

**UNIVERSITÉ LILLE 1**

*Sciences et Technologies*

**ÉCOLE DOCTORALE**

*Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement*

Mémoire présenté à l'Université de Lille1

pour l'obtention de

**L'HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES**

Spécialité

*Molécules et Matière Condensée*

par

**François O. MÉAR**

04 Avril 2014

**Matériaux vitreux à fonctionnalités non-conventionnelles**

Garant de l'HDR: Prof. Lionel MONTAGNE

**JURY**

Pr. Alicia DURÁN	ICV Madrid (SP)	Rapporteur
Pr. Lindsay A. GREER	MSM Cambridge (UK)	Rapporteur
Pr. Francis TEYSSANDIER	LCTS Bordeaux	Rapporteur
Pr. Ém. Michel RIBES	ICG Montpellier	Examineur
Dr. Olivier PINET	CEA Marcoule	Examineur
Dr. Renaud PODOR	ICSM Marcoule	Examineur
Pr. Lionel MONTAGNE	UCCS Lille	Examineur

À Antoinette ...

# Sommaire

---

<b>Curriculum vitae</b>	<b>7</b>
<b>Bilan de mes activités de recherches entre 2002 et 2013</b>	<b>21</b>
Formulation et caractérisations de joints de scellements pour cellules électrochimiques à oxyde solide	23
<i>Synthèses et caractérisations de joints pâteux pour SOEC</i>	
<i>Synthèses et caractérisations de joints rigides pour SOFC</i>	
Matériaux vitreux autocicatrisants pour applications haute température	33
Formulation et caractérisations structurales de matrices vitreuses pour le conditionnement de l'iode	45
Bilan de mes activités de recherches antérieures	53
<i>Amélioration de la ductilité de verres métalliques massifs</i>	
<i>Mise au point d'un système analytique pour le suivi de polluants écotoxiques</i>	
<i>Étude de mousses de verres issues de tubes à rayons cathodiques en fin de vie</i>	
<b>Implication dans les activités d'enseignement et d'animation scientifique</b>	<b>59</b>
<b>Perspectives pour mes activités de recherches</b>	<b>61</b>
Perspectives de recherches à court terme	63
<i>Nouvelle filière de valorisation des verres de tubes cathodiques</i>	
<i>Développement de matériaux vitreux autocicatrisants pour applications non-conventionnelles à basse température</i>	
Perspectives de recherches à moyen terme	69
<i>Optimisation de la durée de vie des interconnecteurs métalliques et des joints vitreux pour la conversion d'énergie en hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température</i>	
<i>Dépôts de verres multi-composants (ultra)-minces obtenus par ablation laser</i>	
<i>Conditionnement de l'iode dans des verres de phosphates</i>	
Perspectives de recherches à long terme	76
<i>Méthodes RMN ultra-sensibles pour la caractérisation de couches minces pour le vecteur énergétique hydrogène</i>	
<b>Conclusion</b>	<b>79</b>
<b>Références</b>	<b>81</b>

# Curriculum vitae

## I. Identification

Civilité: *Nom patronymique:* MÉAR *Prénoms:* François Olivier

Date de naissance: 14 Mai 1975

## II. Déroulement de ma carrière

- 2008** **Maître de Conférences**, *Recrutement 01.09*, Université de Lille 1
- 2008** **Post-Doctorat**, *WPI*, Université de Tohoku (JP)
- 2006 – 2007** **Post-Doctorat**, *MRTN-CT-2003-504692*, Université de Cambridge (UK)
- 2005 – 2006** **Post-Doctorat**, *VERCAPOL-Projet RITEAU*, Université Montpellier II
- 2002 – 2005** **Doctorat**, *Chimie des matériaux (CIFRE)*, Université Montpellier II

TABLEAU 1.

Bilan de mes productions scientifiques entre 2002 et 2013.

<b>Publications</b>	Journaux internationaux	31
	Journaux nationaux	4
<b>Brevet</b>	International	1
<b>Chapitres d'ouvrage</b>	International	1
	National	1
<b>Conférences / congrès</b>	Internationaux	41
	Contribution orale	16
	Invité	5
<b>Séminaires</b>	Internationaux	5
	Nationaux	3
<b>Chercheur invité</b>	Université d'Alfred (3 mois)	1
<b>Prix</b>	Thèse D. Coillot	2
<b>Encadrement</b>	Thèses (50%)	4
	Master 1 & 2	5

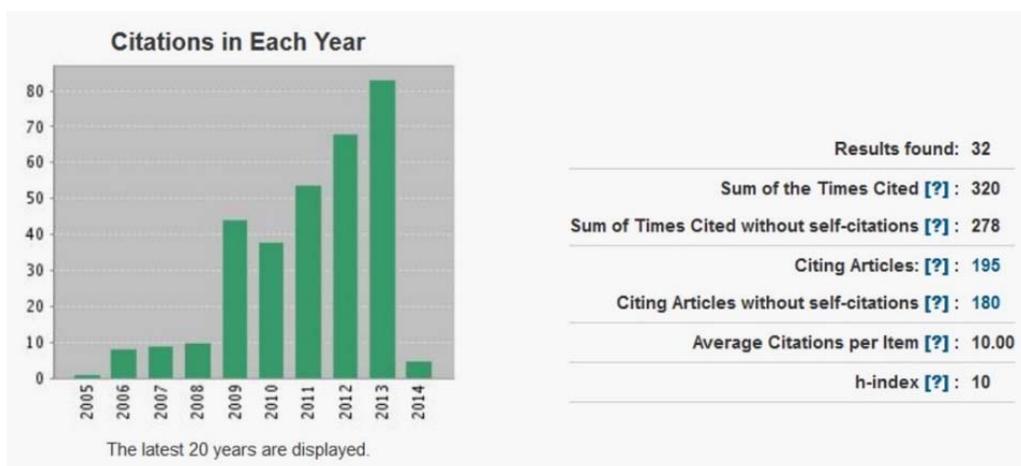


FIGURE 1.

Bilan des citations/an, source "Web of knowledge" (01.2014).

TABLEAU 2.

Liste des journaux et des facteurs d'impacts 2013.

Journaux	Facteur d'impact	Nombre
<i>Advanced Engineering Materials</i>	1,608	1
<i>Advanced Functional Materials</i>	9,765	1
<i>Advances in Applied Ceramics</i>	0,688	1
<i>Applied Surface Science</i>	2,112	1
<i>Ceramics International</i>	1,789	1
<i>Chalcogenide Letters</i>	0,934	1
<i>International Journal of Hydrogen Energy</i>	3,548	3
<i>Ionics</i>	1,674	1
<i>Journal of Alloys and Compounds</i>	2,390	2
<i>Journal of Chemical physics</i>	4,814	1
<i>Journal of Electron Microscopy</i>	1,438	1
<i>Journal of Hazardous Materials</i>	3,925	3
<i>Journal of Non-Crystalline Solids</i>	1,597	2
<i>Journal of Physics: Condensed Matter</i>	2,355	1
<i>Journal of Power Sources</i>	4,675	1
<i>Materials Letters</i>	2,224	1
<i>Materials Transactions</i>	0,590	1
<i>Philosophical Magazine Letters</i>	1,329	3
<i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>	3,829	1
<i>Powder Technology</i>	2,024	1
<i>Scripta Materialia</i>	2,821	1
<i>Waste Management</i>	2,485	1
<b>Facteur d'impact moyen</b>		<b>2,673</b>

