués de brasures peu onéreuses [19]. Les inconvénients majeurs de ce type de structure sont l'oxydation du support, l'empoisonnement des électrodes par le chrome de l'alliage métallique utilisé et la diffusion du nickel de l'anode vers le métal. Toutefois ces phénomènes peuvent être évités en intercalant une barrière de diffusion entre le support et les électrodes. Actuellement, la solution « support métal » est la technologie développée par la société TOPSOE pour sa prochaine génération de piles.

✓ Les géométries alternatives

Si les technologies tubulaire et planaire, telles qu'elles ont été présentées ci-dessus, sont à l'heure actuelle les plus avancées, des variantes de ces géométries ont également été développées. Les piles dites « monochambre » reposent quant à elles sur un concept très différent.

- Les variantes des modèles planaire et tubulaire

Outre les géométries tubulaire et planaire, deux autres types d'architecture ont vu le jour au début des années 2000 : les piles dites « monolithique » et « segmentée en séries » (Figure 1-7).

La première, dérivée de la géométrie planaire, est donnée comme plus compacte et performante que cette dernière. Développée essentiellement aux Etats-Unis par le groupe Honeywell, sa particularité réside dans la forme crénelée des couches de cathode et d'électrolyte tandis que celles d'anode et d'interconnecteur sont planes (Figure 1- 7-a), ce qui dégage des canaux à l'intérieur desquels circulent les gaz. Le principal avantage de cette configuration réside dans sa compacité : la petite taille des cellules diminue les résistances internes en réduisant le parcours des ions et des électrons. Cela permet à la pile de fonctionner sous des densités de courant plus élevées qu'en géométrie planaire sans perdre en tension de sortie, et donc de produire une densité de puissance supérieure. Cependant la forme ondulée des couches rend l'élaboration de ces piles délicate, ce qui constitue un frein majeur à leur développement.

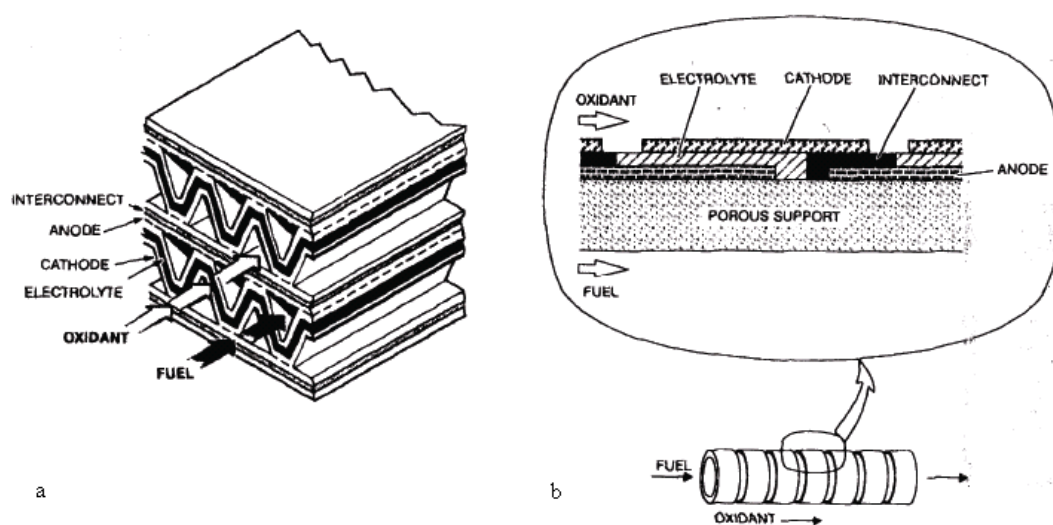


Figure 1-7 : Représentations schématiques proposées par Minh et al. [20] des géométries monolithique (a) et segmentée en séries (b)

La configuration segmentée en séries (« banded configuration » en anglais), quant à elle, constitue une variante de la géométrie tubulaire, à ceci près que les différentes couches ne sont pas continues sur toute la longueur du tube mais déposées sous forme de bandes qui se chevauchent. Un même tube supporte ainsi plusieurs cellules, comme le montre le schéma de la figure 1- 7-b. Dans cette configuration, les bandes peuvent être courtes ce qui diminue le chemin du courant et donc les résistances internes, par rapport à une architecture tubulaire classique. En revanche, contrairement à cette dernière la configuration segmentée en séries ne peut s'affranchir de joints d'isolation entre les cellules ainsi qu'aux extrémités du tube. De plus, le procédé d'élaboration comporte de multiples étapes pour la réalisation des dépôts, ce qui limite l'intérêt de cette technologie [20].

- Les piles de type monochambre

Dans cette configuration les deux électrodes sont exposées au même mélange gazeux constitué du combustible et de l'oxydant. Les rendements sont donc nettement plus faibles que dans le cas des modèles tubulaires ou planaires. Le fonctionnement d'une pile monochambre repose sur la différence d'activité catalytique entre les électrodes, l'anode devant être sélective pour l'oxydation du combustible, et la cathode pour la réduction de l'oxygène de l'air. L'absence de distinction entre les compartiments anodique et cathodique permet de s'affranchir des joints d'isolation ; de plus l'électrolyte n'a pas besoin d'être étanche aux gaz. Ce sont les principaux avantages de cette technologie, dont le défi majeur réside dans l'amélioration des propriétés catalytiques des matériaux d'électrodes afin d'augmenter les rendements [21].

2. Les manganites de lanthane dopés au strontium

a. Rappels sur la structure pérovskite

Les manganites de lanthane appartiennent à la famille des pérovskites. Ces composés doivent leur nom au minéralogiste russe Lew Alexejewitsch Von Perowski (1792-1856) qui en 1839 découvrit un cristal de CaTiO_3 . Si le terme désigne le plus souvent des oxydes, il s'applique également à tous les composés (fluorures, sulfures...) présentant la même structure, schématisée sur la figure 1-8. Cette structure est composée d'un sous-réseau anionique et de deux sous-réseaux cationiques constitués de cations de tailles différentes et occupant par conséquent des sites spécifiques, notés A et B. La formule la plus générale est donc ABX_3 où A et B sont les cations et X l'anion (O^{2-} , F^- , S^{2-} ...).

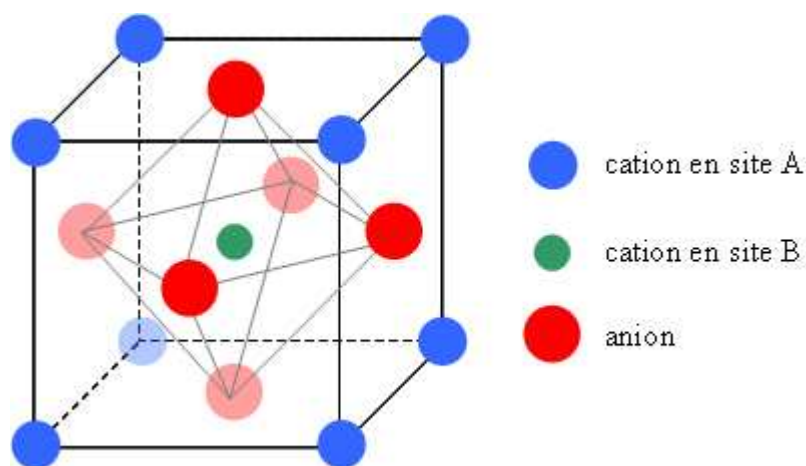


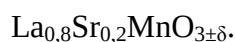
Figure 1- 8 : Représentation schématique de la structure pérovskite idéale cubique

b. Notation adoptée

i Taux de strontium

Notre étude porte sur les manganites de lanthane dopés au strontium, où les sites A et B sont occupés par les cations La^{3+} et Sr^{2+} , et les sites B par Mn^{3+} et Mn^{4+} . Afin de simplifier l'écriture, le composé de formule générale $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ est désigné par

l'acronyme LSM. Pour parler d'une composition particulière, le taux x de strontium est indiqué en %molaire sur le site A ; par exemple, LSM20 correspond à la composition :



ii Rapport A/B

Nous verrons plus loin que le rapport du taux de cations en site A sur celui de cations en site B n'est pas anodin. N'étant pas toujours égal à 1, il est souvent désigné par le paramètre $(1-y)$ dans la composition du LSM. La formule générale devient alors :

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ où $y \neq 0$. Certains auteurs toutefois n'utilisent pas cette notation et il est possible de voir des compositions dans lesquelles la somme des coefficients du lanthane et du strontium n'est pas égale à 1. Ullmann et al. par exemple ont étudié le composé $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-x}$ ce qui correspond à $(\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,32})_{0,95}\text{MnO}_{3-x}$ [22]. Notons que pour ces auteurs x ne représente pas le taux de strontium mais une déficience en oxygène.

c. Intérêt technologique des manganites de lanthane de structure pérovskite

Même en se limitant aux oxydes, la présence de ces deux sous-réseaux cationiques distincts laisse une certaine latitude dans le choix des sites A et B. La gamme des composés possibles est donc très large. Il en découle une grande variété de propriétés physico-chimiques, notamment magnétiques et électriques, liées à la structure ; c'est ce qui explique le profond engouement suscité par les pérovskites depuis des décennies, tant auprès des scientifiques, qui y voient un champ expérimental très vaste, que des industriels, séduits par l'attrait technologique de ces matériaux.

Dans les manganites de lanthane de structure pérovskite, les sites A et B sont occupés par les cations La^{3+} et Mn^{3+} , respectivement. Dans le cas de leurs dérivés dopés ($\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$), la propriété la plus étudiée a été dans un premier temps leur magnétorésistance c'est-à-dire la modification de résistivité électrique induite par l'application d'un champ magnétique, généralement exprimée par le rapport

$$\text{MR} = \frac{R_H - R_0}{R_H} \text{ ou } \text{MR} = \frac{R_H - R_0}{R_0}, \text{ où } R_0 \text{ et } R_H \text{ sont respectivement les valeurs de la}$$

résistivité dans des champs magnétiques nul et non nul, à une température donnée. Dans certains composés, dont les LSM, les valeurs de MR sont si élevées que la magnétorésistance est qualifiée de géante (GMR) [23]. Mais, si cela faisait de ces matériaux de sérieux candidats sur le marché des capteurs magnétiques, ce n'était toutefois pas au point de concurrencer les matériaux de type multicouches métalliques. En revanche ces études ont mis en lumière les propriétés catalytiques et conductrices du LSM et ont ouvert la voie à des recherches orientées vers un autre type d'application : les cathodes des piles à combustible à oxyde solide (SOFC). L'intérêt pour les pérovskites et tout particulièrement les manganites de lanthane s'est trouvé renouvelé, et ce d'autant plus que le contexte géopolitique et énergétique ainsi que les préoccupations environnementales de ces dernières années justifiaient de diversifier les modes de production d'énergie. En témoigne la quantité d'articles parus sur le LSM, mais aussi sur des manganites de lanthane comportant d'autres dopants que le strontium ; au point qu'au début des années 2000, Singhal, puis Skinner ont publié, non pas des travaux expérimentaux, mais des synthèses bibliographiques de publications existantes, afin de recenser les informations disponibles, depuis l'élaboration des matériaux jusqu'à la géométrie des piles, et de confronter entre eux les résultats avancés [24-25]. Dans le

même registre Wincewicz et al. ont répertorié d'une part les matériaux des composants d'une pile SOFC, de l'électrolyte aux joints de scellement, d'autre part les modes de synthèse et d'assemblage [2].

d. Etudes fondamentales des manganites de lanthane

Certains traitent le sujet d'un point de vue très fondamental : structure cristallographique, équilibres et transitions de phases, solubilité du strontium, non-stœchiométries cationique et anionique ont fait l'objet de nombreux travaux dont les paragraphes suivants visent à donner un aperçu.

i Phases magnétiques (diagramme « basse température »)

Dans le cadre des études sur les propriétés magnétiques du LSM, des diagrammes ont été établis pour décrire les relations entre les phases magnétiques de ce composé. Dans ce domaine, les températures investiguées ne dépassent pas 1050K [26-30].

ii Equilibres thermodynamiques dans le système La-Sr-Mn-O

Du point de vue thermodynamique, les équilibres de phases dans le système La-Sr-Mn-O ont été déterminés à 1100°C en étudiant par diffraction des échantillons trempés [31]. Grundy et al. [32] ont extrapolé les données connues sur les systèmes La-Mn-O, Sr-Mn-O et La-Sr-O pour modéliser le diagramme « pseudo-ternaire » de $\text{MnO}_x\text{-LaO}_{1,5}\text{-SrO}$.

 iii Structure cristallographique et facteur de tolérance

En termes de cristallographie, le LSM présente à température ambiante une symétrie orthorhombique qui en chauffant devient orthorhombique « pseudo-cubique » puis rhomboédrique. Ces transformations se produisent respectivement vers 600 et 800°C et varient en fonction de l'atmosphère et du taux de strontium. En effet ces changements de symétrie résultent essentiellement des modifications qui affectent les octaèdres MnO_6 (notamment de l'effet Jahn-Teller) ; or celles-ci sont étroitement liées à la proportion de Mn^{4+} [102]. Au-delà de 800°C, Takeda et al. rapportent d'autres transitions qui ramèneraient le système à une symétrie orthorhombique (vers 900°C) puis orthorhombique « pseudo-cubique (entre 1100 et 1200°C) [33-34].

Des études cristallographiques ont permis de décrire la structure du LSM, dont le groupe d'espace et le système cristallin dépendent directement du facteur de tolérance de Glodschmidt, t , qui rend compte du rapport entre les tailles des différents ions impliqués dans la structure :

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

où r_A et r_B sont les rayons, en angström, des cations sur les sites A et B respectivement, et r_O est celui de l'anion O^{2-} . Le site A étant occupé par plusieurs cations, on attribue à r_A la moyenne des rayons de ces cations, pondérés par leur coefficient stœchiométrique. Ainsi, pour un composé de formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, r_A vaut :

$$r_A = (1-x)r_{\text{La}} + xr_{\text{Sr}}$$

Par ailleurs, les sites A et B ont des géométries différentes, imposant aux cations qui les occupent une coordinence spécifique. Dans la table de Shannon [35] d'où sont extraites

les valeurs des rayons cationiques, il est donc important de considérer pour les sites A et B les cations en coordinence XII et VI, respectivement.

Si la structure pérovskite théorique, « idéale », est cubique, ce qui correspond à un facteur de tolérance égal à 1, elle peut se déformer pour accepter des valeurs de t inférieures à 1, ce qui se traduit par une distorsion ou une inclinaison des octaèdres MnO_6 . Jusqu'à $t = 0,97$, le composé ne cristallise donc plus dans le système cubique mais rhomboédrique et appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$ [36]. Sun et al. [37] ont réalisé des co-dopages en remplaçant la moitié du lanthane par du strontium et une terre rare (Eu, Ho, Yb ou Lu), ce qui permet de faire varier la taille moyenne du cation A, et donc le facteur de tolérance, sans modifier la valence globale du site puisque tous les cations de terres rares sont trivalents comme le lanthane. Ils ont ainsi montré que pour $t < 0,97$, la pérovskite adopte une géométrie orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$). De plus, si le facteur de tolérance atteint 0,91, le système cristallin devient hexagonal et on ne peut donc plus parler de structure pérovskite.

Comme nous venons de le voir, la taille des cations joue un rôle important dans les propriétés cristallographiques des pérovskites en général et des manganites de lanthane adoptant cette structure en particulier, notamment par le biais des sites B. Or c'est de leur configuration que découlent la plupart des propriétés magnétiques et électroniques remarquables des manganites. En effet, en l'absence de dopant divalent sur le site A, le site B ne comporte que des cations Mn^{3+} dont les octaèdres sont déformés par effet Jahn-Teller. Cette distorsion impose un ordre au niveau des orbitales qui induit l'antiferromagnétisme du composé en-dessous de sa température de Curie. Quand au contraire la substitution partielle des La^{3+} par des cations divalents sur le site A entraîne l'oxydation d'une partie des Mn^{3+} , la coexistence de deux valences du manganèse permet

les interactions de double-échange (« hopping ») entre Mn^{3+} et Mn^{4+} , à l'origine de la conductivité électronique à haute température.

iv Substitutions cationiques dans les manganites de lanthane

L'un des attraits des pérovskites tient au fait qu'elles comportent deux sous-réseaux cationiques distincts, ce qui laisse le champ libre à une large gamme de substitution. Sur le site A, le lanthanide trivalent est partiellement remplacé par un cation divalent afin de générer d'une part des lacunes anioniques, d'autre part la coexistence de deux degrés d'oxydation sur le site B, à l'origine de la conductivité électronique. Ce cation divalent, qualifié de dopant bien que son taux puisse aller jusqu'à 30% voire plus, est fréquemment Sr^{2+} ou Ca^{2+} , mais Ba^{2+} et plus rarement Pb^{2+} sont également utilisés. Stingl et al. ont examiné la possibilité d'introduire un cation de valence non pas inférieure mais supérieure à celle du lanthane, Ce^{4+} , dans le but d'obtenir un dopage par trous et non par électrons [38]. En remplaçant une partie du lanthane par Eu, Ho, Yb ou Lu, des cations de terres rares trivalents comme La^{3+} , mais de rayons ioniques inférieurs, Sun et al. ont étudié l'influence de la taille moyenne du site A sur les paramètres de maille de la structure et l'éventuelle formation d'une seconde phase [37]. D'autres auteurs ont substitué au lanthane différents lanthanides (Pr, Nd, Sm et Gd), toujours dans le but d'étudier l'effet du rayon ionique, mais cette fois sur la réactivité du composé vis-à-vis de la zirconie [39], le coefficient de dilatation thermique et la conductivité électrique [39-40]. Sakaki et al. ont montré que le manganite réagit d'autant moins avec la zirconie que le cation trivalent est petit et que la conductivité diminue également avec la taille du lanthanide [39], résultats en accord avec ceux d'Aruna et al. [40]

Le site B fait lui aussi l'objet de substitutions. Comme le lanthane, le manganèse peut être partiellement ou totalement remplacé par un autre élément, généralement du groupe des métaux de transition. Le tableau 1-2 présente les principaux dopages référencés ainsi que les propriétés étudiées.

Dopant(s)	Type de substitution	Propriétés considérées
Mg	partielle	Frittabilité [41-42]
Al	partielle	Frittabilité [42]
Ti	partielle	Frittabilité [41-42] Volume de maille, distances interatomiques, [43-44]
Cr+V	totale	Propriétés catalytiques [45]
Cr	partielle	Volume de maille, distances interatomiques [43]
Fe	partielle	Diffusion de l'oxygène, conductivité ionique [46] Volume de maille, distances interatomiques [43] Structure cristalline, conductivité électrique, TEC [47] Frittabilité [42]
Co	partielle	Diffusion de l'oxygène [48] Volume de maille, distances interatomiques [43] Frittabilité [41-42] Structure cristalline, conductivité électrique, TEC [47-49]
Co+Fe	totale	conductivité électrique, TEC, polarisation cathodique [50-51]
Ni	partielle	Réductibilité (aptitude à former des lacunes anioniques) [52] Frittabilité [42]
Cu	partielle	Volume de maille, distances interatomiques [43] Réductibilité (aptitude à former des lacunes anioniques) [52]
Zn	partielle	Réductibilité (aptitude à former des lacunes anioniques) [52]
Ga+Mg	totale	Conductivité électrique [53]
Nb	partielle	Frittabilité [41]

Tableau 1-2 : Dopants introduits sur le site B, avec (substitution partielle), ou à la place du manganèse (substitution totale)

Comme on peut le voir dans ce tableau, les études portant sur des dopants sont essentiellement axées sur les propriétés liées à la fonction première d'un matériau de cathode : conductivité, catalyse de la réduction de l'oxygène. Pourtant, si ces aspects sont bien sûr incontournables, d'autres caractéristiques, notamment le TEC (Thermal Expansion Coefficient), sont à prendre en compte car cruciales du point de vue de la

compatibilité mécanique entre les composants et donc de la viabilité de la pile [41]. Pour notre étude nous nous sommes limités aux manganites de lanthane et de strontium ; mais nous avons également introduits différents dopants sur le site B pour en étudier l'effet sur les propriétés mécaniques de ces pérovskites.

v Stœchiométrie en oxygène des LSM

La composition en oxygène, communément notée $3\pm\delta$, des manganites de lanthane de structure pérovskite, a été très largement étudiée d'où une abondance de résultats qui ne concordent pas toujours entre eux. En effet, nous verrons plus en détails au chapitre 3 que les techniques utilisées pour mesurer le taux d'oxygène dans ces composés sont variées et que toutes ne présentent pas la même erreur. De plus elles reposent sur des hypothèses plus ou moins recevables, et enfin certaines caractéristiques des échantillons ne sont pas toujours prises en compte, telles que leur granulométrie ou leur histoire thermique. Une étude très approfondie sur ce sujet avait été menée par Kuo et al., qui avaient utilisé la méthode de Wagner [54] pour mesurer la non-stœchiométrie en oxygène dans les manganites de lanthane et de strontium, en fonction du taux x de Sr et de la température [55]. Ils avaient pu montrer que le plateau stœchiométrique se déplace vers des p_{O_2} plus élevées, et s'étend sur un domaine plus étroit, quand x ou quand la température augmentent. Bien que leurs travaux datent de la fin des années 1980, ces tendances générales n'ont pas été remises en question depuis. En revanche, les valeurs avancées, notamment pour la pression de décomposition du LSM, et les limites du domaine de non-stœchiométrie, avaient semble-t-il été surestimées : les équipes d'Andrieux et de Mizusaki [56-57] ont mesuré le minimum de la teneur en oxygène, à 1000°C, à 2,910 et non à 2,742 (Figure 1-9). Quant à la décomposition du LSM, elle survient dès que la pression partielle

d'oxygène devient inférieure à $10^{-14,5}$ atm, valeur en accord avec les résultats de Atsumi et al. [58] alors que Kuo et al. s'étaient prononcés pour 10^{-16} atm. Cherepanov et al. rapportent que, à 1100°C, LSM se décompose à partir de 10^{-12} atm [31].

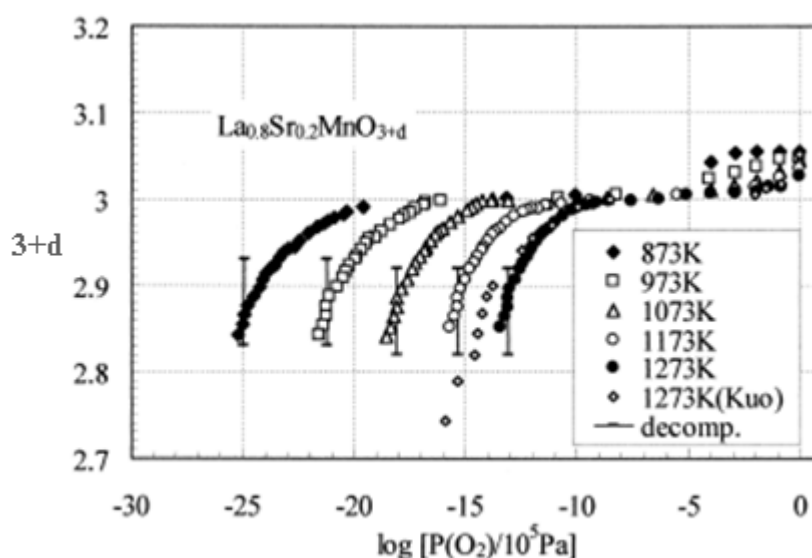


Figure 1-9 : Ecart à la stœchiométrie et pression partielle d'oxygène pour la décomposition du LSM20 en fonction de la température [57]

Les auteurs sont également partagés quant à la limite supérieure du domaine de non-stœchiométrie : Kuo et al. l'avaient donnée à 3,052 mais Andrieux et Mizusaki l'ont revue à la baisse, annonçant respectivement 3,020 et 3,030. L'éventualité de l'apparition d'une seconde phase n'est pas envisagée ; pourtant, De Leon Guevara, dont les travaux portent sur des monocristaux, ne rapporte aucun excès d'oxygène dans le composé LSM [59]. La signification physique de la sur-stœchiométrie en oxygène a longtemps donné à débattre. Depuis une quinzaine d'années, il est communément admis qu'elle ne correspond pas à des anions interstitiels, la structure étant trop compacte pour pouvoir accueillir de tels défauts, mais que l'excès d'oxygène doit être interprété en termes de lacunes cationiques [60]. S'est alors posée la question de la répartition de ces lacunes : si la majorité des auteurs les considèrent en proportions égales sur les deux sous-réseaux [55, 61-62], pour

certaines en revanche elles concernent essentiellement les sites A [57,63] ; mais la formation de lacunes cationiques majoritairement sur les sites B est plus rarement avancée [64]. Par ailleurs, que ces lacunes portent sur les sites A ou B ou sur les deux, leur formation devrait s'accompagner de l'apparition d'une phase secondaire riche en lanthane et/ou manganèse [65], ce qui à notre connaissance n'est jamais mentionné.

e. Etudes du LSM en tant que matériau de cathode

D'autres articles abordent le matériau LSM davantage sous l'angle de ses applications. A cet égard, sa conductivité électrique σ et sa compatibilité chimique avec la zircone yttrée sont les propriétés les plus étudiées.

i Conductivité électrique

La conductivité électrique σ du LSM, aux températures d'utilisation des SOFC (800-1000°C), est en moyenne de l'ordre de 150 S/cm, mais les données varient d'un auteur à l'autre : 260 S/cm à 800°C sous air pour du LSM30 d'après le groupe de Mizusaki, alors que Godoia et al. ont mesuré 110 S/cm pour une composition et des conditions identiques. Marinšek, dont le travail porte sur des produits synthétisés par voie chimique et densifiés à plus de 99%, annonce un maximum de 65 S/cm pour du LSM15 [66-68]. L'influence de divers paramètres sur la conductivité a également été investiguée, que ceux-ci soient externes (température, p_{O_2}) [22,66] ou internes au matériau, tels que la porosité [68-70], le taux et la nature du cation en site A [39-40]. Le graphe de la figure 1-10-a montre que la conductivité du LSM augmente avec la pression partielle d'oxygène jusqu'à 10^{-3} atm d' O_2 puis demeure constante.

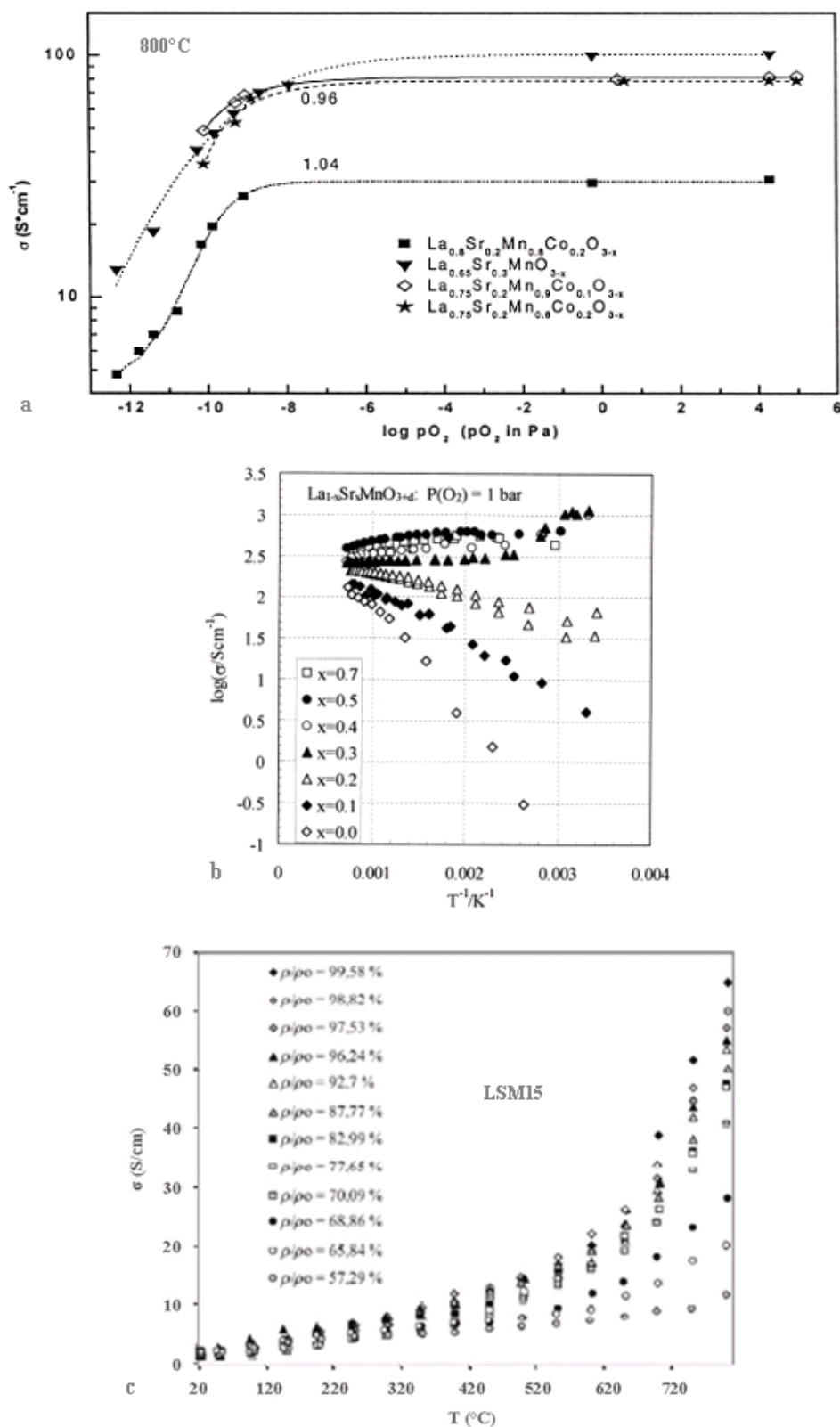


Figure 1-10 : Variation de la conductivité électrique du LSM en fonction de pO_2 (a) [22], de T et de x (b) [66], et de la densité relative ρ/ρ_0 (c) où ρ_0 est la densité théorique du LSM15 (6,595) [68]

Une représentation fréquente de la conductivité consiste à porter $\log(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température (diagramme d'Arrhénius), comme sur la figure 1-10-b qui montre que pour $x \leq 0,2$ la conductivité diminue quand la température diminue. Cette dépendance s'atténue lorsque le taux x de strontium augmente et tend même à s'inverser pour $x \geq 0,3$ en-dessous de 400K, ce qui traduit un comportement métallique. Le graphe 1-10-c illustre la variation de σ en fonction de la densité du LSM (LSM15 dans ce cas précis) : plus le matériau est dense, plus sa conductivité est élevée et cette tendance est d'autant plus marquée que la température augmente. Jiang a mis l'accent sur la morphologie de la poudre initiale, qui joue sur celle de la couche et sur la qualité des contacts aux électrodes, et par ces biais affecte les mesures de conductivité [71]. Récemment, Conceição et al. se sont intéressés à l'influence du mode de synthèse sur les propriétés de conduction [72], comparant des LSM obtenus par combustion, voie chimique (méthode des citrates) et réaction à l'état solide, pour finalement mesurer la même conductivité dans tous les cas.

La nature — ionique, électronique ou mixte — de la conductivité électrique peut être identifiée en déterminant la conductivité ionique σ_i , soit par calcul à partir de la diffusion des lacunes d'oxygène, soit par mesure directe à l'aide d'une méthode adaptée. Divers phénomènes de diffusion dans le LSM ont été étudiés. Badwal et al. [73-74] ont utilisé une méthode manométrique pour mesurer le coefficient de diffusion chimique dans le LSM. Ils ont observé des cinétiques différentes entre les phases d'oxydation et de réduction du matériau, et y proposent deux explications : soit du point de vue de la réaction qui limite le processus d'oxydation à l'interface solide-gaz [75], soit en considérant que la non-stœchiométrie affecte le transport via la nature des espèces mises en jeu (lacunes anioniques ou cationiques). L'autodiffusion de l'oxygène a été étudiée par

la méthode d'échange isotopique, dite IEDP (Isotope Exchange Depth Profile), qui consiste à utiliser du gaz enrichi en isotopes ^{18}O servant de traceurs [76-77]. Yasuda et al. ont utilisé cette technique entre $2,5 \cdot 10^2$ et $4 \cdot 10^4$ Pa, et ont mesuré des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans LSM20 de $1,27 \cdot 10^{-12}$ et $1,33 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s , à 900 et 1000°C respectivement [78]. La même technique, mise en œuvre sous 10^5 Pa par De Souza et Kilner, leur a permis de déterminer une valeur de 10^{-13} cm^2/s à 900°C pour du LSM20 également [48]. Les données des deux groupes sont en assez bon accord si l'on considère que la diffusion décroît quand la pression partielle d'oxygène augmente. Par ailleurs, Yasuda et al. rapprochent ces résultats de ceux obtenus précédemment pour la diffusion chimique des lacunes d'oxygène, et en déduisent une concentration volumique en lacunes d'oxygène de $3,52 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} à 1000°C, valeur très faible en regard du nombre d'atomes d'oxygène par cm^3 , de l'ordre de $5 \cdot 10^{22}$.

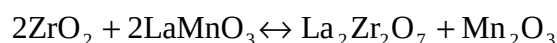
Cette valeur leur permet de prévoir une conductivité ionique de $6 \cdot 10^{-7}$ et $8 \cdot 10^{-6}$ S/cm, à 900 et 1000°C respectivement, ce qui concorde avec les résultats de De Souza et Kilner ($8 \cdot 10^{-8}$ S/cm à 900°C).

Ces valeurs sont en revanche nettement inférieures à celles reportées pour la conductivité ionique sous air à 800°C : $6,3 \cdot 10^{-4}$ S/cm pour du LSM30 mesuré par le groupe de Godoia avec la méthode des électrodes bloquantes [67] et $1,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm pour $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,30}\text{MnO}_3$ déterminé par Ullmann et al. à partir de mesures de perméation de l'oxygène [22]. Ces auteurs n'ont apparemment pas voulu discuter des différences observées avec les résultats des équipes de Yasuda et de De Souza. L'origine de ces écarts peut être liée autant à la difficulté de mise en œuvre que représente ce genre de mesures, qu'à une sous-estimation de la contribution de la diffusion intergranulaire dans les expériences d'autodiffusion. Quoi qu'il en soit, la contribution ionique σ_i à la conductivité du LSM est très faible par

rapport à la conductivité électrique totale σ_t . Même les valeurs les plus élevées de σ_i , rapportées par les équipes de Godoia et de Ullmann, sont de 6 ordres de grandeur inférieures à celles mesurées par Mizusaki et al. pour σ_t (proches de 300 S/cm sous 1bar à 800°C pour du LSM30 [66]). Par conséquent, comme le souligne Skinner [25], il semble raisonnable de considérer ce matériau comme un conducteur majoritairement électronique.

ii Réactivité chimique entre le LSM et la zircone yttrée

La compatibilité chimique des matériaux constituant la cellule est également à prendre en compte. Or le LSM tend à réagir avec la zircone yttrée utilisée comme électrolyte, pour former la phase de structure pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, réputée néfaste car très peu conductrice. A cet égard, plusieurs auteurs ont mis en avant des LSM déficitaires en site A, avec des rapports A/B de 0,98, 0,95 [79] voire 0,90 [33,71]. En effet, si dans la structure pérovskite A/B vaut en théorie 1, il peut en pratique s'écarter de cette valeur pour donner des composés non-stœchiométriques en cations. Les LSM dont le rapport A/B est inférieur à 1 présentent l'avantage d'être moins réactifs, voire chimiquement inertes, vis-à-vis de la zircone. Ceci qui est logique puisqu'en diminuant la concentration en site A on abaisse nécessairement l'activité du lanthane ce qui déplace l'équilibre vers la gauche dans la réaction :



D'après Rørmark et al., l'enthalpie de la formation de la phase pyrochlore à partir de la zircone et de la pérovskite LaMnO_3 , est de -16kJ/mol à 720°C dans l'air, mais cette réaction serait nettement moins exothermique en partant de $\text{LaMnO}_{3,148}$ [80]. Or la

structure pérovskite de LaMnO_3 , tout comme celle des composés dopés, n'autorisent pas la présence d'oxygènes interstitiels ; ce qui apparaît comme un excès d'anions O^{2-} dans la notation $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, avec $\delta > 0$, correspond en réalité à des lacunes cationiques [61,73]. Un composé apparemment sur-stœchiométrique en oxygène est donc en fait déficitaire en cations, donc moins réactif face à la zircone, ce qui se traduit par une exothermie moindre que dans le cas d'un produit « saturé » en lanthane. Il a également été observé qu'un déficit en site A a une incidence très nette sur la densification du LSM, permettant d'atteindre à 1300°C une densité de plus de 80%TD contre environ 60%TD dans le cas d'un composé stœchiométrique. Meixner et al. attribuent ce comportement à la présence d'une phase secondaire observée au MEB et analysée par EDS comme un oxyde de manganèse [41]. En effet, nous verrons plus loin que la marge de manœuvre, en termes de non-stœchiométrie cationique, est très réduite, et que dans les compositions telles que $(\text{La,Sr})_{1-y}\text{MnO}_3$ où $1-y = 0,95$ voire $0,90$, ce déficit en site A se traduit en réalité par un excès de manganèse sous forme d'oxyde, mais dans des proportions inférieures à la limite de détection de la DRX, d'où des diffractogrammes apparemment dépourvus de phases secondaires.

iii Evolution du matériau dans le temps

Un autre aspect considéré dans les études portant sur le LSM, comme sur tous les matériaux de cellule, est son aptitude à conserver intactes ses propriétés conductrices et catalytiques tout au long du fonctionnement de la pile, autrement dit son vieillissement [81]. Virkar et al. attribuent la dégradation des piles aux anomalies qui peuvent perturber leur activité électrochimique, notamment lorsqu'une cellule, pour une raison quelconque, présente à ses bornes une tension négative [82]. S'ensuit une modification des potentiels

chimiques de l'oxygène aux interfaces entre l'électrolyte et les électrodes. La pression partielle d'O₂ atteint alors localement des valeurs démesurées qui entraînent soit le délaminage de la cathode, soit l'oxydation de l'anode, et dans tous les cas la destruction de la cellule, puis de la pile, le tout en un temps pouvant se réduire à quelques minutes [82-83]. La chute de la tension peut être due à une élévation soudaine de la densité de courant ou à l'augmentation de la résistance de la cellule concernée. Dans ce dernier cas, de nombreuses causes sont envisageables, parmi lesquelles la formation d'une phase isolante, ou le délaminage entre les couches dû aux différences de dilatation entre les matériaux impliqués. En effet, si les cycles d'oxydo-réduction, lors des phases de démarrage et d'arrêt du système, mettent celui-ci à rude épreuve, ce sont les gradients thermiques qui s'avèrent les plus dommageables, créant fissures et déformations aux interfaces et au sein des couches, difficilement accommodées. Ces sollicitations mécaniques ont été modélisées à partir du coefficient de dilatation thermique (Thermal Expansion Coefficient, TEC) du LSM, dans le but d'adapter l'architecture de la pile pour les minimiser. Certains auteurs [10,84] ont utilisé les résultats de Minh [20] : $11,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le LSM et $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la zircone yttrée. Selimovic et al. ont mesuré eux-mêmes les coefficients de dilatation, et ont trouvé les valeurs de $11 \cdot 10^{-6}$, $10 \cdot 10^{-6}$ et $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le LSM, la zircone yttrée et le cermet Ni-YSZ, respectivement [85]. Or ce n'est pas tant le degré de dilatation en lui-même qui importe, mais la différence de TEC entre les matériaux assemblés. Cet écart doit être le plus faible possible, nul dans l'idéal, afin de limiter les contraintes générées et les risques de fissures puis de cassures associés. Globalement, la zircone a le coefficient le plus faible, suivie du LSM, et c'est le cermet Ni-YSZ qui a le TEC le plus élevé. L'anode et la cathode se trouvant de part et d'autre de l'électrolyte, il faut, pour harmoniser les trois coefficients, soit diminuer ceux du cermet

et du LSM, soit augmenter celui de la zircone yttrée. La seconde solution permettrait de ne modifier qu'un matériau et non deux. En ce sens, quelques auteurs ont cherché à modifier le TEC en ajustant la composition de YSZ [86-91]. Cependant la marge de manœuvre est très réduite au niveau de l'électrolyte car sa conductivité ionique chute rapidement en présence de dopants. Par exemple, Shiratori et al. ont étudié le mélange 3YSZ-MgO où 3YSZ désigne une zircone dopée avec 3% molaire d' Y_2O_3 donc partiellement stabilisée. Lorsque la proportion de MgO est de 20% la zircone est totalement stabilisée, la conductivité est similaire à celle d'une zircone à 8% molaire d'yttrium (0,015 S/cm), mais le TEC ($10,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) est encore assez loin de celui de l'anode. Pour atteindre un TEC de $12,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ MgO doit représenter 80% du mélange et la conductivité chute alors à 0,0017 S/cm [90]. En revanche, pour l'anode il est relativement aisé d'ajuster le TEC du cermet Ni-YSZ par le biais de la proportion de nickel. Au niveau de la cathode, plusieurs publications font état de modifications du TEC du LSM par l'ajout de dopants [39,40,47,49,92], sans que cela ne nuise de manière rédhibitoire à sa conductivité. Sakaki et al. [39] ont remplacé (intégralement) le lanthane par d'autres lanthanides et ont observé que le TEC diminue quand le rayon de ceux-ci décroît, passant de $11,2 \cdot 10^{-6}$ à $9,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour les compositions $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ et $Nd_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ respectivement ($r_{La^{3+}}=1,36 \text{ \AA}$ et $r_{Nd^{3+}}=1,27 \text{ \AA}$), tandis que la conductivité reste proche de 200 S/cm : 210 S/cm avec La et 190 S/cm avec Nd (Figure 1-11). Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux d'Aruna et al. [40], qui ont mesuré un TEC de $10,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour le composé $Nd_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$.

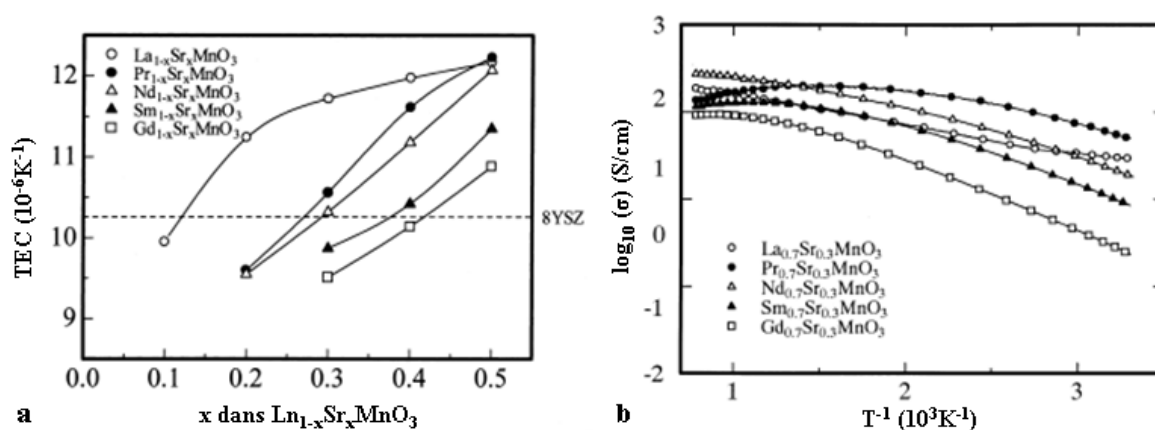


Figure 1-11 : TEC en fonction de x (a) et conductivité en fonction de l'inverse de la température (b) pour les composés $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, avec $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$ [39]

3. Introduction au procédé de fusion

a. 5000 ans d'histoire...

La fusion est un mode de production des matériaux extrêmement ancien. Au Vème siècle av JC les Chinois faisaient fondre le fer dans des hauts fourneaux. Les premiers verres fabriqués par l'Homme par fusion du sable, originaires de Mésopotamie, Syrie ou Egypte, datent de -3000. Sidérurgie et industrie du verre se sont d'ailleurs trouvées réunies dans l'histoire du groupe Saint-Gobain avec la fusion, en 1970, de Pont-à-Mousson, entreprise de fonderie, et de Saint-Gobain, créé en 1665 par Colbert sous le nom de Manufacture Royale des Glaces pour fabriquer les miroirs destinés à la Galerie des Glaces du Château de Versailles. Aujourd'hui, même si les activités du groupe s'étendent bien au-delà de ces domaines, les procédés de fabrication sont repris et adaptés aux Matériaux Haute Performance développés au sein du pôle Matériaux Innovants de Saint-Gobain. Ainsi la fusion, qui permet de produire d'importantes quantités à faible coût, est-elle appliquée à l'élaboration de diverses céramiques : matériaux conçus pour supporter des conditions extrêmes, billes de broyage, grains abrasifs, ou encore poudres pour les piles à

combustible de type SOFC. Si dans la majorité des cas la mise en œuvre de ce procédé est parfaitement maîtrisée, des difficultés persistent pour certains produits, notamment les manganites de lanthanides dopés considérés comme l'un des meilleurs matériaux pour les couches de cathode de SOFC. En effet la complexité de ces oxydes mixtes requiert la plus grande précision dans le choix des conditions de fabrication, chaque paramètre (composition initiale, atmosphère, température, vitesse de refroidissement...) ayant une incidence sur la qualité du produit final. C'est pourquoi seule une étude minutieuse et approfondie de l'élaboration par fusion des manganites de lanthane pouvait permettre d'optimiser le procédé. D'où la nécessité d'une technique de laboratoire telle que la lévitation aérodynamique sous lasers que nous décrivons au chapitre suivant.

b. Le procédé de fusion dans la littérature

Dans la littérature, le procédé de fusion intervient essentiellement dans le cadre de techniques permettant de réaliser des monocristaux. En effet, travailler sur un monocristal permet notamment de s'affranchir de l'influence des joints de grains pour accéder directement aux propriétés intrinsèques des grains. Les méthodes d'élaboration de monocristaux faisant appel au passage par l'état fondu sont multiples [23]. Certaines nécessitent l'utilisation d'un creuset contenant le matériau à fondre puis à solidifier : soit le creuset est déplacé dans un four à gradient de température (méthodes de Bridgman et de Stockbarger), soit c'est la source de chaleur qui est déplacée le long d'un creuset fixe (méthode de Stober). Il existe d'autres techniques de synthèse de monocristaux qui évitent les nuisances liées à l'emploi du creuset (nucléations parasites, pollutions...). La plus fréquemment citée est celle de la zone flottante en four à image : un échantillon polycristallin (de la composition souhaitée pour le monocristal) est chauffé localement de

manière à former une zone liquide. Le déplacement du barreau d'alimentation par rapport au système de chauffage conduit à la solidification de cette zone liquide et à la croissance d'un monocristal. Enfin, la croissance de monocristaux peut être effectuée par des méthodes de tirage. La plus souvent utilisée est celle de Czochralski, qui consiste à plonger un germe monocristallin orienté dans un bain de la composition finale visée, et à le tirer vers le haut. Dans tous les cas (méthodes avec et sans creuset, méthodes de tirage), la vitesse R (« rate ») de tirage ou de déplacement (du creuset, du gradient de température ou de la zone flottante) et le gradient thermique G à l'interface solide-liquide sont des paramètres déterminants pour la nature mono- ou polycristalline du produit obtenu : le rapport G/R , doit être le plus élevé possible. Or les valeurs maximales pour celui-ci varient d'une méthode à l'autre. Par exemple la méthode de Bridgman ne permet pas d'atteindre des gradients thermiques aussi importants que celle de la zone flottante. En utilisant cette dernière, Reutler et al. ont obtenu avec une vitesse de 20mm/h des cristallites d'orientations variées, mais les tirages à 10mm/h ou moins préservaient l'orientation du cristal ; alors qu'avec la méthode Bridgman il leur a fallu réduire la vitesse à 5mm/h pour un résultat équivalent [93].

