

⇒ Développer de nouvelles filières de production & d'utilisation électrolytes & matériaux d'électrodes pour électrolyseurs & piles à combustibles

⇒ Nouveaux matériaux

⇒ Nouvelles formes du proton (proton « ionique ») ?
électron < H⁺ < ion Li⁺

⇒ Nouveaux dispositifs autoclaves haute pression/haute température en alliages (très) spéciaux pour mesures in situ (Raman, neutron)

⇒ Nouvelles stratégies - Études indirectes (cellule diamant)

1^{ers} travaux

collaboration avec Universités St-Petersburg (1999) & Ekaterinburg (2001)

Simultanément étude des films nano de CeO₂ et ZrO₂ pour piles à combustibles H₂/O₂ Avec USA (Missouri-Rolla)

Nouvelle perspective

Développer les « outils » Etudier des composés « tests » : les pérovskites

1) ANR PAN-H-CELEVA => 2010

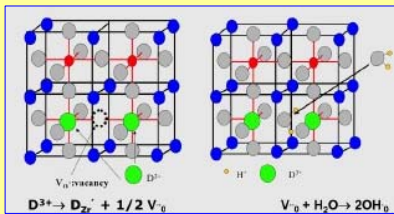
2) ELLIPSE AREVA > 2008 & +

apport technologique

« eau haute pression » - mesures in-situ

Synthèse céramiques
S. WILLEMIN, B.SALA
AREVA-NP/IEM, Place Eugène Bataillon,
34095 Montpellier, France

Selon H. Iwahara in *Proton Conductors*,
Ph. Colmban Ed., Cambridge University Press (1992)
Les pérovskites A²⁺B⁴⁺O₃
modifiées pour être lacunaires en ions oxygène
sont bons conducteurs protoniques

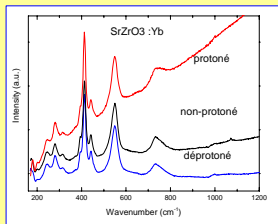


- Nature des espèces à T_p > ambiante ??
- OH⁻, H⁺, les deux ???
- Site(s) ?
- Substituant, ordres locaux ?
- Mécanisme(s) de conduction à 300- 800°C
- Changements de phases
- Stabilité dimensionnelle
- Cyclage thermique et pression H₂O
- Résistance mécanique
- Stabilité H₂ et O²⁻
- Rôle des joints de grains,

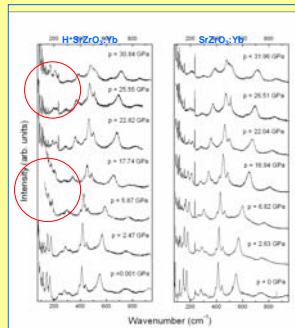
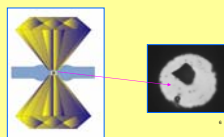
- Spectromètre Raman Très Haute Sensibilité à tête optique déportée
 - Autoclaves 300 à 600°C, 30 à 100 bars H₂O
 - Autoclave avec hublot saphir pour analyse Raman des échantillons ~650°C
 - Autoclave en Zirconium pour neutrons (diffusion, diffraction) ~500°C
- Limites du fait des alliages existants !

1^{ers} Résultats : BaZrO₃:Ln, SrZrO₃:Ln

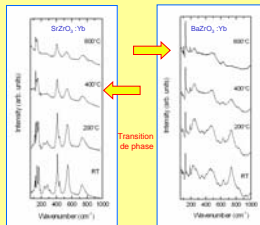
Spectres Raman pour SrZrO₃:Yb : non-protoné, protoné et déprotoné à T ambiante



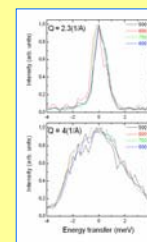
Spectres Raman en fonction de la pression en cellule à enclumes de diamant



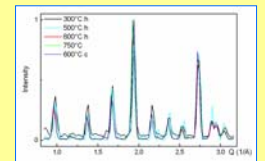
Spectres Raman en fonction de la température



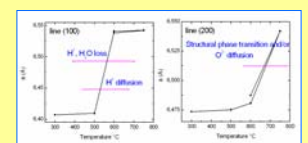
Diffusion quasi-élastique de BaZrO₃:Yb protoné :



Diffraction des neutrons



Paramètres de maille en fonction de la température



Etudes in-situ Raman & neutrons

Etudes ex-situ RX, IR, Raman dilatation

H⁺, OH⁻ ou ???

Nouvelles transitions de phases « anormales » sur composés modifiés non-protonés
Quid protoné ?
Protonation => Faibles modifications

Etudes indirectes Diagramme de phase modifié par la protonation !

Mesures « au vol » sous vide et sans autoclave
Diffusion H⁺ à T > 500°C
Respiration de la maille
Perte des protons à T > 500°C