### III. Publications et production scientifique

#### III.1. Publications internationales

- 31- Lemesle, T., Méar, F.O., Campayo, L., Pinet, O., Revel, B., Montagne, L., **2014**. Immobilization of radioactive iodine in silver alumino-phosphate glasses: thermal and structural constraints. *Journal of Hazardous Materials*, 264, 117-126
- 30- Sharma, K., Kothiyal, G.P., Montagne, L., Méar, F.O., Revel, B., **2013**. Synergic effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the sealing properties of barium-strontium-alumino-silicate glass/glass-ceramics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 15542-15552
- 29- Nonnet, H., Khedim, H., Méar, F.O., **2012**. Development and characterisation of glass and glass ceramic sealants for solid oxide electrolyser cells. *Ionics*, 18, 441-447 (Times Cited 1)
- 28- Khedim, H., Nonnet, H., Méar, F.O., **2012**. Development and characterisation of glass and glass ceramic sealants in the (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) system for Solid Oxide Electrolyser Cells, *Journal of Power Sources*, 216, 227-236 (Times Cited 3)
- 27- Coillot, D., Méar, F.O., Nonnet, H., Montagne, L., **2012**. New viscous sealing glasses for electrochemical cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 9351-9358 (Times Cited 8)
- 26- Sharma, K., Kothiyal, G.P., Montagne, L., Méar, F.O., Revel, B., **2012**. A new formulation of barium-strontium silicate glasses and glass-ceramics for high-temperature sealant. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 11360-11369 (Times Cited 5)
- 25- Lu, X., Lafon, O., Trébosc, J., Tricot, G., Delevoye, L., Méar, F., Montagne, L., Amoureux, J.-P., **2012**. Observation of proximities between spin-1/2 and quadripolar nuclei: which heteronuclear

dipolar recoupling method is preferable? *Journal of Chemical Physics*, 137, 144201:16 (Times Cited 2)

24- Tricot, G., Lafon, O., Trébosc, J., Delevoye, L., Méar, F., Montagne, L., Amoureux, J.-P., **2011**. Structural characterization of phosphate materials: new insights into the spatial proximities between phosphorus and quadrupolar nuclei using the D-HMQC MAS NMR technique. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 16786-16794 (Times Cited 8)

23- Coillot, D., Méar, F.O., Podor, R., Montagne, L., **2011**. Influence of the active particles on the self-healing efficiency in glassy matrix. *Advanced Engineering Materials*, 13, 426-435 (Times Cited 1)

22- Yot, P.G., Méar, F.O., **2011**. Characterization of lead, barium and strontium leachability from foam glasses elaborated using waste cathode ray-tube glasses. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 236-241 (Times Cited 6)

21- Khedim, H., Connelly, A., Nonnet, H., Coillot, D., Méar, F., Montagne, L., **2010**. Characterization and performance of glass-ceramic sealants for SOECs. *Advances in Science and Technology*, 64, 76-82

20- Coillot, D., Podor, R., Méar, F.O., Montagne, L., **2010**. Characterization of self-healing glassy composites by high temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM). *Journal of Electron Microscopy*, 59, 359-566 (Times Cited 3)

19- Coillot, D., Méar, F.O., Podor, R., Montagne, L., **2010**. Autonomic self-repairing glassy materials. *Advanced Functional Materials*, 20, 4371-4374 (Times Cited 6)

18- Méar, F.O., Louzguine-Luzgin, D.V., Inoue, A., **2010**. Structural investigations in rapidly solidified Mg-Cu-Y alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 496, 149-154 (Times Cited 6)

17- Concustell, A., Méar, F.O., Suriñach, S., Baró, M.D., Greer, A.L., **2009**. Structural relaxation and rejuvenation in a metallic glass induced by shot-peening. *Philosophical Magazine Letters*, 89, 831-840 (Times Cited 7)

16- Yot, P.G., Méar, F.O., **2009**. Lead extraction from wastes funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 117-123 (Times Cited 12)

15- Yot, P.G., Méar, F.O., **2009**. Influence of AlN, TiN and SiC reduction on the structural environment of lead in waste cathode-ray tubes glass: an X-ray absorption spectroscopy (XAS) study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 285104:8 (Times Cited 3)

14- Méar, F.O., Essi, M., Sîstat, P., Guimon, M.-F., Gonbeau, D., Pradel, A., **2009**. Structural characterization of a Cu (II) thin-film aging in a Cu-nitrate solution. *Applied Surface Science*, 255, 6607-6617 (Times Cited 7)

13- Méar, F.O., Doisneau, B., Yavari, A.R., Greer, A.L., **2009**. Structural effect of shot-peening in bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 256-259 (Times Cited 5)

- 12- Méar, F.O., Wada, T., Louzguine-Luzgin, D.V., Inoue, A., **2009**. Highly inhomogeneous compressive plasticity in nanocrystal-toughened Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glass. *Philosophical Magazine Letters*, 89, 276-281 (Times Cited 8)
- 11- Méar, F.O., Xie, X., Louzguine-Luzgin, D.V., Inoue, A., **2009**. Spark plasma sintering of Mg-based amorphous ball-milled powders. *Materials Transactions*, 50, 588-591 (Times Cited 2)
- 10- Méar, F.O., Lenk, B., Zhang, Y., Greer, A.L., **2008**. Structural relaxation in a heavily cold-worked metallic glass. *Scripta Materialia*, 59, 1243-1246 (Times Cited 10)
- 9- Méar, F.O., Vaughan, F.G., Yavari, A.R., Greer, A.L., **2008**. Residual stress distribution in shot-peened metallic glass plate. *Philosophical Magazine Letters*, 88, 757-766 (Times Cited 16)
- 8- Méar, F.O., Essi, M., Guimon, M.-F., Pradel, A., **2008**. Processing and characterization of thin film  $\text{Cu}_x(\text{Ge}_{28}\text{Se}_{60}\text{Sb}_{12})_{1-x}$  ion-selective electrode membrane. *Chalcogenide Letters*, 5, 117-124 (Times Cited 9)
- 7- Méar, F.O., Yot, P.G., Kolobov, A., Guimon, M.-F., Gonbeau, D., **2007**. Local structure around lead, barium and strontium in waste cathode-ray tube glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 4640-4646 (Times Cited 14)
- 6- Méar, F., Yot, P., Viennois, R., Ribes, M., **2007**. Mechanical behavior and thermal and electrical properties of foam glass. *Ceramics International*, 33, 543-550 (Times Cited 20)
- 5- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Ribes, M., **2006**. The characterization of waste cathode-ray tube glass. *Waste Management*, 26, 1468-1476 (Times Cited 54)
- 4- Méar, F., Yot, P., Ribes, M., **2006**. Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses. *Materials Letters*, 60, 929-934 (Times Cited 35)
- 3- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Caplain, R., Ribes, M., **2006**. Characterization of porous glasses prepared from cathode ray tube (CRT). *Powder Technology*, 162, 59-63 (Times Cited 23)
- 2- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Ribes, M., **2005**. The changes in lead silicate glasses induced by the addition of a reducing agent (TiN or SiC). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 3314-3319 (Times Cited 15)
- 1- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Ribes, M., **2005**. Elaboration and characterization of foam glass from cathode ray tubes. *Advances in Applied Ceramics*, 104, 123-130 (Times Cited 30)