Dans les années 1950 a été développée une technique de fusion sans contact : la lévitation électromagnétique repose sur des champs magnétiques alternatifs à haute fréquence qui induisent des courants au sein de l'échantillon. Leur interaction avec les champs initiaux produit des forces de Lorentz qui s'opposent à la gravité, permettant la lévitation. Mais, par essence, cette méthode ne peut être appliquée qu'aux matériaux conducteurs. La lévitation aérodynamique, apparue au début des années 1990, présente l'avantage de s'adresser à tous les types de matériaux, isolants comme conducteurs, puisque c'est un flux de gaz, de composition choisie, qui porte l'échantillon. Cette technologie a permis

par la suite de développer diverses méthodes de mesures sur des liquides : conductivité électrique [94-95], perméabilité magnétique [96], densité et tension superficielle [97-99].

A notre connaissance, ce mode de synthèse n'a toutefois jamais été appliqué au LSM.

Certains aspects propres au passage par l'état liquide ont été soulevés, notamment la question de la congruence de la fusion. La fusion d'un composé est dite congruente si les phases solide et liquide en équilibre ont la même composition. Cette propriété se traduit sur un diagramme de phases par une structure semblable à celle de la figure 1-12.

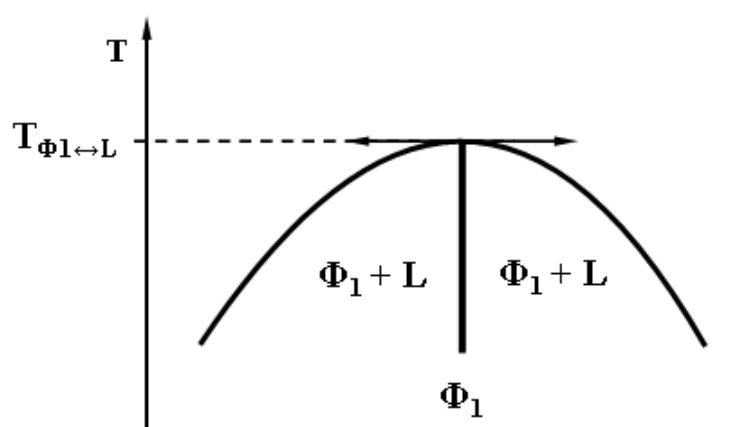


Figure 1-12 : Schéma de la portion d'un diagramme de phase traduisant la congruence de la fusion du composé stœchiométrique Φ_1

En 1998, De Leon Guevara [23] faisait remarquer qu'il n'existe pas de diagramme associant les phases LaMnO_3 et SrMnO_3 à des températures assez élevées pour permettre de prévoir le caractère congruent ou non de la fusion. Par ailleurs les observations expérimentales ne permettent pas non plus de mettre tout le monde d'accord, et la communauté scientifique reste partagée entre d'une part ceux qui, à l'instar de Moritomo et al. ou De Leon Guevara, considèrent que la fusion de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est congruente [23,99], et d'autre part ceux qui suggèrent qu'elle ne l'est pas, comme Monot-Laffez et al., au vu de la distribution des éléments entre liquide et solide [100]. Ces auteurs

observent également une nette différence de microstructure entre le bord et le cœur du monocristal, qui correspondent respectivement au début et à la fin de la solidification. La partie centrale est alors soumise à de fortes contraintes dont la relaxation donne lieu à de nombreux défauts. Majewski et al. [34] ont étudié le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Mn}_3\text{O}_4$; d'après le diagramme proposé pour le quasi-binaire $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3$, la fusion du composé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ avec $x \approx 0,5$ n'est pas congruente. Ces auteurs soulignent par ailleurs l'existence d'une lacune de miscibilité entre les deux oxydes mixtes, en-dessous de 1350°C . Selon Tanaka et al. [101], la pérovskite $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$ aurait une fusion non congruente, de même que le manganite de lanthane dopé au strontium de formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$, comme le laissent entendre Reutler et al. [93].

Le procédé de fusion consiste à mélanger les matières premières et à les faire passer par l'état liquide avant de les refroidir. Le principe est donc radicalement différent des voies de synthèse traditionnelles que sont la réaction à l'état solide (Solid State Reaction) ou frittage, et les procédés chimiques en milieu humide, comme la méthode de Peccini, où les précurseurs ne sont jamais portés à leur température de fusion. Avec les techniques telles que les méthodes de tirage ou de zone flottante par exemple, les réactifs sont fondus, mais la vitesse de refroidissement est limitée ; ces procédés ne permettent pas de reproduire les conditions d'une synthèse par électro-fusion avec refroidissement rapide. Par ailleurs, le principal intérêt de ces techniques (zone flottante, tirage, Bridgman...) réside dans l'élaboration de monocristaux et les publications ne donnent pas de détails sur les phénomènes et réactions qui se produisent au sein du bain de fusion et qui déterminent la nature et les propriétés du produit final.

On peut bien sûr émettre des hypothèses — dont certaines hautement probables — concernant les paramètres qui influent voire contrôlent ces caractéristiques mais il est

difficile de les envisager tous *a priori*, et de prévoir leurs effets respectifs. C'est pourquoi il était indispensable de disposer d'un outil permettant :

- de reproduire à échelle laboratoire le procédé de fusion destiné à une production industrielle
- de faire varier, de manière contrôlée et indépendante, les différents paramètres (atmosphère, température, durée de la fusion, vitesse de refroidissement...)

La technique de lévitation aérodynamique sous lasers évoquée plus haut, telle qu'elle est mise en œuvre au laboratoire CEMHTI-CNRS d'Orléans, offre tous ces avantages. L'ensemble du dispositif, c'est-à-dire le four et les équipements qui l'accompagnent, sera présenté en détails dans le second chapitre.

Conclusion

Par ce chapitre nous avons cherché à donner une vision à la fois globale et pertinente de l'état de l'art sur les manganites de lanthane.

Bien que les données relatives à la structure, de ce matériau, à ses phases cristallographiques, à sa stœchiométrie tant anionique que cationique, aient été de nombreuses fois exposées, il nous a semblé important de les repréciser. Car si toutes ces considérations peuvent sembler constituer une approche très fondamentale du LSM, bien éloignée de l'application à laquelle est destiné ce matériau, il n'en demeure pas moins que d'elles découlent les propriétés exploitées dans la cathode.

En effet, c'est la configuration électronique des cations de manganèse qui induit soit la distorsion des octaèdres MnO_6 à l'origine du comportement magnétique du composé, soit la possibilité de double-échange d'électrons, donnant lieu à la conductivité électronique. De même, la composition en oxygène détermine la concentration des lacunes anioniques

dont la mobilité définit la conductivité ionique et l'aptitude du LSM à catalyser la réduction cathodique. Autre exemple : la non-stœchiométrie entre les cations des sites A et B, dont de nombreux auteurs disent qu'elle contrôle la réactivité des manganites de lanthane vis-à-vis de la zircone yttrée utilisée comme électrolyte. En d'autres termes, il est difficile de présenter les caractéristiques du LSM en tant que composant de cathode, sans évoquer les propriétés fondamentales de ce matériau.

Ce chapitre nous a également permis de présenter le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse, et la problématique à laquelle elle tente de répondre : que se passe-t-il lorsque l'on fond des précurseurs de manganèse, de lanthane et de strontium et comment la pérovskite se forme-t-elle à partir de ce liquide ?

Références bibliographiques

- [1] Fuel Cell Handbook (7th edition), EG&G Technical Services, Inc. (2004), US Department of Energy
- [2] K.C. Wincewicz, J. S. C. (2005). "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives." Journal of Power Sources **140**: 280-296.
- [3] George, R. A. (2000). "Status of tubular SOFC field unit demonstrations " Journal of Power Sources **86**(1-2): 134-139
- [4] C.M. Finnerty, R. H. C., K. Kendall, and R.M. Ormerod (1998). "A novel test system for *in situ* catalytic and electrochemical measurements on fuel processing anodes in working solid oxide fuel cells." Chemical communications: 915-916
- [5] T. Suzuki, Y. F., T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, and M. Awano (2008). "Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for advanced ceramic reactors." Journal of Alloys and Compounds **451**(1-2): 632-635
- [6] H.R. Lee, K. B. M., J.H. Jung, J.S. Yoon, H.W. Ryu, and J.H. Jang (2009). Anode Supported Tubular Cell Fabrication and Large Scale Cell Development. European Fuel Cell Forum, Lucerne
- [7] R. Campana, R. I. M., A. Larrea, I. Villarreal, and V.M. Orera (2009). Ni-10Sc1CeSZ and Ni-YSZ Anode Supported Microtubular SOFCs. Electrochemical Characterization and Aging experiments. European Fuel Cell Forum, Lucerne
- [8] Y. Du, N. M. S. (2004). "Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells " Journal of Power Sources **136**(1): 66-71.

-
- [9] V. Antonucci, E. M., G. Monforte, A.S. Arico, and P.L. Antonucci (1998). "Ageing Effects of Electrodes in Ceramic Fuel Cells." Journal of the European Ceramic Society **18**: 113-122
- [10] A. Nakajo, C. S., G. Härkegård, and O. Bolland (2006). "Modeling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC." Journal of Power Sources **158**: 287-294
- [11] H. Yakabe, T. O., M. Hishinuma, and I. Yasuda (2001). "3-D model calculation for planar SOFC." Journal of Power Sources **102**(1-2): 144-154.
- [12] K. Kendall, N. Q. M., and S.C. Singhal (1995). Chapter8: Cell and Stack Designs. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells: 197-228.
- [13] H. Yoshida, H. Y., K. Ogasawara, and T. Sakurai (2006). "Development of envelope-type solid oxide fuel cell stacks " Journal of Power Sources **157**(2): 775-781.
- [14] X.J. Chen, Q. L. L., S.H. Chan, N.P. Brandon, and K.A. Khor (2007). "High-performance cathode-supported SOFC with perovskite anode operating in weakly humidified hydrogen and methane." Fuel Cells Bulletin: 12-16.
- [15] K. Yamahara, C. P. J., S.J. Visco, and L.C. De Jonghe (2005). "Catalyst-infiltrated supporting cathode for thin-film SOFCs " Solid State Ionics **176**(5-6): 451-456.
- [16] J.H. Joo, G. M. C. (2008). "Thick-film electrolyte (thickness <20 μm)-supported solid oxide fuel cells " Journal of Power Sources **180**(1): 195-198.
- [17] M. Tucker, T. S., S. Visco, and L. DeJonghe (2009). Progress in Metal-Supported SOFCs. European Fuel Cell Forum, Luzern.
- [18] R. Hui, J. O. B., C. Decès-Petit, W. Qu, S. Yick, J.G. Legoux, and C. Moreau "High performance metal-supported solid oxide fuel cells fabricated by thermal spray " Journal of Power Sources **191**(2): 371-376.
-

-
- [19] M.C. Tucker, C. P. J., L.C. De Jonghe, and S.J. Visco (2006). "A braze system for sealing metal-supported solid oxide fuel cells " Journal of Power Sources **160**(2): 1049-1057.
- [20] N. Minh, T. T. (1995). Chapter 9: Stack design and fabrication. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells: 233-306
- [21] Udriou, S. N. (2009). Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration monochambre. Génie des Procédés. Saint-Étienne, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [22] H. Ullmann, N. T., F. Tietz, D. Stöver, and A. Ahmad-Khanlou (2000). "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes." Solid State Ionics **138**: 79-90.
- [23] Guevara, A. M. D. L. (1998). Etude de la non-stoechiométrie et du maillage dans des monocristaux magnétorésistifs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. université Paris XI. Orsay, Paris XI. **doctorat sciences**.
- [24] S.C. Singhal (2000). "Advances in solid oxide fuel cell technology." Solid State Ionics **135**: 305-313.
- [25] S.J. Skinner (2001). "Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathode." International Journal of Inorganic Materials **3**: 113-121.
- [26] A.A. Mukhin, V. Y. I., V.D. Travkin, S.P. Lebedev, A. Pimenov, A. Loidl, and A.M. Balbashov (1999). "Magnetic and submillimeter spectroscopy study of phase transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites: T-x phase diagram " Journal of Magnetism and Magnetic Materials **196-197**: 501-503.
-

-
- [27] B.I. Min, Y. J., and M. Kim (2002). "Phase diagram of perovskite manganites " Physica B: Condensed Matter **312-313**: 723-725.
- [28] L. Pinsard, J. R.-C., and A. Revcolevschi (1997). "Structural phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for low Sr doping " Journal of Alloys and Compounds **262-263**: 152-156.
- [29] M. Paraskevopoulos, F. M., C. Hartinger, A. Pimenov, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, and A.M. Balbashov (2000). "The phase diagram and optical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x < 0.2$ " Journal of Magnetism and Magnetic Materials **211**(1-3): 118-127.
- [30] H.F. Li, Y. S., J. Persson, P. Meuffels, J.M. Walter, R. Skowronek, and T. Brückel (2007). "Neutron-diffraction study of structural transition and magnetic order in orthorhombic and rhombohedral $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_{3+\delta}$." Journal of Physics: Condensed Matter **19**: 1-12.
- [31] V.A. Cherepanov, L. Y. B., and V.I. Voronin (1997). "Phase equilibria in the La-Sr-Mn-O system " Journal of Solid State Chemistry **134**: 38-44.
- [32] A.N. Grundy, B. H., and L.J. Gauckler (2004). "Assessment of the La-Sr-Mn-O system." CALPHAD Meeting No33, Krak'w , POLOGNE **28**(2): pp. 191-201.
- [33] Y. Takeda, S. N., T. Kojima, R. Kanno, N. Imanishi, G.Q. Shen, O. Yamamoto, M. Mori, C. Asakawa, and T. Abe (1991). "Phase relation in the system $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3+z}$." Material Research Bulletin **26**: 153-162.
- [34] P. Majewski, D. B., L. Epple, and F. Aldinger (2001). "Phase equilibria in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Mn}_3\text{O}_4$ in air." International Journal of Inorganic Materials **3**: 1257-1259.
- [35] Shannon, R. D. (1976). "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides." Acta Crystallographica **A32**: 751-767.
-

-
- [36] C.O. Pavia-Santos, R. F. C. M., J. Jafelicci, J., and L. C. Varanda (2002). "X-ray Powder Data and Bond Valence of $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ after Rietveld Refinement." Powder Diffraction **17**(2): 149-152.
- [37] B.Z. Sun, L. L. H., F. Luo, and C.H. Yan (2005). "Effects of A-site doping on microstructure and phase separation of $\text{La}_{0.5}\text{RE}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (RE=Eu, Ho, Yb, Lu)." Materials Letters **59**: 1507-1510.
- [38] C. Stingl, V. M., Y. Luo, B. Damaschke, K. Samwer, and M. Seibt (2007). "Nanostructure of chemically phase separated La-Ce-Mn-O thin films." Applied Physics Letters **91**.
- [39] Y. Sakaki, Y. T., A. Kato, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Hattori, M. Iio, and Y. Esaki (1999). " $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells." Solid State Ionics **118**: 187-194.
- [40] S.T. Aruna, M. M., and K.C. Patil (1999). "Studies on strontium substituted rare earth manganites." Solid State Ionics **120**(1-4): 275-280.
- [41] D.L. Meixner, R.A. C. (2002). "Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite." Solid State Ionics **146**: 273-284.
- [42] Mori, M. (2004). "Effect of B-site doing on thermal cycle shrinkage for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3+\delta}$ perovskites (M=Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni; $0 \leq x \leq 0.1$) " Solid State Ionics **174**(1-4): 1-8.
- [43] V'Yunov, O. I. (2007). "(La,Sr)(Mn,Me) O_3 manganites doped with d metals: Study of charge compensation mechanisms by cristallographic and magnetic characterizations." Journal of the European Ceramic Society **27**: 3919-3922.
-

-
- [44] O.Z. Yanchevski, O. I. V. Y., A.G. Belous, A.I. Tovstolytkin, and V.P. Kravchik (2006). "Synthesis and Characterization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Manganites." Physics of the Solid State **48**(4): 709–716.
- [45] P. Vernoux, M. G., J. Fouletier, and A. Hammou (2000). "Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells " Solid State Ionics **135**(1-4): 425-431.
- [46] M. Petitjean, G. C., E. Siebert, L. Dessemond and L.C. Dufour (2005). "($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$)($\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y$) $\text{O}_{3\pm\delta}$ oxides for ITSOFC cathode materials? Electrical and ionic transport properties." Journal of the European Ceramic Society **25**: 2651-2654.
- [47] S. Kuharuangrong, T. D., and P. Aungkavattana (2004). "Effects of Co and Fe addition on the properties of lanthanum strontium manganite." Materials Letters **58**(12-13): 1964-1970.
- [48] R.A. De Souza, J. A. K. (1998). "Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites Part I. Oxygen tracer diffusion." Solid State Ionics **106**: 175-187.
- [49] R.V. Wandekar, B. N. W., and S.R. Bharadwaj (2007). "High temperature thermal expansion and electrical conductivity of $\text{Ln}_{0.95}\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ or Gd) " Journal of Alloys and Compounds **433**(1-2): 84-90.
- [50] L. Qiu, T. I., A. Hirano, N. Imanishi, and Y. Takeda (2003). " $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}; x=0.2, 0.3$) for the electrodes of solid oxide fuel cells " Solid State Ionics **158**(1): 55-65.
- [51] J.W. Stevenson, T. R. A., R.D. Carneim, L.R. Pederson, and W.J. Weber (1996). "Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$)." Journal of the Electrochemical Society **143**(9): 2722-2729.
-

-
- [52] F. Patcas, F. C. B., and J. Zsako (2000). "Oxygen non-stoichiometry and reducibility of B-site substituted lanthanum manganites " Thermochimica Acta **360**(1): 71-76.
- [53] J.H. Joo, D. Y. K., and G.M. Choi (2009). "Thick-Film Electrolyte-Supported SOFC Based on Lanthanum-Gallate Electrolyte Without Using Buffer Layer." Electrochemical and Solid-State Letters **12**(5): 65-68.
- [54] Wagner, C. (1971). "The determination of small deviations from the ideal stoichiometric composition of ionic crystals and other binary compounds " Progress in Solid State Chemistry **6**: 1-15.
- [55] J.H. Kuo, H. U. A., and D.M. Sparlin (1989). "Oxidation-Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped LaMnO_3 Nonstoichiometry and Defect Structure." Journal of Solid State Chemistry **83**: 52-60.
- [56] M. Andrieux, C. P. (2000). "Nonstoichiometry and phase stability of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ at 1273K." Journal of Materials Science Letters **19**: 695-697.
- [57] J. Mizusaki, N. M., H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, and T. Hashimoto (2000). "Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$." Solid State Ionics **129**: 163-177.
- [58] T. Atsumi, N. K. (1997). "Decomposition oxygen partial pressures of $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (Ln=La, Nd and Dy) " Journal of Alloys and Compounds **257**(1-2): 161-167.
- [59] A.M. De Leon-Guevara, P. B., J. Berthon, F. Millot, A. Revcolevschi (1997). "Controlled reduction and oxidation of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ single crystals." Journal of Alloys and Compounds (262-263): 163-168.
-

-
- [60] I.G. Krogh Andersen, E. K. A., P. Norby, and E. Skou (1994). "Determination of Stoichiometry in Lanthanum Strontium Manganates(III)(IV) by Wet Chemical Methods " Journal of Solid State Chemistry **113**(2): 320-326.
- [61] H. Okamoto, H. F., H. Yamauchi, and M. Karppinen (2006). "Highly cation-deficient manganese perovskite, $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ with $x=y$." Solid State Communications **137**(10): 522-527.
- [62] M. Yahia, H. B. (2003). "Properties of undoped and Ca-doped LaMnO_3 - non-stoichiometry and defect structure " European Journal of Inorganic Chemistry: 2486-2494.
- [63] K. Yasumoto, N. M., J. Mizusaki, H. Tagawa, and M. Dokiya (2001). "Effects of Oxygen Nonstoichiometry of Electrode Activity of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$." Journal of the Electrochemical Society **148**: A101-A111.
- [64] Q. Huang, A. S., J.W. Lynn, R.W. Erwin, J.A. Borchers, J.L. Peng, and R.L. Greene (1997). "Structure and Magnetic Order in Undoped Lanthanum Manganite." Physical Review B: Condensed Matter **55**(22): 14987-14999.
- [65] A.N. Grundy, M. C., B. Hallstedt, and L.J. Gauckler (2005). "Assessment of the La-Mn-O System." Journal of Phase Equilibria and Diffusion **26**(2): 131-151.
- [66] J. Mizusaki, Y. Y., H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, and T. Hashimoto (2000). "Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$." Solid State Ionics **132**: 167-180.
- [67] G.S. Godoia, D. P. F. d. S. (2007). "Electrical and microstructural characterization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ (CY) and LSM–CY composites " Materials Science and Engineering B **140**(1-2): 90-97.
-

-
- [68] Marinsek, M. (2009). "Electrical conductivity of sintered LSM ceramics." Materials and technology **43**(2): 79-84.
- [69] A.K. Sahu, A. G., and A.K. Suri (2009). "Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating " Ceramics International **35**(6): 2493-2497.
- [70] T. Nishikawa, D. O., S. Honda, and H. Awaji (2003). "Mechanical and Electrical Properties of Porous Lanthanum Strontium Manganite at Operating Temperature " Journal of the Society of Materials Science, Japan **52**(6): 587-591.
- [71] Jiang, S. P. (2003). "Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells." Journal of Power Sources **124**: 390-402.
- [72] L. da Conceição, C. R. B. S., N.F.P. Ribeiro, and M.M.V.M. Souza (in press). "Influence of the synthesis method on the porosity, microstructure and electrical properties of La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ cathode materials " Materials Characterization.
- [73] S.P.S. Badwal, S. P. J., J. Love, J. Nowotny, M. Rekas, and E.R. Vance (2001). "A manometric method for the determination of chemical diffusion in perovskite-type cathode materials of the solid oxide fuel cell." Ceramics International **27**: 431-441.
- [74] T. Bak, J. N., M. Rekas, C.C. Sorrell, and E.R. Vance (2000). "A manometric method for the determination of chemical diffusion in non-stoichiometric oxides: Example of (La,Sr)MnO₃." Solid State Ionics **135**: 557–561.
- [75] E.P. Murray, T. T., and S.A. Barnett (1998). "Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃ / Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: an impedance spectroscopy study." Solid State Ionics **110**: 235-243.
- [76] F. Mauvy, J. M. B., E. Boehm, P. Dordor, J.C. Grenier, and J.P. Loup (2004). "Chemical oxygen diffusion coefficient measurement by conductivity relaxation—
-

correlation between tracer diffusion coefficient and chemical diffusion coefficient." Journal of the European Ceramic Society **24**: 1265-1269.

Journal of the European Ceramic Society **24**: 1265-1269.

[77] J.M. Bassat, M. P., J. Fouletier, C. Lalanne, G. Caboche, F. Mauvy, and J.C. Grenier (2005). "Oxygen isotopic exchange: A useful tool for characterizing oxygen conducting oxides." Applied Catalysis A: General **289**: 84-89.

[78] I. Yasuda, K. O., M. Hishinuma, T. Kawada, and M. Dokiya (1996). "Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO_{3+/-δ}." Solid State Ionics **86-88**: 1197-1201.

[79] A. Mitterdorfer, L. J. G. (1998). "La₂Zr₂O₇ formation and oxygen reduction kinetics of the La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO₃, O₂(g), YSZ system " Solid State Ionics **111**: 185–218.

[80] L. Rørmøk, S. S., K. Wiik, and T. Grande (2002). "Enthalpies of formation of La_{1-x}A_xMnO_{3+/-δ} (A=Ca and Sr) measured by high-temperature solution calorimetry." Journal of Solid State Chemistry **163**: 186-193.

[81] [82] Y.C. Hsiao, J. R. S. (1997). "The degradation of SOFC electrodes." Solid State Ionics **98**: 33-38.

[82] Virkar, A. V. (2007). "A model for solid oxide fuel cell (SOFC) stack degradation " Journal of Power Sources **172**(2): 713-724.

[83] H.T. Lim, A. V. V. (2008). "A study of solid oxide fuel cell stack failure by inducing abnormal behavior in a single cell test " Journal of Power Sources **185**(2): 790-800.

[84] T. Zhang, Q. Z., W. L. Huanga, Z. Xiea, and X. Xina (2008). "Stress field and failure probability analysis for the single cell of planar solid oxide fuel cells." Journal of Power Sources **182**: 540-545.

[85] A. Selimovic, M. K., T. Torisson, and M. Assadi (2005). "Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells " Journal of Power Sources **145**(2): 463-469.

-
- [86] F.M. Pitek, a. C. G. L. (2007). "Opportunities for TBCs in the $\text{ZrO}_2\text{--YO}_{1.5}\text{--TaO}_{2.5}$ system." Surface & Coatings Technology **201**: 6044-6050.
- [87] H. Hayashia, T. S., N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, and M. Mori (2005). "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents " Solid State Ionics **176**(5-6): 613-619.
- [88] V. Grover, P. S., and A.K. Tyagi (2007). "Sub-solidus phase relations in $\text{CeO}_2\text{--YSZ}$ and $\text{ThO}_2\text{--YSZ}$ systems: XRD, high temperature-XRD and EPMA studies " Materials Science and Engineering: B **138**(3): 246-250.
- [89] X.D. Zhou, B. S., and H.U. Anderson (2004). "Electrical conductivity and stability of Gd-doped ceria/Y-doped zirconia ceramics and thin films " Solid State Ionics **175**(1-4): 19-22.
- [90] Y. Shiratori, F. T., H.P. Buchkremer, and D. Stöver (2003). "YSZ–MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components." Solid State Ionics **164**(1-2): 27-33.
- [91] Z.G. Liu, J. H. O., and Y. Zhou (2009). "Influence of gadolinia on thermal expansion property of $\text{ZrO}_2\text{--}4.5\text{ mol\%Y}_2\text{O}_3$ ceramics " Journal of Alloys and Compounds **473**(1-2): L17-L19.
- [92] C. Scotti, B. G., H. Lauret, M. Levy, and A. Hammou (1993). "Thermal expansion and electrical conductivity of yttria-substituted lanthanum strontium manganites " Materials Research Bulletin **28**(11): 1215-1220.
- [93] P. Reutler, O. F., B. Büchner, M. Braden, and A. Revcolevschi (2003). "Growth of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ single crystals and characterization by scattering techniques." Journal of Crystal Growth **249**: 222-229.
-

-
- [94] J.E. Enderby, S. A., S. Krishnan, D.L. Price, and M.L. Saboungi (1997). "The electrical conductivity of levitated liquids." Applied Physics Letters **71**(1): 116-118.
- [95] T. Richardsen, G. L. (1999). "Contactless Electrical Conductivity Measurement of Electromagnetically Levitated Metallic Melts " International Journal of Thermophysics **20**(4): 1029-1039.
- [96] H.S. Schnyders, M. L. S., and J.E. Enderby (1999). "Noninvasive simultaneous determination of conductivity and permeability." Applied Physics Letters **75**(20): 3213-3215.
- [97] F. Millot, J. C. R., G. Wille, V. Sarou-Kanian, and B. Glorieux (2002). "Analysis of Surface Tension from Aerodynamic Levitation of Liquids." Journal of the American Ceramic Society **85**(1): 187-192.
- [98] F. Millot, J. C. R., G. Wille, and V. Sarou-Kanian (2009). "Density and surface tension of liquid iron oxides." High Temperatures high pressures **38**(3)
- [99] Y. Moritomo, A. A., and Y. Tokura (1995). "Pressure effect on the double exchange ferromagnet $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$." Physical Review B **51**: 16491-16494.
- [100] I. Monot-Laffez, M. D., F. Giovannelli, A. Ruyter, M.D. Rossell, and G. Van Tendeloo (2007). "Correlation between structural defects and properties in large La-Sr-Mn-O single crystals." Journal of Applied Physics **101**.
- [101] J. Tanaka, E. B., M. Tsutsumi, and M. Tsukioka (1982). "Crystal growth of $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{MnO}_3$ by the TSFZ method." Journal of Crystal Growth **60**: 191-194.
- [102] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A.H. Mouden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi (1998). "Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 " Phys. Rev. B **57**: R3189-R3192.
-

Chapitre 2 : Synthèse par fusion aérodynamique

sous lasers et méthodes de caractérisation

Introduction

L'objet de ce chapitre est de décrire le dispositif utilisé tout au long de cette thèse pour fondre des échantillons de LSM. Nous présenterons également les outils qui nous ont permis de caractériser les produits ainsi obtenus.

1. Fusion et solidification contrôlée en laboratoire : principe, intérêt, et description du four de lévitation aérodynamique sous lasers

a. Principe

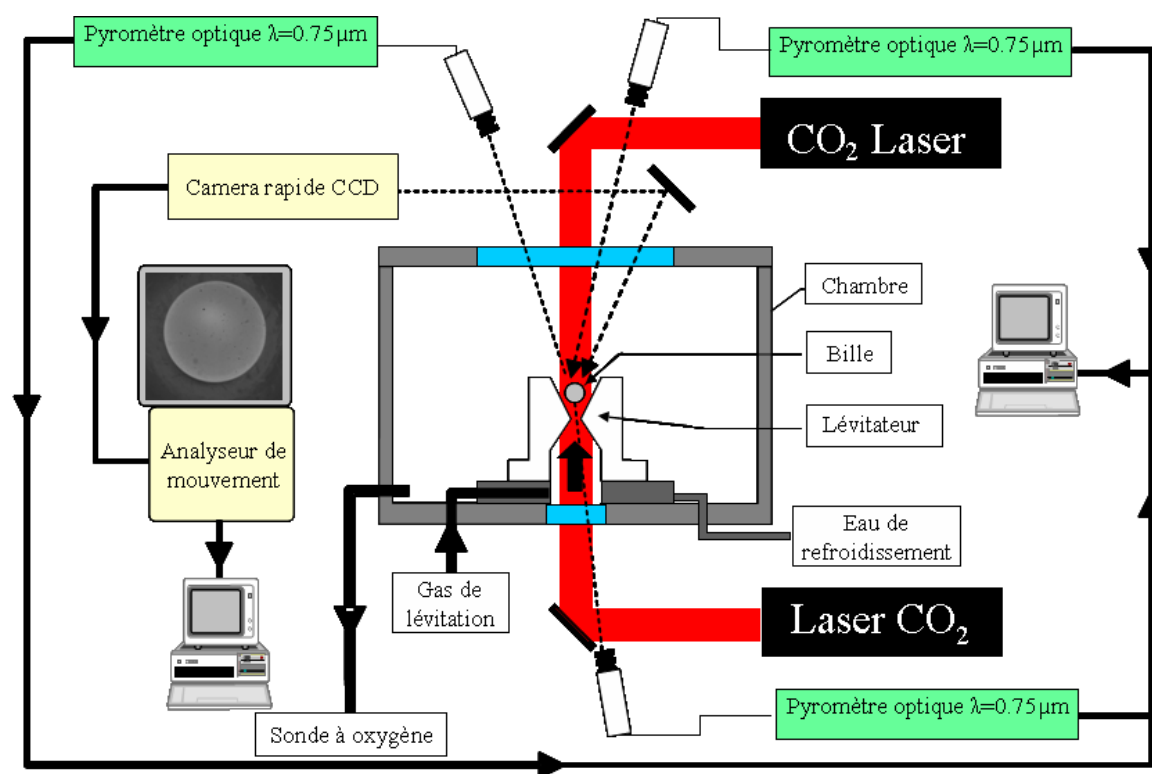
La matière à fondre est déposée dans la buse ou « lévitateur » ; celui-ci consiste en un creuset en cuivre de forme conique percé d'un orifice dont le diamètre dépend de la taille de l'échantillon et du débit de gaz à appliquer. La buse est fixée à l'aide d'une bague dans la chambre de lévitation et un couvercle, équipé de fenêtres pour les lasers, permet de fermer le système de manière hermétique.

Le gaz est soufflé sous l'échantillon. Différentes compositions peuvent être obtenues en mélangeant plusieurs gaz et en réglant leurs proportions relatives au moyen de contrôleurs de débit qui permettent également de fixer le débit total. Les principaux gaz utilisés au cours de cette thèse sont l'argon et l'oxygène ; en faisant varier la concentration d'O₂ dilué dans Ar il est possible de couvrir une large gamme de pressions partielles d'oxygène dont on verra que c'est un paramètre important dans la synthèse du LSM.

L'échantillon est chauffé et fondu par deux lasers CO_2 , impactant le produit respectivement par le haut et par le bas. Le déclenchement ainsi que la puissance des lasers sont entièrement contrôlés par l'opérateur, de façon informatique, soit indépendamment l'un de l'autre soit en étant liés. L'interface du programme comporte différents boutons permettant de couper les lasers instantanément afin de réaliser une trempe, avec ou sans enregistrement du refroidissement, ou au contraire d'imposer une rampe de diminution de la puissance.

b. Schéma du montage

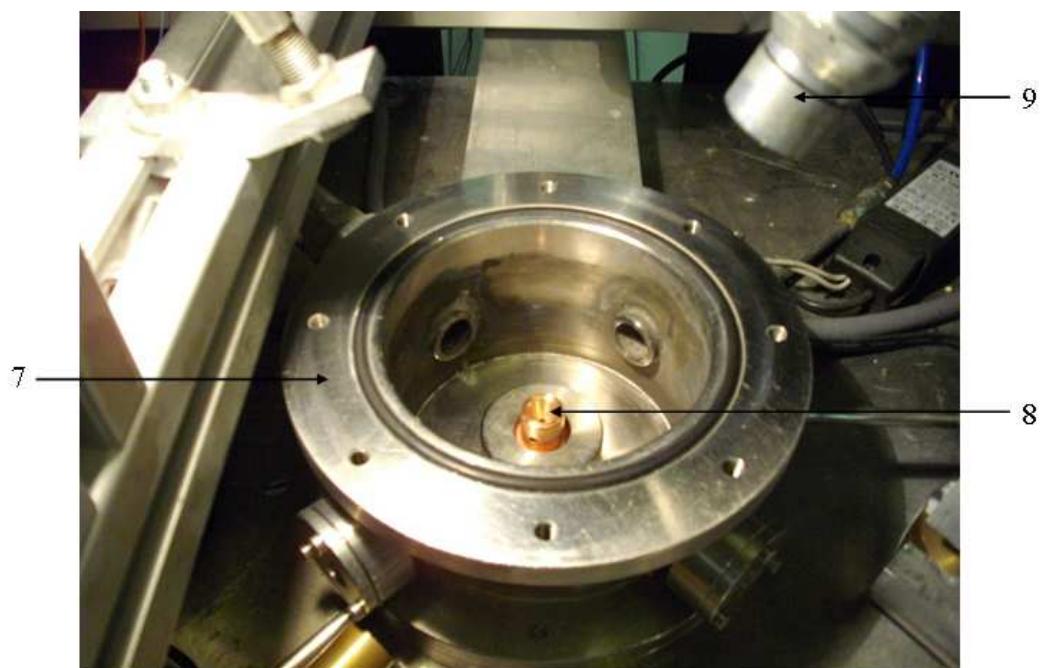
Le four de lévitation aérodynamique ainsi que les différents équipements qui lui sont associés sont schématisés sur la figure 2-1. Les photos donnent un aperçu du dispositif que nous utilisons au CEMHTI [1].



a



b



c

Figure 2-1 : Four de lévitation aérodynamique : (a) : schéma de principe, (b) et (c) : photos de l'ensemble du montage et de la chambre de lévitation ;
 1 : panneau de contrôle des pyromètres ; 2 : interface de contrôle des lasers ;
 3 : écran de la caméra ; 4 et 5 : lasers du haut et du bas ; 6 : enceinte de lévitation ;
 7 : chambre de lévitation ; 8 : buse ; 9 : objectif de la caméra

c. Instrumentation associée au four de lévitation

i Les pyromètres optiques

Deux pyromètres visent le haut et le bas de la bille en lévitation. Ils fonctionnent à la limite supérieure du domaine visible, $0,75\mu\text{m}$. Ils mesurent à chaque instant la température de l'échantillon en train de fondre, fondu en lévitation, ou au cours de son refroidissement, d'après la lumière qu'il émet, via l'émissivité du matériau. Les données obtenues sont toutefois à prendre avec précaution : par exemple, pour peu que le débit du gaz soufflé sous la bille soit trop élevé, celle-ci va léviter plus haut dans la buse et ne se trouvera plus dans le champ du pyromètre du bas dont la mesure de la température sera par conséquent faussée.

ii La caméra CCD

Elle permet d'observer en temps réel l'échantillon, tout d'abord en train de fondre, afin d'augmenter au fur et à mesure la puissance des lasers (jusqu'à ce que le produit soit fondu et lévite), et de vérifier que la bille n'est pas collée à la paroi de la buse, hors de la portée des lasers, ce qui nécessite de les couper pour repositionner l'échantillon. Une fois la bille en lévitation, les informations tirées des images de la caméra permettent d'ajuster le débit du gaz, qui doit être suffisant pour que la bille adopte une lévitation stable sans coller à la buse, mais pas trop élevé pour éviter qu'elle ne sorte du « champ de vision » du pyromètre du bas.

iii La sonde à oxygène

Il s'agit d'une pile avec un électrolyte à base de zircone qui mesure la ddp entre l'atmosphère de l'enceinte et une référence (Pd/PdO) à 654°C, et la traduit en pression partielle d'oxygène dans l'enceinte. La valeur maximale pouvant être affichée est $2,5.10^{-1}$ atm, cependant, même en présence de concentrations en O_2 plus élevées, la sonde continue de donner la ddp et il est donc possible de calculer les p_{O_2} correspondantes grâce à la relation :

$$E = A.\ln(p_{O_2}) + AB$$

où E est la ddp en V donnée par la sonde, et p_{O_2} la pression partielle d'oxygène en atm. Les constantes A et B sont déterminées à partir de deux valeurs de p_{O_2} inférieures à 0,2atm, et des ddp correspondantes.

d. Calibrage des pyromètres

Pour que les mesures effectuées par les pyromètres soient exploitables il est nécessaire de les calibrer avec un étalon dont la température de fusion et l'émissivité soient parfaitement connues. Nous utilisons pour cela l'alumine, qui fond à 2054°C et dont l'émissivité ε vaut 0,92 ; nous considérons que celle du LSM en est proche. L'écart entre la température théorique de solidification de l'alumine, et celle donnée par le plateau de la courbe de refroidissement, permet de calculer un coefficient de correction, noté a, pour chacun des deux pyromètres :

$$a = \frac{1}{T_{pic} + 273} - \frac{1}{2327}$$

où T_{pic} est la température, en °C, du plateau de la courbe de refroidissement.

Les températures du LSM au cours de sa synthèse par fusion peuvent alors être corrigées selon :

$$T_{\text{corr}} = \frac{1}{\frac{1}{T + 273} - a}$$

où T (en °C) est la température mesurée par chaque pyromètre, et T_{corr} (en K) la température obtenue après correction.

Nous admettons que la température de solidification donnée par le pic de recalescence de la courbe de refroidissement est la même que la température de fusion. Il faut toutefois préciser que dans les premières secondes suivant la coupure des lasers la bille subit une trempe très importante et passe en surfusion ; le liquide ne parvient alors pas forcément à remonter jusqu'à sa température de fusion, et peut solidifier à une température inférieure. D'où : $T_{\text{solidification}} \leq T_{\text{fusion}}$, contrairement aux règles en vigueur pour les systèmes en équilibre thermodynamique.

2. Synthèse des produits fondus

a. Matières premières

Les précurseurs du lanthane, du strontium et du manganèse utilisés pour cette étude sont respectivement l'oxyde de lanthane La_2O_3 (99,99%, grade Reacton de Alfa Aesar), le carbonate de strontium SrCO_3 (99,99% de Alfa Aesar) et l'oxyde de manganèse MnO_2 (99,9% de Chempur). Le taux d'impuretés dans chacun de ces produits est donné comme inférieur à 0,1%.

L'oxyde de lanthane est connu pour s'hydrater très rapidement, donnant $\text{La}(\text{OH})_3$, par simple exposition à l'air ambiant, même au travers d'un flacon fermé. Par conséquent, il

est nécessaire de le calciner avant toute pesée ; De Leon Guevara préconise un traitement à 900°C [2]. Afin d'éviter ce traitement thermique juste avant chaque nouvelle composition, nous avons constitué une réserve de « dosettes » d'oxyde de lanthane, pesées après recuit et étiquetées avec leur masse « nette » ; lors de leur utilisation, il suffisait de tenir compte de cette masse et d'adapter celles des autres composants.

Le précurseur du manganèse est le dioxyde MnO_2 , dans lequel en principe tous le manganèse est au degré d'oxydation IV. Pour s'assurer de la stœchiométrie de ce produit, nous en avons analysé un échantillon par ATG en réalisant le cycle suivant :

- montée en température sous O_2 jusqu'à 1000°C ; palier de 4h
- passage sous argon
- descente à 900°C ; palier de 5h
- descente à la température ambiante

Les données thermodynamiques disponibles pour le système Mn-O permettent de représenter les domaines de stabilité des composés MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 et MnO_2 , en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. D'après ce diagramme (Figure 2-2), à 900°C sous argon ($p_{\text{O}_2} = 5.10^{-6}\text{atm}$) la phase attendue est Mn_3O_4 .

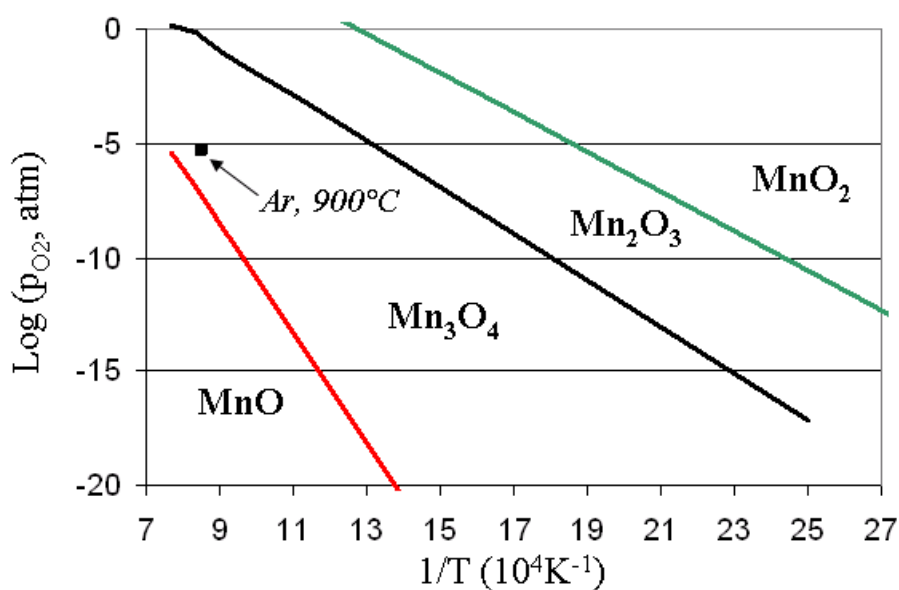


Figure 2-2 : Domaines de stabilité thermodynamique des oxydes de manganèse I, II, III et IV, déterminés d'après [3]

La variation de masse observée au cours de l'ATG est visible sur la figure 2-3. Le graphe montre que lors du refroidissement à 900°C la masse de l'échantillon augmente du fait du dioxygène encore présent dans le système. Une fois ce dernier purgé, cette masse est reperdue et ne varie plus tout au long du refroidissement à la température ambiante sous argon, ce qui signifie que le produit ne se réoxyde pas en Mn_2O_3 .

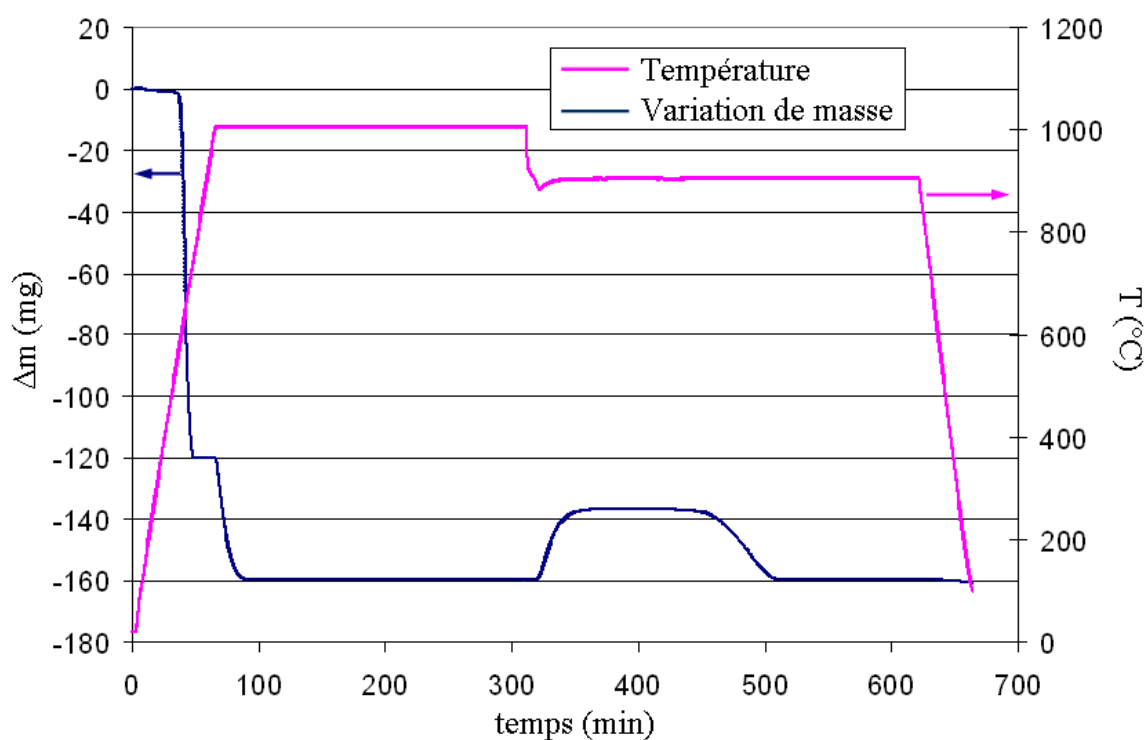


Figure 2-3 : Etude thermogravimétrique de l'oxyde de manganèse utilisé comme précurseur

Sur le diagramme de Diffraction de Rayons X du composé final, présenté sur la figure 2-4, tous les pics sont attribuables à la phase Mn_3O_4 , exception faite des trois raies du support en platine (utilisé en raison de la faible quantité de produit), ce qui confirme le résultat attendu.

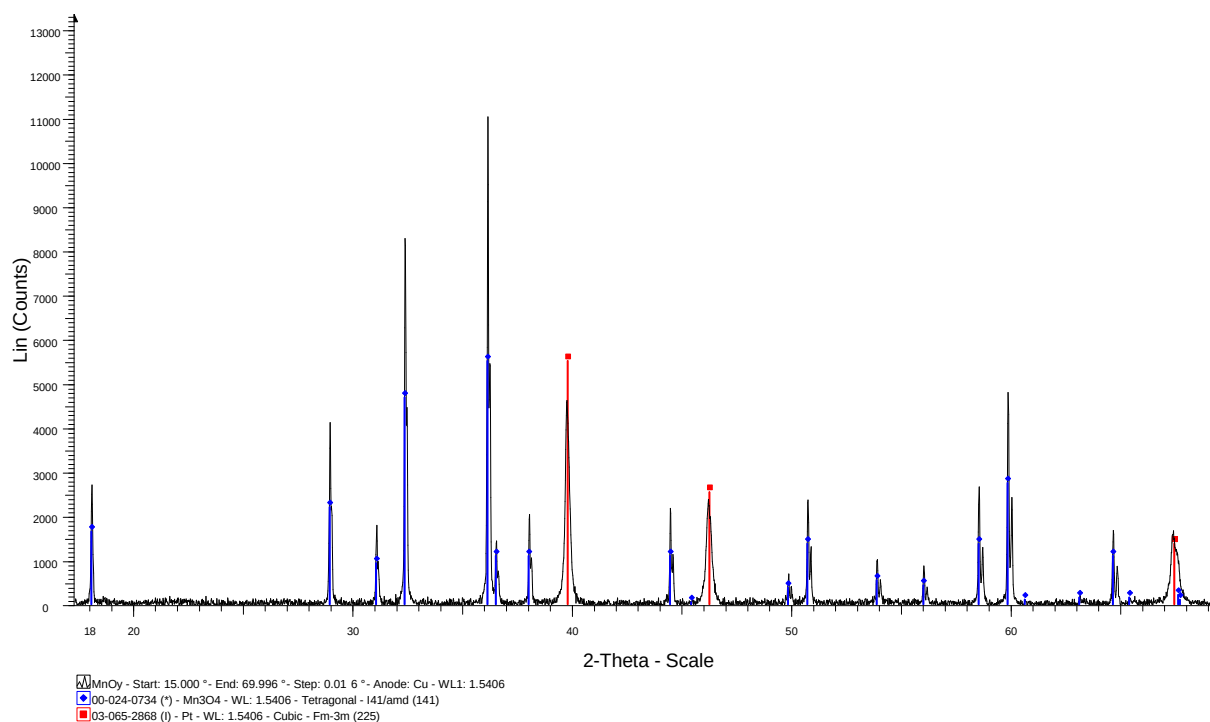


Figure 2-4 : Diagramme de Diffraction des Rayons X de l'oxyde de manganèse après analyse par ATG

Lors de l'ATG, une perte de masse de 0,157g a été enregistrée donnant 1,112g de Mn_3O_4 soit $14,58 \cdot 10^{-3}$ mol de Mn. La quantité de matière du produit initial MnO_x était donc également $14,58 \cdot 10^{-3}$ mol ce qui, avec la masse initiale, permet de calculer la masse molaire de MnO_x et d'en déduire une valeur de x égale à $2,008 \pm 0,003$. Le précurseur utilisé, donné comme étant MnO_2 , est donc bien du dioxyde de manganèse.

b. Préparation des mélanges de poudres

Les masses des différents précurseurs sont calculées d'après leur masse molaire et la formulation souhaitée. Le cas du manganèse est particulier car il se sublime sous forme de monoxyde à partir de 1600°C environ [4]. Il est nécessaire d'en tenir compte dans les

compositions initiales afin de compenser les pertes liées à ce phénomène. Pour les barreaux d'alimentation destinés au tirage de ses monocristaux de LSM, De Leon Guevara introduisait un excès de 5% molaire de MnO [2]. Suite à quelques essais nous avons pu déterminer qu'un excès de 4% massique du précurseur du manganèse permet d'obtenir après fusion la composition souhaitée.

Une fois pesées les poudres sont intimement mélangées et broyées ensemble dans un mortier en agate afin d'obtenir le mélange le plus homogène possible.

c. Nomenclature

Le sujet de cette thèse concerne les manganites de lanthane et de strontium de structure pérovskite destinées à constituer les couches de cathode de pile à combustible de type SOFC. Dans ce cas, le taux de strontium sur le site A varie en général entre 10 et 35%, 20% étant la valeur la plus fréquemment considérée. Pour notre étude, c'est donc essentiellement à cette composition que nous nous sommes intéressés ; nous y ferons référence dans les chapitres suivants sous l'appellation « L8 ». Mais nous avons également travaillé sur des LSM à 32% de strontium, dénommés quant à eux « S32 ». Dans les deux cas, cette nomenclature est complétée par la mention « Mz » où z représente l'excès d'oxyde de manganèse dans le mélange de poudres, en pourcentage massique. Ainsi, « L8M4 » désigne une composition LSM comportant 20% de strontium et un excès initial en manganèse de 4% massique.

d. Traitement thermique préalable à la fusion

La configuration du léviteur impose que la substance à fondre ait une certaine tenue mécanique. S'il s'agit de poudres, il est indispensable de les compacter car sous forme libre elles s'échapperaient par le trou de la buse. Nous avons travaillé sur des pastilles obtenues par pressage uniaxial sous 125MPa puis traitées thermiquement à 1100°C pendant 5 à 10h. Ce pré-traitement thermique est nécessaire à double titre :

- d'une part pour évacuer les carbonates présents dans les matières premières, et éviter leur départ en début de fusion, générateur de turbulences et d'explosions qui rendent très difficile l'obtention d'une lévitation stable et favorisent beaucoup la vaporisation de MnO ;
- d'autre part pour amorcer la formation de la phase LSM et y engager une partie du lanthane, ce qui ralentit son hydratation et la désintégration de la pastille.

Nous avons d'abord élaboré des pastilles de 8mm de diamètre et 400mg environ, qu'il fallait casser pour les fondre par morceaux, d'où une certaine variabilité de la taille des billes obtenues. Or nous verrons au chapitre 4 que ce paramètre est loin d'être anodin et qu'il doit être maintenu constant. La masse de 100mg pour les pastilles (avant traitement thermique) s'avère convenable pour fondre une bille et la faire léviter de manière stable dans une gamme d'atmosphère assez large. Par ailleurs, réduire le diamètre de 8 à 5mm évite d'avoir à casser la pastille pour la placer dans la buse, ce qui génère une perte de matière, certes faible dans l'absolu, mais non négligeable par rapport à l'échantillon. Enfin, le diamètre de 5mm permet de positionner le disque verticalement dans le léviteur, de telle sorte que l'impact des lasers ait lieu sur la tranche et non sur les surfaces planes de la pastille : la fusion est nettement plus facile et rapide, et la vaporisation de MnO d'autant moins importante.

e. Elaboration de billes par fusion

Le débit et la composition du gaz de lévitation sont réglés avant de positionner la buse contenant la pastille dans la chambre de lévitation. Pour travailler sous une atmosphère très réductrice, sous CO_2 par exemple, un couvercle spécial permet d'isoler hermétiquement la chambre, mais son installation (positionnement, fixation) est un peu longue et délicate. Pour notre étude nous avons simplement utilisé un tube en cuivre, usiné de manière à dégager deux fentes en vis-à-vis, de 0,5 cm de large environ, pour le pyromètre du haut et la caméra. Les pressions partielles d'oxygène les plus faibles sur lesquelles nous avons travaillé étant de 10^{-5} atm, ce dispositif suffit à confiner l'atmosphère autour de la buse. Enfin, un verre enfumé est placé devant l'objectif de la caméra pour que l'image transmise ne soit pas saturée par la lumière émise par la bille en fusion.

Les lasers sont alors allumés et leur puissance augmentée progressivement jusqu'à ce que la matière soit entièrement liquide et adopte une forme sphérique. Il est parfois nécessaire de réajuster le débit total du gaz pour stabiliser la lévitation et éviter que la bille ne colle aux parois de la buse. Selon la nature de l'expérience, l'échantillon est ainsi maintenu en fusion plus ou moins longtemps ; de même, son refroidissement et sa solidification peuvent être induits soit en coupant instantanément et simultanément les deux lasers, soit en leur imposant une rampe.

A l'issue de ces opérations, la bille, de 2mm de diamètre environ, est considérée selon deux critères :

- son intégrité : le fait que la bille se casse ou reste entière donne une indication sur la vitesse à laquelle elle s'est refroidie ;

- son aimantation : si la bille est magnétique il est raisonnable de prévoir qu'elle contient la phase LSM ; la transition paramagnétique → ferromagnétique, lors du refroidissement de la bille, est alors aisément observable (elle est attirée dès que sa température devient inférieure à celle de la transition, vers 80°C) [2,5].

Bien entendu, ces observations ne représentent qu'une première approche très globale et ne constituent en rien une description formelle des échantillons. Celle-ci est effectuée aux moyens de la Diffraction des Rayons X et de la Microscopie Electronique à Balayage. Bien que fort répandus, ces modes de caractérisations sont brièvement rappelés dans le paragraphe suivant.

3. Méthodes de caractérisation

a. Diffraction des Rayons X

i Préparation des échantillons

Les billes fondues sont caractérisées par DRX sur poudre. Les échantillons (demi-bille ou morceaux de bille), sont donc broyés, à la main, avec un mortier et un pilon en alumine de manière à obtenir une poudre assez fine pour d'une part assurer l'homogénéité (en termes non seulement de chimie mais également de phases) de l'échantillon, et d'autre part limiter les effets d'orientation des grains lors de l'analyse. La poudre ainsi obtenue est ensuite déposée sur un porte-échantillon en monocristal de silicium, poli "miroir", afin de limiter le bruit de fond.

ii Appareillage

Les diagrammes sont acquis sur un diffractomètre D8 Advance de Bruker AXS dont la chambre présente la géométrie Bragg-Brentano, et qui est muni d'un goniomètre à deux cercles. Le montage étant de type θ - θ , l'anti-cathode en cuivre et le détecteur sont mobiles. Il s'agit d'un détecteur ultra-rapide Vantec qui peut également être utilisé en mode fixe, par exemple lorsque la gamme angulaire à explorer est très étroite.

L'ensemble du dispositif fonctionne avec le logiciel d'exploitation DiffracPlus, dont l'interface de contrôle WRD Commander permet de gérer le lancement des programmes. Les différents paramètres des acquisitions (angles initial et final, largeur du pas, temps d'acquisition par pas...) sont définis à l'aide de l'application XRD Wizard.

Une fois les diffractogrammes acquis, l'identification des phases présentes est réalisée avec le logiciel EVA, doté de la version 2007 de la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

b. Microscopie Electronique à Balayage

i Préparation des échantillons

Les observations au MEB sont réalisées sur des polis. La petite taille des échantillons, qui a souvent été un inconvénient, s'avère plutôt avantageuse puisqu'il est possible d'en réunir jusqu'à vingt sur un même plot.

✓ Enrobage, polissage et découpe

Les billes (ou morceaux de billes) sont enrobées avec une résine à froid. Le polissage est initié avec des papiers abrasifs de grade 180 puis 500, et se poursuit en utilisant des pâtes

diamantées de 10, 3 et enfin 1 μ m. L'évolution de la finesse du polissage est suivie au fur et à mesure en regardant le plot à la lunette binoculaire après chaque étape, ce qui permet également de vérifier l'absence de rayures et de s'assurer qu'aucun échantillon n'a été arraché.

Une fois le polissage terminé, les plots sont découpés à la scie diamantée, de manière à réduire leur épaisseur à celle du support des étalons utilisés pour les analyses au microscope électronique à balayage, soit 5mm environ.

✓ Métallisation sous vide

Les plots découpés sont ensuite mis sous vide. La résine des plots étant gorgée d'eau suite au polissage, cette opération nécessite au minimum une quinzaine d'heures, soit l'étape la plus longue de toute la préparation, mais est incontournable, à double titre: d'une part pour éviter qu'un dégazage brutal n'endommage la chambre du microscope au moment d'y faire le vide, d'autre part afin de métalliser les échantillons.

La métallisation des polis vise à les rendre conducteurs électroniques de façon à ce qu'ils puissent évacuer les électrons émis par le canon à l'intérieur du microscope. Les échantillons reçoivent une mince couche de carbone par dépôt sous vide à partir d'un bâton de graphite, ainsi qu'une pastille de carbone sur leur face inférieure. Si cette étape pourrait sembler superflue puisqu'à température ambiante le LSM est en lui-même un conducteur métallique, elle est toutefois nécessaire car sa conductivité n'atteint pas celle du graphite. De plus il faut envisager la présence dans les échantillons de phases secondaires non conductrices.

ii Appareillage et analyses

Les observations sont réalisées sur un microscope électronique à balayage ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) XL40 (FEI), équipé d'un filament en tungstène. Nous travaillons sous une tension d'accélération de 20kV. Pour les analyses par EDS (Energy Dispersive Spectrometry), la calibration est effectuée par un étalonnage au cobalt.

En termes de détermination de compositions chimiques, la technique de l'EDS est souvent qualifiée de *semi*-quantitative. Elle présente cependant l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et de permettre des analyses localisées, en réalisant des pointés sur les différentes phases présentes dans l'échantillon. La résolution spatiale de ces analyses est limitée par la poire de diffusion du faisceau incident, de l'ordre de quelques micromètres.

L'analyse par WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) mieux résolue, donne généralement de meilleurs résultats que l'EDS. Toutefois, sur l'équipement utilisé, elle exige une mise en œuvre beaucoup plus lourde, exigeant d'analyser un seul élément à la fois. De plus, la correction des effets de matrice dans la quantification requiert un étalon de composition identique à celle de l'échantillon étudié (ou très voisine).

Les résultats des analyses EDS obtenus sur des compositions tests étant satisfaisants, nous avons choisi d'utiliser cette technique pour toutes nos identifications de compositions, du moins en termes de cations, l'oxygène n'étant pas correctement dosé par ce type de caractérisation.

Nous travaillons essentiellement sur les images données par les électrons rétro-diffusés (Back Scattering Electrons, BSE), de manière à repérer, par leur contraste de phase, les différentes zones à analyser. Les teneurs en lanthane, strontium et manganèse permettent

ensuite de calculer d'une part le ratio A/B, noté (1-y) dans la formulation du LSM, d'autre part le taux de strontium x sur le site A :

$$1 - y = \frac{[\text{La}] + [\text{Sr}]}{[\text{Mn}]}$$

$$x = \frac{[\text{Sr}]}{[\text{La}] + [\text{Sr}]}$$

où [La], [Sr] et [Mn] correspondent aux pourcentages atomiques déterminés par EDS. L'identification des principales phases observées est faite sur la base de ces calculs : lorsque (1-y) est proche de 1 et x de 0,2, il s'agit de LSM ; une valeur pour (1-y) proche de 2 correspond au composé $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{MnO}_4$, où x est généralement compris entre 0,35 et 0,40. Du fait de sa haute teneur en lanthane, élément « lourd » (Z=57), cette phase présente un contraste bien marqué avec le LSM, ce qui facilite leur distinction comme on peut le voir sur la figure 2-5. Les pics du strontium et du lanthane, signalés par les flèches rouges et vertes respectivement, sont nettement plus intenses sur le spectre EDS 1 (celui de la phase $(\text{LS})_2\text{M}$) que sur le spectre 2 (LSM).

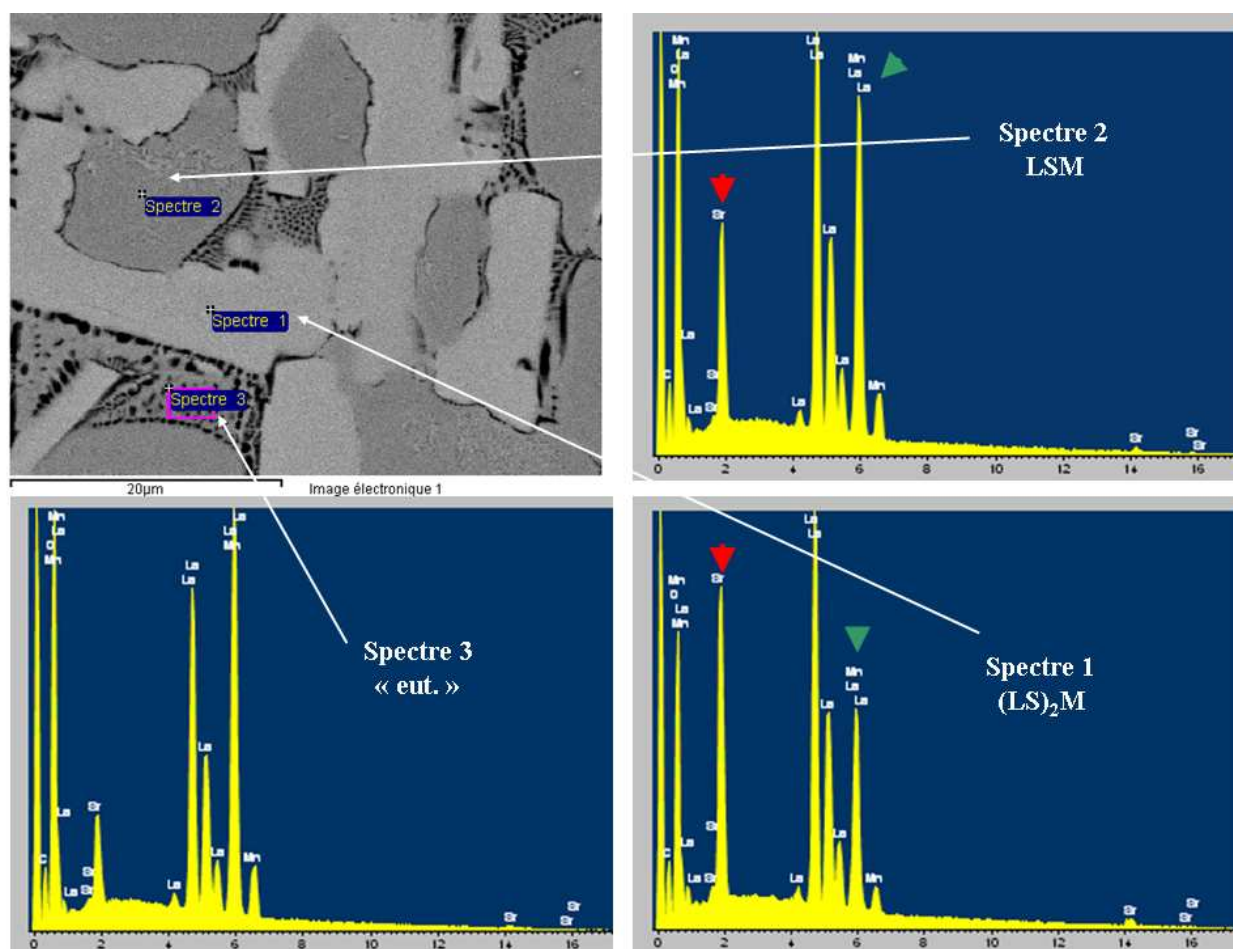


Figure 2-5 : Micrographie MEB d'une bille « S32M1 » et spectres EDS des deux phases présentes (LSM et $(\text{LS})_2\text{M}$) ainsi que de la structure de type eutectique observée

Les autres phases rencontrées sont des oxydes plus simples, en particulier un oxyde de manganèse que nous considérons comme MnO , étant données les conditions réductrices (dus à la température élevée) dont il provient. Sa composition, largement dominée par Mn, n'apparaît cependant pas dépourvue de lanthane et de strontium, mais il s'agit de l'influence des phases voisines : cet oxyde étant le plus souvent assez peu abondant, les zones concernées sont à peine plus larges, voire moins, que la poire de diffusion, comme le montre le cliché de la figure 2-6-a.

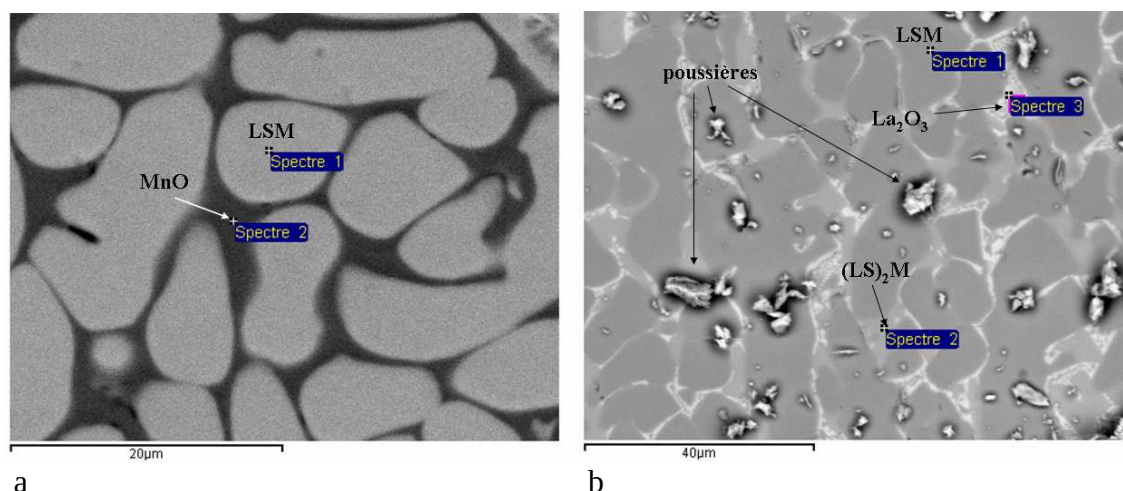


Figure 2-6 : Micrographies MEB d'échantillons de LSM
L8M72 comporte de l'oxyde de manganèse (spectre 2 sur le cliché a) ;
L8M(-6) comporte de l'oxyde de lanthane (spectre 3 sur le cliché b)
et on observe les poussières résultant de la dégradation de La₂O₃

Lorsque les produits comportent de l'oxyde de lanthane, même sous formes de traces, son hydratation très rapide en réaction avec l'air se traduit par la présence de poussières, et ce en dépit du fait que, entre leur polissage et leur installation dans le MEB, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur.

c. Analyse Thermo Gravimétrique (ATG)

L'ATG nous a permis de déterminer la composition en oxygène de nos produits. Le protocole suivi sera décrit au chapitre suivant.

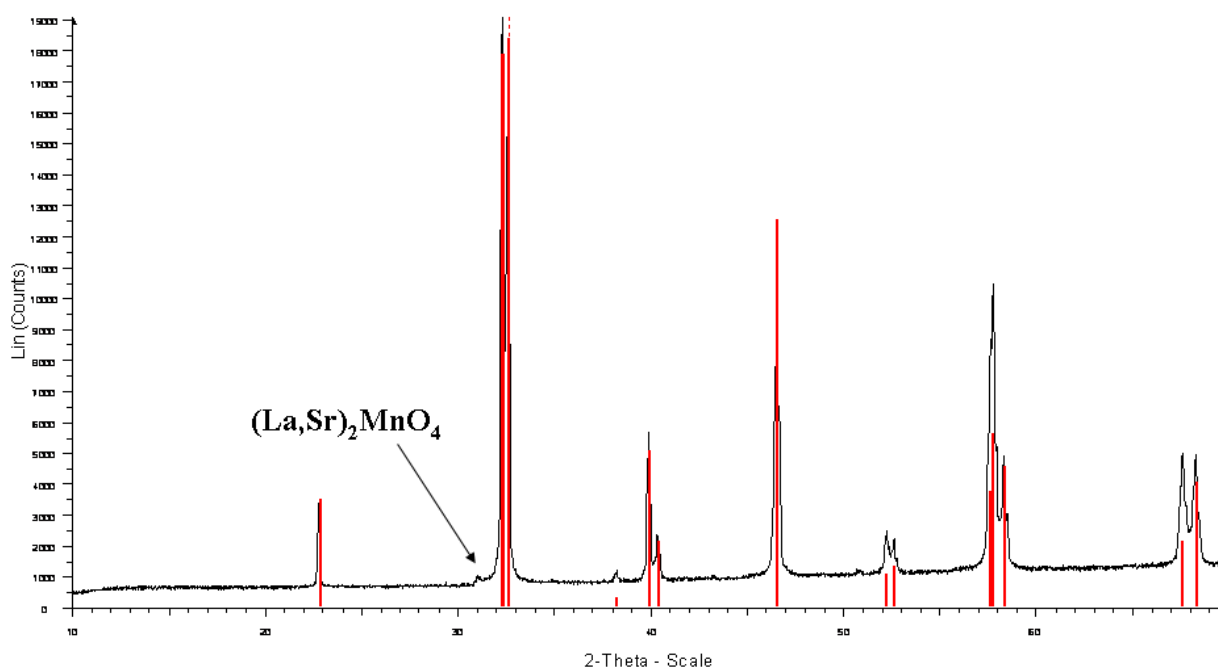
d. Caractérisation des propriétés mécaniques

La tenue mécanique d'éprouvettes élaborées à partir de billes fondues a été étudiée à l'aide d'une méthode associant un essai de fendage et une technique de corrélation d'images. Le dispositif et le principe des méthodes seront exposés en détails au chapitre 5.

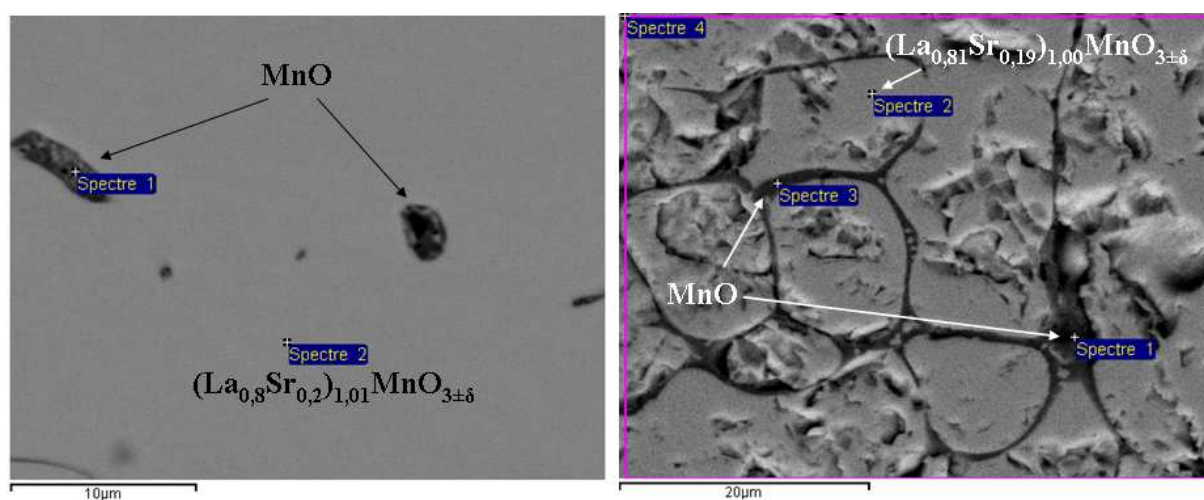
Conclusion

Pour cette étude nous avons mis en œuvre un dispositif permettant de synthétiser des matériaux par fusion à une échelle de laboratoire. La lévitation aérodynamique sous lasers permet d'éviter tout contact entre la bille liquide et la buse donc de s'affranchir des risques de pollution inhérents à la présence d'un creuset. Cette technique laisse en outre une grande latitude dans le choix des conditions de synthèse : composition du gaz de lévitation, température, rampes de chauffage et de refroidissement peuvent être ajustées de manière à étudier leur impact sur la nature des phases, la microstructure et la composition chimique des échantillons obtenus. Ces propriétés ont été investiguées à l'aide des moyens de caractérisations classiques que sont la Microscopie Electronique à Balayage et la Diffraction des Rayons X.

Cette thèse avait tout d'abord pour objet de déterminer les conditions de fusion nécessaires à l'obtention d'un produit pur (c'est-à-dire dépourvu d'autres phases que le LSM). Les observations au MEB nous ont permis de repérer, dans les billes synthétisées par fusion, des phases que la DRX n'avait pas mises en évidence, du fait soit de leur abondance inférieure au seuil de détection de cette technique, soit de leur faible degré de cristallisation. Un exemple est donné sur la figure 2-7.



a



b

Figure 2-7 : Analyse par DRX (a) et MEB (b) d'une bille L8M13 fondue sous 1atm d'O₂ ; les raies rouges sur le diffractogramme (a) correspondent aux pics de la phase LSM ; le MnO visible au MEB n'apparaît pas sur le diagramme (pas de pic à $2\theta \approx 35^\circ$)

D'après le diffractogramme l'échantillon analysé, (une bille L8M17 broyée) ne contient que la phase LSM et des traces de $(\text{La,Sr}_2)\text{MnO}_4$ comme l'indique le pic à $2\theta \approx 31^\circ$. Pourtant les micrographies prises au MEB sur le même échantillon révèlent la présence de MnO non détecté par DRX.

Cette étude visait également à comprendre comment le solide se forme lors du refroidissement d'un bain liquide de la composition du LSM. Or la microstructure du produit final, observable au Microscope Electronique à Balayage, peut donner des indications importantes sur les mécanismes de solidification. Le MEB répondait à nos besoins plus spécifiquement que la DRX et a donc été privilégié. C'est pourquoi peu de diffractogrammes sont présentés dans ce manuscrit.

Références bibliographiques

- [1] F. Millot, J. C. R., G. Wille, and V. Sarou-Kanian (2009). "Density and surface tension of liquid iron oxides." *High Temperatures high pressures* **38**(3)
- [2] Guevara, A. M. D. L. (1998). Etude de la non-stoechiométrie et du maillage dans des monocristaux magnéto-résistifs $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. université Paris XI. Orsay, Paris XI. **doctorat sciences**.
- [3] M.W. Chase Jr, C.A. Davies, J.R. Downey Jr, D.J. Frurip, R.A. MacDonald, and A. N. Syverud (1985) "JANAF Thermodynamic Tables-3rd Edition" *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **14** Supplement No1
- [4] M. Wang, B. S. (1992). "Thermodynamic assessment of the Mn-O system." *Metallurgical and Materials Transactions B* **23**(6): 821-831.
- [5] A.A. Mukhin, V. Y. I., V.D. Travkin, S.P. Lebedev, A. Pimenov, A. Loidl, and A.M. Balbashov (1999). "Magnetic and submillimeter spectroscopy study of phase transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites: T-x phase diagram " *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **196-197**: 501-503.

Chapitre 3 : Obtention de la pérovskite pure

$(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$

Introduction

L'un des objectifs de cette thèse est d'identifier les conditions permettant d'obtenir, par la voie de la fusion, un produit présentant la composition $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_3$ et ne comportant qu'une phase, de structure pérovskite. La cristallisation de cette phase uniquement repose sur deux facteurs essentiellement :

- la composition cationique, ou stœchiométrie entre les deux sous-réseaux cationiques, définie par le rapport A/B et désignée par le paramètre (1-y) ;
- la composition en oxygène, qui résulte de l'oxygénation du liquide au cours de son refroidissement.

Ce chapitre vise à décrire les conditions nécessaires au contrôle de ces deux paramètres et par conséquent à la synthèse de la phase LSM pure. Nous y présenterons également une « curiosité microstructurale », relevée dans les échantillons fondus dans des conditions non optimales.

1. La stœchiométrie des cations

a. Domaine A/B du LSM : paramètre (1-y)

Il s'agit du rapport du taux de cations en site A sur le taux de cations en site B : $([\text{La}]+[\text{Sr}])/[\text{Mn}]$. Cela correspond au paramètre (1-y) dans la formule du LSM : $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_{1-y}\text{MnO}_3$. Plusieurs auteurs rapportent que cette pérovskite admet un certain écart

à la stœchiométrie c'est-à-dire que (1-y) peut être différent de 1. D'après Mitterdorfer et al., dans le LSM15 (1-y) peut varier de 1,05 à 0,91 [1] ; la valeur de 0,90 pour (1-y) est donnée par le groupe de Jiang dans du LSM20 [2] et par celui de Takeda dans du LSM10 [3].

Pour notre étude nous avons investigué plus de 200 échantillons de type « L8 » (x = 0,2) comportant généralement plusieurs phases dont le LSM souhaité. Ils ont été caractérisés au MEB de façon à déterminer par EDS la composition en cations de chaque phase ainsi que de l'ensemble de l'échantillon et nous en avons déduit respectivement (1-y)_{global} et (1-y)_{LSM}. Ces valeurs sont portées sur les graphes de la figure 3-1. (1-y)_{global} présente une variation importante due aux mélanges de poudres préparés (de L8M72 à L8M(-13)) ainsi qu'aux différentes conditions de fusion (pression partielle d'oxygène du gaz de lévitation utilisé, température, durée...). En revanche les valeurs de (1-y)_{LSM} sont constantes et restent toujours comprises entre 0,98 et 1,04 comme le montre le graphe 3-1-b. Ces valeurs définissent un domaine de tolérance pour la stœchiométrie en cations. Dès lors que (1-y)_{global} est inférieur à 0,98 l'excès de manganèse engendre la formation de Mn_xO_y ; si au contraire (1-y)_{global} est supérieur à 1,04 ce sont le lanthane et le strontium qui se trouvent en excès ce qui se traduit par la présence de la phase La₂MnO₄ dopée au strontium, que nous appelons (LS)₂M. L'écart à la stœchiométrie admis par le LSM20 est donc plus faible qu'annoncé par les données de la littérature.

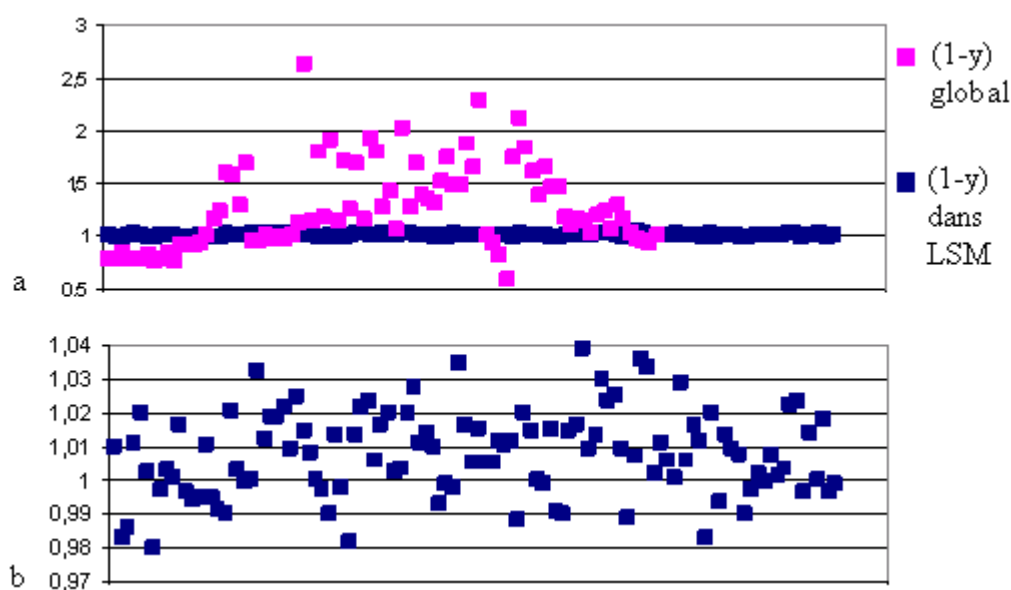


Figure 3-1 : Variation du paramètre $1-y = ([La] + [Sr]) / [Mn]$ dans la composition globale des billes « L8 » (a) et dans celle de la phase LSM20 (b)

Un travail similaire a été réalisé pour les billes de type « S32 » ($x = 0,32$) mais sur 40 échantillons seulement. Les limites du domaine de tolérance s'écartent légèrement, avec un minimum à 0,97 et un maximum à 1,05. Ceci peut s'expliquer si l'on considère la taille des cations concernés : La^{3+} et Sr^{2+} en coordinence XII (site A) ont des rayons de 1,32 et 1,44Å respectivement ; plus la proportion x de Sr sur le sous-réseau cationique A augmente, plus la taille moyenne du site A augmente favorisant une sous-occupation du sous-réseau A par rapport au B. Toutefois, les échantillons « S32 » considérés étant moins nombreux que les « L8 », l'identification des limites du domaine de tolérance est un peu moins précise ce qui peut également expliquer la différence constatée.

Les analyses EDS nous ont également permis de déterminer le taux de strontium effectivement présent dans l'ensemble de l'échantillon (x_{global}) et dans chacune des phases observées, en particulier LSM (x_{LSM}) et $(LS)_2M$ ($x_{(LS)_2M}$). Dans les échantillons S32, où ces deux phases coexistent souvent, x_{LSM} n'atteint pas la valeur de x_{global} car le strontium

se distribue différemment entre LSM et (LS)₂M : dans la première, sur la population des 40 échantillons S32, la valeur moyenne de x_{LSM} est 0,27 avec un écart-type très faible de 0,01. L'analyse de (LS)₂M sur la même population d'échantillons révèle un $x_{(\text{LS})_2\text{M}}$ moyen de 0,37 avec un maximum à 0,45. Là encore, ces valeurs ne présentent pas d'évolution flagrante lorsque la p_{O_2} du gaz de lévitation est modifiée. Cette répartition du strontium suggère que, bien que les cations La^{3+} et Sr^{2+} se partagent le même sous-réseau, leur comportement n'est pas équivalent et ils ne sont donc pas interchangeables. Dès lors, plutôt que de considérer le LSM comme un composé binaire (oxyde de La/ Sr, oxyde de Mn), il serait plus juste de le voir comme un réel ternaire ($\text{LaO}_{1,5}$ / SrO / MnO).

b. Vaporisation du manganèse

La perte de manganèse par vaporisation du monoxyde est fréquemment mentionnée dans la littérature comme un paramètre inévitable et difficile à contrôler, dès lors que l'on synthétise du LSM par voie de fusion. Pour des fusions en four à image, De Leon Guevara préconise d'introduire un excès de 5%mol d'oxyde de manganèse dans le barreau initial [7]. Tanaka et al. ont montré que le taux de vaporisation de Mn augmente avec sa concentration dans le barreau ; on ne peut donc pas parfaitement compenser le départ de Mn [5]. Toutefois, en lévitation aérodynamique il est possible d'optimiser les paramètres de la fusion de façon à contrôler au mieux les pertes en Mn.

c. Paramètres critiques pour la vaporisation de Mn

i Pression partielle d'oxygène et température

La vaporisation du manganèse concerne le monoxyde MnO (g), où Mn se trouve à un degré d'oxydation faible (II), et qui par conséquent est favorisé par des p_{O_2} basses. Cette vaporisation devrait donc être d'autant moins importante que la pression partielle d'oxygène est élevée.

Cependant, plus on travaille sous p_{O_2} élevée, plus il est nécessaire de chauffer pour fondre l'échantillon ; or plus la température augmente, plus le manganèse se vaporise. Nous avons donc cherché à identifier le paramètre prépondérant entre la température et la pression partielle d'oxygène. Pour cela nous avons réalisé des fusions en faisant varier la p_{O_2} entre 0,01 et 1atm, et en chauffant d'une part à 2100°C (température minimale nécessaire pour fondre sous 1atm), d'autre part à 2300°C.

Le graphe de la figure 3-2 représente l'évolution du paramètre $(1-y)_{\text{global}}$ en fonction de $\log(p_{O_2})$.

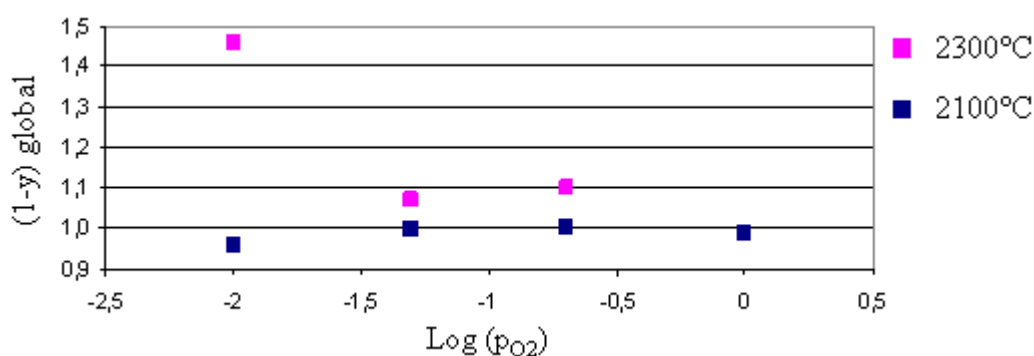


Figure 3-2 : Variation de $(1-y)$ en fonction de $\log(p_{O_2})$

Rappelons que, puisque $1-y = (\text{La}+\text{Sr})/\text{Mn}$, sa valeur augmente avec la vaporisation du manganèse. Si l'influence de la pression partielle d'oxygène prédominait sur celle de la

température, $(1-y)$ tendrait à décroître lorsque p_{O_2} (donc $\log(p_{(O_2)})$), croît. Or c'est la tendance inverse qui est observée ; nous en concluons que la température est un paramètre plus déterminant, pour la vaporisation du manganèse, que la pression partielle d'oxygène, résultat en accord avec les observations de Reutler et al. lors de l'élaboration de monocristaux de (La,Sr)₂MnO₄ en four à image [6]. Il est donc préférable de se placer dans des conditions peu ou moyennement oxydantes (entre 1 et 20% d'O₂) de façon à pouvoir obtenir la fusion sans avoir à chauffer les billes au-delà de 2100°C environ.

Toutefois, n'oublions pas que nous nous intéressons à la synthèse d'oxydes, pour laquelle l'apport d'oxygène est indispensable et ne peut pas être entièrement assuré par les matières premières puisque le MnO₂ utilisé commence à se réduire à partir de 1000°C environ, même sous O₂ pur.

ii Temps

L'un des principaux intérêts de la fusion en tant que processus de fabrication réside dans le fait que l'état liquide permet d'homogénéiser le mélange des matières premières de façon nettement plus efficace qu'avec les synthèses pas voie solide. Afin de favoriser cette homogénéisation, nous avons dans un premier temps prévu dans le protocole de la fusion sous laser une certaine durée, de l'ordre de quelques minutes, pendant laquelle la bille, liquide, était maintenue en lévitation à température constante ; cela avait également pour but de permettre une meilleure oxygénation du liquide, ce qui, comme nous le verrons plus loin, est aussi primordial pour obtenir une pérovskite pure. Mais il va de soi que prolonger cette étape trop longtemps ne pouvait qu'aggraver la perte de manganèse. Il fallait donc trouver un compromis sur le temps de maintien de la bille liquide afin qu'il soit assez long pour bien homogénéiser l'échantillon tout en limitant la vaporisation de

MnO. Pour cela nous avons fait varier ce temps entre 50 et 480s et observé l'évolution du paramètre (1-y).

Les résultats, présentés sur la figure 3-3, montrent que la perte de manganèse devient critique dès 150s (Figure 3-3-b), durée que le maintien de la bille en lévitation ne doit donc pas excéder.

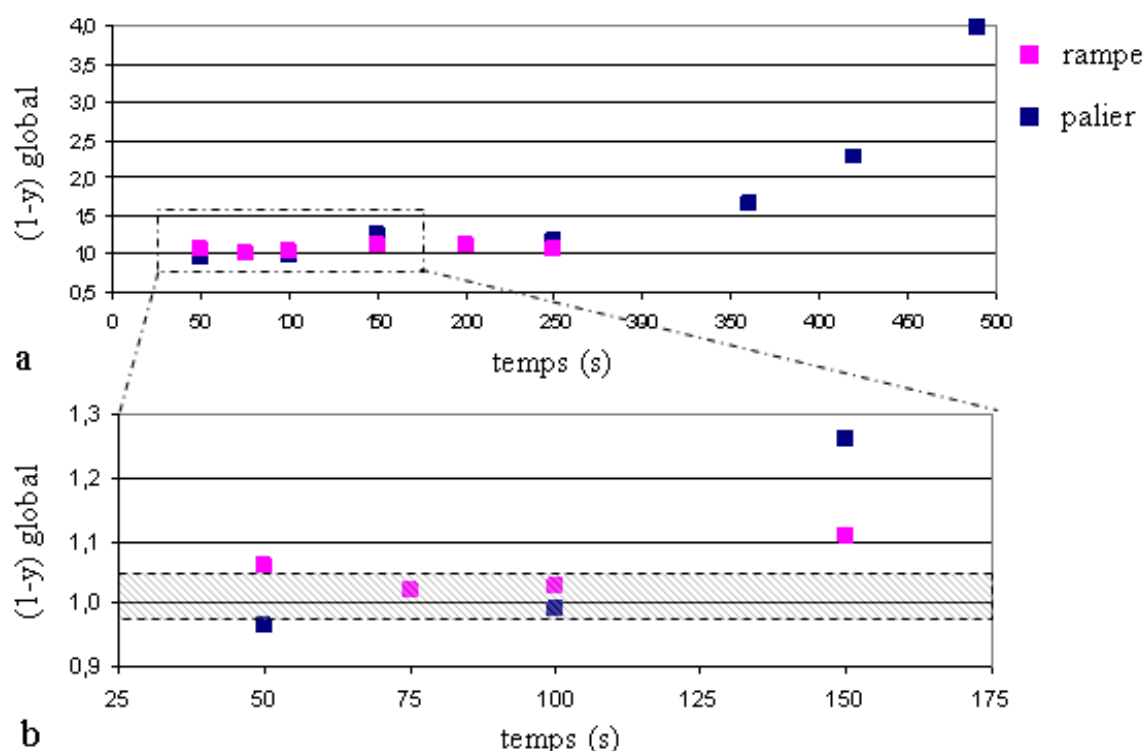


Figure 3-3 : Variation de (1-y) en fonction du temps de lévitation à T constante (« palier » ou décroissante « rampe ») ; le graphe b est un agrandissement de la zone encadrée sur le graphe a.