### III.2. Chapitres d'ouvrage

- 1- Montagne, L., Méar, F.O., Roussel, P., Tricot, G., **2013**. Approche cristallographique des principales phases cristallines observées dans les vitrocéramiques. In: D. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montagne, eds. *Du Verre au Cristal: Nucléation et cristallisation des matériaux vitreux*, EDP Sciences, pp. 108-137

- 2- Méar, F.O., Coillot, D., Podor, R., Montagne, L., **2011**. Self-healing process in glassy materials. In: V. Amendola & M. Meneghetti, eds. Self-healing at the nanoscale: Mechanisms and key concepts of natural and artificial systems, Taylor & Francis Group, pp. 269-290

### III.3. Brevet

- 1- Coillot, D., Méar, F.O., Montagne, L., **2010**. Self-healing vitreous composition, method for preparing same, and uses thereof. Patent WO 2010/136721 A1

### III.4. Publications nationales

- 1- Coillot, D., Méar, F.O., Podor, R., Montagne, L., **2010**. Matériaux vitreux autocicatrisants pour application à haute température. *Matériaux & Techniques*, 98, 403-407
- 2- Méar, F., Yot, P., Ribes, M., **2006**. Étude de mousses de verres issus de tubes à rayons cathodiques (TRC) en fin de vie contenant du plomb. *Verre*, 12(1), 4-17
- 3- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Liautard, B., **2003**. Valorisation de verres de tubes à rayons cathodiques (TRC). 2<sup>ème</sup> partie: synthèse de verre expansé. *Verre*, 9(2), 72-77
- 4- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Liautard, B., **2003**. Valorisation de verres de tubes à rayons cathodiques (TRC). 1<sup>ère</sup> partie: caractérisation du gisement. *Verre*, 9(1), 33-41

### III.5. Contributions orales dans des congrès internationaux

- 41- *Conférence invitée*: Castanié, S., Méar, F.O., Coillot, D., Podor, R., Montagne, L., **2013**. Self-healing process in glassy materials for high temperature applications, as a promising solution in glassy materials, *Glass & Optical Materials Division*, San-Diego (USA)
- 40- Lemesle, T., Méar, F.O., Campayo, L., Pinet, O., Montagne, L., **2013**. Immobilization of iodine-based nuclear waste in phosphate glasses, *Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, San-Diego (USA)
- 39- Sharma, K., Méar, F.O., Kothiyal, G.P., Coillot, D., Nonnet, H., Montagne, L., **2013**. New glass-ceramics sealant for solid oxide electrolyzer/fuel cells (SOECs/SOFCs), *Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, San-Diego (USA)
- 38- Montagne, L., Castanié, S., Méar, F.O., Desfeux, R., Saitzek, S., **2013**. Structure and properties of thin glass layer prepared by pulsed laser deposition, *XXIII International Congress on Glass*, Prague (République Tchèque)
- 37- Castanié, S., Méar, F.O., Podor, R., Saitzek, S., Blach, J.-F., Desfeux, R., Montagne, L., **2013**. Self-healing glass coating for high temperature applications, *XXIII International Congress on Glass*, Prague (République Tchèque)

- 36- Lemesle, T., Méar, F.O., Campayo, L., Pinet, O., Desfeux, R., Montagne, L., **2013**. The incorporation of iodine in phosphate based glasses, *XXIII International Congress on Glass*, Prague (République Tchèque)
- 35- Coillot, D., Castanié, S., Podor, R., Méar, F., Montagne, L., **2012**. Characterization of the self-healing property of composites using HT-ESEM, *15<sup>th</sup> European Microscopy Congress*, Manchester (UK)
- 34- *Conférence invitée*: Montagne, L., Delevoye, L., Tricot, G., Méar, F., Amoureux, J.-P., Trebosc, J., Rajbandhari, P., Lemesle, T., Forler, N., Vasconcelos, F., **2012**. Phosphate glasses: their structures, properties and applications, *Glass & Optical Materials Division*, St.-Louis (USA)
- 33- Castanié, S., Coillot, D., Méar, F.O., Montagne, L., **2012**. Self-healing sealants as a solution for improved thermal cyclability of SOEC, *European PEFC & H<sub>2</sub> Forum*, Lucerne (Suisse)
- 32- *Conférence invitée*: Lemesle, T., Méar, F.O., Campayo, L., Montagne, L., **2012**. Iodine-based nuclear waste immobilization in phosphate glassy matrix, *National Symposium on Materials & Processing*, Mumbai (Inde)
- 31- *Conférence invitée*: Méar, F.O., **2012**. Overview of research activities: Glass and glass-ceramics for advanced application, *International Indo-French Workshop on Glass and Glass-Ceramics*, Lille (France)
- 30- *Conférence invitée*: Montagne, L., Méar, F.O., Castanié, S., Sharma, K., Kothiyal, G.P., **2012**. Nanometer scale self-healing of glass seals for high temperature fuel cells, *International Conference on Nano Science and Technology*, Hyderabad (Inde)
- 29- *Conférence invitée*: Yot, P.G., Méar, F.O., **2012**. From waste CRT glasses to foam glass: a case of study to re-use waste electric and electronic end of life materials, *7<sup>th</sup> International Conference on Solid Waste Management and Technology*, Pékin (Chine)
- 28- Sharma, K., Kothiyal, G.P., Montagne, L., Méar, F.O., Revel, B., **2012**. Thermo-physical, structural and microstructural properties of glasses containing V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *4<sup>th</sup> Interdisciplinary Symposium Materials Chemistry*, Mumbai (Inde)
- 27- Méar, F.O., Castanié, S., Coillot, D., Podor, R., Montagne, L., **2011**. Influence of the active particles on the self-healing efficiency in glassy matrix, *3<sup>rd</sup> International Conference on Self-Healing Materials*, Bath (UK)
- 26- Coillot, D., Castanié, S., Méar, F.O., Podor, R., Montagne, L., **2011**. Self-healing as a promising solution in glassy materials, *Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, Cairns (Australie)
- 25- Nonnet, H., Khedim, H., Méar, F.O., **2011**. Development and characterization of glass ceramic sealants for solid oxide electrolyser cells, *Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, Cairns (Australie)