De plus, on observe que la courbe croît beaucoup plus vite à partir de 360s, ce qui signifie que la vaporisation est alors accélérée ; il est possible qu'au-delà de cette durée, un phénomène de démixtion apparaisse dans le liquide, relarguant le manganèse vers la surface et favorisant sa vaporisation. Maintenir la bille en lévitation plus longtemps ne contribuerait donc pas à la rendre plus homogène en composition mais au contraire à générer des ségrégations ce qui est hautement indésirable.

2. L'oxygénation

a. Diagramme de phase

Le diagramme de phases du ternaire LaO_{1,5}-SrO-MnO n'existe pas dans la littérature, mais on peut se baser sur celui du binaire La₂O₃-Mn₂O₃. La figure 3-4 présente le diagramme établi par Van Roosmalen et al. [7]. D'après ces données, LaMnO₃ est une solution solide qui cristallise sous forme pérovskite. Les germes initiaux apparaissent à 1900°C et auraient un ratio La/Mn de 1 ; en refroidissant, la solution solide s'enrichit en Mn et surtout en La de telle sorte que le ratio cationique final s'étend de 0,82 à 1,08, donc sur un domaine nettement plus large que ce que nous trouvons dans le LSM (0,98-1,04 pour le LSM20 / 0,97-1,05 pour le LSM32). Cette différence pouvant être liée à la présence du strontium, nous avons également fondu des compositions de LaMnO₃ sur lesquelles nous reviendrons plus loin. Notons enfin que Van Roosmalen et al., en partant de La₂O₃ et Mn₂O₃, ne mentionnent pas d'autre oxyde mixte que LaMnO₃, contrairement à Lucco-Borlera et al. [8] dont le diagramme ternaire (Figure 3-5) a pour phases constituantes MnO, LaMnO₃ et La₂O₃, et peuvent donc faire figurer la phase La₂MnO_{4,15}. D'après eux, elle n'apparaît qu'au-dessus de 1350°C, mais les trempes subies par nos échantillons permettent d'y retrouver cette phase à l'ambiante, sous une forme dopée au strontium que nous appelons (LS)₂M.

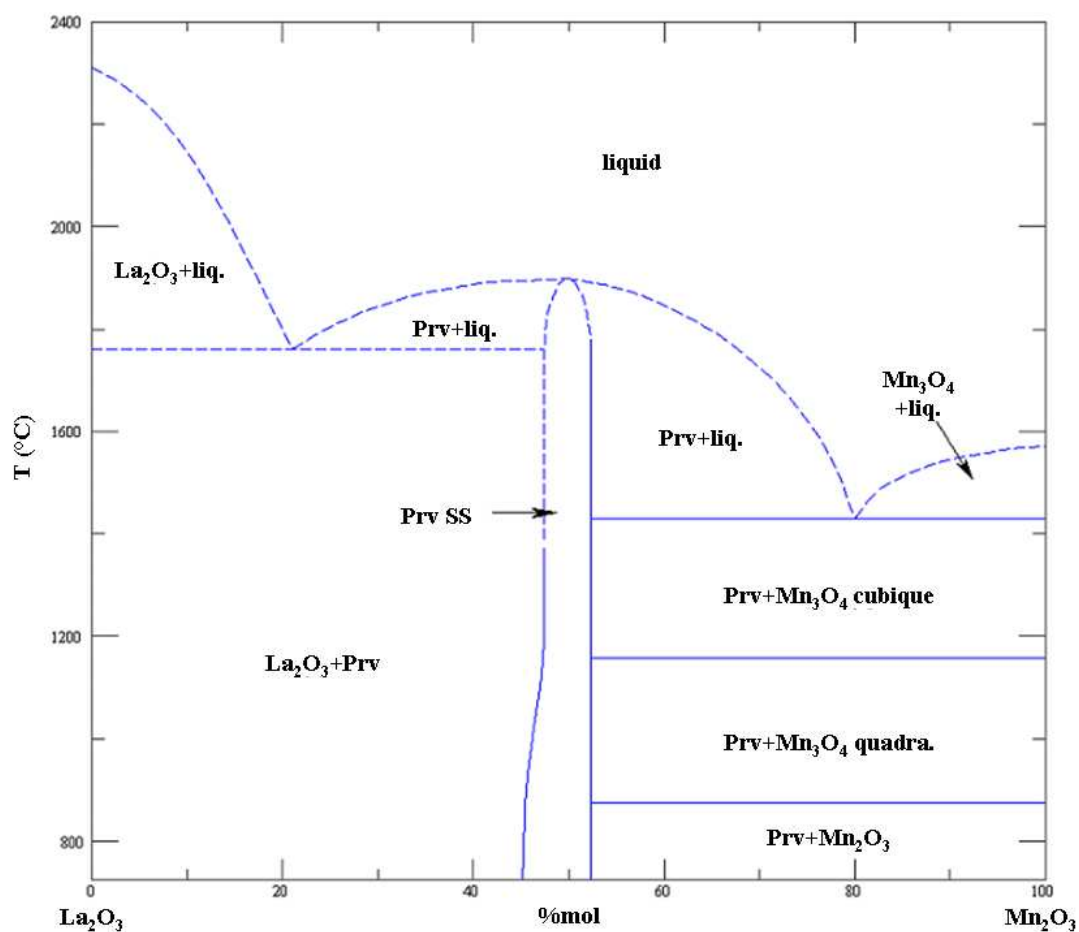


Figure 3-4 : Diagramme de phases binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ établi par Van Roosmalen et al. sous air [7] ; les liquidus en pointillés sont estimés ; « Prv » désigne la solution solide $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ de type perovskite ; quadra = quadratique.

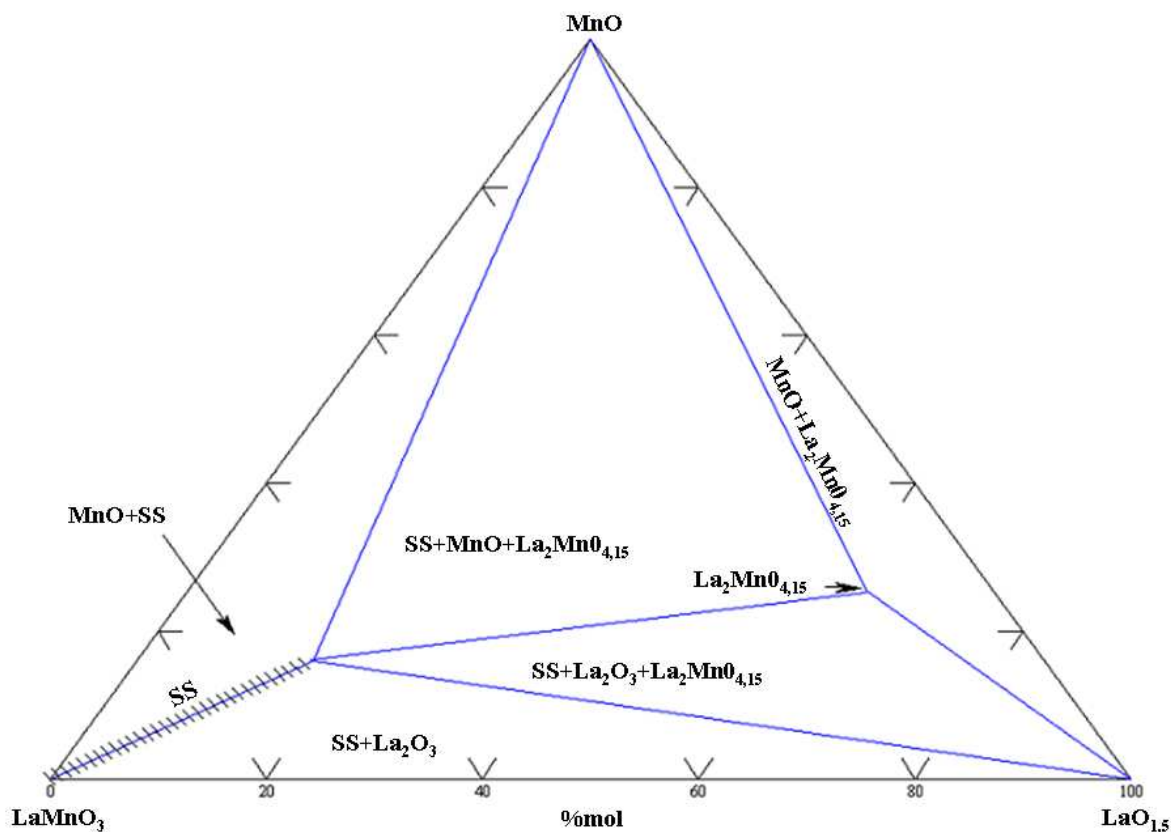


Figure 3-5 : Diagramme de phases ternaire proposé pour le système LaMnO₃-LaO_{1,5}MnO, à T=1350°C, par Lucco-Borlera et al. [8] ; SS = solution solide LaMnO_{3-λ} avec λ=0,08

Un diagramme de phases représente les phases thermodynamiquement stables ; il permet de prévoir quelles phases cristalliseront à partir d'un liquide de composition donnée, à condition que le système soit thermodynamiquement en équilibre tout au long de son refroidissement. Or, aux vitesses auxquelles sont refroidies nos billes, nous sommes loin des conditions d'équilibre, ce qui peut expliquer d'une part l'étroitesse du domaine (1-y) dans nos produits, d'autre part la présence de phases telles que (LS)₂M, que l'on peut qualifier de réduite dans la mesure où Mn s'y trouve au degré d'oxydation II voire III tandis que dans la pérovskite LSM le manganèse présente les degrés III et IV. Cette phase réduite résulte d'un refroidissement trop rapide pour que le liquide puis le solide restent

en équilibre avec l'oxygène de l'atmosphère. Par conséquent, le produit brut de fusion présente une sous-stœchiométrie en oxygène avec composition globale proche de La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{2,9} ; nous y reviendrons plus en détails au chapitre suivant.

b. Diffusion de l'oxygène

La principale source d'oxygène pour la synthèse des phases oxydes est le gaz (ou mélange gazeux) sur lequel lévite la bille. C'est donc l'aptitude de l'oxygène à diffuser dans le liquide qui va contrôler l'enrichissement de celui-ci en oxygène et permettre la cristallisation de la phase la plus oxydée (LSM). Afin d'évaluer cette diffusion nous avons procédé à l'expérience suivante : un échantillon de poudre, compacté et fritté, est placé dans la buse et fondu sous Ar (G1) ($p_{O_2} \leq 10^{-4}$ atm), puis le gaz est changé brusquement pour un mélange (G2) plus ou moins riche en oxygène, au moyen d'une vanne contrôlée par un interrupteur. La bille est encore maintenue en lévitation sur G2 pendant un temps t allant de 1 à 30s avant de couper les lasers. La bille obtenue est broyée et caractérisée par DRX sur le domaine angulaire où sortent les pics principaux des phases « en concurrence » : LSM (oxydée) et (LS)₂M (réduite) ; ce domaine est étroit ($30^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$) ce qui permet d'utiliser pour cette analyse le détecteur du diffractomètre en mode fixe. Le ratio des aires de ces pics permet ensuite de quantifier, du moins de façon comparative, l'importance de ces phases en fonction du temps d'exposition au gaz G2. Cette expérience a été réalisée avec des mélanges gazeux G2 comportant 1%, 10%, 20% et 30% d'O₂. Nous l'avons également tentée en basculant de l'argon à de l'O₂ pur, mais au changement de gaz la bille s'est trouvée comme « aspirée » vers le fond de la buse, interrompant la lévitation et rendant impossibles les essais pour $t > 1$ s. Il est probable que l'échantillon,

mis en présence d'oxygène après en avoir été privé, l'absorbe en totalité ; s'il n'est pas dilué dans un gaz porteur qui continue d'assurer la lévitation, la bille « tombe ».

Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 3-6.

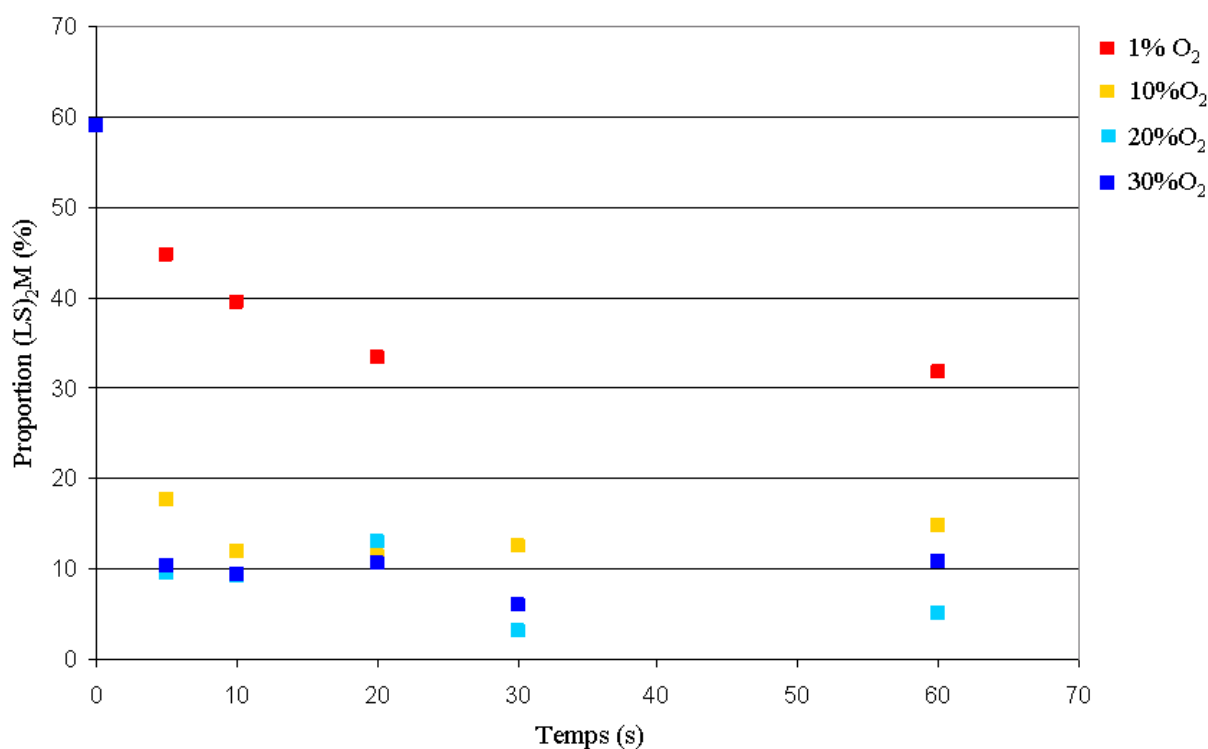


Figure 3-6 : Evolution du rapport de la phase réduite (LS)₂M sur la phase oxydée LSM en fonction du temps d'exposition à des gaz de composition variable

La proportion de (LS)₂M formé diminue au cours du temps jusqu'à une valeur minimale ; cette valeur est d'autant plus faible, et / ou est atteinte d'autant plus vite, que le mélange gazeux G2 est riche en O₂. Concrètement, s'il en contient 30% (à ne pas dépasser pour ne pas avoir à trop chauffer l'échantillon), 30s suffisent à l'oxygène pour diffuser dans toute la bille et que la phase réduite (LS)₂M ne cristallise quasiment pas. Par conséquent, non seulement il est néfaste, des points de vue de l'homogénéité chimique et de la vaporisation du manganèse, de laisser la bille léviter sous les lasers plus de 150s, mais en

plus, la diffusion de l'oxygène dans le liquide ne justifie pas de prolonger cette étape plus de 30s. Cette série d'expériences nous a donc permis d'améliorer le protocole. Une fois ces nouveaux paramètres pris en compte, nous avons réajusté la composition en revoyant à la baisse l'excès initial de MnO, et trouvé une valeur optimale de 3% massique (L8M3). Comme nous venons de le voir, l'oxygène diffuse facilement dans le LSM fondu pour peu qu'on lui en laisse le temps et que sa pression partielle dans le gaz de lévitation soit suffisante. Un équilibre s'établit alors entre le liquide et le gaz, selon lequel le liquide est bien oxygéné. Si, à partir de cet état, le système est refroidi trop rapidement, l'équilibre est perdu : le liquide conserve la composition en oxygène qu'il avait sous les lasers mais n'en prend plus au gaz. Pour permettre la poursuite des échanges pendant le refroidissement de la bille, il convient donc d'en limiter la vitesse ; encore faut-il pouvoir la contrôler. Pour cela, intéressons-nous aux mécanismes qui la régissent.

c. Vitesse de refroidissement

i Mécanismes de refroidissement

La figure 3-7 présente un exemple de courbe de refroidissement libre d'une bille obtenue par coupure des deux lasers au temps $t = 1s$. Celles-ci comportent généralement deux parties séparées par un pic, appelé « pic de recalescence », qui correspond à la brusque solidification de la surface du liquide surfondu ; la partie située en amont de ce pic correspond donc au refroidissement du liquide. En aval, la courbe représente d'abord le système des phases solide (en surface) et liquide (au cœur) qui coexistent le temps que le front de solidification se propage vers le centre de la bille, et en dernier lieu, le solide seul.

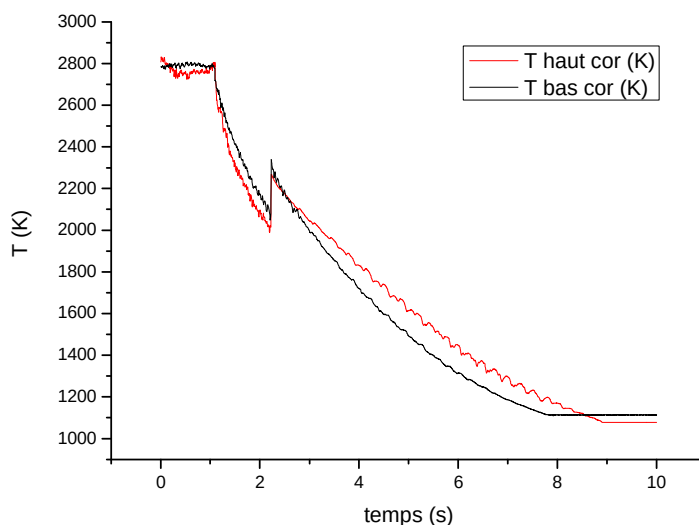


Figure 3-7 : Exemple de courbe de refroidissement d'une bille fondue sous lasers

Le refroidissement résulte de deux mécanismes : d'une part un phénomène convectif qui permet d'évacuer la chaleur du volume de la bille à travers sa surface, d'autre part un phénomène radiatif qui se traduit par l'émission de lumière. A cela se rajoute, tant que la bille est liquide, Les puissances irradiées par les deux phénomènes, respectivement W_c et W_r , sont données par les équations :

$$W_c = kS(T - 300)$$

$$W_r = \varepsilon\sigma ST^4$$

où S est la surface de la bille (en m^2), T sa température (en K), et ε son émissivité ; σ , appelée constante de Stefan-Boltzman, vaut $5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$, et k est un coefficient d'échange de chaleur entre la bille et le gaz. La dépendance en T étant d'ordre 1 pour W_c et d'ordre 4 pour W_r , les phénomènes radiatif et convectif sont prédominants respectivement à haute et basse température, avec une transition vers 1500°C . Cela explique aussi que le refroidissement soit visiblement plus rapide aux températures les

plus élevées et notamment dans le liquide où s'ajoute l'effet du cisaillement par le gaz de lévitation : ce brassage favorise l'homogénéisation de la température et les échanges de chaleur.

Les expressions de W_r et W_c montrent que la surface de la bille, autrement dit sa taille, intervient dans les deux mécanismes ; ce paramètre constitue donc un moyen de modifier la vitesse de refroidissement. Un autre consiste à imposer aux lasers des rampes d'extinction.

ii Augmentation de la taille de la bille

Les premières études visant à fixer un protocole de fusions sous lasers ont conduit à reconnaître la taille de la bille comme un paramètre à garder constant ; cette taille est définie par la masse de l'échantillon placé dans la buse. Ainsi qu'il a été spécifié au chapitre 2, la masse établie pour fondre les billes dans de bonnes conditions est de 100mg. Pour étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la nature des phases formées, nous avons joué dans un premier temps sur le paramètre « taille de bille », en le faisant varier de 100 à 200mg, par pas de 20mg. Plus la taille de la bille augmente, plus le débit de gaz nécessaire pour la faire léviter est important. Pour les tailles supérieures à 140mg, la seule hausse du débit gazeux ne suffisait pas et il a fallu utiliser une buse au trou plus large. Même en adaptant ces conditions, il n'a pas été possible d'aller au-delà de 200mg. En augmentant la taille des billes, on s'attend à ralentir le refroidissement, puisqu'on augmente la quantité de matière à refroidir. Pour vérifier et quantifier cette relation, nous avons calculé la vitesse de refroidissement pour chaque taille de bille. La chaleur du volume V de la bille étant évacuée à travers sa surface S , elle doit se refroidir à une

vitesse proportionnelle au rapport S/V. V étant lui-même proportionnel à la masse m, on attend une relation linéaire entre v_{refroid} et $m^{-1/3}$:

$$S = 4\pi r^2$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{r} \Rightarrow v_{\text{refroid}} = Ar^{-1}$$

$$m = \rho V = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \Rightarrow r = \left[\frac{3m}{4\pi\rho} \right]^{1/3} = A'm^{1/3}$$

d'où : $v_{\text{refroid}} = A'' m^{-1/3}$ (A, A' et A'' = constantes)

Pour représenter la vitesse de refroidissement des billes en fonction de leur masse (ou plutôt en fonction de l'inverse de la racine cubique de leur masse) nous avons calculé

v_{refroid} en appliquant la loi de Stefan. Lorsque l'on représente $\frac{1}{T^3} = f(t)$ le graphe obtenu

présente deux segments de droite, comme l'illustre la figure 3-8.

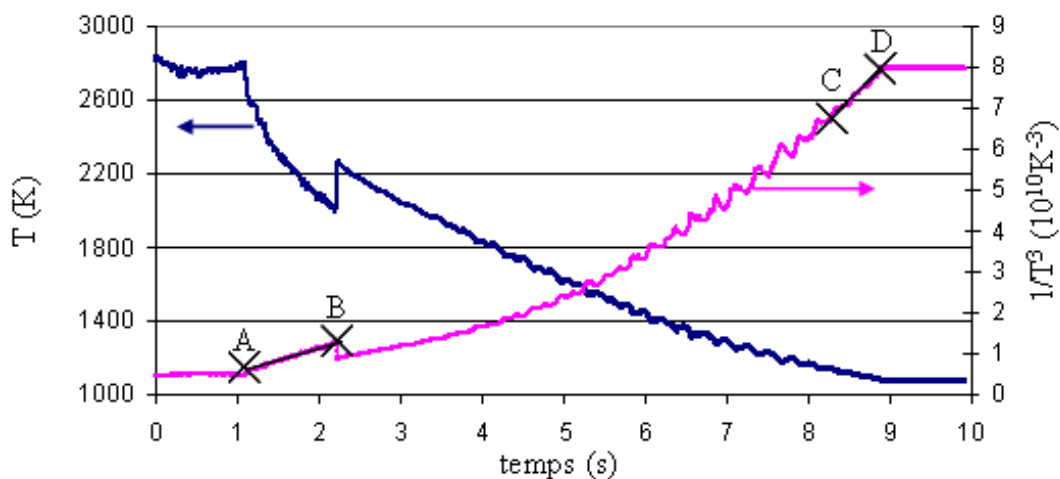


Figure 3-8 : Représentation de $1/T^3$ en fonction du temps au cours du refroidissement (courbe rose) ; la courbe de refroidissement $T = f(t)$ (en bleu) permet de situer la solidification

Le segment [AB] correspond à des températures supérieures à celle de solidification, et le segment [CD] à des températures inférieures. Ces segments correspondent donc respectivement au refroidissement du liquide et du solide. La pente de ces segments, notée α , permet de calculer v_{refroid} à une température T donnée selon :

$$v_{\text{refroid}} = \frac{\alpha T^4}{3}$$

où α en $10^{-10} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et T en K donnent v_{refroid} en $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous avons décidé de calculer v_{refroid} à 2000K, qui est d'une manière générale la température la plus basse « vue » par le liquide juste avant la recalescence. Cela permet de considérer la même température pour le calcul de v_{refroid} dans le liquide et dans le solide. Nous avons ensuite porté les résultats obtenus en fonction de $m^{-1/3}$; c'est ce que représente le graphe de la figure 3-9.

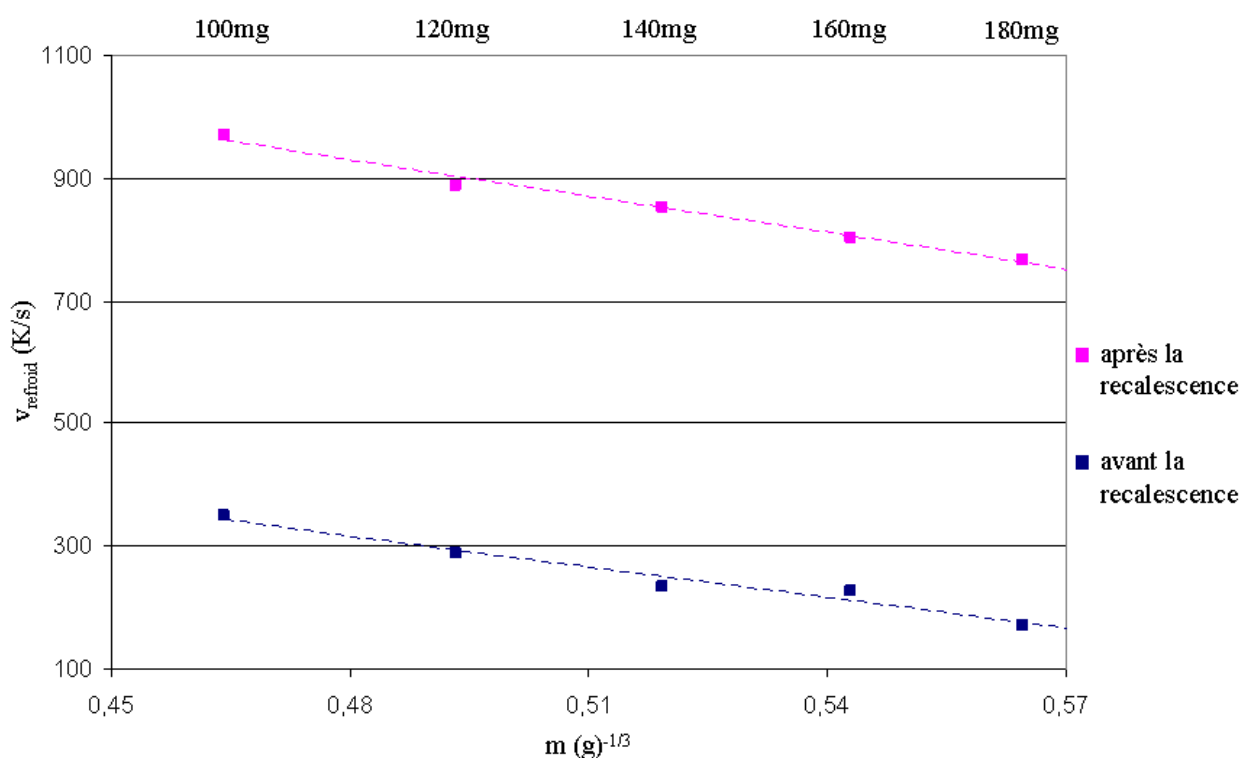


Figure 3-9 : Variation de la vitesse de refroidissement (calculée à 2000K par la loi de Stefan) en fonction de $m^{-1/3}$

Les résultats des calculs, représentés sur la figure 3-9, confirment la relation linéaire attendue, et montrent qu'en doublant la masse de la bille on ralentit le refroidissement du liquide de 50% et celui du solide de 20%.

Voyons maintenant ce que l'on obtient en appliquant aux lasers des rampes d'extinction.

iii Application d'une rampe

Le logiciel de contrôle des lasers comporte un programme qui permet notamment de réaliser des paliers ou des rampes de refroidissement en imposant une valeur finale de puissance ainsi que la durée pour l'atteindre. Nos essais de refroidissement contrôlé visaient à :

- conserver l'équilibre liquide-gaz, tout au long du refroidissement, afin d'oxygéner le produit suffisamment pour éviter la cristallisation de phases réduites telles que (LS)₂M
- orienter le front de solidification de manière à empêcher la formation initiale d'une « coque » en surface, qui isole le liquide du gaz et donc nuit à son oxygénation

En effet, en règle générale, la solidification commence à la périphérie de la bille et se propage de façon centripète jusqu'au cœur, où le retrait, dû au passage du solide au liquide, laisse un trou en fin de solidification. La microstructure et la nature des phases formées évoluent le long du trajet du front : d'une coque de LSM pur on passe à une zone comportant des grains de LSM et de (LS)₂M ainsi qu'un eutectique, imbriqués en une microstructure orientée selon deux axes orthogonaux. Dans certains cas, lorsque la lévitation est instable, la bille touche la paroi de la buse, initiant la solidification en ce point particulier ; son front se déplace jusqu'au pôle opposé et l'échantillon final ne

comporte pas de trou. Le refroidissement est alors particulièrement rapide puisque la buse évacue une partie de la chaleur ; de plus mais cela fausse l'enregistrement des pyromètres et on perd l'information de la vitesse de refroidissement. Pour éviter la formation de la coque sans contact avec la buse, il faut orienter la solidification en coupant d'abord le laser du bas, puis en éteignant progressivement celui du haut. La solidification prend fin à la surface de la bille et non en son cœur, laissant une sorte de petit cratère comme le montre la vue en coupe de la figure 3-10.

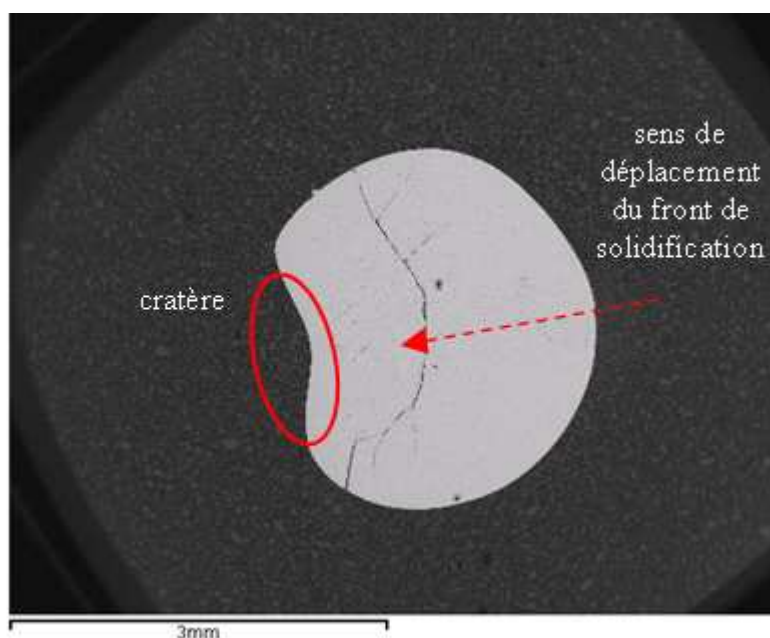


Figure 3-10 : Micrographie MEB d'une bille refroidie avec une rampe de 100s (laser du bas)

Nous avons appliqué des rampes de 50, 75 et 100s. La forme des courbes de refroidissement obtenues dans ces conditions (Figure 3-11) montre bien que le refroidissement du liquide, en amont du pic de recalescence, est beaucoup plus lent qu'en coupant les deux lasers instantanément (Figure 3-7). Juste après ce pic, les températures enregistrées par le pyromètre du haut diminuent également moins rapidement qu'en

l'absence de rampe, comme le montre l'incurvation de la courbe rouge de la figure 3-11.

Le refroidissement de la bille partiellement solidifiée est donc lui aussi ralenti.

Les courbes de refroidissement sont fortement bruitées en fin de rampe car la lévitation d'une bille en grande partie solide est très instable ; c'est pourquoi seules les vitesses de refroidissement dans le liquide ont pu être calculées. Elles s'avèrent beaucoup plus basses que celles obtenues en augmentant la masse des billes : la rampe de 50s permet de diviser la vitesse par 12 et celle de 100s, par près de 50, alors que le fait de passer de 100 à 200mg ne la réduit que de moitié. L'application de rampes d'extinction constitue donc un moyen nettement plus efficace de ralentir le refroidissement des billes.

Voyons maintenant en quoi ces différentes vitesses modifient la microstructure et la nature des phases des billes produites.

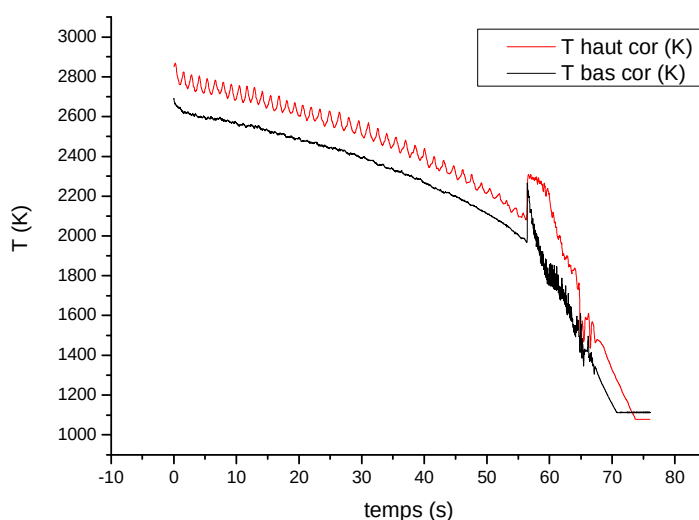


Figure 3-11 : Exemple de courbe de refroidissement d'une bille fondue sous lasers et refroidie en appliquant une rampe de 75s sur le laser du haut

d. Caractérisation des produits obtenus

L'observation au MEB d'une bille de 200mg (3mm de diamètre environ), dont le liquide s'est refroidi à 170K/s, révèle un produit composé très majoritairement de LSM mais comportant néanmoins quelques traces de La₂O₃ qui se dégrade rapidement, d'où l'état de la surface de l'échantillon (les zones en gris plus foncé sur la figure 3-12-a représentent les trous laissés par le La₂O₃ réhydraté et retombé en poudre). Bien que non visible ici, la présence d'un trou central suggère que le cœur de la bille est, lui, constitué de plusieurs phases, notamment de (LS)₂M, ce qui signifie que l'équilibre liquide-gaz puis solide-gaz n'a pas pu être conservé malgré le ralentissement du refroidissement.

Les billes refroidies selon des rampes, en revanche, sont pleines. Si toutes présentent une microstructure relativement uniforme entre le début et la fin de la solidification, les rampes de 75 et 100s se distinguent par des produits particulièrement homogènes. On y observe du La₂O₃ résultant de la vaporisation de MnO, favorisée par la durée de la rampe, mais pour la rampe de 75s il ne s'agit que de traces (Figure 3-12-b). Après un léger réajustement de la composition initiale (1% d'excès d'oxyde de manganèse en plus), les mêmes conditions de synthèse donnent un LSM pur comme le montre la figure 3-12-c où le ton de gris uniforme, dû à l'absence de tout contraste chimique, atteste du fait qu'une unique phase est présente.

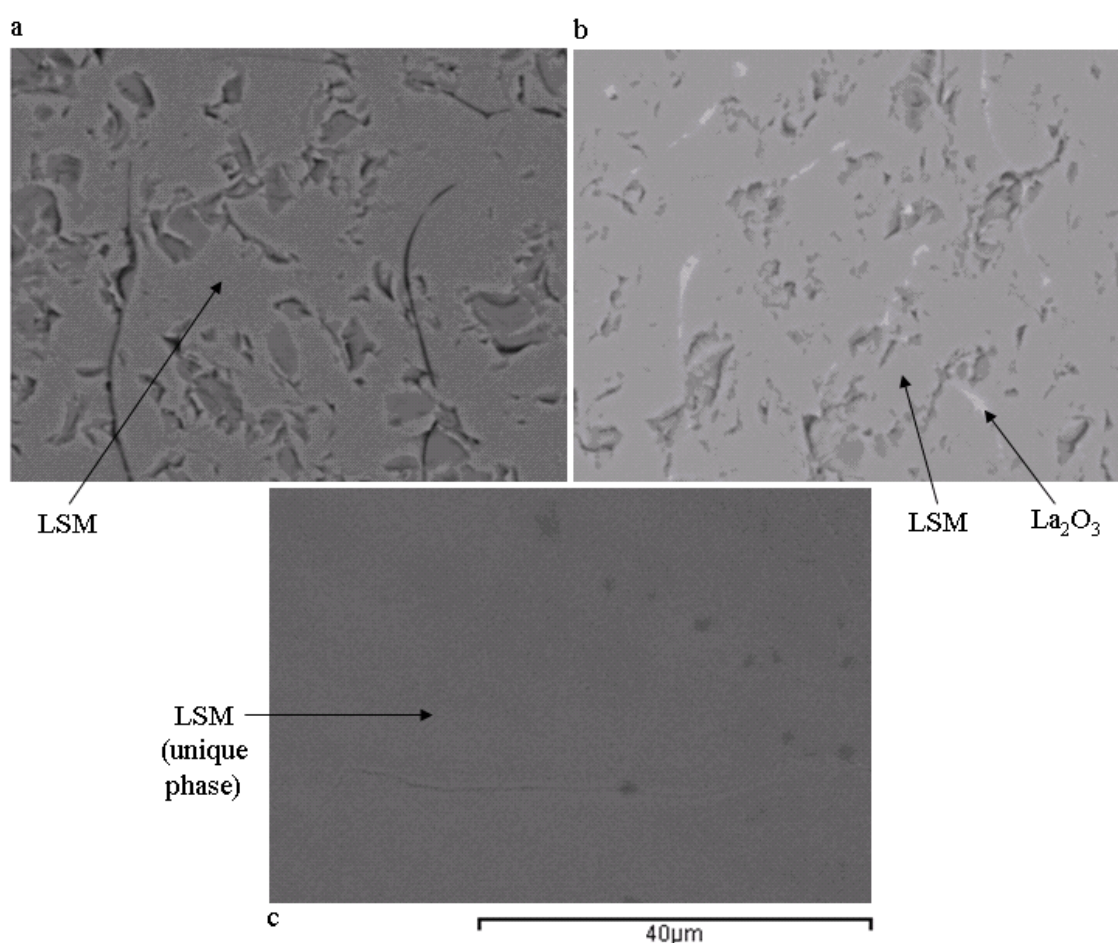


Figure 3-12: Micrographies MEB de billes : L8M3, 200mg refroidie librement (a), et 100mg refroidie en 75s (b), et L8M4, 100mg refroidie en 75s (c)

3. Comparaison entre les conditions optimales d'obtention de la phase LSM par fusion sous lasers et électro fusion.

Les différentes études et expériences décrites nous ont permis d'affiner progressivement les paramètres jusqu'à aboutir à un protocole de synthèse par fusion, reproductible, qui génère un produit monophasé. Nous avons ensuite confronté ces conditions à celles des électro-fusions réalisées dans les fours d'essais du CREE, et rassemblé ces données dans le tableau 3-1.

	Lévitacion aérodynamique sous lasers	Electro-fusion four arc 1	Electro-fusion four arc 2
quantité chargée	100mg	50kg	4kg
excès ini. MnO₂ (%mass)	4	11	10
pO₂ (atm)	0.2	0.2	0.2
T du bain (K)	2400	2200	2000-2100
durée fusion (min)	0.5 à 1	10 à 30	20 à 30
v_{refroidissement} (K/s)	15	≈800	≈600
d_{bille} (mm)	2	0.3	0.75

Tableau 3-1 : Conditions exigées par les différents types et échelles de fusion ;
« d_{bille} » désigne le diamètre des billes

Les écarts en termes de température du bain de fusion résultent essentiellement du type de pyromètre utilisé pour les mesures et des conditions dans lesquelles elles sont effectuées. Dans le cas de la fusion sous lasers, il s'agit de pyromètres à 0,75µm étalonnés avec de l'alumine et pointant directement sur la bille en lévitation. Pour les électro-fusions, ce sont des pyromètres maintenus au-dessus du bain ou du bec de coulée, où ils sont partiellement obstrués par les fumées.

Les différences les plus flagrantes portent sur la vitesse de refroidissement et illustrent bien la relation entre ce paramètre et la taille des billes. Pour permettre l'oxygénation complète de chaque bille, il faut choisir entre d'une part produire des billes si fines que l'oxygène y diffuse jusqu'au cœur malgré la très grande vitesse de refroidissement liée à cette taille, et d'autre part ralentir le refroidissement pour maintenir l'équilibre avec le gaz. Pour la fusion sous laser, c'est la seconde solution qui a été retenue : en effet nous ne pouvons pas réduire la taille des billes indéfiniment car non seulement nous ne disposerions pas de suffisamment de matière pour les caractérisations, mais en plus il deviendrait alors très difficile de les faire léviter de façon stable. En revanche avec le

programme de rampe nous disposons d'un outil tout à fait efficace pour ralentir le refroidissement. A l'inverse dans les fours à arc la taille n'est pas un facteur limitant car il ne s'agit pas de lévitation et des milliers de billes sont générées à chaque fusion ; c'est pourquoi leur diamètre a pu être réduit jusqu'à 0,3mm de façon à obtenir un produit pur, monophasé. Finalement, c'est le produit ($d_{\text{bille}}^2 \times v_{\text{refroidissement}}$) qui doit être ajusté (d_{bille} en mm et $v_{\text{refroidissement}}$ en K/s). Avec les paramètres présentés dans le tableau 1-1, ce produit vaut 60 pour la lévitation aérodynamique et 72 pour la fusion dans le four à arcs le plus grand, ce qui traduit un assez bon accord entre les deux échelles de fabrication.

4. Conséquences de conditions de fusion non optimales sur la nature du produit

Nous avons pu constater dans les pages précédentes que l'obtention d'un produit ne comportant que la phase de structure pérovskite LSM repose sur un protocole strict et rigoureux devant permettre la conservation d'une stœchiométrie suffisante entre les cations ainsi qu'une certaine concentration en oxygène. Lorsque les conditions décrites ci-dessus ne sont pas exactement respectées, un autre manganite de lanthane se forme au détriment du LSM. Nous avons déjà évoqué cette phase ; les paragraphes suivants visent à l'approcher d'un peu plus près et à étudier sa relation avec la pérovskite.

a. Bibliographie sommaire sur la phase (LS)₂M

La littérature fournit quelques informations sur la phase (LS)₂M : elle cristallise avec une structure de type K₂NiF₄, et appartient au groupe d'espace I4/mmm. Blasse a obtenu le composé (La_{1-x}Sr_x)₂MnO₄ avec $x = 0,5$ sous azote à 1300°C [9], et Benabad et al. avec $0,5 < x < 1$ sous argon à 1400°C [10]. Bao et al. l'ont synthétisé sous air, à une température de 1480°C [11]. Dans tous les cas, l'élaboration de la phase (LS)₂M répond à

des conditions très réductrices, en lien notamment avec le bas degré d'oxydation du manganèse : II dans le composé non dopé, II et III en présence de strontium.

b. Relation entre LSM et (LS)₂M

La phase (LS)₂M appartient à une famille connue sous le nom de « phases de Ruddlesden-Popper », de formule générale (La_{1-x}Sr_x)_{n+1}Mn_nO_{2n+1}. Leur structure, constituée de couches superposées, est obtenue à partir de la pérovskite en retirant des plans d'octaèdres MnO₆. Le composé (LS)₂M est le premier de cette famille, avec n = 1. Il y a donc en quelque sorte une relation de filiation entre LSM et (LS)₂M, dont nous avons observé une conséquence dans la microstructure des échantillons où ces deux phases coexistent.

Les figures 3-13 et 3-14 montrent que les interfaces entre les deux phases considérées peuvent adopter une forme courbe, assez atypique dans des céramiques où l'on attend plutôt des joints de grains rectilignes. C'est vraisemblablement la grande proximité structurale entre LSM et (LS)₂M qui permet d'observer une telle morphologie ; l'une étant le prolongement de l'autre lorsque les conditions dans lesquelles s'effectue la cristallisation deviennent trop réductrices. En effet c'est au cœur des billes que l'on retrouve ces microstructures ; or comme nous l'avons vu plus haut, quand le refroidissement est initié par l'arrêt brutal des lasers, une sorte de coque se forme à la périphérie, ce qui empêche l'oxygène du gaz de lévitation d'alimenter le centre de la bille. On peut supposer que la pression partielle en oxygène y est alors extrêmement faible. De plus cette enveloppe solide maintient le cœur de la bille à une température élevée ; ces conditions favorisent la formation de la phase réduite (LS)₂M au détriment du LSM. Les microstructures observées, présentées sur la figure 3-13, nous suggèrent la possibilité d'un mécanisme de cristallisation concertée, avec la germination simultanée de cristaux de

(LS)₂M et de LSM ; la croissance des premiers, plus rapide du fait des conditions réductrices, conduirait à la formation de ce qui apparait comme de longues baguettes (jusqu'à 300µm, Figure 3-13-b) mais qui peuvent également correspondre à des lamelles vues en coupe. Le liquide, appauvri en lanthane et en strontium, atteindrait une composition eutectique qui solidifierait jusqu'à « butter » contre les cristaux de (LS)₂M. Mais il ne s'agit là bien sûr que d'une hypothèse. Les mécanismes de solidification sont toujours difficiles à identifier dans les systèmes complexes tels que celui considéré ici ; d'autant plus que les conditions exactes de température et de pression partielle d'oxygène au cœur de la bille ne peuvent être déterminées.

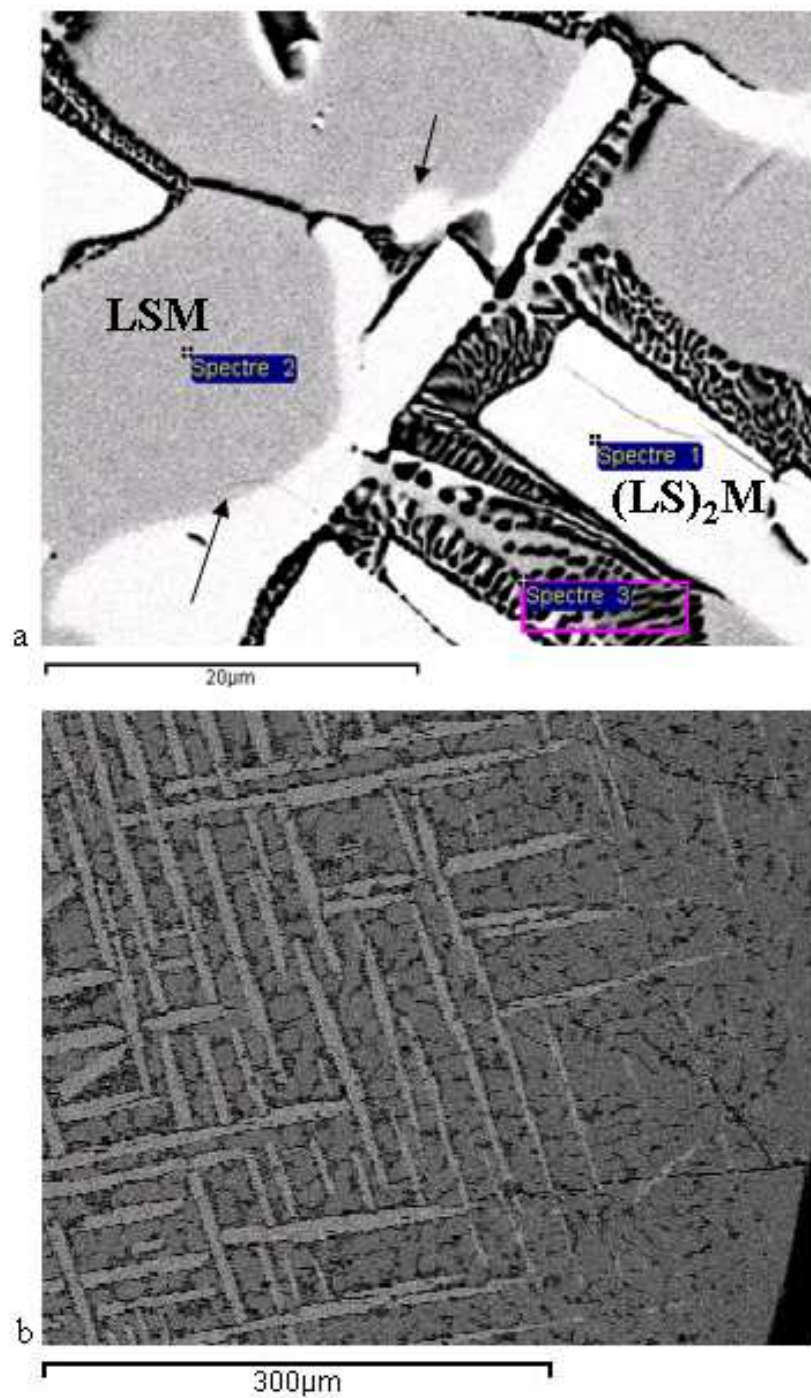


Figure 3-13 : Micrographies MEB de billes S32, illustrant la forme courbe des interfaces $(\text{LS})_2\text{M}$ / LSM signalés par les flèches (a), et les longs cristaux de $(\text{LS})_2\text{M}$ (« aiguilles » gris clair) (b)

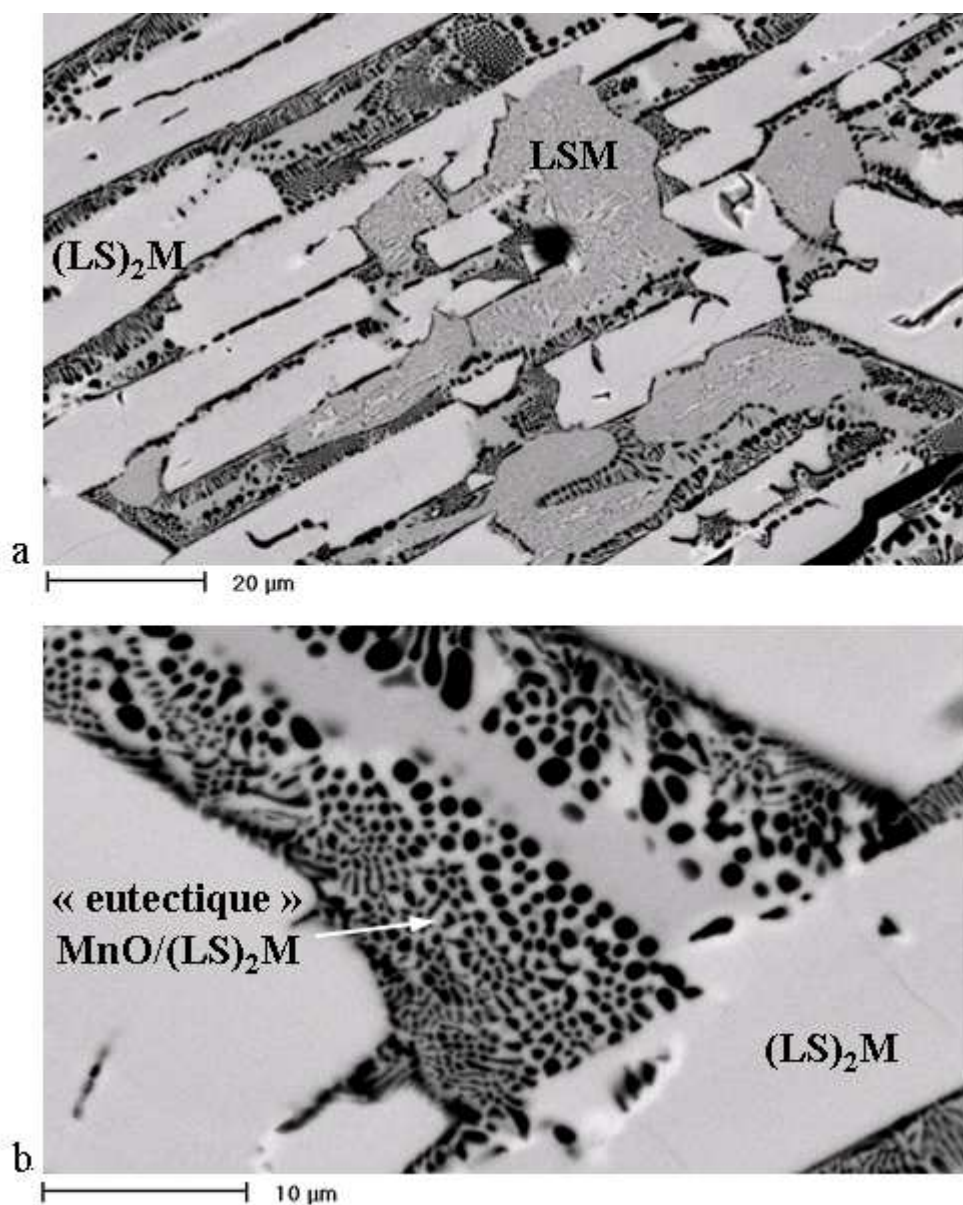


Figure 3-14 : Micrographie MEB de billes S32M4 illustrant l'agencement entre les phases $(\text{LS})_2\text{M}$ et LSM et les domaines de structure eutectique

c. Solubilité du strontium dans $(\text{LS})_2\text{M}$

Nous avons déjà évoqué le fait que la distribution du strontium n'est pas identique dans $(\text{LS})_2\text{M}$ et LSM. Quand ces deux phases coexistent le taux x de strontium, égal au rapport $[\text{Sr}]/[\text{La}]+[\text{Sr}]$, est plus élevé dans la première que dans la seconde. L'analyse par EDS de

(LS)₂M et LSM adjacents révèle que le ratio de la teneur en strontium sur celle en lanthane est plus élevé que dans le premier cas, suggérant que le composé (La_{1-x}Sr_x)₂MnO₄ est plus stable lorsque x augmente, donc attire à lui lors de sa formation le strontium disponible. Cela semble être confirmé par l'analyse par DRX de billes obtenues par fusion d'un mélange de poudre de composition (La_{1-x}Sr_x)₂MnO₄. Lorsque x est inférieur à 0,35, les diffractogrammes comportent des pics attribués à l'oxyde La₂O₃ (Figure 3-15). En effet, si la phase (LS)₂M qui cristallise contient davantage de strontium que le taux de la composition de départ, un excès de lanthane apparaît dans le liquide. La solubilité du strontium dans le composé (La_{1-x}Sr_x)₂MnO₄ serait donc limitée par une borne inférieure proche de 0,35.

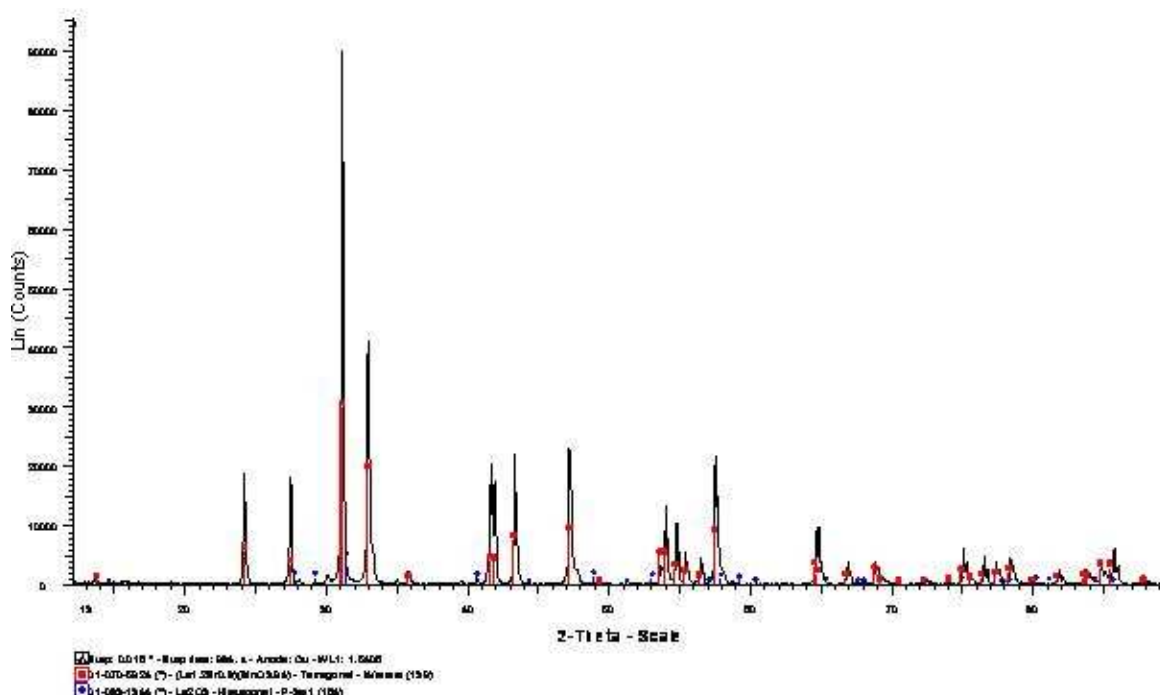


Figure 3-15 : Diagramme de DRX sur poudre de (LS)₂M-32 ((La_{0.68}Sr_{0.32})₂MnO₄)

Conclusion

L'objet premier de cette thèse était d'identifier les conditions permettant de synthétiser, par voie de fusion, un produit purement constitué de la pérovskite LSM. Pour ce faire nous avons travaillé sur les compositions LSM20 et, dans une moindre mesure, LSM32. Les résultats présentés dans ce chapitre montrent qu'un produit de formule générale (La_{1-x}Sr_x)_{1-y}MnO_{3-δ} avec $x = 0,20$ est monophasé si :

- le paramètre (1-y) est compris entre deux valeurs limites : $0,98 \leq 1-y \leq 1,04$; ces valeurs définissent un « domaine de tolérance » pour la stœchiométrie en cations ;
- les échanges d'oxygène entre le gaz de lévitation et le solide en refroidissement se poursuivent de façon à ce que tout le volume des billes, de la surface jusqu'au cœur, soit approvisionné en oxygène.

La vitesse de refroidissement élevée ne garantit pas le maintien de l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et solide du début à la fin de la solidification. L'apport en oxygène jusqu'au cœur des billes est possible soit si celles-ci sont très fines ($\leq 0,75\mu\text{m}$) comme c'est le cas pour les fusions en four à arc électrique, soit si le refroidissement est contrôlé et ramené à une vitesse de l'ordre de 15K/s (c'est ainsi que nous avons pu obtenir des billes purement constituées de LSM par lévitation aérodynamique).

Dans ce chapitre nous avons montré comment les paramètres principaux — température maximale, gaz de lévitation, durée de la lévitation, vitesse de refroidissement — influent sur la composition chimique (en cations et en oxygène) du produit final et en quoi ils déterminent sa nature mono- ou polyphasée.

Nous avons pu voir qu'il est possible d'obtenir du LSM20 pur par fusion, en respectant des conditions de synthèse précises. La procédure étant très stricte, il est facile de s'en

écarter ; le produit final présente alors une ou plusieurs phase(s) secondaire(s). Si dans la composition du liquide le paramètre (1-y) est inférieur au minimum du « domaine de tolérance » pour la stœchiométrie en cations, c'est-à-dire s'il y a un excès de manganèse, l'échantillon comporte du MnO. Au contraire si (1-y) est supérieur au maximum du domaine, l'excès de lanthane et de strontium se traduit par la présence de (LS)₂M, voire de La₂O₃ lorsque le défaut de manganèse est très important. Si les conditions portant sur l'oxygène se sont pas remplies (p_{O_2} trop faible dans le gaz de lévitation et/ou refroidissement trop rapide), une structure de type eutectique impliquant les phases (LS)₂M et MnO se forme. Une concentration en strontium élevée est également un facteur favorable à la cristallisation du (LS)₂M.

Pour le LSM32, le principe d'obtention d'un produit monphasé reste le même : contrôle de la stœchiométrie en cations et de l'apport en oxygène. Mais comme une forte concentration en strontium dans le liquide est un facteur favorable à la formation de la phase (LS)₂M, celle-ci est plus difficile à éviter lorsqu'on cherche à synthétiser du LSM32 que du LSM20. Cela rend les conditions de fusion plus sévères encore. A l'heure actuelle nous n'avons pas pu obtenir de billes entièrement constituées de LSM32, mais rappelons que cette composition a fait l'objet de beaucoup moins d'expériences que LSM20.

Les microstructures observées au niveau des interfaces entre les phases LSM et (LS)₂M reflètent leur lien de parenté. L'aptitude qu'ont les cristaux de (LS)₂M à solidifier en s'enrichissant en strontium suggère une fusion non congruente pour ce composé, en accord avec l'hypothèse émise par Reutler et al. [6].

Par ailleurs la présence de (LS)₂M — en tant que phase secondaire dans un produit majoritairement constitué de LSM — peut avoir des conséquences sur la conductivité

d'une part, sur le TEC d'autre part. Une étude approfondie de ces propriétés pour le $(\text{LS})_2\text{M}$ serait nécessaire afin de les confronter avec celles du LSM et d'en déduire si la présence de $(\text{LS})_2\text{M}$ serait préjudiciable à la qualité du produit.

Puisque dans certaines conditions de fusion, les billes (même de type « L8 ») contiennent du $(\text{LS})_2\text{M}$, cette phase doit être prise en compte dans la caractérisation du produit. La mesure de la composition en oxygène, sur laquelle porte le chapitre suivant, en est un exemple.

Références bibliographiques

- [1] A. Mitterdorfer, L. J. G. (1998). "La₂Zr₂O₇ formation and oxygen reduction kinetics of the La_{0,85}Sr_{0,15}Mn_yO₃, O₂ (g)/YSZ system " Solid State Ionics **111**(185-218).
- [2] S.P. Jiang, J. G. L., J.P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A.E. Hughes, and S.P.S. Badwal (1999). "The electrochemical performance of LSM/ zirconia–yttria interface as a function of A-site non-stoichiometry and cathodic current treatment." Solid State Ionics **121**: 1-10.
- [3] Y. Takeda, S. N., T. Kojima, R. Kanno, N. Imanishi, G.Q. Shen, O. Yamamoto, M. Mori, C. Asakawa, and T. Abe (1991). "Phase relation in the system (La_{1-x}A_x)_{1-y}MnO_{3+z}." Material Research Bulletin **26**: 153-162.
- [4] Guevara, A. M. D. L. (1998). Etude de la non-stoechiométrie et du maillage dans des monocristaux magnétorésistifs La_{1-x}Sr_xMnO₃. université Paris XI. Orsay, Paris XI. **doctorat sciences**.
- [5] J. Tanaka, E. B., M. Tsutsumi, and M. Tsukioka (1982). "Crystal growth of (La_{0,8}Ca_{0,2})MnO₃ by the TSFZ method " Journal of Crystal Growth **60**(1): 191-194.
- [6] P. Reutler, O. F., B. Büchner, M. Braden, and A. Revcolevschi (2003). "Growth of La_{1-x}Sr_{1+x}MnO₄ single crystals and characterization by scattering techniques." Journal of Crystal Growth **249**: 222-229
- [7] J.A.M. van Roosmalen, P. v. V., E.H.P. Cordfunke, W.L. IJdo, and D.J.W. IJdo (1995). "Phases in the Perovskite-Type LaMnO_{3+δ} Solid Solution and the La₂O₃-Mn₂O₃ Phase Diagram." Journal of Solid State Chemistry **114**(2): 516-523.

-
- [8] M. Lucco-Borlera, F. A. (1983). "Investigations of the La-Mn-O System." Journal of the Less-Common Metals **92**: 55-65.
- [9] Blasse, G. (1965). "New compositions with K₂NiF₄ structure." Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **27**(12): 2683-2684.
- [10] A. Benabad, A. D., R. Salmon, and G. Le Flem (1977). "Les phases SrLnMnO₄ (Ln = La, Nd, Sm, Gd), BaLnMnO₄ (Ln = La, Nd) et M_{1+x}La_{1-x}MnO₄ (M = Sr, Ba) " Journal of Solid State Chemistry **22**(2): 121-126.
- [11] W. Bao, C. H. C., S.W. Cheong, and S.A. Carter (1996). "Electronic phase separation and charge ordering in (Sr,La)₂MnO₄: Indication of triplet bipolarons." Solid State Communications **98**(1): 55-59.

Chapitre 4 : Composition en oxygène du LSM 20 fondu

Introduction

- La composition en oxygène des manganites de lanthane est importante à plusieurs niveaux :
- lors de l'élaboration du LSM, elle constitue l'un des facteurs déterminant la nature des phases formées ; or cette composition découle directement des conditions dans lesquelles celui-ci est fondu (principalement p_{O_2} et T). Il est donc primordial de relier tous ces paramètres pour comprendre leur rôle lors de la synthèse du produit ;
- ensuite, une fois le LSM synthétisé, la composition en oxygène, là encore influencée par la pression partielle d'oxygène et la température, contrôle la conductivité électrique du matériau.

C'est pourquoi il est nécessaire de pouvoir déterminer le taux d'oxygène dans les manganites de lanthane, et sa dépendance à la composition de l'atmosphère et à la température.

La littérature propose un certain nombre de techniques, employées pour quantifier l'oxygène dans le composé LSM, dont nous présenterons les plus fréquemment mentionnées. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé une méthode gravimétrique, que nous décrirons avant d'en exposer les résultats obtenus sur des billes fondues. Ceux-ci seront discutés en regard de leur microstructure et de leurs compositions cristallographique et cationique.

1. Les méthodes de mesure de la stœchiométrie en oxygène

La non-stœchiométrie en oxygène résulte du remplacement, sur le site A, d'une fraction des cations du lanthane, trivalents, par ceux du strontium, divalents. Or cette substitution s'accompagne également, sur le site B, de l'oxydation partielle des Mn^{3+} en Mn^{4+} , d'où une formule générale pour le LSM du type :



Nous considérerons dans ce chapitre le cas d'une stœchiométrie entre les sites A et B, c'est-à-dire $y = 0$. Par ailleurs nous ne nous intéresserons qu'aux défauts d'oxygène, soit $\delta > 0$. Un calcul très simple d'électro-neutralité aboutit à la relation :

$$2\delta = x - z$$

Le taux de strontium, x , étant identifiable, deux inconnues demeurent. La détermination directe de δ est le dosage chimique de l'oxygène. Or ni les techniques classiques d'analyse que sont la spectroscopie de fluorescence X et l'ICP, ni celles par EDS associées à la microscopie électronique (à balayage ou transmission), ne permettent de quantifier des éléments aussi légers, qui ne sont sensibles qu'aux neutrons. C'est pourquoi généralement la composition en oxygène est déduite de la neutralité électronique du composé, à partir de la charge des cations. Mais ce n'est pas applicable aux manganites de lanthane dopés, à cause de l'inconnue z . L'alternative pour identifier δ consiste donc à déterminer d'abord le rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Pour cela plusieurs techniques ont été envisagées :

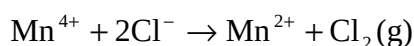
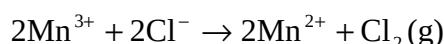
- la **RSE (Résonnance de Spin Electronique)** [1] permet théoriquement de déterminer la quantité de Mn^{3+} dans un échantillon grâce à l'intensité du pic qui correspond au spin individuel de ce cation. Cette méthode n'est toutefois

applicable qu'avec des teneurs en manganèse assez faibles pour que les cations soient isolés les uns des autres ; dans le cas contraire, le calcul de la quantité de Mn^{3+} est faussé par le couplage qui apparaît entre les spins, ainsi que par l'interaction de double-échange entre les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} . C'est ce qui se passe dans les manganites pour lesquelles la RSE ne peut donc pas être utilisée pour mesurer le taux de Mn^{3+} ;

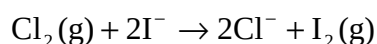
- l'**XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)** analyse l'énergie de liaison des électrons de cœur des éléments présents ; Decorse et al. [2] se sont appuyés sur cette technique pour déterminer le degré d'oxydation moyen du manganèse, à partir de l'écart Δ_{BE} entre les niveaux 1s de l'oxygène et 2p du manganèse. Mn^{4+} étant plus petit donc plus fortement lié à l'oxygène que Mn^{3+} , Δ_{BE} est supérieur pour Mn^{4+} . Une autre méthode, également basée sur l'XPS, et utilisée par Wu et al. en 2005, permet de distinguer les deux valences du manganèse : une interaction entre ses niveaux 3s et 3d conduit à la séparation de la raie 3s en deux raies dont l'écart en énergie est directement liée à l'état d'oxydation moyen de cet élément [3]. Mais cette alternative fait intervenir des raies peu intenses et situées dans une gamme de faible énergie (80-90eV) ; c'est le recouvrement partiel des raies 4d du lanthane et 3s du manganèse qui a empêché Decorse et al. de tirer partie du doublet correspondant à ce dernier niveau. A cet égard, l'équipe de Wu [3] a vraisemblablement bénéficié des progrès techniques réalisés entre 1999 et 2005, notamment en termes de résolution des spectres. Toutefois l'XPS est par essence une technique de caractérisation de *surface* ; or dans le LSM — comme dans de nombreux matériaux d'ailleurs — la composition de la surface n'est pas

représentative de celle du volume ; par conséquent l’XPS n’est pas suffisante pour déterminer la stœchiométrie en oxygène des manganites de lanthane ;

- le **titrage iodométrique**, décrit par Vogel [4] consiste à dissoudre une masse connue de LSM (quelques dizaines de mg) dans de l’acide chlorhydrique. La décoloration de la solution atteste de la réduction de tous les cations manganèse en Mn^{2+} selon les réactions :



Le dichlore dégagé est entraîné par un flux gazeux (N_2 ou CO_2) jusqu’à un flacon laveur contenant une solution d’iodure de potassium qui réduit $Cl_2(g)$ selon :



Le flacon laveur est connecté à un second flacon contenant également du iodure de potassium destiné à réduire les possibles fuites de dichlore. La formation de I_2 se manifeste par la coloration rouge du contenu des flacons laveurs (beaucoup moins marquée pour le second). Le diiode formé est enfin titré avec une solution de thiosulfate de sodium [5] pour calculer la valence moyenne du manganèse initial et en déduire la teneur en oxygène de l’échantillon de départ. Cette méthode a permis à Yanchevski et al. [6] puis V’Yunov [7] de mesurer la valeur de +0,035 pour δ dans du LSM30, soit une sur-stœchiométrie en oxygène que Yanchevski et al. interprètent en termes de lacunes réparties à parts égales sur les deux sous-réseaux cationiques [6].

- la **TPR (Temperature Programmed Reduction)** : le principe repose là aussi sur la réduction du manganèse, mais c’est l’aire du pic exothermique correspondant à

cette réaction qui permet de remonter à la quantité initiale de réactif ; c'est ainsi que Patcas et al. ont pu comparer l'effet sur la stœchiométrie en oxygène de différents dopants [8-9] ;

- la **méthode dite « de Wagner »** repose sur la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la pression partielle d'oxygène à laquelle il est exposé ; la courbe obtenue présente un plateau qui correspond à la composition stœchiométrique : $\delta = 0$ [10]. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, l'équipe de Kuo, puis celles d'Andrieux et de Mizusaki ont appliqué cette méthode pour déterminer le domaine de non-stœchiométrie en oxygène du LSM [11-13]. En dépit de quelques différences, tous ces auteurs s'accordent à dire que, à 1000°C, le composé est stœchiométrique de 10^{-8} atm à 10^{-2} atm d'O₂ environ. Au-delà, les courbes publiées indiquent une sur-stœchiométrie. Nous avons déjà eu l'occasion d'évoquer notre scepticisme quant à cette sur-stœchiométrie : l'indépendance de la conductivité et du coefficient de Seebeck à la p_{O2} une fois la stœchiométrie atteinte [14], l'absence d'explication sur ce qu'il advient des cations ayant dû quitter la structure pour accommoder l'«excès» d'oxygène [15], le fait, enfin, qu'aucune sur-stœchiométrie n'ait été observée dans des monocristaux [16], nous incitent à avancer une autre hypothèse que celle de la formation de lacunes cationiques pour interpréter cette composition en oxygène [17-18]. Le domaine sur-stœchiométrique correspondrait à l'apparition d'une phase secondaire, en proportion trop faible pour pouvoir être détectée par diffraction des rayons X, exactement comme lorsque le ratio A/B s'éloigne trop de 1. Le produit, quelle que soit sa teneur initiale en O, devient stœchiométrique à 1000°C sous O₂ pur. Il est donc possible de remonter à la chimie initiale.

Les essais réalisés avec les différentes méthodes montrent que les résultats varient beaucoup de l'une à l'autre. En effet, chacune d'elles repose sur des hypothèses qui accentuent leur incertitude. Les valeurs obtenues ne doivent donc pas être considérées comme absolues, mais peuvent permettre de comparer les produits entre eux.

Les méthodes les plus faciles à mettre en œuvre avec les moyens dont nous disposions étaient l'ATG et le titrage iodométrique, mais ce dernier nécessite des échantillons de 150 à 200mg alors qu'une bille fondue ne pèse tout au plus que 80mg. C'est pourquoi seule l'ATG a été utilisée pour caractériser la composition en oxygène des billes fondues sous lasers. En revanche nous disposions de grandes quantités de LSM20 obtenu par fusion à arcs : iodométrie et ATG ont donc été mises en œuvre sur des échantillons de ce produit ce qui nous a permis de comparer les résultats des ces deux techniques pour le calcul de δ .

2. Comparaison entre les valeurs de δ déterminées par ATG et par iodométrie

Des expériences de titrage iodométrique ont été réalisées au laboratoire IRCELyon sur une poudre de LSM20 obtenue par fusion en four à arcs que nous appellerons FA. Le mode opératoire suivi est détaillé en annexe.

Le résultat de ce dosage donne pour le LSM20 FA une teneur en oxygène $3-\delta = 2,838$.

Un échantillon de la même poudre a été analysé par ATG selon le protocole décrit par la suite. Avec cette méthode nous avons trouvé $3-\delta = 2,980$.

L'écart entre les résultats des deux techniques peut s'expliquer par le fait qu'elles reposent sur des hypothèses propres à chacune. De plus la méthode iodométrique présente une incertitude liée à l'opérateur puisque le titrage final s'effectue sur la base d'un virage de couleur. A cet égard Mizusaki et al. précisent que l'erreur expérimentale relative à la iodométrie est nettement plus importante que celle induite par les mesures

gravimétriques [13]. Cette plus grande incertitude est, après la question de la quantité de matière nécessaire, la seconde raison pour laquelle nous n'avons pas cherché à appliquer le titrage iodométrique aux billes fondues sous lasers.

3. Analyse Thermo Gravimétrique des LSM20 fondus sous lasers

a. Préparation des échantillons

Pour déterminer l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la composition en oxygène des produits fondus, nous avons synthétisé des billes sous différentes p_{O_2} (0,2 / 0,05 / 0,01atm). L'effet de la température a été investigué en fondant deux billes sous la même pression partielle d'oxygène (0,2atm) à des températures différentes (2100 et 2200°C).

Les quatre billes sont cassées avec un mortier à percussion ; un morceau est gardé pour être caractérisé au MEB, les autres sont broyées à la main, dans un mortier en alumine. Quelques mg sont conservés pour en évaluer la granulométrie, le reste (environ 60mg) est utilisé pour l'ATG. Comme le montrent les photos de la figure 4-1, la poudre obtenue est fine avec des grains de 20 à 50 μ m, ce qui est a priori nécessaire pour assurer une bonne surface d'échange entre le produit et l'oxygène lors de l'analyse par ATG. Toutefois, afin d'évaluer la qualité de la diffusion de l'oxygène dans les échantillons, en regard de leur granulométrie, une 5^{ème} bille est laissée entière et analysée telle quelle. Pour observer une prise de masse même sous cette forme, nous avons choisi pour ce test une bille nettement déficitaire en O donc fondue sous p_{O_2} faible (0,01atm).

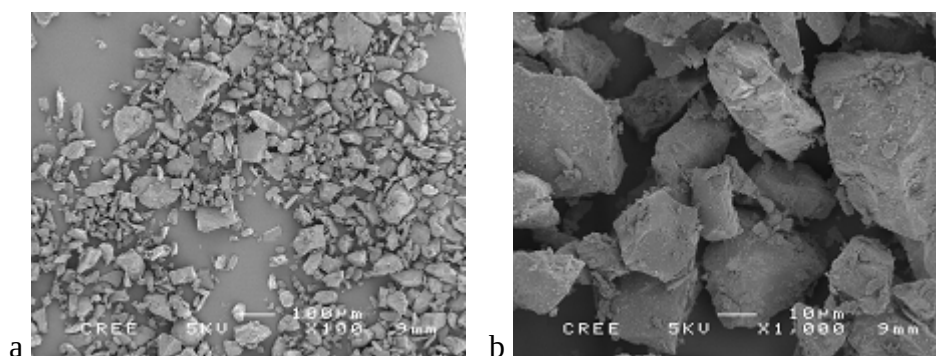


Figure 4-1: Photos d'une poudre broyée à la main en mortier alumine, prises au MEB à deux grossissements différents : (a) $\times 100$ et (b) $\times 1000$

b. Procédure de l'analyse

La poudre (ou la bille) est introduite et pesée dans un creuset en alumine, puis l'ensemble est placé dans l'appareil d'ATG où circule de l' O_2 pur avec un débit de 20ml/min.

Une fois la masse stabilisée à température ambiante, le programme est lancé :

- montée en T à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C
- palier d'1h (le temps que la masse se stabilise)
- descente à $15^\circ\text{C}/\text{min}$

On considère que les variations de masses sont uniquement dues aux variations de composition en oxygène. Pour tous les échantillons on enregistre une prise de masse : ils étaient donc initialement déficitaires en oxygène.

4. Conditions pour l'exploitation des résultats

L'objet de ce chapitre est de déterminer l'écart à la stœchiométrie dans du LSM, noté δ , en nous appuyant sur les résultats obtenus avec des billes « L8 ». Pour pouvoir déduire δ des prises de masse observées par ATG il faut que les échantillons analysés ne comportent que la phase LSM. Ceci nous amène à considérer la limite majeure de la

méthode, qui réside dans la nature mono- ou polyphasée du produit initial. En effet la mesure de la composition en oxygène du LSM par ATG nécessite d'admettre l'une de ces hypothèses :

- i) le produit initial ne comporte que la phase LSM ;
- ii) il y a plusieurs phases, mais LSM est la seule capable d'accepter de l'oxygène ;
- iii) il y a plusieurs phases capables d'accepter de l'oxygène mais son intégration est la même pour toutes ces phases.

La validité de ces hypothèses a été éprouvée en observant au MEB les morceaux de bille gardés intacts.

5. Observation au MEB et mode de calcul de δ

Les fragments de billes conservés ont été enrobés et polis puis observés au MEB pour identifier les phases présentes et déterminer leur composition par EDS.

Les clichés de la figure 4-2 révèlent la présence de deux phases dans les échantillons ATGa, b et c, les taches noires correspondant à de la porosité. Puisque nous ne sommes pas en présence d'une phase unique, l'hypothèse i) n'est pas valable. Les analyses par EDS indiquent que la phase majoritaire est la pérovskite LSM et que la phase secondaire, représentée par les zones claires, est le composé $(LS)_2M$ (dans le cas de l'échantillon ATGa, des traces très faibles de La_2O_3 sont également détectées). Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les structures du $(LS)_2M$ et du LSM sont très proches et peuvent toutes deux comporter des lacunes d'oxygène susceptibles d'être comblées, ce qui exclut l'hypothèse ii). De plus, la structure du $(LS)_2M$ étant moins compacte que celle du LSM en raison de l'absence de certains plans atomiques, elle peut accepter des oxygènes

interstitiels [19] ce qui n'est pas le cas du LSM ; en conséquence l'hypothèse iii) doit également être rejetée.

En toute rigueur les données des analyses faites par ATG ne sont donc pas exploitables telles quelles. Pour en extraire des informations sur la composition en oxygène du LSM il est nécessaire de tenir compte des autres phases présentes.

Dans les paragraphes suivants, toutes les masses et variations de masse seront exprimées en mg et les masses molaires en g/mol.

Les échantillons ATGa, b et c ne présentent qu'une phase secondaire, $(\text{LS})_2\text{M}$ avec un taux x de strontium égal à 0,28 d'après les analyses EDS. Selon les travaux de Li et al. [19] sur le composé $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_2\text{MnO}_{4\pm d}$ (c'est-à-dire $(\text{LS})_2\text{M}$ avec $x = 0,4$) le coefficient de l'oxygène peut varier de 3,94 ($d = -0,06$) pour la forme la plus réduite à 4,27 ($d = +0,27$) pour la forme la plus oxydée. Le passage d'1mol de composé de sa forme réduite à sa forme oxydée correspond à l'intégration de 0,33mol d'oxygène. Une masse m_2 de $(\text{LS})_2\text{M}$ subira donc une augmentation Δm_2 de :

$$\Delta m_2 = 0,33 \times \frac{m_2}{M_2}$$

où M_2 est la masse molaire du $(\text{LS})_2\text{M}$ réduit. Pour identifier la contribution du $(\text{LS})_2\text{M}$ à la prise de masse observée lors de l'ATG nous avons évalué la proportion de cette phase dans chacun des échantillons ATGa, b et c en analysant les clichés pris au MEB à l'aide du logiciel de traitement d'image Image Tool. Les images c et d de la figure 4-2 illustrent le principe de ce traitement.

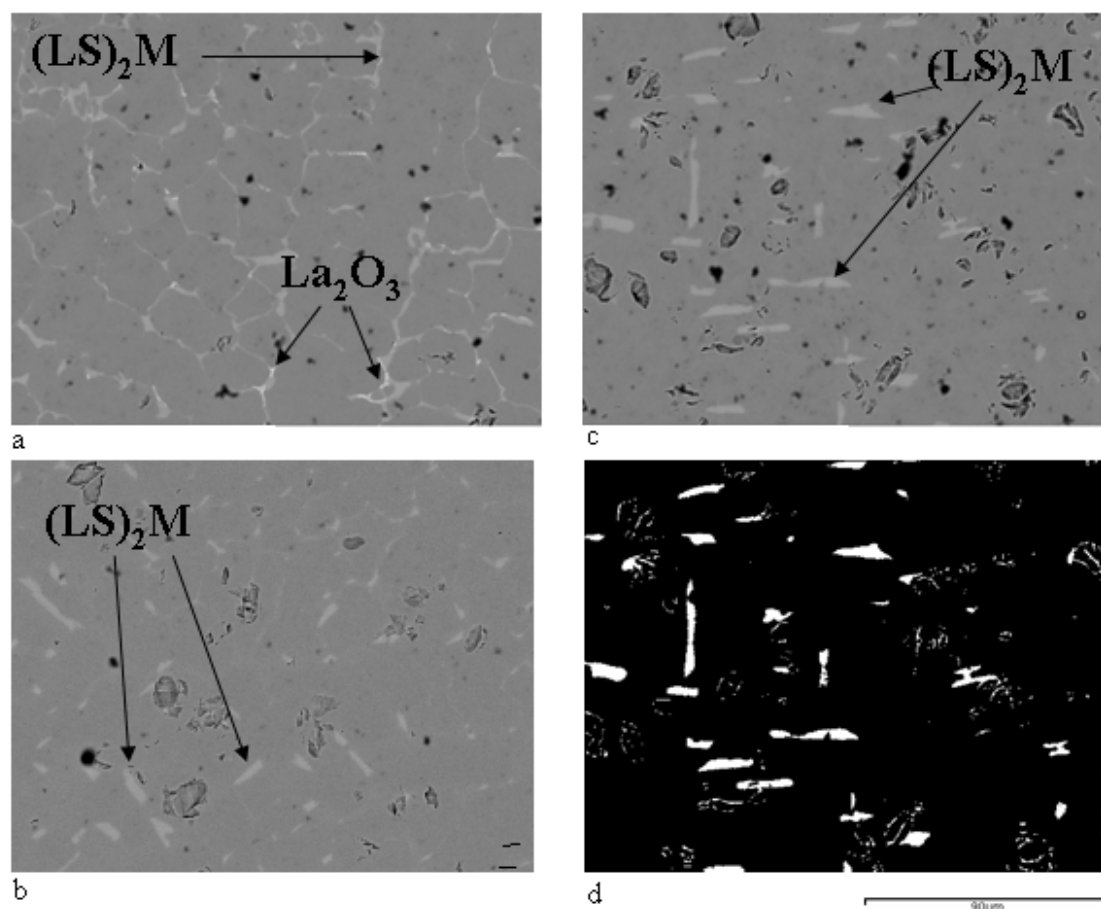


Figure 4-2: Micrographies MEB de trois des échantillons analysés par ATG ;
a : ATGa (2200°C / 0,2atm) ; b : ATGb (2100°C / 0,2atm) ;
c et d : ATGc (2100°C / 0,05atm)

L'image en « tons de gris » obtenue au MEB (Figure 4-2-c) est binarisée, de manière à isoler en blanc la phase $(\text{LS})_2\text{M}$ seule (Figure 4-2-d). Le logiciel compte ensuite les pixels blancs et noirs. En admettant que la coupe en deux dimensions est représentative de la composition du volume, cela donne le pourcentage volumique du $(\text{LS})_2\text{M}$ dans l'échantillon. D'après les paramètres de maille déterminés par Li et al. [19] et la structure donnée par Naumovich et al. [20] la densité du $(\text{LS})_2\text{M}$ est de 5 environ, tandis que celle du LSM vaut 6,45 ; la fraction massique du $(\text{LS})_2\text{M}$ est donc inférieure à sa fraction volumique. Si on utilise la fraction volumique pour calculer la masse de $(\text{LS})_2\text{M}$ contenue dans l'échantillon, on surestime cette masse donc la contribution du $(\text{LS})_2\text{M}$ à la variation

de masse lors de l'ATG. Par conséquent on obtient une borne supérieure pour cette contribution.

La masse maximale m_2 de la phase $(LS)_2M$ dans la masse initiale m_i de l'échantillon est donc donnée par :

$$m_2 = f_2 \times m_i$$

où f_2 est la fraction volumique du $(LS)_2M$ en %vol. Dès lors la variation de masse Δm_2 imputable à cette phase vaut :

$$\Delta m_2 = 0,33 \times \frac{f_2 m_i}{M_2}$$

L'observation au MEB de l'échantillon ATGe (Figure 4-3) révèle une microstructure plus complexe que pour les cas a, b et c avec la nécessité de distinguer la périphérie et le cœur de la bille. La périphérie est constituée majoritairement de LSM avec du $(LS)_2M$ en tant que phase secondaire (Figure 4-3-a). Au cœur la proportion de cette phase est nettement plus importante et du MnO est également présent (Figure 4-3-b).

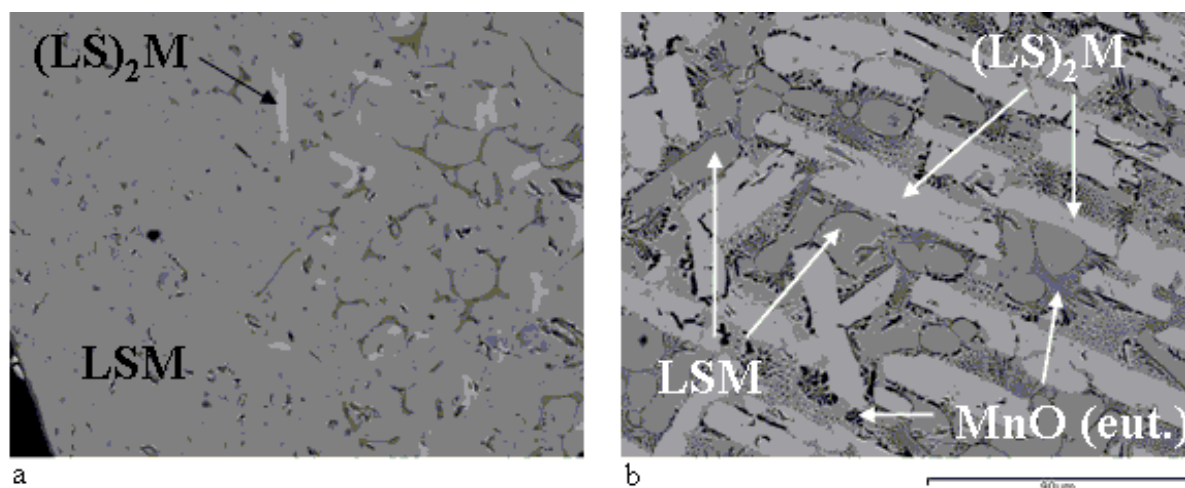


Figure 4-3: Micrographies MEB de la périphérie (a) et du cœur (b) de l'échantillon ATGe

Puisque le cœur et la périphérie représentent chacun approximativement une moitié du volume de la bille, le traitement des images correspondant à ces deux zones permet d'évaluer les proportions de LSM, (LS)₂M et MnO à 47%vol, 19%vol et 14%vol respectivement. La bille ATGd ayant été obtenue dans les mêmes conditions que l'échantillon ATGe (0,01atm d'O₂ / 2100°C) il est raisonnable de considérer qu'elle présentait les mêmes phases que celui-ci et dans des proportions similaires. A 1000°C sous O₂, l'oxyde de manganèse attendu est Mn₃O₄. La contribution du MnO à la prise d'oxygène peut donc être considérée comme celle résultant de l'oxydation de MnO en Mn₃O₄. Ce dernier étant équivalent à MnO_{1,33}, cela correspond à 0,33mol d'O par mol de MnO. De même que pour (LS)₂M, la densité d₃ du MnO est inférieure à celle du LSM (d₃ = 5,45) ce qui permet d'évaluer la valeur maximale m₃ de la masse de MnO dans l'échantillon à :

$$m_3 = f_3 \times m_i$$

où f₃ est la fraction volumique du MnO en %. On en déduit que la prise de masse Δm₃ due à cette phase vaut :

$$\Delta m_3 = 0,33 \times \frac{f_3 m_i}{M_3}$$

où M₃ est la masse molaire du MnO.

La phase LSM représente donc une masse m₁ donnée par :

$$m_1 = m_i - (m_2 + m_3)$$

avec m₃ = 0 pour les échantillons ATGa, b et c.

Une fois déterminées la contribution des phases secondaires et la masse initiale du LSM, la variation de masse Δm₁ due cette phase est obtenue en soustrayant Δm₂ et Δm₃ à la variation totale enregistrée.

Une valeur « provisoire » de δ , δ_p , est calculée selon :

$$\delta_p = \frac{\Delta m_1}{m_1} \times \frac{M_{1p}}{M_O}$$

Où M_O est la masse molaire de O et M_{1p} celle du LSM, déterminée « provisoirement » sur la base des analyses EDS de cette phase (identification de x et de (1-y)) en considérant que le coefficient de l'oxygène est 3. La sous-stœchiométrie en oxygène δ_p ainsi déterminée est alors prise en compte pour corriger M_{1p} et la valeur définitive de δ peut être recalculée à partir de la masse molaire M_1 du LSM sous-stœchiométrique :

$$\delta = \frac{\Delta m_1}{m_1} \times \frac{M_1}{M_O}$$

On en déduit directement la composition en oxygène (3- δ) de la phase LSM contenue dans les différentes billes juste après la fusion.

Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau 4-1.

Echantillons		ATGa	ATGb	ATGc	ATGd	ATGe	ATGf
Cond.° de fusion	T (°C)	2200	2100	2100	2100	2100	2100
	pO₂ (atm)	0,2	0,2	0,05	0,01	0,01	1
forme		poudre	poudre	poudre	bille	poudre	poudre
Phases II^{res} (%vol)	(LS)₂M	5	3	4	19	19	1
	MnO	0	0	0	14	14	0
3-δ		2,88	2,94	2,85	2,84	2,82	2,95
(3-δ)_{brut}		2,88	2,93	2,84	2,70	2,68	2,95

Tableau 4-1 : Composition en oxygène de la phase LSM20 dans des billes « L8 » fondues dans différentes conditions de température et de pression partielle d'oxygène ; (3- δ)_{brut} est le résultat du calcul si on ne tient pas compte des phases secondaires présentes

6. Discussion des résultats

a. Effet de la forme de l'échantillon sur sa réoxydation

La prise de masse constatée sur la bille entière (ATGd) permet de calculer pour δ une valeur très proche de celle trouvée dans le cas de la bille fondue dans les mêmes conditions mais analysée sous forme de poudre. Ce résultat traduit une bonne diffusion de l'oxygène dans le solide et montre qu'il est intégré dans les phases présentes (LSM, $(\text{LS})_2\text{M}$ et MnO) quel que soit l'état de l'échantillon.

b. Effet de la pression partielle d'oxygène pendant la fusion

Le déficit en oxygène juste après la fusion, δ , est d'autant plus important que la bille a été fondue sous une p_{O_2} faible, ce qui confirme qu'il existe un lien direct entre la teneur en oxygène dans le gaz de lévitation et dans le solide final. Il est important de noter ici que, même en fondant sous oxygène pur, le produit est sous-stœchiométrique en O, comme le montre l'échantillon ATGf où $3-\delta = 2,953$.

c. Effet de la température du liquide

L'impact de la température est loin d'être anodin : en chauffant la bille à 2200°C sous 0,2atm d' O_2 (ATGa), on obtient une valeur de δ assez proche de celle de l'échantillon fondu à 2100°C sous une p_{O_2} quatre fois plus faible (ATGc). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une température plus élevée correspond à des conditions de fusion plus réductrices, au même titre qu'une pression partielle d'oxygène plus faible. L'influence de la température peut également être traduite en termes de vaporisation de MnO , plus importante à 2200°C qu'à 2100°C, et susceptible d'entraîner l'apparition d'une autre

phase voire de plusieurs. Dans le cas présent, la proportion de $(\text{LS})_2\text{M}$ observée est en effet légèrement supérieure après fusion à 2200°C (5%vol dans ATGa) qu'après fusion à 2100°C (4%vol dans ATGc). Toutefois l'écart est faible.

d. Influence des phases secondaires

Le tableau 4-1 permet de comparer les valeurs de δ déterminées :

- en tenant compte de la présence des phases secondaires : $(3-\delta)$
- en considérant que les échantillons ne contiennent que la phase LSM : $(3-\delta)_{\text{brut}}$.