- 24- Lemesle, T., Méar, F.O., Campayo, L., Ledieu, A., Montagne, L., **2011**. The incorporation of iodine in phosphate based glasses, *12<sup>th</sup> European Congress on Advanced Materials and Processes*, Montpellier (France)
- 23- Sharma, K., Ananthanarayanan, A., Kothiyal, G.P., Montagne, L., Méar, F.O., Tricot, G., Revel, B., **2011**. Elaboration and characterization of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> containing alumino-silicate glasses developed for sealing of SOFC, *European Fuel Cell Conference*, Rome (Italie)
- 22- Sharma, K., Kothiyal, G.P., Montagne, L., Méar, F.O., Tricot, G., Revel, B., **2011**. Long term stability of glasses containing lanthanum oxide and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for SOFC sealant, *International Conference on High-Performance Ceramics*, Xiamen (Chine)
- 21- *Conférence invitée*: Tricot, G., Montagne, L., Lafon, O., Trébosc, J., Méar, F., Delevoye, L., Amoureux, J.-P., **2011**. Advanced solid-state NMR methods for the characterization of glass network, *SGT Conference*, Oxford (UK)
- 20- *Conférence invitée*: Méar, F.O., Coillot, D., Podor, R., Montagne, L., **2010**. Autonomic healing for SOFC sealing glass, *International Workshop & Symposium on the Synthesis and Characterization of Glass/Glass-Ceramics*, Pune (Inde)
- 19- Coillot, D., Méar, F.O., Podor, R., Montagne, L., **2010**. *In-situ* healing technology for solid oxide fuel cells, *XXII International Congress on Glass*, Bahia (Brésil)
- 18- Coillot, D., Méar, F.O., Podor, R., Montagne, L., **2010**. New extrinsic self-healing concept for glassy materials, *XXII International Congress on Glass*, Bahia (Brésil)
- 17- Coillot, D., Méar, F.O., Podor, R., Montagne, L., **2010**. Verres Autocicatrisants pour applications au scellement haute température des piles à combustibles SOFC, *Matériaux2010*, Nantes (France)
- 16- Khedim, H., Connelly, A., Nonnet, H., Coillot, D., Méar, F., Montagne, L., **2010**. Characterization and performance of glass-ceramic sealants for SOECs, *International Conference on Modern Materials and Technologies*, Montecatini Terme (Italie)
- 15- Montagne, L., Tricot, G., Delevoye, L., Méar, F., **2010**. Solid-state NMR as an advanced tool for the characterization of glasses and glass-ceramics, *21<sup>st</sup> General Annual Meeting of the Materials Research Society of India*, Anand (Inde)
- 14- Coillot, D., Méar, F.O., Tricot, G., Montagne, L., **2009**. Self-healing SOFC sealing glass, *2<sup>nd</sup> International Conference on Self-Healing Materials*, Chicago (USA)
- 13- Montagne, L., Coillot, D., Méar, F.O., **2009**. Self-healing glass-ceramic seal for SOFC or HTE systems, *Glass & Optical Materials Division*, Vancouver (Canada)
- 12- Coillot, D., Montagne, L., Méar, F.O., Tricot, G., **2009**. Self-healing SOFC sealing glass, *Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, Vancouver (Canada)

- 11- Méar, F.O., Georganakis, K., Yavari, A.R., Vaughan, G., Greer, A.L., **2008**. Synchrotron studies of shot-peened BMG surfaces, *13<sup>th</sup> International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials*, Dresde (Allemagne)
  - 10- Méar, F.O., Greer, A.L., **2007**. Structural effect of shot-peening in bulk metallic glasses, *14<sup>th</sup> International Symposium on Metastable and Nano-Materials*, Corfu (Grèce)
  - 9- Méar, F.O., Greer, A.L., **2006**. Mechanical properties of bulk metallic glasses, *13<sup>th</sup> International Symposium on Metastable and Nano-Materials*, Varsovie (Pologne)
  - 8- Méar, F.O., Zhang, Y., Greer, A.L., **2006**. Shot-peening of metallic glasses and correlation of mechanical parameters, *European Summer School*, Turin (Italie)
  - 7- Méar, F., Yot, P.G., Ribes, M., **2006**. SiC & TiN treatment of wastes lead containing cathode-ray tubes glasses, *21<sup>st</sup> International Conference on Solid Waste Technology and Management*, Philadelphie (USA)
  - 6- Méar, F., Essi, M., Sstat, P., Huguet, P., Pradel, A., Ribes, M., **2006**. Detection of heavy ions in polluted waters: use of chalcogenide sensors and pre-concentration module, *21<sup>st</sup> International Conference on Solid Waste Technology and Management*, Philadelphie (USA)
  - 5- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Ribes, M., **2005**. The mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass, *4<sup>th</sup> International Conference on Materials Processing for Properties and Performance*, Tsukuba (Japon)
  - 4- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Ribes, M., **2005**. Changes in lead silicate cathode-ray tube glasses, *3<sup>rd</sup> International Conference on Advanced Materials & 7<sup>th</sup> International Conference on Ecomaterials* (Singapour)
  - 3- Cambon, M., Yot, P., Méar, F., Liautard, B., **2004**. Foam glass: a very promising way of valorisation for cathode-ray-tubes, *19<sup>th</sup> International Conference on Solid Waste Technology and Management*, Philadelphie (USA)
  - 2- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Liautard, B., **2004**. Properties and Structural characterization of foam glass elaborated from cathode-ray-tube, *4<sup>th</sup> Materials Congress*, Londres (UK)
- 2003.**
- 1- Méar, F., Yot, P., Cambon, M., Liautard, B., **2004**. Characterization of foam glass elaborated from cathode-ray-tube, *8<sup>th</sup> European Congress on Advanced Materials and Processes*, Lausanne (Suisse)

#### **IV. Encadrement doctoral et scientifique**

##### **IV.1. Encadrement thèse doctorale**

- T. Carrier: Verres ultra-minces autocicatrisants pour applications hautes températures **2013-16**, financement DGA (encadrement 50%)

- S. Castanié: Matériaux vitreux autocatrisants pour applications hautes températures **2010-13** soutenue 10/2013, financement DGA (encadrement 50%)
- T. Lemesle: Étude de matrices vitreuses alumino-phosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif **2010-13** soutenue 10/2013, financement CEA (encadrement 50%)
- D. Coillot: Développement du concept d'autocatisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques **2007-10** soutenue 12/2010, financement MRT (encadrement 50%)

#### IV.2. Encadrement stagiaires Master 2 & 1 et Licence 3

- S. Benmoumen, E. Illous, B. Yang: Synthèse de matrice de verres destinés à l'injection de déchets nucléaires, Master 1<sup>ère</sup> année Chimie, Énergie, Environnement de l'USTL **2012**
- C. Schayes: Élaboration de revêtements autoréparants de type émailage pour applications haute température, Master 2<sup>ème</sup> année Chimie, Énergie, Environnement de l'USTL **2011**
- A. Decreton: Mûrissement du brevet d'invention WO2010/136721 A1: Réalisation de tests d'étanchéités sur des joints de scellement de type composite autocatrisant pour SOFC, Master 1<sup>ère</sup> année Sciences et Technologies Santé de l'USTL **2011**
- V. Decombe: Élaboration et caractérisation de joints de scellements autocatrisants pour SOFC, Master 1<sup>ère</sup> année Ingénierie de la Chimie et des Matériaux de l'ISTV **2010**
- S. Maizi, N. Guessa, T. El Hamdi: Élaboration de matrices destinées à l'insertion de déchets nucléaires à base d'iode **2010**
- P. Miculian: Élaboration de matrices vitreuses destinées à l'inertage de déchets nucléaires à base d'iode, Master 1<sup>ère</sup> année Sciences de la Matière de l'USTL **2009**
- L. Nave, A. Stamm: Étude du comportement d'un verre de scellement de pile à combustible **2009**

### V. Rayonnement

#### V.1. Chercheur invité

- 1- Kazuo Inamori School of Engineering in Alfred University, NY (USA), *contact*: Pr. S. Misture (Juin-Août **2013**)

#### V.2. Conférences invitées

- 5- Verres autocatrisants pour applications haute-température, *Journées scientifiques USTV-GDR*, Limoges (France) **2013**
- 4- Self-healing process in glassy materials for high temperature applications, as a promising solution in glassy materials, *Glass & Optical Materials Division (GOMD) Meeting*, San-Diego (USA) **2013**