Les résultats obtenus dans les deux cas de figure sont très proches pour les échantillons ATGa, b, c et f où l'écart entre $(3-\delta)$ et $(3-\delta)_{\text{brut}}$ est inférieur à 0,2%. Or ces billes présentaient une microstructure homogène et le LSM y était nettement majoritaire. On peut en déduire que jusqu'à 5%vol de $(\text{LS})_2\text{M}$ (et s'il n'y a pas d'autre phase secondaire) son influence sur la détermination de δ dans le LSM est négligeable.

En revanche dans les cas ATGd et e la différence entre $(3-\delta)$ et $(3-\delta)_{\text{brut}}$ est proche de 5%. Il est donc indispensable de prendre en compte les phases secondaires pour calculer la teneur en oxygène du LSM. D'autre part l'analyse de ces échantillons suggère que la pression de décomposition de cette phase est comprise entre 0,01 et 0,05atm d' O_2 , valeurs extrêmement élevées si on les compare à celles figurant dans la littérature ($10^{-14,5}$ atm à 1000°C [12-13], 10^{-12} atm à 1100°C [21]). Cet écart peut être rattaché au fait que nous considérons ici des températures de 1000°C supérieures à celles examinées par ces auteurs : les conditions étant rendues plus réductrices par la température, la pression partielle d'oxygène n'a pas besoin d'être très basse pour décomposer la phase LSM.

La proximité entre les résultats des échantillons ATGa et c, en termes de composition en oxygène et de proportion de $(\text{LS})_2\text{M}$, montrent que les conditions de fusion de ces billes,

respectivement 2100°C / 0,05atm et 2200°C / 0,2atm, sont à peu près équivalentes, la température plus faible du premier cas compensant la pression plus élevée du second. Une différence est à noter cependant lorsque l'on considère le paramètre (1-y). Lorsque l'on considère l'ensemble de l'échantillon, sans faire de distinction entre les phases, les résultats des analyses EDS révèlent que $(1-y)_{\text{global}}$ passe de 1,00 dans ATGc à 1,06 dans ATGa, ce qui traduit la vaporisation plus importante de MnO à 2200 qu'à 2100°C. Cela tend à confirmer la prépondérance du paramètre « température » sur le paramètre « p_{O_2} », mise en évidence au chapitre précédent.

7. Cas du LSM pur

a. Procédé d'obtention de la pérovskite pure par fusion sous lasers

La synthèse du composé LSM de structure pérovskite pur, c'est-à-dire sans phase secondaire, est possible par voie de fusion. Dans le cas d'une fusion aérodynamique sous lasers, les conditions d'élaboration à respecter sont :

- excès de MnO₂ dans le mélange de poudres initial : 4%massique
- prise d'essai : 100mg de mélange, compactée puis traitée thermiquement sous air à 1100°C pendant 5 à 10h
- fusion sous lasers : à 2100°C, sous 20% d'O₂
- refroidissement en appliquant une rampe de 75s

Les billes obtenues selon ce procédé ont été observées au MEB (couplé à de l'analyse EDS) et caractérisées par DRX. Leur composition en oxygène a été déterminée par ATG. Les résultats de ces investigations sont présentés dans le paragraphe suivant.

b. Caractérisation complète de la pérovskite pure

Le cliché de la figure 4-4 a été obtenu en observant au MEB une bille synthétisée dans les conditions décrites ci-dessus. L'uniformité du ton de gris montre que le produit est très majoritairement constitué d'une unique phase dont l'analyse par EDS révèle qu'il s'agit de $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{1,03}\text{MnO}_{3-\delta}$, c'est-à-dire LSM20 avec $1-y = 1,03$.

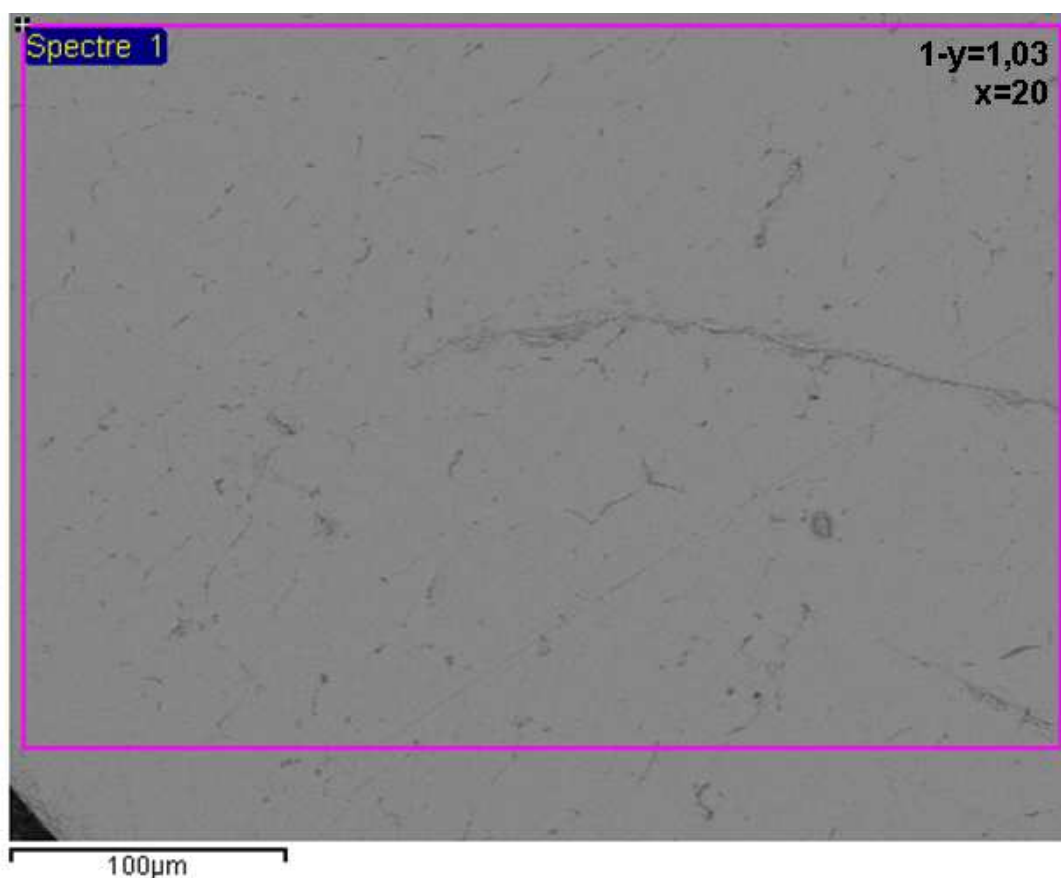


Figure 4-4: Micrographie MEB d'une bille L8M4 fondue sous air et refroidie en 75s

L'analyse de ce produit par Diffraction de Rayons X confirme l'absence de toute phase secondaire en proportion détectable par cette technique, comme le montre le diagramme de la figure 4-5.

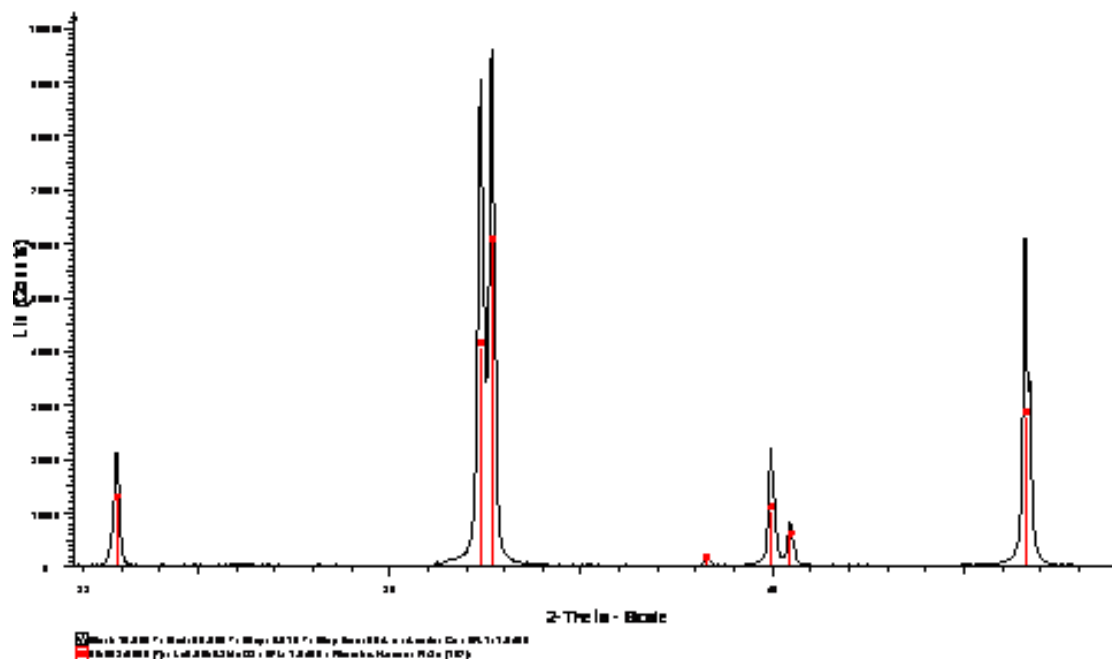


Figure 4-5: Diffractogramme d'une bille L8M4 fondue sous air et refroidie en 75s

Enfin la composition en oxygène de ces LSM purs a été déterminée par ATG selon la méthode exposée précédemment. La figure 4-6 réunit sur un même graphique les résultats de Kuo et d'Andrieux, à 1000°C, et les nôtres, à 2100°C. Le cas du LSM pur est représenté par le cercle blanc.

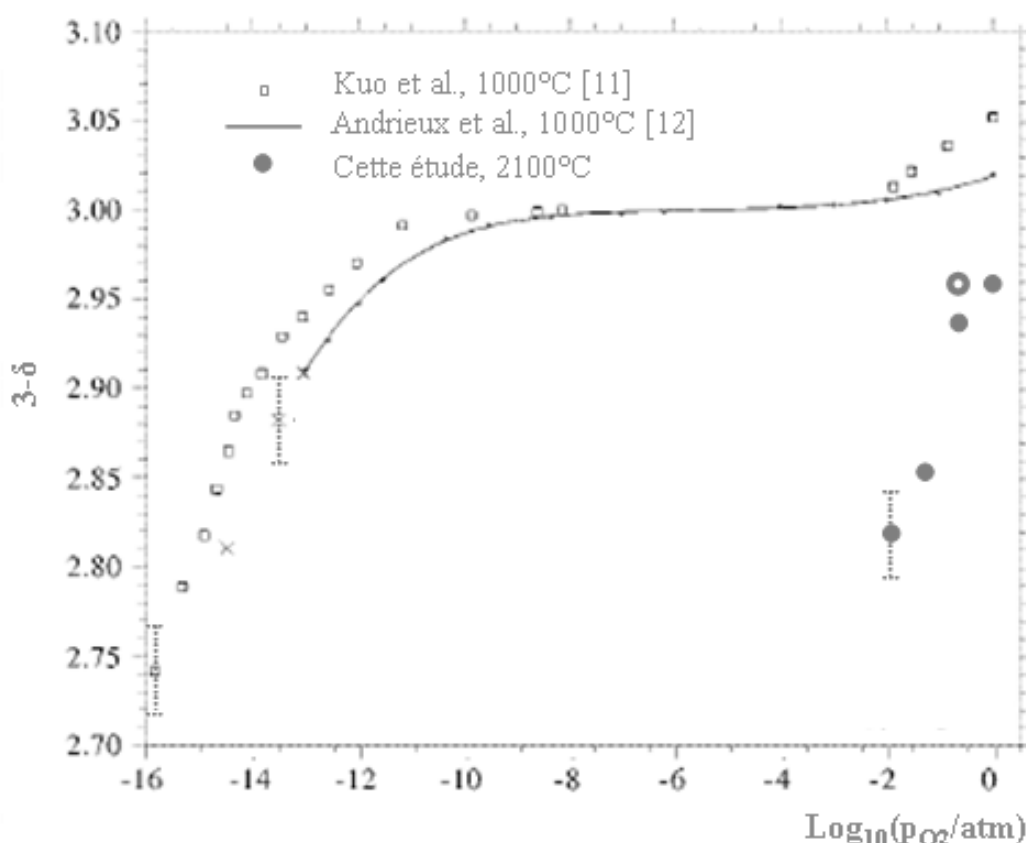


Figure 4-6 : Composition en oxygène du LSM20
 en fonction de la pression partielle d'oxygène (d'après [12]) ;
 les barres verticales, en pointillés, symbolisent la pression de décomposition du LSM ;
 le cercle blanc correspond à un échantillon purement composé de LSM

Les LSM considérés dans cette étude présentent des taux d'oxygène nettement inférieurs à ceux publiés dans la littérature. Ces différences, de même que celles concernant la pression de décomposition du LSM, sont à relier aux températures d'où proviennent nos échantillons fondus : très élevées, elles induisent des conditions particulièrement réductrices où l'apport d'oxygène au liquide puis au solide est limité. Par ailleurs il est important de rappeler que les produits dont nous avons mesuré la composition en oxygène n'étaient pas en équilibre thermodynamique lors de leur solidification, du fait de la vitesse de refroidissement très élevée. Le cas du LSM pur, obtenue dans les conditions

optimisées, montre que ralentir le refroidissement permet d'atteindre sous 20% d'O₂ une composition en oxygène semblable à celle obtenue en fondant sous O₂ pur.

Conclusion

La composition en oxygène a été mesurée sur des échantillons de billes « L8 » obtenues par fusion sous différentes conditions de température et d'atmosphère. Nous avons mis en œuvre une méthode gravimétrique en considérant un repère simple déduit de recoupements de données bibliographiques : le composé est stœchiométrique à 1000°C sous oxygène pur. Le déficit initial en oxygène a été déterminé à partir de la masse prise par les échantillons lors du passage à la stœchiométrie ; le calcul prend en compte la contribution à cette prise de masse des phases secondaires observées au MEB.

La présence de (LS)₂M, jusqu'à 5%vol environ, n'affecte pas la mesure. C'est le cas des billes fondues sous une pression partielle d'oxygène supérieure ou égale à 0,05atm : la composition en oxygène y traduit une sous-stœchiométrie comparable à celle rapportée dans la littérature pour des valeurs de p_{O2} bien plus faibles ($3-\delta = 2,88$ pour $10^{-13,5}$ atm d'O₂, d'après Andrieux et al. [12]). L'écart entre nos résultats et ceux de ces auteurs sont attribuables d'une part aux températures très élevées auxquelles sont synthétisés nos échantillons fondus, d'autre part à la trempe subie lors de leur refroidissement.

Ces expériences mettent en évidence les conséquences, sur la nature du produit final, de conditions trop réductrices lors de la fusion, et permettent de distinguer deux cas de figure :

- les conditions réductrices sont liées à l'atmosphère : la pression partielle d'oxygène est trop faible pour que seule la phase LSM cristallise. Le produit, polyphasé, est donc déficitaire en oxygène au-delà de la sous-stœchiométrie

admissible par la phase LSM. En revanche la composition chimique globale pour les autres éléments (lanthane, strontium, manganèse), correspond à celle du LSM : cette phase peut donc être obtenue par un apport d'oxygène postérieur à la fusion, et ce quelle que soit la forme du produit ;

- les conditions réductrices sont liées à la température : trop élevée, elle entraîne une vaporisation importante du manganèse. La composition chimique globale, déficitaire en cet élément, ne correspond pas à celle du LSM, et implique la formation de $(LS)_2M$ également. Contrairement au cas où la non-obtention d'un produit monphasé résulte d'un déficit en oxygène, la perte de manganèse est irréversible et la phase LSM pure ne peut être reconstituée.

Nous avons évoqué en début de chapitre l'importance que revêt la composition en oxygène, d'une part lors de la formation de la phase LSM, d'autre part dans les propriétés de conduction électrique du matériau final. Mais elle joue également un rôle dans le comportement mécanique de celui-ci : Cook et al. ont montré que, pour dans les manganites de lanthane comportant 20% de strontium, ce sont les lacunes anioniques qui contrôlent le taux de déformation du matériau [22]. Dès lors la sous-stœchiométrie en oxygène peut faire partie des paramètres à prendre en compte dans la compréhension des propriétés mécaniques du LSM.

Or, dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à caractériser et à améliorer la tenue mécanique des LSM fondus : cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] C. Autret-Lambert, M. G., M. Zaghrioui, S. Roger, F. Gervais, N. Raimboux, and P. Simon (2005). "Temperature dependence of phase separation and magnetic anisotropy by electron spin resonance in $\text{Pr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$ " Revue The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems **47**(2): 207-211.
- [2] P. Decorse, G. C., and L.C. Dufour (1999). "A comparative study of the surface and bulk properties of lanthanum-strontium-manganese oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ as a function of Sr-content, oxygen potential and temperature." Solid State Ionics **117**: 161-169.
- [3] Q.H. Wu, M. L., and W. Jaegermann (2005). "X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ " Materials Letters **59**(16): 1980-1983.
- [4] Vogel, A. I. (1961). A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis. London, Longman.-
- [5] I.G. Krogh Andersen, E. K. A., P. Norby, and E. Skou (1994). "Determination of Stoichiometry in Lanthanum Strontium Manganates(III)(IV) by Wet Chemical Methods " Journal of Solid State Chemistry **113**(2): 320-326.
- [6] O. Z. Yanchevski, O. I. V. y., A. G. Belous, A. I. Tovstolytkin, and V. P. Kravchik (2006). "Synthesis and Characterization of $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Manganites." Physics of the Solid State **48**(4): 709–716.
- [7] V'Yunov, O.I. (2007). "(La,Sr)(Mn,Me)O₃ manganites doped with d metals: Study of charge compensation mechanisms by cristallographic and magnetic characterizations." Journal of the European Ceramic Society **27**: 3919-3922.
- [8] F. Patcas, F. C. B., and J. Zsako (2000). "Oxygen non-stoichiometry and reducibility of B-site substituted lanthanum manganites " Thermochimica Acta **360**(1): 71-76.

-
- [9] F.C. Patcas, F. P. (2007). Control of Oxygen Non-Stoichiometry in $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{Mn}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_{3+\delta}$ Perovskites for SOFC Applications. 20th North American Meeting, Houston.
- [10] Wagner, C. (1971). "The determination of small deviations from the ideal stoichiometric composition of ionic crystals and other binary compounds " Progress in Solid State Chemistry **6**: 1-15.
- [11] J.H. Kuo, H. U. A., and D.M. Sparlin (1989). "Oxidation-Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped LaMnO_3 Nonstoichiometry and Defect Structure." Journal of Solid State Chemistry **83**: 52-60.
- [12] M. Andrieux, C. P. (2000). "Nonstoichiometry and phase stability of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ at 1273K." Journal of Materials Science Letters **19**: 695-697.
- [13] J. Mizusaki, N. M., H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, and T. Hashimoto (2000). "Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+d}$." Solid State Ionics **129**: 163-177.
- [14] J. Mizusaki, Y. Y., H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, and T. Hashimoto (2000). "Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$." Solid State Ionics **132**: 167-180.
- [15] K. Nakamura, K. O. (2002). "Excess Oxygen in $\text{LaMnO}_{3-\delta}$." Journal of Solid State Chemistry **163**: 65-76.
- [16] Nakamura, K. (2003). "The defect chemistry of $\text{La}_{1-\Delta}\text{MnO}_{3+\delta}$ " Journal of Solid State Chemistry **173**(2): 299-308.
- [17] A.N. Grundy, M. C., B. Hallstedt, and L.J. Gauckler (2005). "Assessment of the La-Mn-O System." Journal of Phase Equilibria and Diffusion **26**(2): 131-151.
-

-
- [18] A.M. De Leon-Guevara, P. B., J. Berthon, F. Millot, A. Revcolevschi (1997). "Controlled reduction and oxidation of $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ single crystals." *Journal of Alloys and Compounds* 262-263: 163-168.
- [19] R.K. Li, C. G. (2000). "Synthesis and Characterization of the Electron-Doped Single-Layer Manganite $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_{4-\delta}$ and Its Oxidized Phase $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{MnO}_{4+\delta}$." *Journal of Solid State Chemistry* 153(1): 34-40.
- [20] E.N. Naumovich, M. V. P., V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, D.I. Logvinovich, and F.M.B. Marques (2005). "Oxygen nonstoichiometry in $\text{La}_2\text{Ni}(\text{M})\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$) under oxidizing conditions " *Solid State Sciences* 7(11): 1353-1362.
- [21] V.A. Cherepanov, L. Y. B., and V.I. Voronin (1997). "Phase equilibria in the La-Sr-Mn-O system " *Journal of Solid State Chemistry* 134: 38-44.
- [22] R.E. Cook, K. C. G., J. Wolfenstine, P. Nash, and J.L. Routbort (1999). "High-Temperature Deformation and Defect Chemistry of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3+\delta}$." *Acta materialia* 47(10): 2969-2980.

Chapitre 5 : Etude des propriétés mécaniques

des LSM fondus

Introduction

Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, en matière de piles à combustible les propriétés physiques les plus largement invoquées et investiguées sont celles ayant trait à la conduction électrique. Mais l'aspect mécanique joue également un rôle déterminant dans la viabilité du système, et à cet égard la tenue mécanique des matériaux est décisive : si lors du montage ou du fonctionnement les contraintes auxquelles ils sont soumis font apparaître des fissures ou conduisent au délaminage des couches, c'est-à-dire à un effet de « feuilletage », la perte de contact se traduira par une chute des performances électrochimiques [1]. Pour l'élément qui doit servir de support à la pile, la résistance mécanique est plus cruciale encore puisque toute faille entraînerait la rupture de la cellule. Ce chapitre propose dans un premier temps une synthèse bibliographique des études liées au comportement mécanique au sein des piles. Les travaux réalisés, dans le cadre de cette thèse, pour caractériser et renforcer la tenue mécanique des LSM obtenus par fusion, sont présentés dans la seconde partie du chapitre.

1. Les études mécaniques dans la littérature

Ce paragraphe propose une bibliographie des études mécaniques liées aux piles à combustible de type SOFC. Cette revue sera axée d'une part sur les contraintes au sein

des piles, déterminées soit expérimentalement, soit par le biais de modèles, d'autre part sur les caractéristiques mécaniques des matériaux concernés.

a. Analyses des contraintes au sein des piles

Les contraintes mécaniques auxquelles sont soumis les différents constituants de la pile ont plusieurs origines. Lors du refroidissement, suite aux étapes d'élaboration des cellules puis d'assemblage du système, des contraintes résiduelles apparaissent. Elles résultent des écarts entre les coefficients de dilatation thermiques des matériaux mis en jeu, et sont d'autant plus importantes que ces étapes de mise en forme sont effectuées à des températures élevées. A ces contraintes résiduelles se rajoutent ensuite celles liées à la mise en service puis au fonctionnement de la pile, provenant [2-4] :

- des gradients thermiques (spatiaux ou temporels) ;
- des mécanismes d'oxydo-réduction, qui induisent des déformations d'origine électrochimique avec le gonflement de la structure, dû à l'oxydation partielle du nickel au niveau de l'anode lorsqu'il s'agit d'un cermet, par exemple Ni-YSZ ; phénomène particulièrement marqué en cas de rupture accidentelle de l'alimentation en combustible ;
- de la diffusion des gaz dans les couches poreuses ;
- des charges mécaniques externes visant à assurer et maintenir la planéité de la pile [2,5].

D'autres facteurs peuvent induire des contributions supplémentaires, tels que le reformage interne du combustible le cas échéant [6], ou encore la présence, dans la pile, d'une cellule présentant une résistance électrique supérieure aux autres [7-8].

Les sollicitations sont directement liées à la configuration de la cellule ; leur nature (compression ou traction) varie d'un élément à l'autre et leur intensité dépend de l'épaisseur des couches [9]. Or cette épaisseur est dictée par le type de support : une cellule à anode support nécessitant un cofrittage à haute température pour densifier l'électrolyte déposé sur l'anode, celle-ci est donc soumise à d'importantes contraintes résiduelles lors du retour à l'ambiante. Ce n'est pas le cas si la cellule est supportée par l'électrolyte.

De nombreuses études ont porté sur la détermination des contraintes mécaniques auxquelles sont soumis les constituants de la pile, soit de manière expérimentale (mesures de contraintes résiduelles par DRX), soit au moyen de modélisations.

Les mesures expérimentales [10-11] reposent généralement sur la diffraction des rayons X qui permet de suivre l'évolution des paramètres de maille des phases cristallisées du matériau contraint. Malzbender et al. ont couplé cette technique avec des mesures de courbure de cellule [12].

Pour compléter ou confirmer les résultats obtenus, des modèles ont été développés ; certains portent sur des piles à géométrie tubulaire [13], mais la plupart considèrent une configuration planaire. Selimovic et al. ont simulé le cas d'une cellule à électrolyte support ; ils ont donc pu négliger les contraintes résiduelles, pour étudier l'influence de la nature du combustible (méthane ou hydrogène) et du matériau d'interconnecteur (céramique ou métal) sur les contraintes générées en fonctionnement [2]. Mais la plupart des études portent sur des cellules à anode-support où les contraintes issues de l'élaboration ne peuvent être négligées : l'électrolyte se retrouve en compression avec une contrainte de 560 [11] à 650 MPa [10]. L'anode est quant à elle sollicitée en traction et à un niveau moindre, bien que les valeurs avancées soient moins uniformes : de l'ordre de

50 MPa d'après la modélisation de Zhang et al. [9] contre seulement 4 MPa selon les calculs de Fischer et al. ; dans une cellule carrée de 200mm de côté, une anode de 1,5mm d'épaisseur serait ainsi exposée à une probabilité de rupture de 10^{-6} [11]. Zhang et al. ont également réalisé des calculs de probabilité et en ont conclu que la couche d'anode doit présenter une épaisseur minimale de 0,7mm pour que sa probabilité de rupture soit inférieure à 10^{-6} . Parmi les modèles les plus complets figurent ceux de Yakabe et al. [10] et de Lin et al. [14], tridimensionnels et considérant un ensemble de cellules ; le premier inclut la diffusion des gaz dans les couches poreuses et la conductivité thermique des matériaux pour affiner le profil de température ; le second prend en compte les propriétés des matériaux d'interconnecteurs et des verres de scellement, notamment la viscosité de ces derniers entre 800 et 1000°C.

Si les modèles développés sont puissants, ils restent toutefois limités par le manque de données sur les propriétés mécaniques de matériaux mis en jeu [13]. En effet, même en ne considérant que les matériaux « classiques » d'électrolyte, d'anode et de cathode, que sont la zircone yttrée (YSZ), le cermet Ni-YSZ et le LSM, les données sur leurs propriétés mécaniques sont encore relativement peu abondantes, surtout aux températures d'utilisation des piles.

b. Caractéristiques mécaniques des matériaux de piles

Malgré l'importance que revêtent les propriétés mécaniques des matériaux de piles à combustible, elles ne sont étudiées que depuis une quinzaine d'années. Les premiers travaux ont porté sur des matériaux d'interconnecteurs : chromites de lanthane [15-17] puis gallates [18]. En 1997, Selçuk et al. se sont penchés sur l'électrolyte et l'anode en

mesurant les modules d'élasticité et de cisaillement et le coefficient de Poisson de la cérine dopée au gadolinium, de la zircone stabilisée et du cermet Ni-YSZ [19-22].

A notre connaissance les matériaux de cathode n'ont été étudiés du point de vue mécanique qu'à partir de 2000, avec les travaux de D'Souza et al. sur les manganites de lanthane [23]. Le module d'Young de manganites de lanthane été mesuré sur des monocristaux par spectroscopie d'ultrasons (mesure de la vitesse du son sans le matériau) [24-27]. C'est également la méthode employée par Giraud et al. pour déterminer E dans le LSM entre 600 et 950°C. Ils ont observé que le comportement du module d'Young en température dépend du type de porosité : lorsque celle-ci est essentiellement ouverte E reste constant tandis que si le LSM comporte une porosité fermée, le module d'Young augmente avec la température [28].

On remarquera que les propriétés mécaniques du LSM, matériau de cathode, n'ont été étudiées que tardivement. Dans la mesure où, en géométrie planaire, la cathode n'est que très rarement envisagée comme support de la cellule, sa tenue mécanique peut en effet passer pour moins importante que celle des autres couches.

C'est en cela que la technologie proposée par Saint-Gobain se distinguera des modèles existants. Les piles qui seront proposées, en plus d'être exclusivement constituées de poudres produites au sein du groupe, se caractériseront par une configuration tout à fait originale, dans laquelle la tenue mécanique de la cathode ne pourra être considérée comme secondaire. L'optimisation de ce nouveau design, capitale pour la durabilité de la pile, requiert la connaissance des propriétés mécaniques de chacun des matériaux engagés dans la cellule. Dans cette optique nous avons étudié, et tenté d'améliorer, celles des manganites de lanthane dopés au strontium.

La plupart des matériaux ont des comportements différents lorsqu'ils sont sollicités en compression et en traction. Si les céramiques sont par essence résistantes en compression, en revanche en traction elles peuvent être qualifiées d'élastiques quasi-fragiles. C'est pourquoi nous avons choisi d'orienter notre étude vers un type d'essais sollicitant le LSM en traction. La technique employée, que nous décrirons plus loin, permet d'accéder notamment à la résistance en traction et au module d'Young. Dans les piles, les matériaux des couches supports doivent présenter pour ces deux grandeurs des valeurs élevées afin de pouvoir tolérer des contraintes importantes tout en se déformant peu pour ne pas répercuter ces sollicitations sur les couches adjacentes. Pour la cathode, nous avons cherché à améliorer les caractéristiques en procédant par dopage.

2. Amélioration de la tenue mécanique par dopage des LSM fondus

a. Choix de la nature des dopants

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 1, la littérature sur le LSM propose nombre de publications traitant de l'introduction de dopants sur un ou sur les deux sous-réseaux cationiques de la structure. Mais l'effet de ces substitutions n'est généralement étudié que sur des propriétés telles que la conductivité électrique ou la densification, le dopant étant alors perçu comme un agent de frittage.

D'une manière globale, effectuer des substitutions cationiques sur le site A agit plutôt sur les propriétés électriques, tandis que les modifications sur le site B affectent davantage les propriétés physiques par le biais de la déformation du réseau tridimensionnel des octaèdres MnO_6 [29]. C'est pourquoi nous avons décidé, pour tenter de renforcer la tenue mécanique du LSM, d'introduire différents cations sur le sous-réseau cationique B, en

substitution du manganèse. Les éléments sélectionnés pour ces dopages sont le gallium, le magnésium et le niobium.

i Le gallium

Il a été rapporté que la résistance mécanique du LSM augmente avec la température [23,30]. D'Souza et al. avancent plusieurs hypothèses pour expliquer cette évolution. L'une d'elles repose sur des considérations d'ordre structural : le redressement des octaèdres MnO_6 lorsque la température augmente accroît la symétrie de la structure, et les niveaux d'énergie de surface des plans cristallographiques s'en trouvent rapprochés ; il y a donc moins de plans de faible énergie selon lesquels les cristallites peuvent facilement cliver. Une structure pérovskite parfaitement symétrique est cubique, ce qui correspond à un facteur de Goldschmidt, t , égal à 1. Or dans les LSM à 20% de strontium, t vaut 0,97 ; pour élever la symétrie il faut donc augmenter ce facteur, ce qui peut se faire en diminuant la taille moyenne des cations en site B autrement dit en remplaçant des Mn^{3+} ($r = 0,65 \text{ \AA}$) par des cations plus petits, de préférence trivalents afin de conserver les deux valences du manganèse, à l'origine de la conductivité électronique élevée du matériau. Le nickel ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0,56 \text{ \AA}$) et le gallium ($r_{\text{Ga}^{3+}} = 0,62 \text{ \AA}$) répondent à ces critères. Mais le premier étant à proscrire dans la perspective d'une commercialisation, pour des raisons de toxicité, nous avons choisi le gallium. De plus, lors de précédents essais de dopage indépendants de cette étude, nous avons observé des traces d'une phase secondaire, due à un léger excès de manganèse par rapport au lanthane et au strontium, et où du gallium était dissout. Nous avons déjà observé la présence de résidus de manganèse, en marge du LSM au niveau des joints de grains ; mais, comme on peut le voir sur la micrographie de la

figure 5-1, cette composition dopée avait ceci d'original que les traces de « $(\text{Mn,Ga})\text{O}_2$ » se présentaient sous la forme de petites inclusions circulaires, voire ponctuelles, au sein des grains de LSM, et non réparties le long des joints comme de l'oxyde de manganèse « pur ». Une des explications avancées reposait sur le fait que le gallium dissout dans MnO_2 en modifiant la tension superficielle, nécessitant de réduire l'interface entre cet oxyde et le LSM.

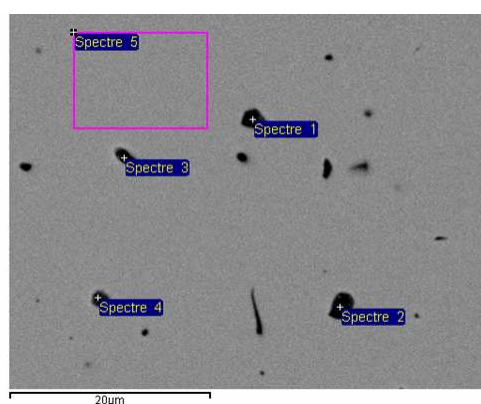


Figure 5-1 : Micrographie MEB de LSM dopé au gallium (5%at sur le site B) ;
les zones noires correspondent aux précipités de « $(\text{Mn,Ga})\text{O}_2$ »

Par la suite, en introduisant du gallium en substitution du manganèse, l'idée était d'induire des inclusions qui pourraient se comporter comme des précipités capables, en bloquant la propagation des dislocations et des fissures, d'accroître la tenue mécanique du matériau.

ii Le magnésium

D'Souza et al. évoquent également l'effet de la taille des cations : les ions Mn^{4+} étant plus petits que les Mn^{3+} , les liaisons $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$ sont plus courtes donc plus fortes que les liaisons $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Selon ces auteurs, quand la température augmente la surstœchiométrie en oxygène s'accroît ce qui se traduit notamment par une hausse du ratio

$\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Cet argument n'est guère convaincant puisque, à haute température, le taux d'oxygène n'augmente pas mais au contraire diminue. Cependant l'idée d'influer sur la tenue mécanique du matériau en renforçant les liaisons ioniques nous a fait penser à introduire sur le site B un cation de valence inférieure à celle du manganèse de façon à induire la formation de Mn^{4+} selon un mécanisme de compensation des charges. Parmi les nombreux cations divalents disponibles, nous avons choisi Mg^{2+} car il permettrait, d'après Meixner et al., de limiter la densification du LSM lors du frittage et de préserver une porosité ouverte, ce qui serait intéressant pour l'élaboration de la cathode [30].

iii Le niobium

En dépit de la valence élevée (5) du niobium, les résultats de ces mêmes auteurs nous ont suggéré d'en introduire sur le site B du LSM. En effet, leurs essais en flexion ont révélé un accroissement très net de la résistance lorsque du manganèse est substitué par ce dopant (environ 200MPa contre moins de 80MPa pour le produit non dopé).

b. Choix et préparation des compositions

Le dopant ne doit pas être introduit en quantité trop importante afin d'éviter de dégrader des propriétés telles que la conductivité électronique. En effet, il a été rapporté qu'elle chute rapidement dès lors qu'on ajoute par exemple un agent de frittage [31-33].

Afin d'étudier l'effet d'une part de la nature du dopant, d'autre part de sa concentration, nous avons réalisé deux séries de lots d'échantillons. Pour l'une, à l'instar des travaux de Meixner et al. [30], nous avons visé un taux de 5% de dopant sur le site B, et pour l'autre un taux de 10%, soit les compositions :



où D désigne l'élément dopant (Ga, Mg, Nb).

Les expériences de dopage n'ont été réalisées que sur des LSM20. Les mélanges de poudres ont été préparés selon le mode opératoire décrit au chapitre 2. Les précurseurs utilisés pour les dopants sont Ga_2O_3 (99,999%), Nb_2O_5 (99,9985% de Alfa Aesar) et MgO (99,95% de Alfa Aesar).

3. Caractérisation des propriétés mécaniques par essai de fendage et corrélation d'images

a. Quelques définitions et rappels de mécanique

La **contrainte**, σ , est le rapport de l'effort appliqué à une surface, sur l'aire de cette surface. Homogène à une pression, elle est exprimée en MPa.

La **contrainte à la rupture**, σ_R , est la contrainte maximale appliquée à une éprouvette avant qu'elle ne rompe. Pour un matériau donné, la contrainte à la rupture est généralement différente en compression et en traction.

La **déformation**, notée ϵ , est le rapport de la variation dimensionnelle à la dimension initiale, dans une direction donnée. Sans dimension, elle est négative dans le cas d'une contraction et positive dans celui d'une dilatation.

Le **module d'Young**, noté E , caractérise la raideur élastique d'un matériau. Il correspond à la pente de la droite représentant la contrainte appliquée σ en fonction de la déformation engendrée ϵ . Le module d'Young est donc, comme la contrainte, homogène à une pression, et s'exprime en MPa ou en GPa.

Le **coefficient de Poisson**, ν , est le rapport des déformations transversale et longitudinale lorsque le matériau est soumis à un effort de traction dans la direction longitudinale ; il est par conséquent sans dimension. Le plus souvent positif, ν peut être négatif – cas rare – pour certains matériaux : on parle alors d’auxétisme (du grec *auxein*, s’étendre).

Un matériau est dit **élastique** s’il peut se déformer de façon réversible sous l’effet d’un effort ; la déformation est proportionnelle à la contrainte et s’annule lorsque celle-ci cesse. Si la rupture survient quand la contrainte atteint la limite d’élasticité, il s’agit d’un matériau **fragile**. S’il continue à se déformer, mais de manière non réversible, une déformation résiduelle subsiste après l’arrêt de la contrainte, liée à la plasticité du matériau (la déformation est alors dite **plastique**) ou à son endommagement.

b. Essai de fendage dit « essai brésilien »

i. Présentation

L’essai brésilien a été mis au point pour déterminer la résistance à la traction des matériaux. A l’origine utilisé pour les bétons, son usage s’est répandu car il est bien plus facile à réaliser, pour les matériaux de type élastiques quasi-fragiles, que les essais classiques de traction pure : il ne nécessite pas de dispositif d’accrochage, source de concentrations de contraintes aux extrémités de l’éprouvette qui peuvent initier l’endommagement du matériau. Outre sa simplicité de mise en œuvre, l’essai de fendage est également facile à exploiter car il permet de déterminer directement la résistance en traction. En effet, bien que l’échantillon soit soumis à un effort de compression, il a été montré que dans le plan diamétral sollicité des contraintes de traction apparaissent. Enfin, le test brésilien est pratiqué sur le même type d’éprouvettes que les essais de compression.

Ces avantages en ont fait un essai mécanique courant qui s'est étendu aux ciments, aux roches et matériaux minéraux, ainsi qu'aux poudres de métaux ; même l'industrie pharmaceutique l'utilise pour les comprimés [34]. En revanche, à notre connaissance la littérature ne rapporte aucune étude appliquant ce test à d'autres céramiques que les bétons.

ii Principe

L'essai brésilien se pratique sur des éprouvettes cylindriques dont le rapport diamètre/hauteur est généralement de l'ordre de 0,5. Il consiste à poser l'échantillon à l'horizontale sur le plateau inférieur d'une presse et à lui appliquer un effort linéique sur une génératrice avec le plateau supérieur. Cette compression génère dans la zone médiane de l'éprouvette une traction horizontale, qui conduit à la fissuration puis à la rupture (figure 5-2). Dans les matériaux au comportement élastique quasi-fragile, la charge chute brutalement dès qu'une fissure apparaît. La valeur maximale de l'effort atteinte avant cette chute donne la force à la rupture, dont on déduit la contrainte à la rupture, via l'expression :

$$\sigma_{\text{Rtr}} = \frac{2F}{\pi Dh}$$

où σ_{Rtr} est la contrainte à la rupture en traction (en MPa), F l'effort maximal appliqué (en N), D le diamètre et h la hauteur de l'éprouvette (en mm).

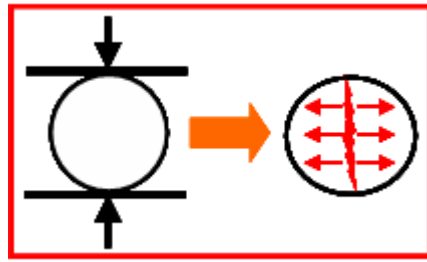
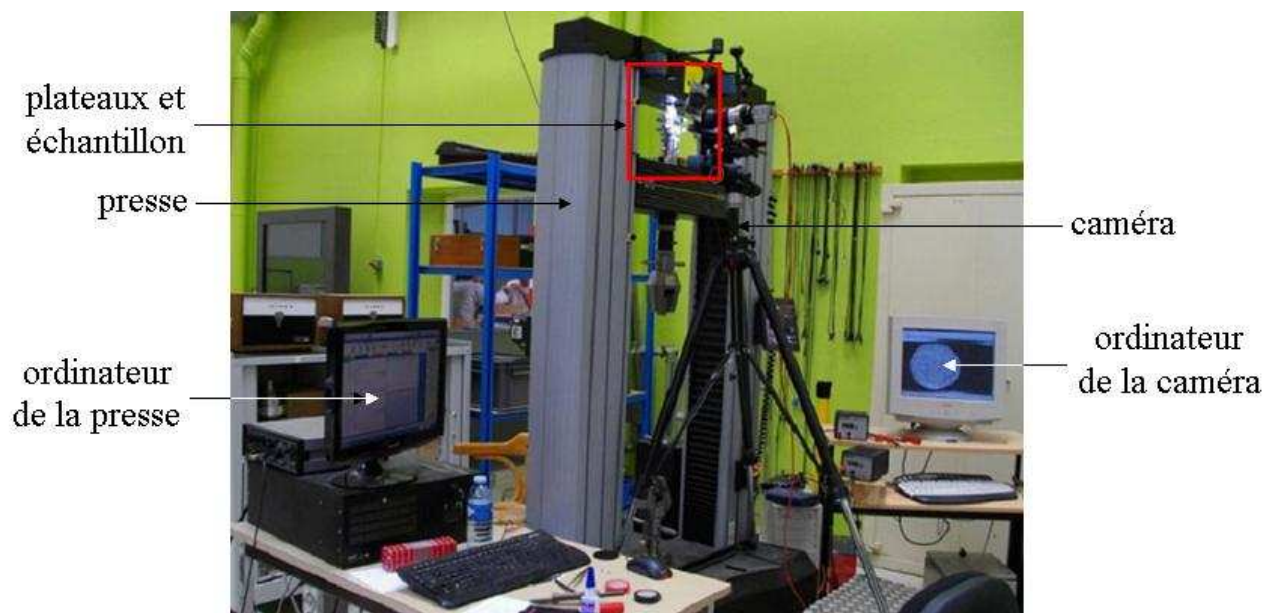


Figure 5-2: Schéma de principe de l'essai brésilien

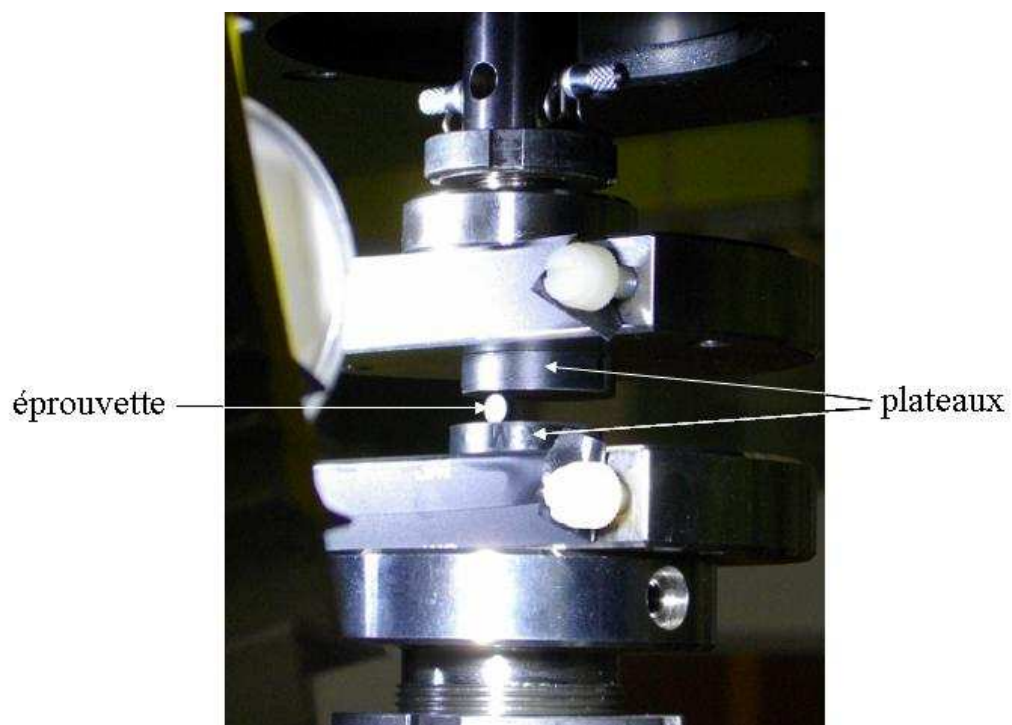
iii Description du dispositif

Les essais brésiliens ont été réalisés au Laboratoire de Mécanique et Technologie de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan.

L'ensemble du montage est représenté sur la photo de la figure 5-3. Il est constitué d'une presse électromécanique et d'une caméra rapide, chacune étant reliée à un ordinateur.



a



b

Figure 5-3 : Dispositif de l'essai brésilien au LMT-Cachan : ensemble du montage (a) et détail de l'échantillon (b)

La presse est le modèle INSTRON 5882 ; d'une capacité de 100kN, elle a été munie pour nos essais d'un capteur d'effort de 500N. Les mesures de cette cellule sont beaucoup plus précises dans la gamme de forces sur laquelle nous avons travaillé.