- 3- Iodine-based nuclear waste immobilization in phosphate glassy matrix, *National Symposium on Materials & Processing*, Mumbai (Inde) **2012**
- 2- Overview of research activities / Glass and glass-ceramics for advanced application, *International Indo-French Workshop on Glass and Glass-Ceramics*, Lille (France) **2012**
- 1- Autonomic healing for SOFC sealing glass, *International Workshop & Symposium on the Synthesis and Characterization of Glass/Glass-Ceramics*, Pune (Inde) **2010**

### V.3. Séminaires invités

- 8- Matrices vitreuses pour applications innovantes, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers (France) **2013**
- 7- Glass research for advanced applications, MSE Alfred University, Alfred (USA) **2013**
- 6- Glass sealants for solid oxide fuel cell application, CSIR-Central Glass and Ceramic Research Institute, Calcutta (Inde) **2012**
- 5- Self-healing technology for high temperature application, Virginia Tech, Blacksburg (USA) **2012**
- 4- Self-healing technology for high temperature application, Oklahoma State University, Tulsa (USA) **2012**
- 3- Valorisation du verre issu de tube à rayons cathodiques en fin de vie: Élaboration, caractérisations physico-chimiques et applications du matériau cellulaire, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers (France) **2012**
- 2- Self-Healing: an alternative to the 21<sup>st</sup> Century, Bhabha Atomic Research Centre Mumbai (Inde) **2010**
- 1- Self-Healing: an alternative to the 21<sup>st</sup> Century, Institut de Chimie Séparative de Marcoule (France) **2010**

### V.4. Dépôt de projet ANR

- *Défi* **2013** "*Énergie, propre, sûre et efficace*": Optimisation de la durée de vie des interconnecteurs métalliques et des joints vitreux pour la conversion d'énergie en hydrogène par Électrolyse de la vapeur d'eau à Haute Température (*porteur*: CEA Grenoble)
- *Progelec* **2011**: Électrolyse haute température à bas coût pour la production d'hydrogène (*porteur*: CEA Grenoble) "non retenu"
- *MatetPro* **2010**: Matériaux Vitreux Auto-Cicatrisants pour Application Haute Température (*porteur du projet*) "non retenu"

### V.5. Référé de publications scientifiques

Acta Biomaterialia, Ceramics International, Journal of Materials, etc.

### V.6. Prix et distinctions scientifiques

- Présentation par affichage des travaux de thèses de S. Castanié aux journées DGA (Palaiseau, Novembre **2013**)
- 1<sup>er</sup> prix éco-innovation CD2E (centre de développement des éco-entreprises): Développement du concept d'autocicatrisation pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques (D. Coillot, Juin **2011**)
- 1<sup>er</sup> prix de poster aux journées conjointes GDR-USTV: Verres autocicatrisants pour scellements SOFC/SOEC (D. Coillot, Novembre **2010**)

### V.7. Proposals ESRF/SOLEIL

- ID22: Characterization of autonomous self-healing behavior of submicronics cracks in glassy materials **2012** 15 shifts (*local contact*: Dr. H. Suhonen)
- LUCIA: Study of iodine, silver and aluminum environments in silver phosphate glasses for the design of a conditioning matrix for iodine **2012**
- BM26A: XAFS structural investigations about Pb, Ba and Sr in CRT's glass and synthesized foam-glass **2003**

## VI. Responsabilités scientifiques

### VI.1. Animation scientifique

**Secrétaire scientifique GDR VERRES 3338** (<http://gdrverres.univ-lille1.fr/>) **2010-13** & **2014-17** Nombre de participants: 45 laboratoires - 300 personnes

- Organisation de journées annuelles, de symposiums spécialisés et d'écoles thématiques
- Favoriser les échanges de chercheurs et d'étudiants en thèse entre les laboratoires du GDR
- Favoriser la communication: site web, liste de diffusion, lettre du GDR, publication de synthèses dans les journaux (CNRS, revue Matériaux & Technique, etc.)

#### Organisation de manifestations scientifiques du GDR VERRES

- École thématique GDR "Du verre au cristal: Nucléation et cristallisation des matériaux vitreux", Oléron **2013**
- International Indo-French Workshop on Glass and Glass-Ceramics, Lille **2012**
- École thématique GDR "Modélisations des verres: de la structure aux propriétés", La Gde Motte **2011**
- Journées scientifiques GDR, Université Lille 1, Lille **2009**

**Membre actif de l'USTV** (union pour la science et la technologie verrière): organisation de journées conjointes avec le GDR

→ Orléans **2009**, Nancy **2010**, Rennes **2011**, Montpellier **2012**, Limoges **2013**, etc.

## VI.2. Activités contractuelles

### Contrats industriels

- RECYVER **2013-14**: Valorisation des verres de tubes cathodiques à l'échelle industrielle: dépollution du plomb (*partenaires*: Environnement Recycling, Université Rennes 1, Écosystèmes)
- DGA **2013-16**: Verres ultra-minces autocicatrisants pour applications hautes températures (thèse DGA)
- CEA **2013-16**: Piégeage et conditionnement intégré de l'iode par voie sèche par des phosphates d'argent (thèse CEA)
- DGA **2010-13**: Matériaux vitreux autocicatrisants pour applications hautes températures (thèse DGA)
- CEA **2010-13**: Étude de matrices vitreuses alumino-phosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif
- ARCOCE **2009-11**: Traitement de finition de composites aéronautiques par émaillage, partenariat SNECMA (post-doc financement DGCS)
- CEA **2008-10**: Développements et caractérisations de nouvelles formulations de verres pour électrolyseurs hautes température (EHT) (*collaboration*: CEA Marcoule, H. Nonnet)

### Contrats PRES Lille Nord de France

- BQR Émergence Lille 1 (Bonus Qualité Recherche) **2013**: Verres ultra-minces autocicatrisants (*collaboration*: UCCS Artois)
- Projet émergent UCCS **2012**: Élaboration de revêtements multicouches autocicatrisants pour application haute température
- Projet de maturation OSEO (A1101014N) **2011-12**: Joints de verres autocicatrisants pour piles à combustible (*collaboration*: CEA de Grenoble)
- BQR Équipements scientifiques (Aide à l'installation de nouveaux collègues) **2008**: Élaboration de verres fonctionnalisés pour scellement de piles à combustible. Mise au point d'un banc de tests des joints de pile SOFC

**CEFIPRA 2009-11** (CEntre Franco-Indien Pour la Recherche Avancée) #4008-1: Élaboration et caractérisation de vitrocéramiques nucléées par  $P_2O_5$  pour joints de scellement de SOFC (G.P. Kothiyal, Bhabha Atomic Research Center, Mumbai, Inde)

**PHC Picasso 2008-09**: Relation structure-propriétés de verres utilisés pour des joints de scellement (F. Munoz, Institut des verres et céramiques CSIC, Madrid, Espagne)

**GnR Matinex 2008-11:** Élaboration et durabilité de verres de phosphates iodés (CEA Marcoule, L. Campayo)

### VI.3. Responsabilités

Plateau d'analyses thermiques depuis **2008** (<http://uccs.univ-lille1.fr/spip.php?article77>)