Dans le dispositif utilisé, l'élément mobile est le plateau inférieur. Avant le démarrage de l'essai, son positionnement est effectué manuellement à l'aide d'un boîtier électronique qui envoie ces informations à l'ordinateur. Au cours de l'essai, le déplacement du plateau est contrôlé automatiquement par le logiciel de pilotage BlueHill 2. La déformation de l'éprouvette étant faible, une vitesse lente, 1 μ m/s, est imposée, de manière à acquérir suffisamment d'images pour que les résultats soient exploitables. La charge appliquée et le déplacement sont enregistrés et tracés en fonction du temps au fur et à mesure de l'avancement de l'essai ; par convention, les valeurs de la force sont négatives car il s'agit d'un effort de compression.

De plus, pour éviter toute dégradation du capteur d'effort, une valeur seuil de 475N est fixée pour la charge, au-delà de laquelle le plateau est immobilisé.

La caméra rapide CCD est le modèle PixelFly (1360 $\times$ 1024pixels) de chez PCO Imaging, associé au microscope longue distance QM-100 de Questar. Elle est équipée d'un objectif péricentrique de manière à corriger, lors de la prise d'images, les distorsions dues à la perspective entre le centre et les bords de la face circulaire de l'éprouvette, susceptibles d'induire des erreurs lors de la reconstruction des champs de déplacement par corrélation. De plus l'objectif permet d'avoir un grossissement constant quelle que soit sa distance à l'objet observé. La caméra est montée sur un trépied télescopique équipé d'une platine pour pouvoir ajuster sa position très précisément dans les trois directions. Enfin, elle est reliée à un ordinateur qui enregistre les photos prises tout au long de l'essai, avec le logiciel de pilotage et d'acquisition Camware. Il est également équipé du logiciel de

calculs scientifiques MatLab de façon à pouvoir lancer le programme de corrélation d'images « Correli^{LMT} Q4 » ; la fonction « texture » de ce programme est utilisée lors de la mise au point avant l'essai, pour s'assurer de la qualité des photos prises.

Plusieurs chercheurs regroupés autour de François Hild et de Stéphane Roux ont mis au point des protocoles permettant d'exploiter cet essai mécanique à l'aide d'une technique de mesure basée sur la corrélation d'images [35-36]. Il est ainsi possible d'obtenir, outre la contrainte à la rupture, des grandeurs mécaniques macroscopiques caractéristiques du comportement élastique et de la rupture des matériaux, telles que le module d'Young et le coefficient de Poisson.

c. Détermination du champ de déformation et des paramètres élastiques

L'originalité de la méthode développée au LMT-Cachan réside dans le mode de dépouillement de l'essai brésilien. En effet, le test en lui-même sert essentiellement à déterminer la contrainte à la rupture en traction. Les propriétés élastiques E et ν sont quant à elles difficiles à identifier, les déformations dans le plan diamétral étant trop faibles pour être mesurées avec précision. Mais le développement récent de mesures de champs de déplacement, sans contact, par corrélation d'images, permet d'accéder avec une précision suffisante à de petits déplacements et sur des objets de dimensions réduites, afin de déterminer E et ν . Lors de la charge de l'éprouvette sa section circulaire est photographiée tout au long de sa déformation, à intervalles réguliers et rapprochés, jusqu'à la rupture. Les images ainsi récoltées sont ensuite analysées et corrélées entre elles.

i Principe de la mesure de champs par corrélation d'images

Cette méthode consiste à étudier la déformation induite lors de l'application d'une contrainte connue, mais, contrairement aux méthodes traditionnelles de mesures de déplacements ou de déformations (capteur LVDT, jauges), la corrélation d'images repose sur l'analyse numérique de clichés d'une éprouvette pris à différents instants au cours de sa déformation. En pratique, l'image de la surface plane de l'éprouvette est découpée en petite portions appelée zones d'intérêt (ZOI). Les hétérogénéités de texture de ces ZOI constituent des sortes de « marqueurs » qui permettent de repérer leur position sur chaque image déformée, et de déterminer, en pixels, le déplacement du centre de chaque zone par rapport à l'image initiale

Ces déplacements, dits nodaux par analogie avec la méthode des éléments finis, permettent ensuite au logiciel Correli^{LMT} Q4 de reconstruire le champ de déplacement bidimensionnel, en procédant par approximations et interpolations à partir de fonctions de forme linéaire. Il fournit également une évaluation de l'erreur de la mesure.

Les résultats de Correli^{LMT} Q4 servent enfin à déterminer les propriétés élastiques (module d'Young E et coefficient de Poisson ν) en minimisant l'écart entre les déplacements mesuré et calculé théoriquement, connaissant la valeur de l'effort appliqué correspondant à chaque image. Dans le cas de l'essai Brésilien, cette identification inverse est effectuée par un programme développé sous MatLab au LMT-Cachan : BR_main.

ii Contraintes et limites de la méthode

Le traitement et la corrélation des images supposent que ces dernières soient de très bonne qualité. A cet égard la surface des éprouvettes doit être lisse et plane, et le positionnement

de la caméra et des éclairages particulièrement soigné. Il a donc été effectué une fois pour toutes au début de la campagne d'essais, et pour s'assurer que les échantillons soient toujours placés à la même distance de l'objectif et dans l'axe optique, nous avons utilisé une cale amovible.

Par ailleurs il est indispensable que les images ne présentent pas un niveau de gris uniforme mais au contraire un qu'elles soient tachetées de zones plus ou moins claires appelées « mouchetis », qui serviront de « points de repère » pour étudier la déformation de l'échantillon. Si dans notre cas, comme l'illustre la photo de la figure 5-4, le contraste de phase était suffisant pour remplir cette condition, il peut parfois s'avérer nécessaire de créer artificiellement ce mouchetis, à l'aide d'une peinture par exemple.

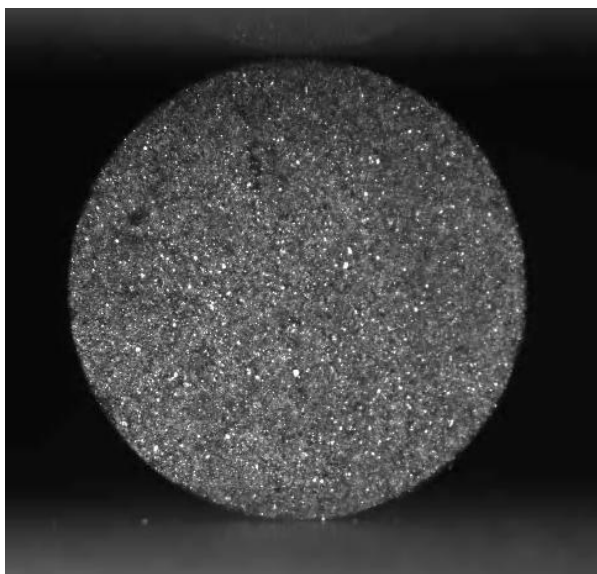


Figure 5-4 : Photographie d'une éprouvette avant la mise sous charge

Enfin, comme tout traitement informatique de données, la corrélation d'images exige de garder un regard critique sur les résultats obtenus, et de veiller à la cohérence des résultats.

d. Elaboration des éprouvettes

Plusieurs essais (minimum 5) ont été effectués pour chaque lot. Nous avons réalisé les essais brésiliens sur des éprouvettes cylindriques dont le diamètre D et la hauteur h mesuraient approximativement $D = 5\text{mm}$ et $h = 4\text{mm}$.

Ces cylindres ont été obtenus à partir de lots de billes fondues les unes à la suite des autres, dans les mêmes conditions : sous 0,2atm d' O_2 , avec une température maximale de 2100°C et refroidies rapidement par coupure des lasers. Comme nous l'avons montré au chapitre 3, ce mode de refroidissement n'aboutit pas à une pérovskite pure car il ne permet pas suffisamment d'échanges d'oxygène entre le gaz et le liquide puis le solide. Par conséquent, dans les billes obtenues la périphérie et le cœur présentent des microstructures différentes, comme le montre le cliché de la figure 5- 5.

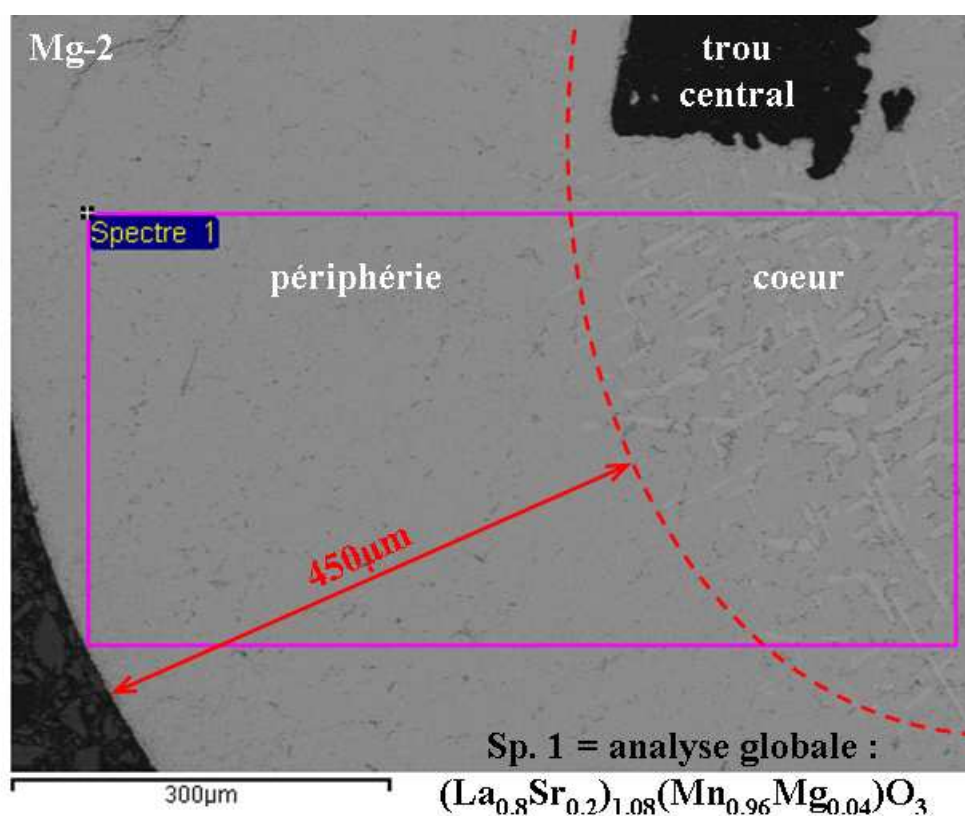


Figure 5-5 : Micrographie MEB d'une bille de la série 2 dopée au magnésium ; la ligne en pointillés rouge marque la limite entre les zones dénommées « cœur » et « périphérie »

L'observation au MEB révèle que les phases présentes sont les mêmes que celles généralement observées dans les billes non dopées et refroidies rapidement, c'est-à-dire LSM, (LS)₂M et éventuellement MnO ou La₂O₃. Les analyses EDS révèlent que les dopants sont répartis dans ces phases et n'en forment pas de nouvelles, comme on peut le voir sur les clichés de la figure 5- 6. Les analyses globales indiquées sont de la forme : (La_{1-x}Sr_x)_{1-y}Mn_{1-d}D_dO₃ (l'écart à la stœchiométrie en oxygène, δ, est omise pour alléger l'écriture). Les valeurs de x, (1-y) et d ont été calculées de la façon suivante :

$$x = \frac{[\text{Sr}]}{[\text{Sr}] + [\text{La}]} ; 1 - y = \frac{[\text{La}] + [\text{Sr}]}{[\text{D}] + [\text{Mn}]} ; d = \frac{[\text{D}]}{[\text{D}] + [\text{Mn}]}$$

où [Sr], [La], [Mn] et [D] sont les teneurs en strontium, lanthane, manganèse et dopant, respectivement, déterminées par EDS en %atomique.

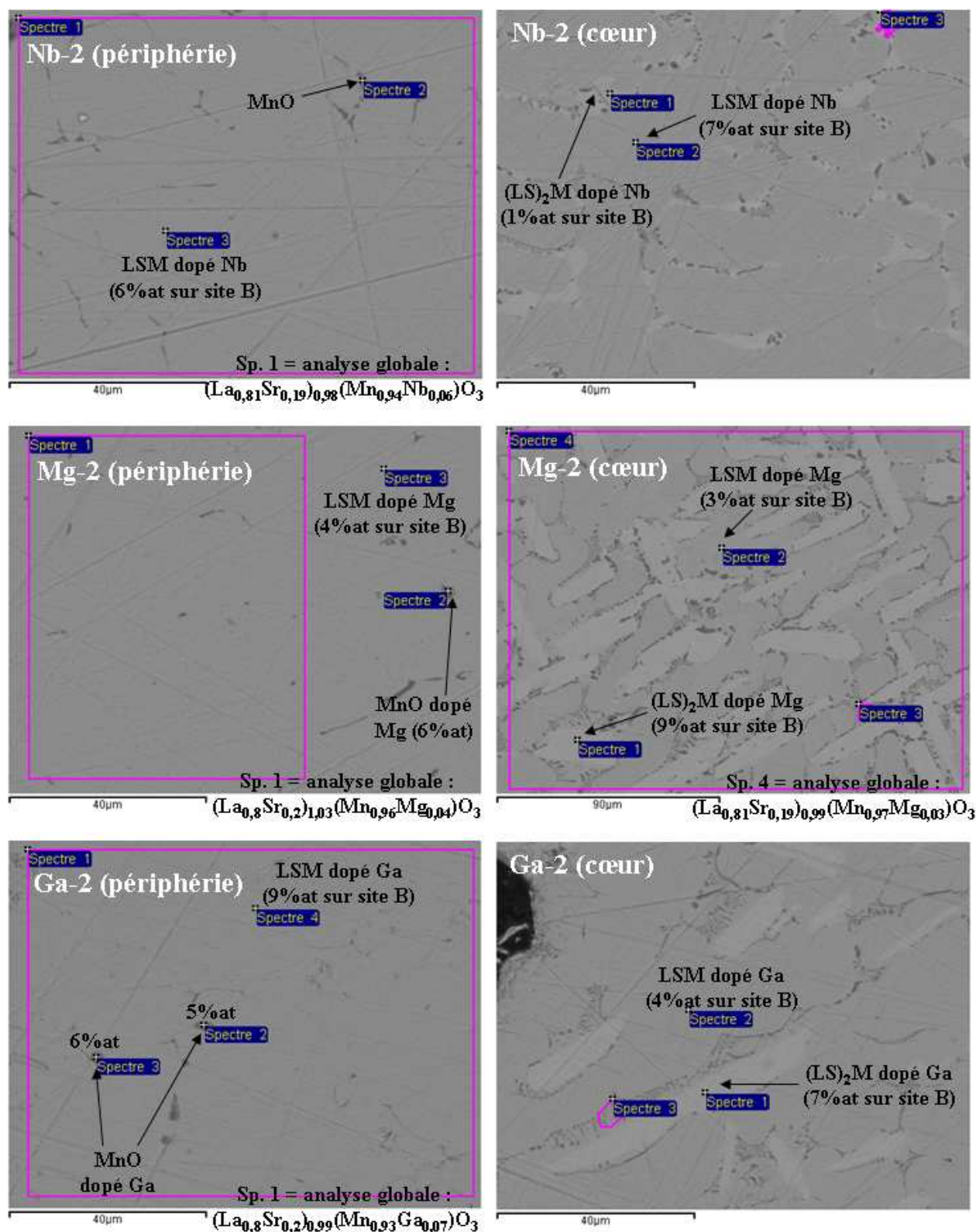


Figure 5-6 : Micrographies MEB de billes de la série 2, au niveau de la périphérie (images de gauche) et du cœur des billes (images de droite)

La procédure de fusion avec refroidissement lent, qui permet d'obtenir directement une pérovskite pure, n'a pas été mise en œuvre car l'appliquer aux trente billes constituant chaque lot aurait pris beaucoup trop de temps. Pour corriger le défaut d'oxygène (et l'hétérogénéité en termes de phases) résultant de cette entorse au protocole, les billes ont été ensuite recuites sous air à 1100°C pendant 10h, avant d'être broyées à la main dans un mortier en alumine de façon à obtenir une poudre suffisamment fine pour être facilement compactée — des photos prises aux MEB ont montré que la taille moyenne des grains était de l'ordre de 20 à 30µm. Des échantillons de 400mg de poudre ont été pressés dans une matrice de 5mm de diamètre, sous 125MPa, puis frittés dans des creusets en alumine, à 1400°C pendant 2h, paramètres choisis pour que les frittés présentent au final une porosité proche de celle d'une couche de cathode, de l'ordre de 20%. Pour le frittage, nous avons pris soin de déposer les cylindres crus sur un lit de poudre de la même composition, provenant des pastilles préfrittées à 1100°C et non utilisées pour fondre les billes. Cette précaution visait à éviter d'une part que les frittés n'adhèrent à la nacelle, car en les décollant nous aurions risqué de les abimer ; d'autre part à empêcher la perte de manganèse par diffusion dans l'alumine. Nous avons aussi recouvert de cette poudre les cylindres afin de les protéger des pollutions d'éventuelles chutes de matière provenant du four ; cette gangue visait également à « amortir » les échanges gazeux entre l'air et les frittés, de façon à prévenir l'apparition de fissures sous l'effet de la prise d'oxygène par le LSM. A l'issue de ce frittage, le diamètre, la hauteur et la masse de chaque cylindre ont été mesurés afin d'en calculer la porosité.

e. Réalisation des essais

Une fois les cylindres réalisés les essais se déroulent de la façon suivante :

- l'éprouvette est déposée sur le plateau inférieur de la presse qui est actionné jusqu'à ce que le cylindre soit au contact du plateau supérieur ;
- la mise au point est faite sur le moniteur de la caméra ;
- cette image est capturée et, dans la perspective des traitements de corrélation, sa qualité vérifiée en lançant une application du programme Correli^{LMT} Q4 : sur sélection d'un domaine correspondant à la section circulaire visible de l'éprouvette, l'application affiche plusieurs graphes, notamment :
 - l'histogramme des niveaux de gris : celui-ci doit être assez étalé pour optimiser la construction du champ de déplacement, sans pour autant que la saturation ne devienne trop importante ; un compromis doit donc être trouvé ;
 - la fluctuation moyenne des niveaux de gris : le programme découpe le domaine circulaire sélectionné en imagerie et étudie le niveau de gris de chacune pour déterminer comment il fluctue sur l'ensemble de la région. Cette opération est répétée pour différentes tailles (en pixels) d'imagerie, de façon à représenter la fluctuation en fonction de cette taille ; nous y reviendrons plus en détails dans le paragraphe suivant ;
- on lance simultanément la montée en charge et l'acquisition des données (efforts et déplacements) et des images ;
- la rupture de l'éprouvette se manifeste par une chute brutale (en valeur absolue) de la force appliquée ; l'essai est alors arrêté.

Deux types de données sont collectés :

- d'une part le déplacement et la charge en fonction du temps, enregistrés par l'ordinateur de la presse à une fréquence élevée (10 points par seconde) pour intercepter la valeur la plus proche possible de l'effort maximal avant la rupture ;
- d'autre part les images de l'éprouvette prises par la caméra et acquises par son ordinateur tout au long de l'essai à la fréquence la plus élevée possible compte tenu de la vitesse d'acquisition et de stockage des données numériques (1 image toutes les 2 secondes environ).

Enfin les morceaux de l'échantillon sont récupérés dans le but d'en observer au MEB la surface fracturée :

- « brute », pour étudier le faciès de rupture ;
- polie, pour caractériser la porosité et la nature des phases, et déterminer la composition chimique finale, notamment la concentration en dopant.

f. Exploitation des essais et obtention des résultats

Pour trier les données acquises et sélectionner de façon pertinente les sept images à corréler pour chacune des éprouvettes testées, nous avons écrit un programme sous le logiciel MatLab. Il permet dans un premier temps de définir le domaine de la courbe $F = f(t)$ sur lequel la force varie linéairement, à considérer pour connaître la force associée à chaque image. Car, si le déplacement du plateau inférieur de la presse est imposé et fixé à $1\mu\text{m/s}$, le taux de chargement varie d'un échantillon à l'autre. Or, au début de la mise en compression, de légers phénomènes d'écrasement et de mise en place

peuvent perturber les données du capteur d'effort et induire des irrégularités sur la courbe, comme le montre la courbe de la figure 5-7, qui illustre le mode de sélection des images.

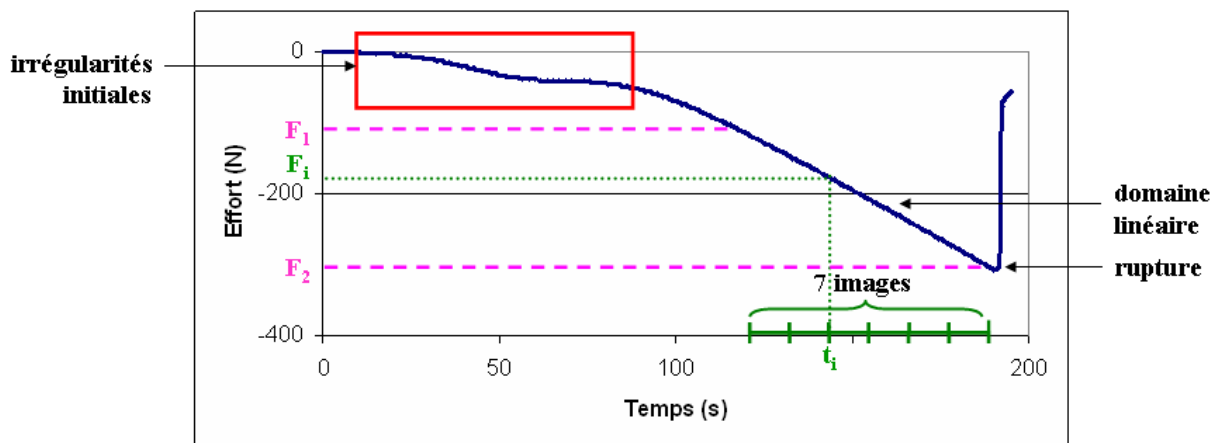


Figure 5-7 : Courbe de l'effort en fonction du temps

La seconde étape consiste à effectuer un tri dans l'enregistrement des forces pour ne garder qu'un point sur dix et obtenir un fichier moins lourd à manipuler. Enfin, le programme sélectionne les images à corrélérer, de manière à en avoir sept (sans compter l'image initiale à charge nulle), réparties à intervalles réguliers sur le domaine linéaire considéré (entre F_1 et F_2). Il permet d'en récupérer les numéros, avec les temps et charges correspondants, dans un fichier excel.

Le traitement par corrélation d'images se fait en deux temps :

- tout d'abord une application du programme Correli^{LMT} Q4 travaille sur la donnée d'une image de référence et de plusieurs images sous charge, pour produire, pour chacune de ces images, les cartographies des champs de déformation et de déplacement ;
- ensuite c'est un autre programme, appelé BR_main, qui, à partir de la force correspondant à chaque image, calcule les valeurs de E et v .

i CorreliLMT Q4

Pour cette application du programme il faut définir plusieurs paramètres :

- la taille de la région d'intérêt (ROI), en pixels ;
- la taille des zones d'intérêt (ZOI), en pixels ;
- le nombre maximal d'itérations à effectuer pour minimiser l'erreur entre le modèle et les données expérimentales ;
- le nombre d'images à corrélérer (sans compter celle de référence, à charge nulle).

Nous avons choisi de travailler sur des ZOI de 16 pixels. En effet, lors de la phase de réglage de l'image précédant l'essai mécanique proprement dit, une application de Correli^{LMT} Q4 représente, outre l'histogramme des niveaux de gris, la fluctuation moyenne des niveaux de gris en fonction de la taille (en pixels) des ZOI. Or, la détection du champ de déplacement sera d'autant plus précise que cette fluctuation sera élevée. Et cette valeur augmente avec la taille des ZOI. Dans notre cas, la fluctuation moyenne atteint son maximum à partir de 16 pixels. Le nombre maximal d'itérations a été fixé à dix. Quant à celui d'images à corrélérer, il doit permettre une précision suffisante sans pour autant que le temps de calcul par le programme ne soit excessif ; lors de la mise au point du programme, le nombre de 7 a été identifié comme étant un bon compromis.

Une fois ces paramètres validés le programme demande de lui indiquer les images à corrélérer et de définir sur l'image de référence le cercle qui délimitera la ROI, c'est-à-dire le périmètre de la face plane de l'éprouvette. Il découpe cette ROI en ZOI de la taille choisie précédemment, puis pour chacune d'elles calcule, par un processus itératif, le champ de déplacement u_{exp} . Ces opérations sont répétées pour toutes les images déformées. Le schéma de la figure 5-8 illustre le principe du découpage de la ROI en ZOI.

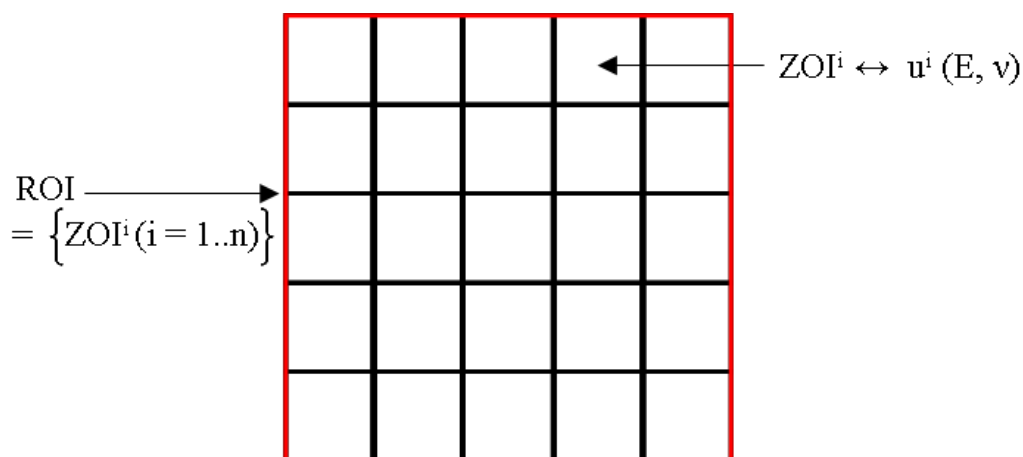


Figure 5-8 : Schéma du découpage de la région d'intérêt (ROI) en zones d'intérêts (ZOI)

A l'issue de ce traitement, le programme représente, pour chaque image de l'éprouvette déformée, les cartographies des champs de déplacement et des déformations (dans les directions contenues dans le plan de la surface considérée), ainsi que l'erreur commise. Il permet également de corriger l'effet de mouvement de corps rigide et en particulier la rotation de l'échantillon au début de l'essai, inévitable sous l'application de la force, et qui peut perturber la détection des déformations. La figure 5-9 illustre cette fonction en montrant les cartographies du déplacement vertical sans (a) et avec (b) la correction.

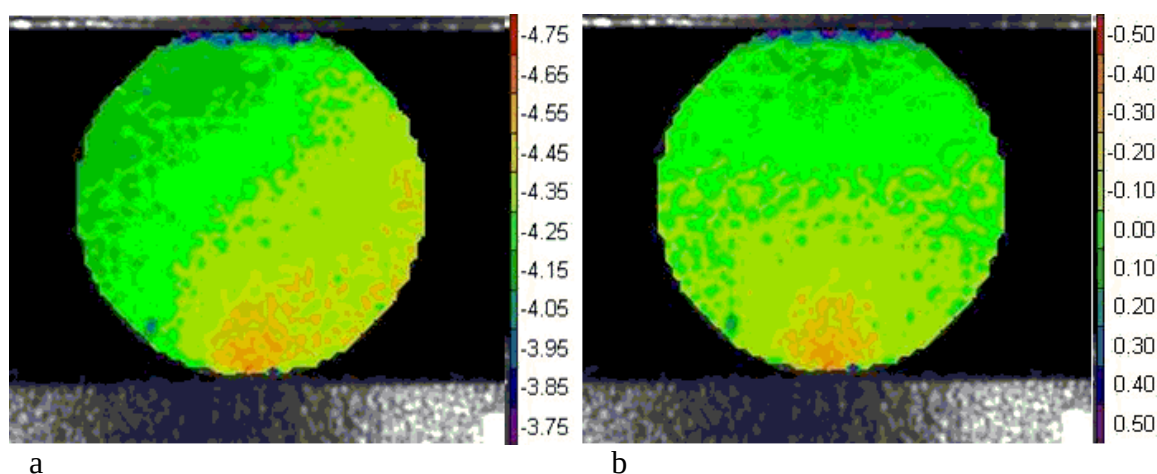


Figure 5-9 : Cartographies du déplacement vertical u_1 sous 70N d'une éprouvette du lot Mg-2 : sans (a) et avec (b) correction du mouvement de corps rigide

Pour analyser les résultats, nous avons considéré le déplacement vertical u_1 , et la déformation ε_{22} dans la direction normale à celle de l'application de la force. Les cartographies de la figure 5-10 donnent des exemples de ces grandeurs.

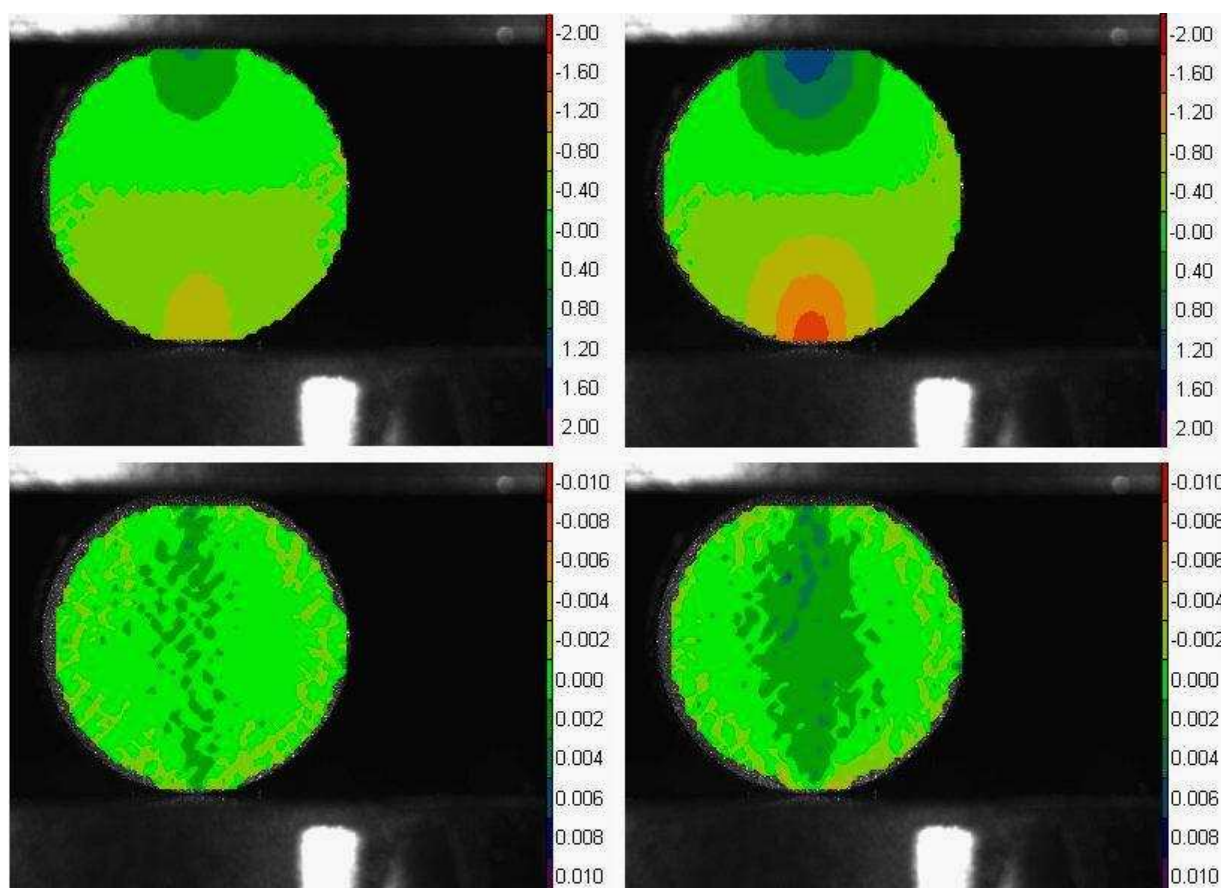


Figure 5-10 : Cartographies, pour une éprouvette du lot Mg-1, du déplacement u_1 (en haut) et de la déformation ε_{22} (en bas) sous 187 N (à gauche) et 359 N (à droite)

Les images du haut montrent que, au cours de la montée en charge, le déplacement s'accroît et reste symétrique par rapport à un axe vertical. On notera qu'il est plus marqué aux pôles que dans la zone centrale, du fait de la force concentrée linéique qui déforme davantage les génératrices du cylindre en contact avec les plateaux. Les figures du bas mettent en évidence les déformations en traction qui concernent particulièrement la

zone médiane, proche du plan diamétral ; c'est dans cette région, plus fortement sollicitée, qu'apparaîtra la fissuration.

Ces informations confirment que l'essai s'est passé dans de bonnes conditions, c'est-à-dire sans propagation, sous l'application de la charge, de fissure préexistante ; en effet dans ce cas la rupture ne serait pas due uniquement à la traction mais aussi à ce défaut, et les résultats seraient moins fiables. C'est ce qu'illustre la figure 5-11, dont la cartographie des déformations (a) révèle que la rupture est initiée par une fissure présente au début de l'essai (b).

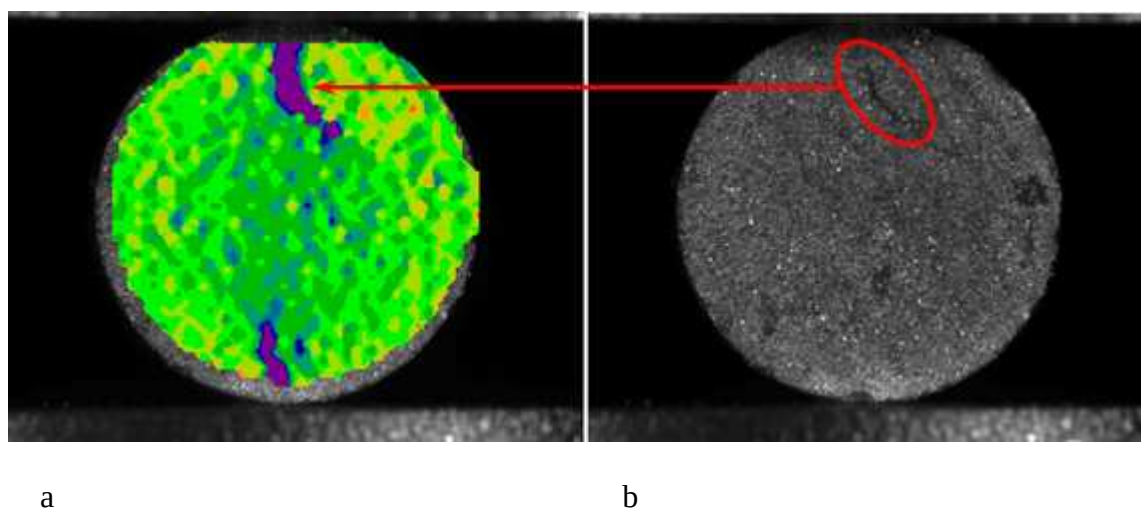


Figure 5-11: Essai perturbé par la présence initiale d'une fissure dans une éprouvette du lot Ga-2

Une fois terminé le traitement de corrélation d'images par Correli^{LMT} Q4, le second programme, « BR_main », est lancé.

ii BR_main

Ce programme consiste à comparer le champ de déplacement expérimental déterminé par Correli avec le champ théorique. Pour un effort donné, ce champ théorique est une fonction des caractéristiques mécaniques (E et ν) du matériau définie sur le modèle donné par la solution analytique de l'essai brésilien avec charges concentrées. Sur la donnée de la charge appliquée associée à chaque image déformée, ainsi que des dimensions initiales (diamètre et hauteur) de l'éprouvette, le module d'Young et le coefficient de Poisson sont identifiés en minimisant l'écart entre les champs de déplacement mesuré (u_{exp}) et calculé (u_{th}). Afin d'obtenir la meilleure précision, cette procédure est réitérée sur des ROI de taille décroissante ; en effet, considérer des disques de plus en plus réduits permet dans un premier temps de s'affranchir des artefacts (physiques ou numériques) liés aux effets de bord de la section. Cependant cela a également pour conséquence d'accroître l'erreur.

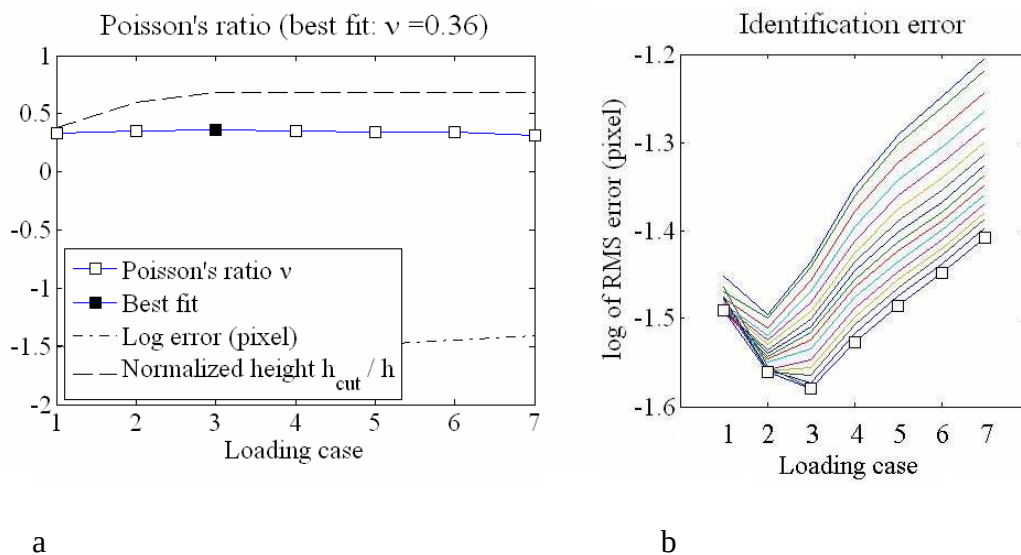


Figure 5-12 : Résultats renvoyés par BR_main pour une éprouvette du lot Mg-1 : coefficient de Poisson (a) et écart-type (b) en fonction du taux de charge ; la graduation de l'axe des abscisses désigne les numéros des images corrélées, qui correspondent à des taux de charges croissants.

Les courbes de la figure 5-12-b correspondent aux différentes tailles de ROI sur lesquelles ont été effectués les calculs. Le graphe montre que l'erreur varie en fonction de l'effort appliqué et passe par une valeur minimale, qui correspond à la meilleure adéquation entre le modèle et les données expérimentales. Ce minimum est également signalé par un carré noir sur la courbe du coefficient de Poisson (Figure 5-12-a), dont la régularité traduit l'homogénéité des résultats sur ce paramètre pour cet essai.

Les valeurs du coefficient de Poisson et de l'erreur, ainsi que celle du module d'Young, sont calculées d'une part selon l'hypothèse dite des « contraintes planes », d'autre part selon celle des « déformations planes », ces deux cas étant rattachés à la forme de l'éprouvette. La théorie des contraintes planes s'applique lorsque sa hauteur est faible devant son diamètre : $h/D < 0,25$ [34]. Lorsque le cylindre est « long », ce sont les conditions des déformations planes qui sont vérifiées. Nous avons utilisé des éprouvettes dont le rapport h/D est proche de 1, ce qui correspond au cas des déformations planes.

Ce dépouillement nous a permis de déterminer, pour chacun des éprouvettes testées, les valeurs du module d'Young et du coefficient de Poisson. Nous avons ensuite mis ces résultats en relation avec les particularités des échantillons (composition, porosité) : cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

4. Résultats et discussion

a. Porosité et composition des éprouvettes

La tenue mécanique d'un matériau est étroitement liée à sa porosité. Un matériau est généralement d'autant plus résistant qu'il est dense. Le tableau 5-1 présente pour chaque lot la porosité totale moyenne P exprimée en %volumique ainsi que la concentration

finale en dopant d' dans les éprouvettes. Cette concentration a été calculée sur la base des résultats d'analyse EDS selon : $d' = \frac{[D]}{[D]+[Mn]} \times 100$ où [D] et [Mn] sont les teneurs (en %at.) en manganèse et en élément dopant (Nb, Ga ou Mg selon le cas) respectivement. Les taux visés sont globalement atteints, exception faite du lot Mg-1 où la faible valeur de d résulte d'une erreur de calcul.

Séries	Réf.	Série 1			Série 2		
Lots	—	Nb-1	Ga-1	Mg-1	Nb-2	Ga-2	Mg-2
P (%)	17	16,28	15,35	16,97	17,80	16,56	19,69
ET _P	1,15	1,80	0,72	0,83	1,49	0,36	1,13
d' (%at)	n.a.	9,6	9,8	3,2	4,6	6	3,7

Tableau 5-1 : Porosité totale (moyenne P et écart-type ET_P)
et composition réelle en dopant (d') des lots étudiés

Les porosités observées sont dans l'ensemble légèrement inférieures à celle visée (20%). La porosité moyenne est peu modifiée d'un lot à l'autre. En revanche l'écart-type au sein de chaque lot est assez important. Cette dispersion est vraisemblablement attribuable au mode de broyage — manuel — qui ne garantit pas que la meilleure reproductibilité de la granulométrie des poudres utilisées pour élaborer les éprouvettes. Le cas des lots Mg-1 et Mg-2 est parlant : leurs taux de dopant, très proches, ne peuvent expliquer la différence de porosité, en revanche les poudres n'ont pas été broyées par la même personne. Par conséquent l'effet des dopants sur la porosité des éprouvettes peut être considéré comme relativement négligeable.

Le taux de porosité n'est pas le seul à avoir un impact sur les propriétés mécaniques, également affectées par le type de porosité (ouverte ou fermée) [28], et la répartition des

pores, comme l'ont montré Dorey et al. [37]. Nous avons donc observé au MEB des coupes d'éprouvettes, récupérées après les essais et polies. Les micrographies de la figure 5-13 révèlent une porosité répartie de manière homogène, sans former de « clusters ». Deux populations semblent être à distinguer : d'une part des pores très fins ($1\mu\text{m}$ environ), d'autre part plus importants, de l'ordre de 5 à $10\mu\text{m}$. Le lot Nb-1 paraît cependant ne présenter que la seconde catégorie.

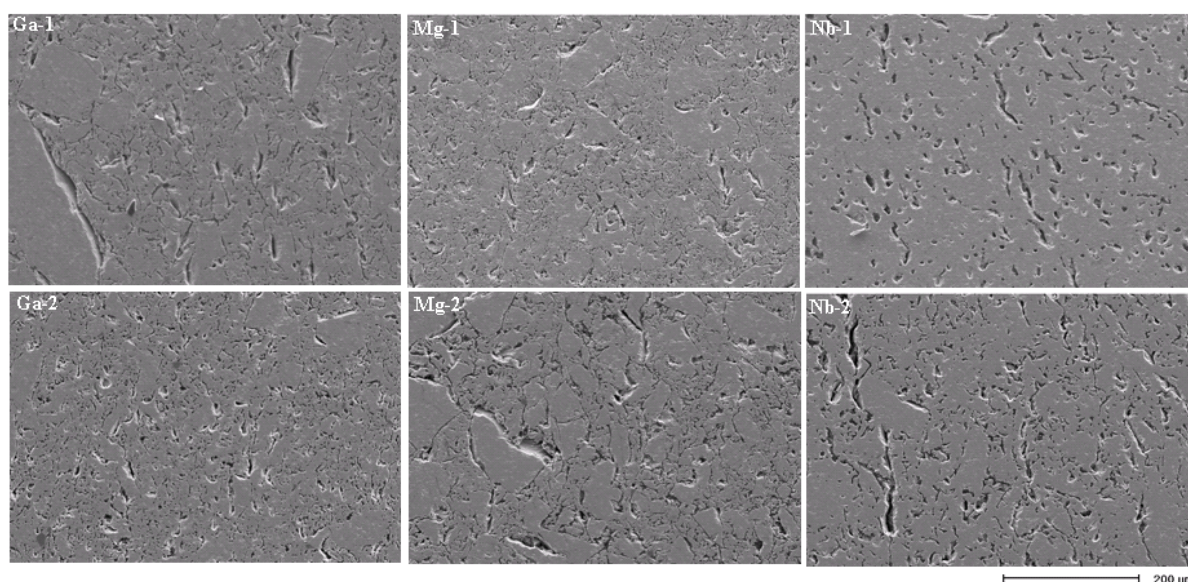


Figure 5-13 : Micrographies MEB de coupes d'éprouvettes illustrant le type et la répartition de la porosité des lots étudiés

b. Coefficient de Poisson et isotropie du matériau

Comme nous l'avons dit plus haut, le coefficient de Poisson de chaque éprouvette est calculé suite à la corrélation des images enregistrées au cours de l'essai. Les valeurs moyennes de ν , pour les différents lots, sont portées sur la figure 5-14.