## VII. Activités pédagogiques

### VII.1. Responsabilités

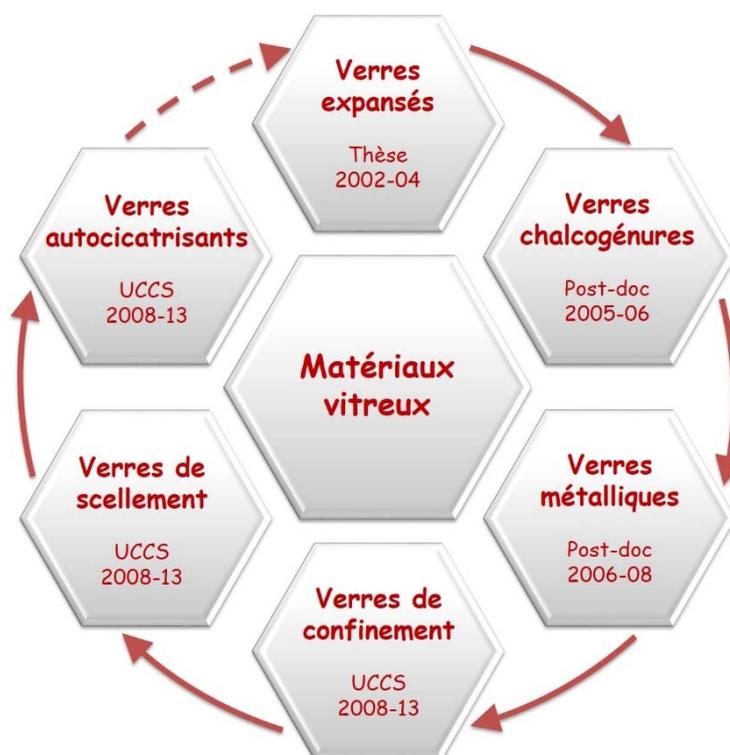
- Master ASC09 methodologies in inorganic chemistry (Master Erasmus mundus)
- Licence UE3 du minéral aux matériaux (Licence professionnelle PCDD)
- Licence L2 chimie inorganique, Diagrammes de phases

### VII.2. Activités d'enseignement

- Licence L2 Chimie inorganique
  - Introduction aux diagrammes d'équilibre binaire solide-liquide
  - Diagrammes d'équilibre ternaire solide-liquide
- Licence UE3 Du minéral aux matériaux (Licence professionnelle PCDD)
  - La matière minérale
  - Méthodes préparatoires en chimie du solide
  - Les matériaux vitreux
  - Les ciments
  - Introduction aux analyses de cycle de vie de matériaux minéraux
  - Exploitation des diagrammes d'équilibre liquide-solide (binaire et ternaire)
- Master M2 Chimie, Énergie, Environnement
  - Chimie des matériaux vitreux
- Master ASC09 Methodologies in Inorganic Chemistry (Master Erasmus mundus)
  - L'état vitreux
  - Les diagrammes d'équilibres solide-liquide (binaires – ternaires)
- Encadrement
  - Stages Licence & Master
  - Projets tuteurés

## Bilan de mes activités de recherches entre 2002 et 2013

Mes activités de recherches se sont articulées autour des matériaux vitreux, comme le montre l'organigramme de la [figure 2](#). Elles se sont déroulées dans le cadre de différents projets que je présenterai dans ce mémoire et qui m'ont permis d'acquérir des connaissances solides dans les domaines de la synthèse et la caractérisation des verres.



**FIGURE 2.**

Organigramme de mes activités de recherches sur les matériaux vitreux à fonctionnalités non-conventionnelles entre 2002 et 2013.

Sous l'impulsion d'une équipe de recherche technologique, j'ai pu mener ma thèse de doctorat de **2002 à 2004** en financement CIFRE (IBM France) sur la valorisation de verres de tubes à rayons cathodiques (TRC) en mousses de verre. Ces mousses se sont révélées être une solution prometteuse, comme l'atteste le nombre de publications (10 dans des journaux internationaux & 3 dans la revue Verre) et de citations (> 200).

De **2005 à 2008**, au travers de trois post-doctorats (en France, au Royaume-Uni et au Japon), j'ai pu diversifier mes connaissances sur les matériaux vitreux en travaillant sur les verres de

chalcogénures et métalliques. Ainsi, dans le cadre du projet RITEAU (Université Montpellier II, **2005-06**), des capteurs chimiques à base de verres de chalcogénures ont été élaborés pour la détection de métaux polluants (Cu, Fe, etc.). Les verres métalliques présentent une limite de ductilité à température ambiante, que j'ai contribué à améliorer par grenailage de surface et nano-cristallisation (projets MRTN, Cambridge (UK) & WPI, Tohoku (Japon)).

Depuis **2008**, et mon affectation à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de l'Université de Lille 1, j'ai participé à deux thématiques verrières aux applications innovantes: d'une part les matériaux vitreux autocatrisants pour applications haute température comme les joints de scellements pour pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), et d'autre part la formulation de matrices vitreuses pour l'immobilisation de déchets nucléaires à base d'iode. Ces différentes études ont été l'objet de collaborations importantes (CEA, DGA, etc.) qui ont enrichi mes compétences.

Le retour aux verres expansés, en pointillé sur la **figure 2**, s'explique par ma récente contribution à un projet de valorisation des verres de tubes cathodiques, RECYVER, en lien direct avec mes travaux de thèse de doctorat, sur lequel je reviendrai dans mes perspectives de recherches futures. Le fil conducteur de mes travaux est de contribuer à développer des verres à fonctionnalités non-conventionnelles, en m'appuyant sur des méthodes de caractérisations physico-chimiques en pointe des technologies existantes. En suivant cette ligne directrice, je me suis toujours efforcé de combiner une approche scientifique à des activités partenariales. Ce sont ces éléments que je décris dans ce mémoire.

Bien qu'un mémoire d'HDR soit censé ne couvrir que les travaux effectués depuis mon recrutement, j'ai fait le choix de présenter - mais succinctement - ceux que j'ai réalisés lors de mes post-doctorats et thèse car ce sont ces travaux qui m'ont permis d'acquérir les compétences pour réaliser mes travaux de recherche à l'UCCS.

Ce mémoire propose donc une synthèse de mes activités de recherche dans les différents domaines verriers auxquels j'ai pu contribuer. Il s'articule depuis mon affectation à l'UCCS en **2008**, qui en constituera l'essentiel, en remontant à ma thèse de doctorat en **2002**. La caractérisation pluri-techniques des matériaux vitreux sera particulièrement mise en avant, car elle se révèle être une richesse de mes études.

# Formulation et caractérisations de joints de scellements pour cellules électrochimiques à oxyde solide

---

## I. Introduction

Le développement de pile à combustible à oxyde solide (pSOFC) et électrolyseur à oxyde solide (pSOEC) planaires est encore limité par le comportement mécanique des joints (Zhu, *et al.*, 2007). Trois types d'interfaces sont impliqués dans les cellules: céramique/céramique, céramique/métal et métal/métal, dont la localisation dépend de la géométrie de la cellule, et dont les caractéristiques requises sont maintenant bien connues (Singhal & Kendall, 2003; Fergus, 2005; Reis & Brow, 2006; Weil, 2006). Pour éviter tout mélange entre les gaz, qui conduirait à une combustion interne (Hartvigsen, *et al.*, 1996), le joint doit être stable dans les conditions d'utilisation avec une durée de vie minimale de 40.000h (Stolten, *et al.*, 2003).

Différentes solutions technologiques ont été testées: (i) les joints en compression tels que les métaux ductiles (Bram, *et al.*, 2004) ou feuillets de mica (Bram, *et al.*, 2004; Chou, 2005), (ii) les joints brasés (Weil, 2006), et (iii) les joints rigides tels que les verres ou vitrocéramiques. Dans un article récent, Mahapatra *et al.* (Mahapatra & Lu, 2010) ont comparé les avantages et inconvénients des différents dispositifs, et ont souligné que les matériaux vitreux sont globalement la solution d'étanchéité la plus efficace. Cependant, les verres présentent encore les inconvénients d'être fragiles à basse température, de présenter une faible résistance aux cycles thermiques et une réactivité chimique avec d'autres composants de la cellule, conduisant à la formation de fissures et limitant ainsi la durée de vie de la pile à combustible (Batfalsky, *et al.*, 2006; Zhu, *et al.*, 2007). En effet, les cycles thermiques produisent des contraintes résiduelles aux interfaces si les coefficients d'expansion thermique (CET) des joints ne sont pas compatibles avec ceux des autres composants de la cellule ( $9,5$  à  $12,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Une solution alternative aux joints rigides est les joints dits déformables (ou pâteux) (Bloom & Ley, 1995). A la température de fonctionnement, la viscosité de ces derniers est suffisamment faible pour permettre une moindre sensibilité à la différence des CET (tolérance  $\approx 20\%$  (Ley, *et al.*, 1996)). Écartés pour leur tendance à une corrosion excessive des surfaces d'étanchéité, diminuant ainsi le rendement des cellules (Harufuji, 1992), ils font l'objet d'une attention récente en raison des problèmes récurrents de stabilité des joints rigides (Chou, *et al.*, 2011; Nonnet, *et al.*, 2011).

Les joints vitreux pâteux nécessitent des caractéristiques spécifiques:

→ La viscosité, à la température de fonctionnement (800°C), doit être suffisamment faible pour résister à la dispersion des CET, et autocicatriser les fissures pouvant apparaître pendant les cycles thermiques. À cette température, la viscosité est proche de celle à la température de Littleton  $T_L$

( $\eta = 10^{7,6}$  dPa.s), à laquelle le verre se déforme sous son propre poids et présente donc un comportement thermoplastique visqueux souhaité pour les joints vitreux compatibles.

→ Une courbe de viscosité-température élevée est nécessaire, car une variation importante de la viscosité sur une gamme étroite de température permettra l'adhérence du verre à une température maximale de 900°C ( $\eta = 10^6$  dPa.s). L'adhérence du joint devra en effet être réalisée à cette température en raison de la stabilité thermique limitée des autres composants.

→ La cristallisation du verre doit être limitée ou inexistante après un traitement thermique prolongé à 800°C (plusieurs centaines d'heures) afin de maintenir les propriétés compatibles.

→ Le joint en verre doit générer de faibles interactions avec les matériaux des cellules électrochimiques à la fois du côté des atmosphères oxydantes (air/O<sub>2</sub>) et réductrices (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O).

## II. Synthèses et caractérisations de joints pâteux pour SOEC

Cette étude a été menée pendant la thèse de D. Coillot (2008-10) dans le cadre d'une convention de collaboration avec le commissariat à l'énergie atomique (CEA Marcoule, H. Nonnet), dont les objectifs étaient de développer et de caractériser de nouvelles formulations de verres pour électrolyseurs haute température (EHT). Les principaux enjeux étaient de formuler un verre avec une température de Littleton ( $\eta = 10^{7,6}$  dPa.s) à 800°C, correspondant à la température de fonctionnement de la pile, une absence de réactivité avec les éléments constitutifs de la cellule, et une cristallisation limitée jusqu'à 900°C (température de mise en forme du joint) [New viscous sealing glasses for electrochemical cells, Int. J. Hydrogen Energ. 2012]. Trois verres de composition K<sub>2</sub>O (4% mol.), Na<sub>2</sub>O (13% mol.), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1% mol.), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x% mol.), ZrO<sub>2</sub> (7% mol.), SiO<sub>2</sub> (75-x% mol.), avec x = 0, 5, 10, ci-après désignés par Vsc33, Vsc32 et Vsc31, respectivement, ont été préparés par trempe thermique.

Sur la base de données de la littérature (Dubrovo & Shnyepikov, 1968; Sohn & Choi, 2004; Peng, et al., 2006; Goel, et al., 2008; Mahapatra, et al., 2008), un ensemble de compositions verrières appartenant au système K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> a été sélectionné pour la synthèse de joints pâteux. Pour ces verres, les propriétés thermiques ont été optimisées avec la substitution de SiO<sub>2</sub> par B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oxydes sélectionnés pour les cations Zr<sup>4+</sup> et La<sup>3+</sup> de haute valence permettant de réticuler le réseau vitreux et d'augmenter ainsi les caractéristiques thermiques (Karell, et al., 2008; Nonnet, et al., 2011). En petite quantité, ZrO<sub>2</sub> est généralement utilisé comme agent de nucléation, et en grande quantité, comme agent de réticulation. Les études structurales ont en effet montré que Zr<sup>4+</sup> est fortement lié au réseau vitreux (Nakashima, et al., 1997). Bien qu'il ne soit pas établi que l'ajout de ZrO<sub>2</sub> joue un rôle de formateur ou de modificateur dans les verres, on peut s'attendre à ce qu'il contribue à améliorer la stabilité thermique du verre (i.e. sa résistance à la dévitrification). Les oxydes alcalins, impliqués dans les réactions lors de la préparation de verre,

contribuent à obtenir l'état de fondu homogène à une température modérée et à ajuster la viscosité du verre. Ils ne sont toutefois pas recommandés dans les verres de scellements en raison de leur réactivité (Bieberle & Gauckler, 2000; Jiang, *et al.*, 2001; Nielsen, *et al.*, 2004). Néanmoins, des études récentes (Chou, *et al.*, 2011) montrent que leur rôle n'est pas encore clairement identifié, et donc que les inconvénients liés à leur utilisation puissent être plus faibles qu'attendu.

### II.1. Propriétés thermiques des verres Vsc

La substitution de SiO<sub>2</sub> par B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pour effet d'augmenter les caractéristiques thermiques des verres Vsc33 et Vsc32, et de les diminuer ensuite dans Vsc31. La "composition vs structure" du verre peut expliquer cette évolution: les premiers 5% de substitution de SiO<sub>2</sub> en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Vsc33 à Vsc32, induit une augmentation de la T<sub>g</sub>, ce qui signifie une augmentation de la réticulation du réseau. En effet, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre dans le réseau vitreux en tant qu'entités BO<sub>4</sub>, par compensation de charge (Dell, *et al.*, 1983). L'élimination des cations à partir de sites d'oxygène non-pontants augmente la polymérisation du réseau. En outre la substitution de SiO<sub>2</sub> par B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de Vsc32 à Vsc31, entraîne une quantité importante de liaisons B-O, moins fortes que les liaisons Si-O, conduisant ainsi à la diminution observée des propriétés thermiques.