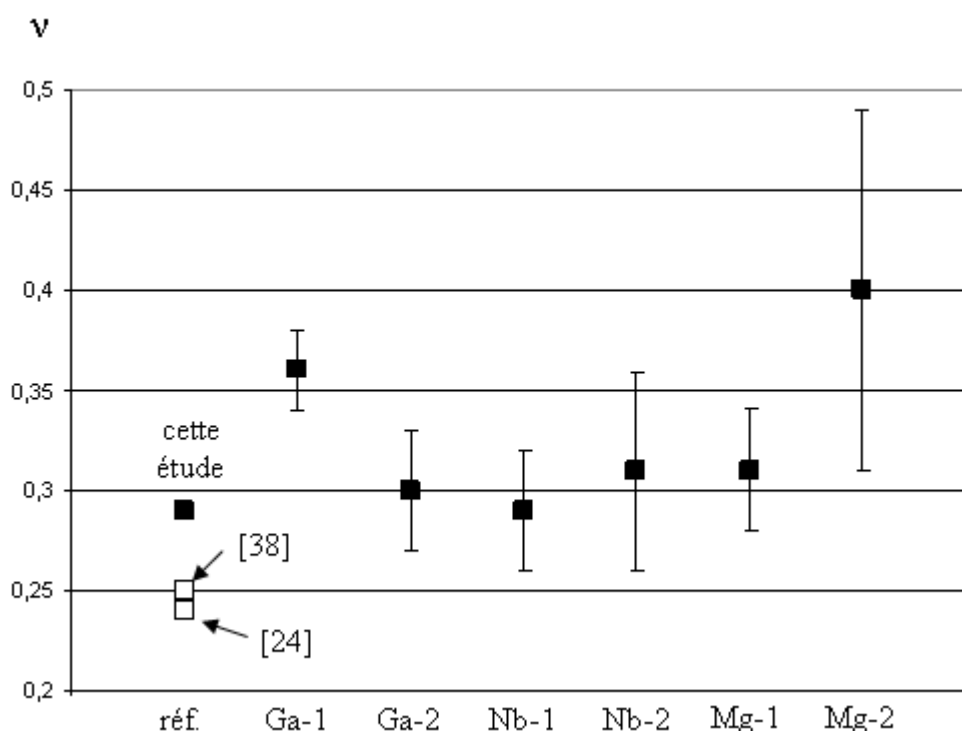


Figure 5-14 : Coefficient de Poisson moyen sur chacun des lots étudiés comparés à ceux de la littérature

Les barres d'erreur, qui représentent l'écart-type exprimé en pourcentage de la valeur moyenne, rendent compte de l'importante dispersion des données. Les coefficients de Poisson trouvés sont très proches, oscillant entre 0,28 et 0,31, exception faite de la série Ga-1 qui se distingue d'une part par une moyenne supérieure (0,36), d'autre part par une dispersion plus réduite. Mais, quoique globalement supérieurs à ceux de la littérature, nos résultats sont très proches de 0,3, valeur couramment admise pour un matériau, pas parfaitement isotrope (ν vaudrait 0,25), mais ne présentant pas non plus d'anisotropie particulièrement marquée. Il est donc raisonnable d'admettre l'isotropie des LSM étudiés, hypothèse qui nous permettra de calculer simplement la résistance en traction.

c. Résistance en traction

Comme nous l'avons déjà évoqué, l'essai brésilien en lui-même fournit l'effort maximal appliqué avant la rupture. De cette valeur, et des dimensions de l'éprouvette, se déduit la contrainte à la rupture, qui donne la résistance en traction. Pour les matériaux isotropes, elle est obtenue par la formule :

$$\sigma_{\text{Rtr}} = \frac{2F}{\pi Dh}$$

où F, l'effort appliqué en Newton, D le diamètre et h la hauteur de l'éprouvette en millimètres, donnent σ_{tr} en Mégapascal [34].

Sur le graphe de la figure 5-15, chaque point correspond à une éprouvette, et relie directement sa résistance en traction à sa porosité. Exception faite du lot Mg-2, au sein de chaque lot, σ_{Rtr} diminue lorsque la porosité augmente, mais plus ou moins vite selon les cas : la baisse est beaucoup plus rapide pour les LSM de référence et ceux du lot Ga-1, que pour ceux des lots Nb-1, Mg-1 et Nb-2. Ce dernier se distingue par des contraintes à la rupture globalement plus élevées que dans les autres lots, et de 1,5 à 5 fois supérieures à celle du produit non dopé, à porosités égales. Les LSM contenant 3,7% de Mg (lot Mg-2) se démarquent de la tendance générale avec une résistance en traction à peu près constante, à 7MPa ; cette indépendance à la porosité peut s'avérer très intéressante pour l'application visée, à condition de parvenir à augmenter la valeur de σ_{Rtr} , globalement plus faible que dans les autres lots dopés.

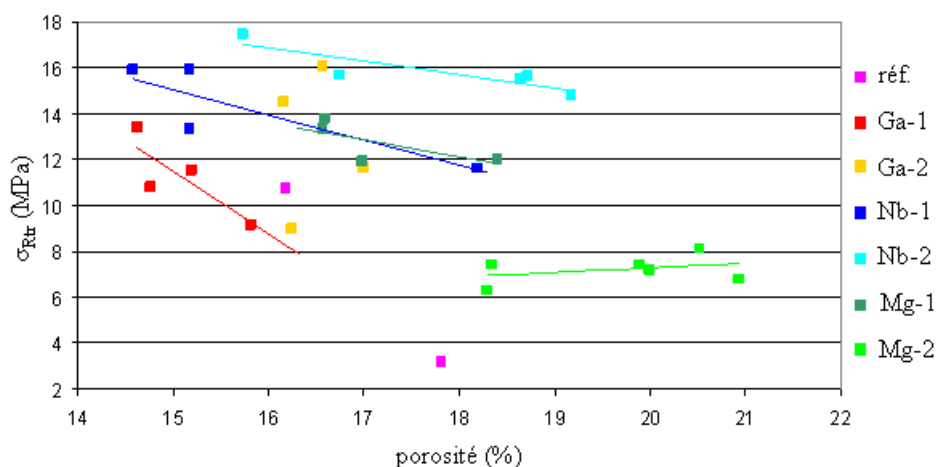


Figure 5-15 : Contrainte à la rupture en traction en fonction de la porosité pour chacune des éprouvettes testées ; les points « réf. » correspondent aux échantillons non dopés

Enfin, la contrainte à la rupture dans le lot Ga-2 présente une grande variabilité, alors même que ces éprouvettes ont des porosités très proches ; pour cette raison, il est difficile de situer ce lot par rapport aux autres.

d. Module d'Young

La figure 5-16 présente nos résultats pour le module d'Young, calculé d'après la corrélation d'images, en fonction de la porosité. Sur le graphe 5-16-b, l'échelle est élargie de manière à faire apparaître également les données de Giraud et al., obtenues par résonance d'ultra-sons [28], et celles de Nishikawa déduites de la déformation d'éprouvettes soumises à des essais de flexion 3-points [39].

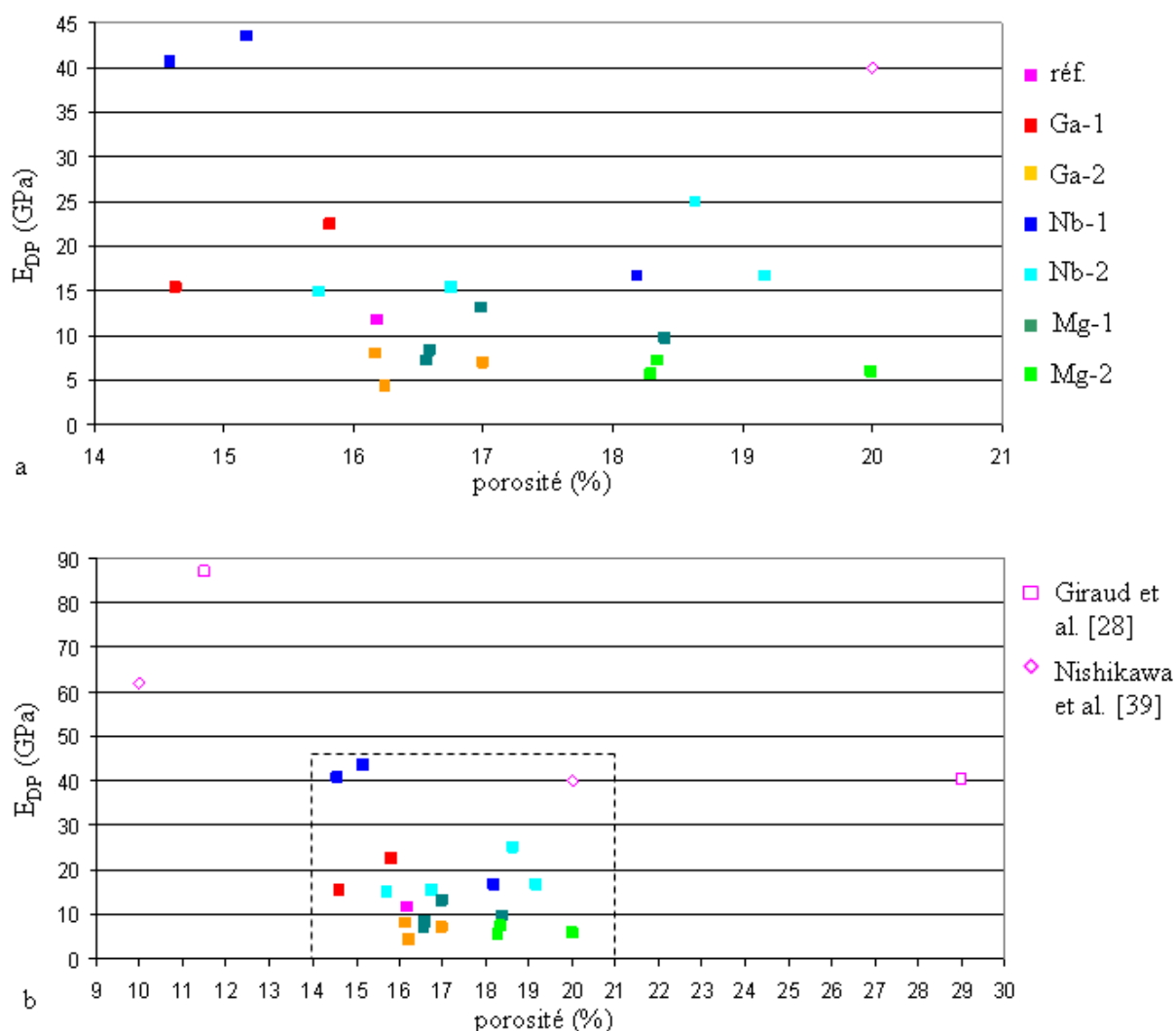


Figure 5-16 : Module d'Young en fonction de la porosité pour comparer les lots de LSM étudiés (a) et les mettre en regard des données de la littérature (b)

Comme le montre le graphe b, les valeurs publiées pour le module d'Young par l'équipe de Giraud sont très éloignées de celles de Nishikawa et al. S'agissant dans les deux cas de LSM à 20% de strontium, ces écarts peuvent être liés soit aux techniques de mesure employées, soit à de possibles différences au niveau de la distribution de la porosité : une répartition hétérogène et la présence de « clusters » de pores dans les échantillons de Giraud et al. pourraient expliquer que leurs résultats sont dans l'ensemble supérieurs à

ceux du groupe de Nishikawa. Les mêmes hypothèses sont par ailleurs valables pour interpréter l'écart avec nos propres valeurs.

La tendance attendue — une diminution de E quand la porosité augmente — est visible si l'on considère l'ensemble de nos résultats, tous dopants confondus ; en revanche ce n'est pas le cas au sein de chaque lot, ce qui peut être attribuable à la grande dispersion et au faible nombre des résultats. De ce fait la représentation du module d'Young en fonction de la porosité n'est pas vraiment pertinente et ne permet pas de comparer entre eux nos différents lots.

Or comme nous l'avons évoqué plus haut, pour l'application visée le matériau sera d'autant plus intéressant, sur le plan mécanique, qu'il associera une résistance en traction et un module d'Young élevés. Nous avons donc porté σ_{Rtr} en fonction de E sur le graphe de la figure 5-17.

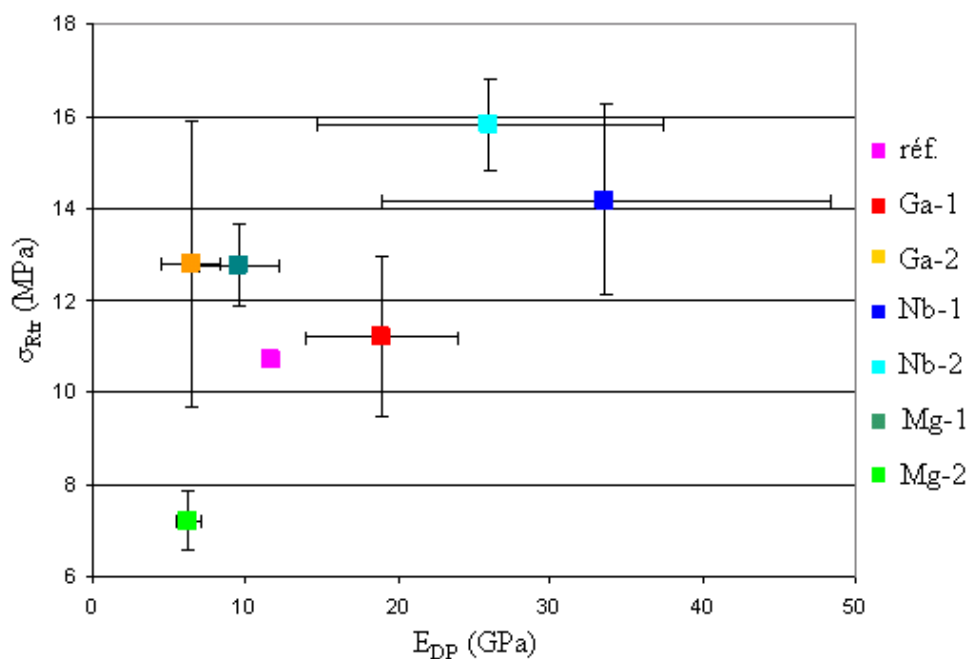


Figure 5-17 : Contrainte à la rupture en traction en fonction du module d'Young

Ce mode de représentation des résultats ne permet évidemment pas de s'affranchir de leur dispersion, très importante comme le rappellent les écarts-types illustrés par les barres d'erreur. Néanmoins le dopage au niobium semble conférer au LSM une meilleure tenue mécanique que les autres dopants, comme en témoignent les lots Nb-1 et Nb-2, dont la résistance en traction et le module d'Young semblent en moyenne supérieurs à ceux des autres lots. Ces compositions pourraient donc être retenues pour faire l'objet d'une étude approfondie, avec notamment des essais plus nombreux de manière à pouvoir traiter leurs résultats par une analyse statistique de type Weibull et ainsi contourner l'effet de la dispersion des résultats.

e. Faciès de rupture

Les demi-éprouvettes ont été récupérées après les essais brésiliens pour les observer au MEB. Comme le montre le cliché de la figure 5-18-a, la surface rompue n'est fissurée que sur une seule partie : la rupture semble intervenir dès que la fissuration s'est propagée jusqu'à la moitié de la hauteur h du cylindre. Des plissements, visibles au niveau des grains, peuvent correspondre aux clivages ayant permis d'accommoder les déformations. Relativement plus marqués et étendus pour l'éprouvette du lot Nb-1 (Figure 5-18-c), ces plissements sont vraisemblablement à l'origine, au moins en partie, de la meilleure résistance mesurée.

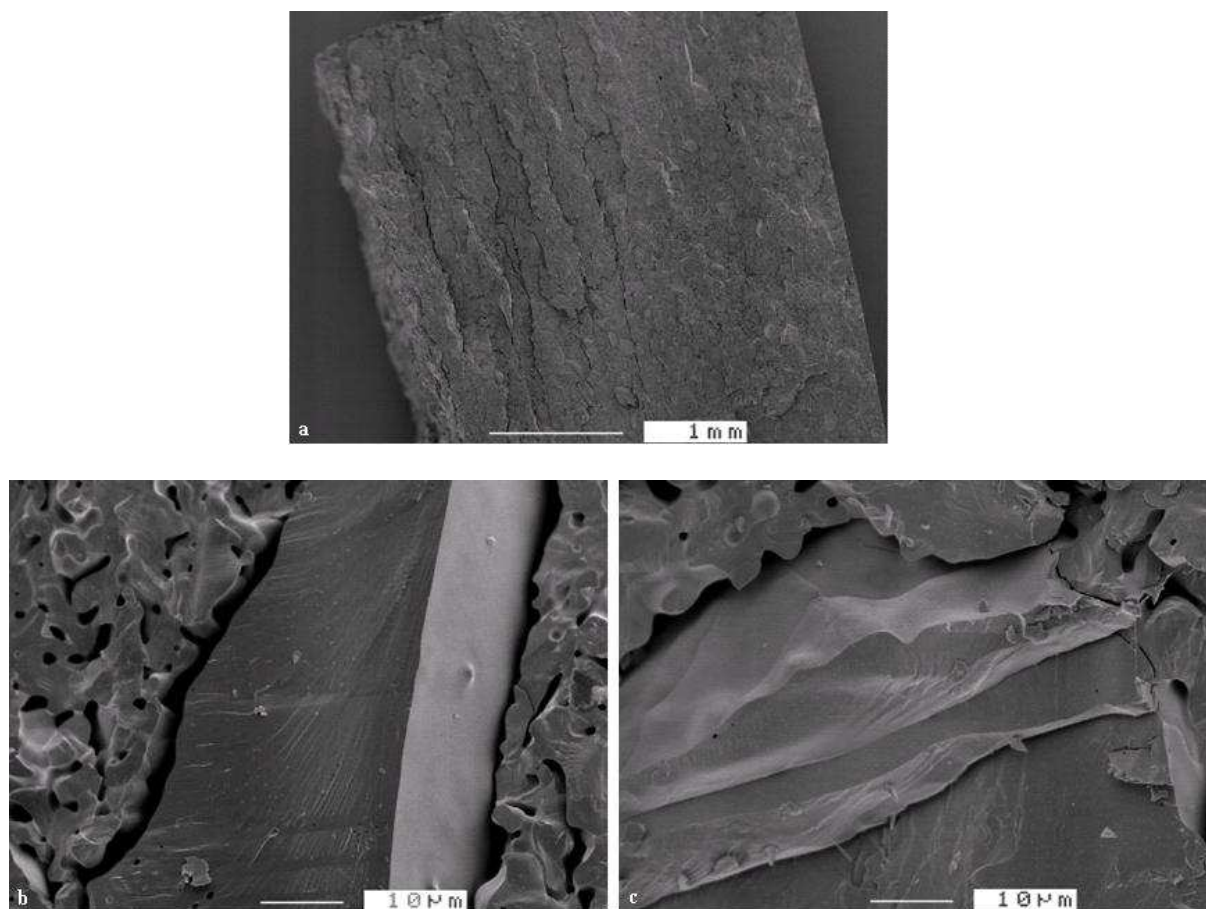


Figure 5-18 : Micrographies MEB de la surface fracturée d'éprouvettes des lots Ga-1 (a), Mg-1 (b) et Nb-1 (c)

Conclusion

Dans ces pages nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques du LSM, relativement peu investiguées dans la littérature, et dont la connaissance est cependant requise pour pouvoir optimiser la configuration des futures piles SOFC de Saint-Gobain. Nous avons mené une étude exploratoire sur la possibilité d'améliorer la tenue mécanique du LSM par l'introduction de dopants soigneusement sélectionnés, en comparant leur effet sur la résistance en traction et sur le module d'Young du LSM. A ces fins nous avons mis en œuvre une technique originale pour mesurer les caractéristiques élastiques :

la corrélation d'images enregistrées au cours d'essais de fendage par traction indirecte — méthode qui n'avait semble-t-il encore jamais été appliquée à des céramiques (hormis les bétons) et dont nos essais montrent qu'elle est adaptée aussi à ce type de matériaux.

Nos résultats font apparaître des tendances, selon lesquelles la présence de 5 ou 10% de niobium en substitution du manganèse renforcerait la tenue mécanique du LSM. Nous avons également constaté que la contrainte à la rupture en traction du lot Mg-2 paraît peu sensible à la porosité, ce qui pourrait se révéler intéressant, si l'on parvient à augmenter sa valeur. Dès lors, trois pistes semblent être à retenir en vue d'une poursuite de l'étude : les dopages à 5% de magnésium, et 5 et 10% de niobium.

Toutefois l'importante dispersion des résultats, qui caractérise tous les lots considérés, incite à rester très prudent dans leur exploitation, et suggère d'effectuer d'autres essais, en quantité suffisante pour analyser les données à l'aide d'une approche statistique. A cet égard, une sélection s'impose dans les compositions afin d'en restreindre le nombre, d'où l'intérêt d'avoir pu identifier les pistes les plus prometteuses.

Par ailleurs, comme nous l'avons dit la porosité des matériaux joue un grand rôle dans leur tenue mécanique. L'introduction des dopants dans les LSM que nous avons étudiés peut avoir modifié leur densification et induit plus ou moins de porosité selon les cas. Mais la granulométrie des poudres initiales est également un facteur capital lors du frittage. Or pour notre étude les poudres ont été obtenues par un broyage manuel qui rend difficile le contrôle de la distribution granulométrique. De ce point de vue aussi la réalisation d'essais sur des quantités de matières plus importantes permettra de mettre en œuvre des procédés automatisés (broyeur planétaire par exemple) et d'assurer la reproductibilité du broyage.

Références bibliographiques

- [1] Y.C. Hsiao, J. R. S. (1997). "The degradation of SOFC electrodes." Solid State Ionics **98**(1-2): 33-38.
- [2] A. Selimovic, M. K., T. Torisson, and M. Assadi (2005). "Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells " Journal of Power Sources **145**(2): 463-469.
- [3] J. Laurencin, G. D., F. Lefebvre-Joud, and M. Dupeux (2008). "A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: Case of the planar cell configuration." Journal of the European Ceramic Society **28**: 1857-1869.
- [4] C.S. Montross, H. Y., and M. Dokiya (2002). "Thermal stresses in planar solid oxide fuel cells due to thermal expansion differences " British Ceramic Transactions **101**(3): 85-93.
- [5] J. Malzbender, R. W. S. (2007). "Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells." Journal of Power Sources **173**: 60-67.
- [6] H. Yakabe, T. O., M. Hishinuma, and I. Yasuda (2001). "3-D model calculation for planar SOFC." Journal of Power Sources **102**(1-2): 144-154.
- [7] Virkar, A. V. (2007). "A model for solid oxide fuel cell (SOFC) stack degradation " Journal of Power Sources **172**(2): 713-724.
- [8] H.T. Lim, A. V. V. (2008). "A study of solid oxide fuel cell stack failure by inducing abnormal behavior in a single cell test " Journal of Power Sources **185**(2): 790-800.

-
- [9] T. Zhang, Q. Z., W. L. Huang, Z. Xie, and X. Xina (2008). "Stress field and failure probability analysis for the single cell of planar solid oxide fuel cells." Journal of Power Sources **182**: 540-545
- [10] H. Yakabe, Y. B., T. Sakurai, and Y. Yoshitaka (2004). "Evaluation of the residual stress for anode-supported SOFCs." Journal of Power Sources **135**: 9-16.
- [11] W. Fischer, J. M., G. Blass, and R.W. Steinbrech (2005). "Residual stresses in planar solid oxide fuel cells." Journal of Power Sources **150**: 73-77.
- [12] J. Malzbender, W. F., and R.W. Steinbrech (2008). "Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells." Journal of Power Sources **182**: 594-598.
- [13] A. Nakajo, C. S., G. Härkegård, and O. Bolland (2006). "Modeling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC." Journal of Power Sources **158**: 287-294.
- [14] C.K. Lin, T.T. C., Y.P. Chyoub, and L.K. Chiang (2007). "Thermal stress analysis of a planar SOFC stack." Journal of Power Sources **164**: 238-251
- [15] M. Mori, H. I., N. Mori, and T. Abe (1993). Mechanical and Electrical Properties of Alkaline Earth Metal Doped Lanthanum Chromites. 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, NJ, The Electrochemical Society.
- [16] N.M. Sammes, R. R., and M.G. Fee (1994). "The Effect of Sintering on the Mechanical Properties of SOFC Ceramic Interconnect Materials." Journal of Materials Science **29**: 4319-4324.
- [17] N.M. Sammes, R. R., and C.E. Hatchwell (1995). High Temperature Mechanical Properties of Calendar Rolled Lanthanum Chromite Interconnect Material. 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. O. Y. M. Dokiya, H. Tagawa, and S.C. Singhal. Pennington, NJ, The Electrochemical Society: 952-959.
-

-
- [18] N.M. Sammes, F. M. K., H. Näfe, and F. Aldinger (1998). "Mechanical Properties of Solid-State-Synthesized Strontium- and Magnesium-Doped Lanthanum Gallate." Journal of the American Ceramic Society **81**(12): 3104-3108.
- [19] A. Selçuk, A. A. (1997). "Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC) " Journal of the European Ceramic Society **17**(12): 1523-1532.
- [20] A. Atkinson, A. S. (1999). "Residual stress and fracture of laminated ceramic membranes" Acta Materialia **47**(3): 867-874.
- [21] A. Atkinson, A. S. (2000). "Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes " Solid State Ionics **134**(1-2): 59-66.
- [22] M. Fujikane, D. S., S. Nagao, R. Nowak, and S. Yamanaka (2007). "Nanoindentation examination of yttria-stabilized zirconia (YSZ) crystal " Journal of Alloys and Compounds **431**(1-2): 250-255.
- [23] C.M. D'Souza, N. M. S. (2000). "Mechanical Properties of Strontium-Doped Lanthanum Manganite." Journal of the American Ceramic Society **83**(1): 47-52.
- [24] G. Lalitha, P. V. R. (2009). "Elastic behaviour of strontium-doped lanthanum calcium manganites in the vicinity of T_C ." Journal of Physics and Chemistry of Solids **70**: 960-966.
- [25] H. Hazama, T. G., and Y. Nemoto (2000). "Quadrupolar effect in the perovskite manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ " Physical review **B62**: 15012-15020.
- [26] N.G. Bebenin, R. I. Z., and V.V.Ustinov (2009). "Elastic properties of lanthanum manganites." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **321**: 682-685.
- [27] T.W. Darling, A. M., E.G. Moshopoulou, S.A. Trugman, J.J. Neumeier, J.L. Sarrao, A.R. Bishop, and J.D. Thompson (1998). "Measurement of the elastic tensor of a single
-

crystal of $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ and its response to magnetic fields." Physical review **B57**: 5093-5097.

[28] S. Giraud, J. C. (2008). "Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature." Journal of the European Ceramic Society **28**(1): 77-83.

[29] B. Vertruyen, S. H., A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, and B. Raveau (2002). "Magnetic properties of Ga-doped lanthanum manganites with controlled oxygen stoichiometry." Crystal Engineering **5**: 299-306.

[30] D.L. Meixner, R. A. C. (2002). "Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite." Solid State Ionics **146**: 273-284.

[31] S. Kuharuangrong, T. D., and P. Aungkavattana (2004). "Effects of Co and Fe addition on the properties of lanthanum strontium manganite." Materials Letters **58**(12-13): 1964-1970.

[32] O. Z. Yanchevski, O. I. V. y., A. G. Belous, A. I. Tovstolytkin, and V. P. Kravchik (2006). "Synthesis and Characterization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Manganites." Physics of the Solid State **48**(4): 709–716.

[33] R.V. Wandekar, B. N. W., and S.R. Bharadwaj (2009). "Crystal structure, electrical conductivity, thermal expansion and compatibility studies of Co-substituted lanthanum strontium manganite system." Solid State Sciences **11**: 240-250.

[34] P. Jonsén, H.Å. H., and K. Sommer (2007). "Tensile strength and fracture energy of pressed metal powder by diametral compression test." Powder Technology **176**: 148–155

[35] F. Hild, S. R. (2005). "Digital Image Correlation: From Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties - a Review." Strain.

- [36] G. Besnard, F. H., and S. Roux (2006). "“Finite-Element” Displacement Fields Analysis from Digital Images: Application to Portevin–Le Châtelier Bands." Experimental Mechanics **46**: 789-803.
- [37] R.A. Dorey, J. A. Y., and P.A. Smith (2002). "Effect of pore clustering on the mechanical properties of ceramics." Journal of the European Ceramic Society **22**: 403-409.
- [38] N.M. Sammes, Y. D. (2000). "the mechanical properties of ceramic materials for solid oxide fuel cells." Electrochemical Proc.: 671-679.
- [39] T. Nishikawa, D. O., S. Honda, and H. Awaji (2003). "Mechanical and Electrical Properties of Porous Lanthanum Strontium Manganite at Operating Temperature " Journal of the Society of Materials Science, Japan **52** (6): 587-591.

Conclusion générale

Cette étude nous a donné l'occasion de faire une revue des informations disponibles sur les manganites de lanthane et de strontium. Malgré le nombre important des publications ce matériau demeure très complexe et toutes ses propriétés, tous ses mécanismes de conduction, d'adaptation de la composition aux conditions environnantes, ne sont pas encore parfaitement compris. Nous avons cherché à renouveler le thème en l'abordant par le biais d'un mode d'obtention dont l'application au LSM n'avait encore jamais été rapportée : la fusion en lévitation aérodynamique sous lasers. L'emploi de cette technique visait à reproduire à l'échelle laboratoire la fusion en four à arcs électriques. Envisagé par Saint-Gobain pour la production industrielle du LSM comme matériau de cathode de SOFC, ce procédé n'est mis en œuvre à l'heure actuelle que dans des fours d'essais.

Le parallèle entre la lévitation d'une part et le four à arcs d'autre part n'est faisable que dans une certaine mesure, car ces techniques divergent par bien des aspects, au-delà de la simple question de la quantité de matière générée : l'absence de creuset — source de pollution — dans le cas de la lévitation, les conditions de refroidissement, le choix de l'atmosphère sous laquelle se déroule la fusion, sont autant de paramètres qui différencient les deux procédés. Mais ils ont en commun le passage de la matière par l'état liquide. Or, quel que soit le volume du bain de fusion (quelques mm³ ou plusieurs m³), les températures très élevées mises en jeu induisent des conditions réductrices qu'il est capital de maîtriser. En cela notre étude a permis de mettre en lumière les paramètres déterminant la pureté du produit obtenu, et de comprendre de quelle manière ils contrôlent son état final. Le bain de fusion constitue un milieu très réducteur qui impose certaines contraintes : il est essentiel d'assurer au liquide puis au solide un apport en oxygène

suffisant pour obtenir un produit purement constitué de la phase LSM de structure pérovskite. Dans les conditions de la fusion laser, et notamment à cause de la taille des billes que l'on ne peut diminuer indéfiniment, cet approvisionnement n'est rendu possible que par un refroidissement contrôlé, ralenti. Pour la fusion à arcs, c'est au contraire la trempe très rapide, permise par des billes beaucoup plus fines, qui assure l'oxygénation du produit. Néanmoins, au vu de la facilité avec laquelle, tout en suivant un protocole rigoureux, des phases autres que le LSM souhaité peuvent être formées, il est probable que tous les paramètres influençant la synthèse par fusion de ce matériau n'aient pas encore été identifiés. Nous avons montré notamment qu'un taux de strontium de l'ordre de 0,3 dans le mélange de poudres initial favorise la formation de la phase que nous avons appelée $(\text{LS})_2\text{M}$; l'obtention de compositions comme le LSM32 est par conséquent plus délicate que celle du LSM20 et des essais supplémentaires seraient nécessaires pour en prouver la faisabilité.

Originalité donc du procédé d'élaboration. Originalité aussi de la technique de caractérisation des propriétés mécaniques : la corrélation d'images n'avait encore à notre connaissance jamais été appliquée à des matériaux céramiques. Les résultats obtenus avec cette technique ne permettent pas de tirer de conclusions définitives pour l'instant car ils sont marqués par une dispersion très importante. Pour contourner cette difficulté un moyen sera de mener des campagnes d'essais sur de plus grands nombres d'éprouvettes afin d'être en mesure d'aborder l'exploitation des données par une approche statistique. Mais les tendances dégagées font ressortir des pistes prometteuses sur lesquelles l'accent pourra être mis à l'avenir pour réaliser de telles études.

Annexe : Protocole de détermination de δ

par titrage iodométrique

Introduction

Le titrage iodométrique fait partie des méthodes présentées dans la littérature comme permettant de déterminer l'écart à la stœchiométrie en oxygène dans les manganites de lanthane, via le dosage des cations Mn^{4+} et Mn^{3+} .

L'expérience se fait en deux temps :

- réduction, par l'acide chlorhydrique, de Mn III et IV en Mn II, suivie de l'oxydation, par le dichlore dégagé, d'une solution d'ions iodure en diiode (1h-1h30)
- dosage du diiode produit, par du thiosulfate de sodium préalablement étalonné (5min)

Le protocole a été à l'origine mis au point par Krogh Andersen et al [1]. La description qui en est faite ci-dessous inclut les synthèses préliminaires ainsi que les schémas des montages ; le mode opératoire principal est suivi d'une explication relative à l'exploitation des résultats.

A. Travaux préliminaires

1. Solution de KI

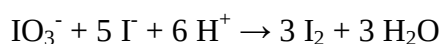
- peser environ 8g de iodure de potassium, noter la masse exacte et l'introduire dans une fiole jaugée de 500ml

-
- ajouter de l'eau déminéralisée et agiter pour dissoudre les cristaux
 - ajuster au trait de jauge

2. Dosage de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Le thiosulfate de sodium utilisé est pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99.5%min 248.17g/mol R.P. NORMAPURTM AR pour analyses Prolabo CAS 27 910 291) ; il est donc nécessaire de déterminer la concentration exacte en ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de la solution obtenue par dissolution de ce produit.

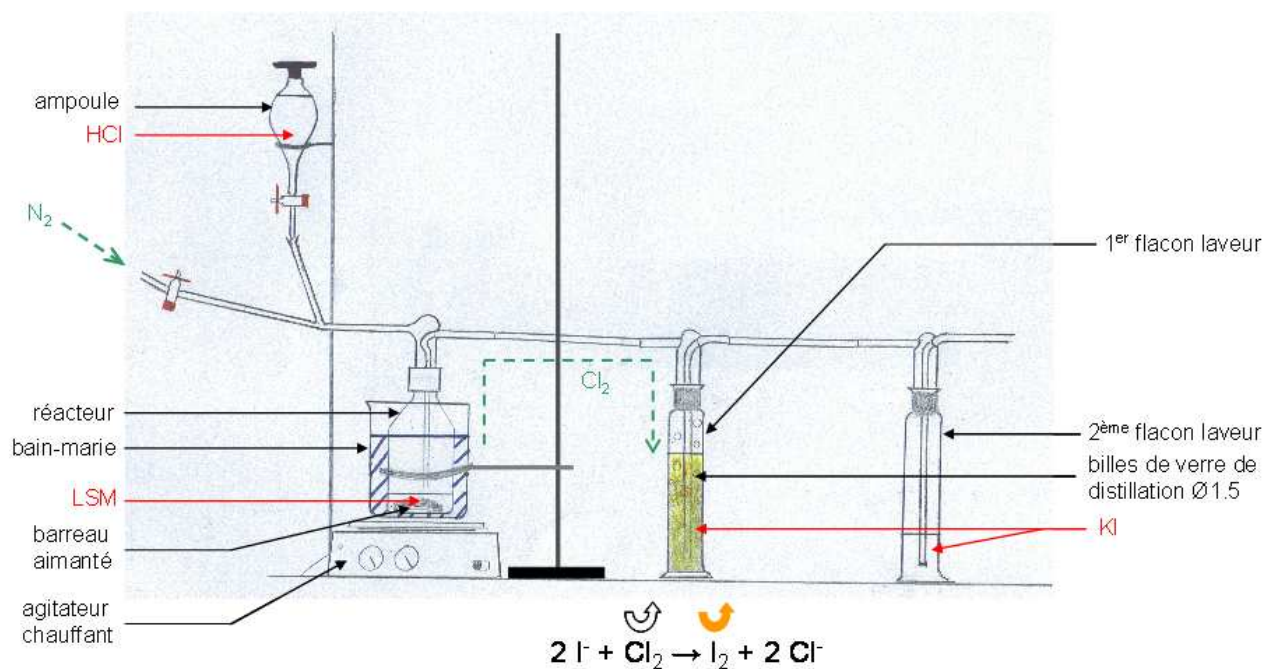
- dans un sabot en verre, peser entre 40 et 50mg d'iodate de potassium (KIO_3) et noter la masse exacte
- vider l'eau de la burette et la rincer avec la solution de thiosulfate (15ml à vider moitié par le bas, moitié par le haut ; répéter l'opération 3 fois) puis la remplir de cette solution et ajuster au zéro
- introduire le iodate dans l'erlen, ajouter $\approx 100\text{ml}$ d'eau et agiter (à la main) jusqu'à dissolution complète des cristaux
- ajouter $\approx 20\text{ml}$ de KI et $\approx 10\text{ml}$ de HCl puis agiter : la solution se colore en jaune du fait de la médiamutation en milieu acide des espèces IO_3^- et I^- en I_2 selon :



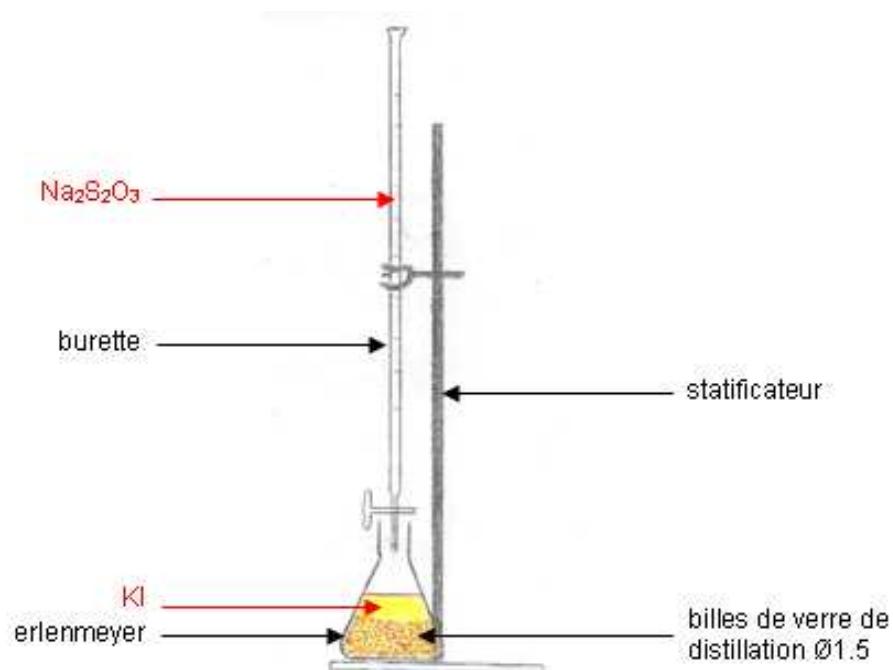
- placer l'erlen sous la burette et faire tomber le thiosulfate jusqu'à décoloration complète du diiode ; noter le volume ajouté à l'équivalence

B. Schéma du montage

1. Montage réactionnel



2. Montage du dosage



C. Mode opératoire

1. Réactions

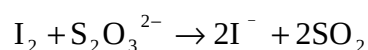
- dans un sabot en verre, peser entre 150 et 200mg de LSM et noter la masse exacte : m_i ; l'introduire dans le réacteur (contenant déjà le barreau magnétique) : pour ne rien perdre, rincer le sabot à l'eau permutée (si possible, sinon déminéralisée) et en ajouter assez pour mettre le LSM en suspension par agitation magnétique (10ml environ)
- faire passer un flux d'azote pendant 5 à 10 min pour évacuer l'air du système
- introduire dans le 1^{er} flacon laveur environ 50ml de la solution de KI, et dans le 2^{ème} environ 25ml, puis monter les 2 en série avec le réacteur (cf schéma)
- remplir l'ampoule de HCl
- fermer l'azote et vider l'ampoule dans le système, tout en soulevant le bouchon du 1^{er} flacon laveur : HCl rejoint LSM dans le réacteur
- rouvrir l'azote (qui à présent va servir à entrainer le gaz Cl_2 vers les flacons laveurs) et régler le débit de façon à observer environ 2 bulles/s dans le 1^{er} flacon ; les billes de verre de distillation permettent d'obtenir des bulles plus petites ce qui limite le passage de dichlore non réduit dans le 2^{ème} flacon. Veiller à bien enfoncer les bouchons des 2 flacons pour assurer l'étanchéité du système
- démarrer la réaction en allumant à la fois le chauffage (bain-marie $\approx 70^\circ\text{C}$) et l'agitation magnétique : dans le 1^{er} flacon laveur, la solution doit commencer à se teinter de jaune (oxydation de I^- en I_2) ; en fin de réaction il est rouge sombre, tandis que la solution de LSM, dans le réacteur, est devenue complètement incolore. Cela prend environ 1h-1h30. Le rôle du 2^{ème} flacon laveur est de piéger

le dichlore ayant pu ressortir du 1^{er} flacon, et de le réduire ; son contenu doit donc être beaucoup moins coloré, voire pas du tout s'il n'y a eu aucune fuite de Cl_2

- Eteindre la plaque (chauffage + agitation) et fermer l'azote.

2. Dosage

- verser dans un erlenmeyer le contenu du 1^{er} flacon laveur (solution **et** billes) en ayant soin de ne rien perdre (attention notamment aux éclaboussures dues aux billes) ; ajouter de même le contenu du 2^{ème} flacon
- rincer la burette à l'eau puis avec la solution de thiosulfate de sodium, puis la remplir de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et ajuster au zéro
- placer l'erlen sous la burette et faire tomber $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tout en agitant l'erlen : cette agitation ne peut se faire que manuellement car la présence des billes en verre rend impossible l'utilisation d'un barreau magnétique
- suivre la décoloration progressive de la solution d'iode due à la réduction de I_2 en I^- par le thiosulfate selon la réaction :



- ralentir la chute du thiosulfate et la réduire à un goutte à goutte à l'approche de la fin de la réaction pour déterminer le volume ajouté à l'équivalence : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{aj}} = n(\text{I}_2)_{\text{ini}}$

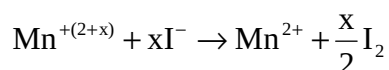
D. Exploitation des résultats

1. Calcul de la concentration de la solution de thiosulfate

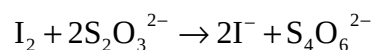
$$c_{\text{thio}} = 6 \times \frac{m_{\text{KIO}_3}}{M_{\text{KIO}_3}} \times \frac{1}{V_{\text{ajouté}}}$$

2. Calcul de la charge totale des cations Mn

La réduction des cations Mn III et IV par I^- s'écrit :



Celle de I_2 par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ s'écrit :



Charge totale de Mn = $x + 2$

$$= 2 n_{\text{I}_2} + 2$$

$$= 2 \times \frac{1}{2} n \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2$$

$$= n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} + 2$$

$$= c_{\text{thio}} V_{\text{thio}} + 2 \quad \text{pour 1mol de LSM initiale}$$

$$\rightarrow \text{charge totale Mn} = \frac{c_{\text{thio}} V_{\text{thio}} + 2}{n_{\text{LSM}}}$$

avec $n_{\text{LSM}} = \frac{m_i}{M_{\text{LSM}}}$ où M_{LSM} est calculé à partir de la composition du LSM :

- en tenant compte des valeurs de x et de $(1-y) \rightarrow \text{coef de La} = (1-x)(1-y)$

$$\text{coef de Sr} = x(1-y)$$

$$\text{coef de Mn} = 1$$

en admettant dans un premier temps que $\delta = 0 \rightarrow \text{coef de O} = 3$

Finalement :

$$\text{charge totale Mn} = \frac{(c_{\text{thio}} V_{\text{thio}} + 2) \times M_{\text{LSM}}}{m_i}$$

3. Calcul du coefficient de O

$$3 - \delta = \frac{(\text{coef}_{\text{La}} \times 3) + (\text{coef}_{\text{Sr}} \times 2) + (\text{coef}_{\text{Mn}} \times \text{ch.tot.}_{\text{Mn}})}{2}$$

4. Vérification

Les calculs sont effectués en admettant que $\delta = 0$ alors que l'on cherche précisément à le déterminer ; cela peut paraître paradoxal. En réalité, cette hypothèse sert uniquement à calculer M_{LSM} pour en déduire n_{LSM} ; il suffit donc de s'assurer que les valeurs de n_{LSM} calculées avec $\delta = 0$ puis avec le résultat trouvé pour δ ne diffèrent pas de plus de 10^{-5} mol. En effet, une variation de 10^{-5} mol sur n_{LSM} entraîne une erreur de 0.005 sur δ .

Donc :

$$M_{\text{LSM recalc}} = \text{coef}_{\text{La}} \times M_{\text{La}} + \text{coef}_{\text{Sr}} \times M_{\text{Sr}} + \text{coef}_{\text{Mn}} \times M_{\text{Mn}} + (3 + \delta) \times M_{\text{O}}$$

$$n_{\text{LSM recalc}} = \frac{m_i}{M_{\text{LSM recalc}}}$$

$$\Delta n_{\text{LSM}} = n_{\text{LSM recalc}} - n_{\text{LSM}}$$

Si $\Delta n_{\text{LSM}} < 10^{-5}$ mol alors la mesure est valide

[1] Determination of Stoichiometry in Lanthanum Strontium Manganates(III)(IV) by Wet Chemical Methods, I.G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, P. Norby and E. Skou, Journal of Solid State Chemistry **113**, 320-326 (1994)

Constance MOREL

Etude de l'obtention par voie de fusion et solidification contrôlées de poudres de manganite de lanthane et de strontium pour application dans les couches de cathode de piles à combustible de type SOFC

Résumé :

Nos travaux portent sur des manganites de lanthane et strontium (LSM), synthétisées par voie de fusion dans un four de lévitation aérodynamique. Ce procédé, qui consiste à fondre des échantillons compactés sous impact laser, permet d'atteindre des températures très élevées (2500°C), tout en s'affranchissant des risques de pollution par le creuset. La microstructure des produits obtenus a été caractérisée par DRX et observée au MEB. Leur composition chimique a été déterminée par analyse EDS et leur stœchiométrie en oxygène, par ATG.

L'étude a permis de définir les conditions nécessaires à l'obtention par fusion d'un matériau de composition LSM et de structure pérovskite. Nous avons mis en évidence les paramètres déterminants, montré en quoi ils affectent la nature des phases finales et proposé un mécanisme pour la cristallisation de celles-ci à partir du liquide de composition $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

Une méthode originale de détermination des propriétés élastiques (module d'Young, coefficient de Poisson) a été mise en œuvre pour caractériser les produits d'un point de vue mécanique : la corrélation d'images enregistrées au cours d'un essai de traction indirecte par fendage. L'effet de l'ajout de différents dopants (Ga, Nb, Mg à raison de 5 et 10% sur le site B) a été étudié en vue d'améliorer la tenue mécanique du LSM.

Mots-clés : LSM, pérovskite, fusion, cathode, tenue mécanique

Study of the achievement by means of controlled fusion and solidification of lanthanum and strontium manganite powders for application as cathode layers in SOFCs

Summary:

Our study concerns lanthanum and strontium manganites (LSM) synthesized by means of fusion in an aerodynamic levitation furnace. This process consists in melting compacted samples with lasers, which enables to achieve temperatures as high as 2500°C while avoiding any pollution due to the crucible. The microstructure of the fused products was characterized by XRD and investigated by SEM. Their chemical composition was determined by EDX analyses and their O-stoichiometry by TGA.

The study allowed us to define the conditions demanded in order to get a material exhibiting the LSM composition and the purely perovskite structure. We evidenced the critical parameters, show how they affect the final phases and proposed a mechanism for the crystallisation of these phases from a melt with the composition $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$.

To characterise our products from a mechanical point of view, an original method was used, based on the correlation of images recorded during an indirect tensile splitting test. Data on the elastic properties of the fused LSM were collected and the effects on the mechanical strength of different dopants added on the B-site (Ga, Nb, Mg, 5 and 10%) were compared.

Keywords: LSM, perovskite, fusion, cathode, mechanical strength



CEMHTI/CNRS site Haute Température
1D avenue de la Recherche Scientifique
45071 ORLEANS Cedex 2