Les analyses par microscopie chauffante permettent d'estimer la viscosité de l'échantillon selon la méthode proposée par Scholze (Scholze, 1962) et développée depuis par Pascual *et al.* (Pascual, *et al.*, 2001; Pascual, *et al.*, 2005). Chaque forme caractéristique peut être liée à une valeur de viscosité. Les courbes "viscosité vs température" peuvent être obtenues en utilisant la relation de Vogel-Fulcher-Tammann (Eq.1):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad \text{Eq.1}$$

Où  $\eta$  est la viscosité, T la température, et T<sub>0</sub> la température ambiante. La température de Littleton T<sub>L</sub> et les viscosités à 900°C sont déduites de ces courbes.

Selon nos objectifs d'études, T<sub>L</sub> doit être proche de 800°C afin d'obtenir une étanchéité pâteuse à la température de fonctionnement. La viscosité à 900°C doit être suffisamment faible pour permettre la diffusion et l'adhérence du joint. Les températures T<sub>L</sub> élevées, des verres Vsc32 et Vsc33, signifient une viscosité supérieure à 900°C, ce qui peut être préjudiciable à la préparation du joint. Ce point clé a été étudié par HSM en enregistrant les modifications morphologiques de l'échantillon de verre en fonction du temps à la température de scellement (900°C) (Figure 3). La viscosité du verre Vsc31 à 900°C est de 10<sup>5,9</sup> dPa.s, ce qui permet d'obtenir l'écoulement du verre en moins de 3h de traitement isotherme. En revanche, les viscosités élevées de Vsc32 et Vsc33 à 900°C ne conduisent pas à un écoulement acceptable avant 10h d'isotherme. Nous remarquons

que pendant l'opération de scellement, une charge externe peut être appliquée ce qui compenserait cette différence de viscosités.

Verre log $\eta_{900^\circ\text{C}}$	État initial	0min	30min	1h	3h	5h	10h
Vsc31 5,9							
Vsc32 6,3							
Vsc33 6,4							

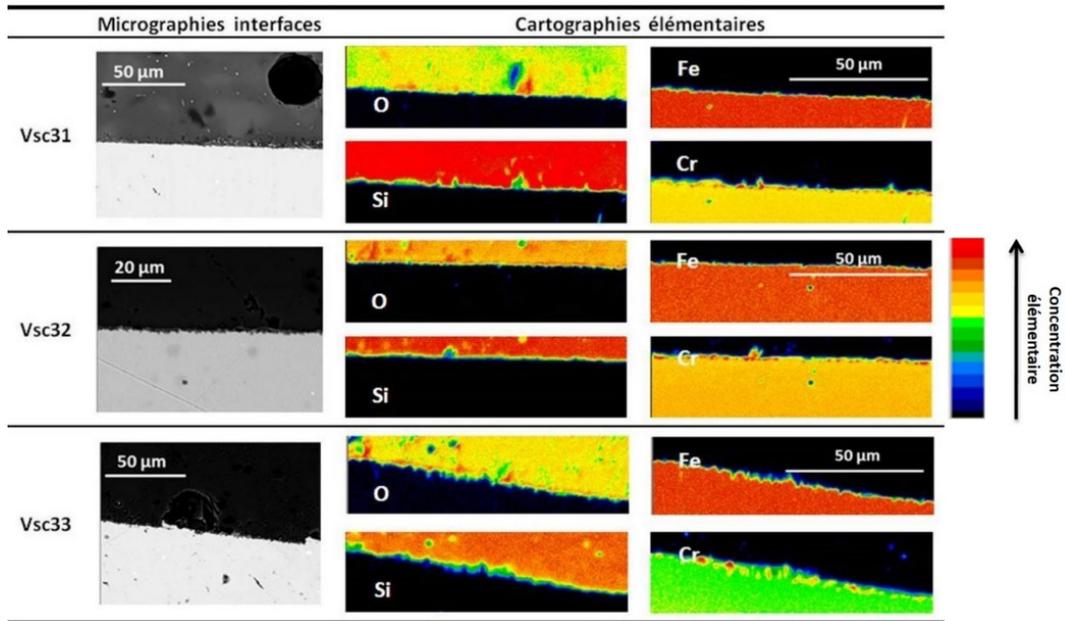
FIGURE 3.

Formes géométriques des pastilles de verres observées par HSM à 900°C, pour différentes durées de traitement thermique. Les valeurs de viscosités sont en dPa.s.

## II.2. Caractérisation à l'interface verre/métal (et céramique)

L'utilisation de joints déformables dans les cellules électrochimiques permet de résister aux contraintes mécaniques, mais peut induire une interaction excessive à l'interface en raison de la mobilité atomique. C'est pourquoi nous avons observé les interfaces verre/composants du dispositif électrochimique après 100h à 800°C. Les composants sélectionnés sont le Macor, une vitrocéramique commerciale utilisée comme entretoise (% mol. 43,5 SiO<sub>2</sub>-23,9 MgO-8,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6,0 K<sub>2</sub>O-5,7 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12,0 Fe) et le Crofer®22APU, un alliage métallique d'interconnexion largement utilisé (% mol. 73,6-78,5 Fe-20-24 Cr-0,03 C-0,30-0,80 Mn-0,50 Si-0,12 Al-0,50 Cu-0,05 P-0,03-0,20 Ti-0,04-0,20 La (Menzler, *et al.*, 2005)).

La figure 4 présente les micrographies et cartographies élémentaires à l'interface verre/Crofer®22APU (100h à 800°C sous air). Les micrographies montrent une très bonne adhérence sans fissure, et les cartographies élémentaires indiquent que la liaison se fait par diffusion limitée dans le verre. La plupart des études sur les interactions avec Crofer®22APU ont été effectués sur vitrocéramiques contenant des alcalino-terreux (Yang, *et al.*, 2003; Menzler, *et al.*, 2005). Les observations soulignent la formation d'une couche mince d'oxyde de chrome contenant en outre de la silice et des éléments alcalino-terreux sur la base de la composition du verre. Cette couche générée par la diffusion du chrome agit comme une barrière de protection contre l'appauvrissement en chrome dans le métal, ce qui l'affaiblit et provoque des fissures.



**FIGURE 4.**

Micrographies et cartographies élémentaires obtenues par microsonde de Castaing à l'interface verre/Crofer®22APU après 100h à 800°C sous air.

Lorsque des espèces extérieures diffusent dans un verre, des charges électriques équivalentes diffusent vers l'extérieur pour conserver la neutralité électrique. Cette interdiffusion ionique a lieu par des ions alcalins particulièrement mobiles dans le réseau vitreux (Zarzycki, 1991). Cet effet est renforcé si la température de fonctionnement est supérieure à la  $T_g$  du verre. Les autres éléments du verre présentent moins de diffusion, comme indiqué sur les cartographies d'Al et Zr. En effet leurs concentrations diminuent à l'interface. Les cartographies élémentaires montrent également que la modification de la composition locale induit de la cristallisation à l'interface. Ce phénomène est plus important dans le cas de Vsc31, moins dans Vsc32 et absent dans Vsc33. Encore une fois, la faible viscosité augmente probablement le processus de cristallisation dans le verre de Vsc31. Toutefois, la cristallisation excessive pourrait réduire l'efficacité du scellement. Par conséquent, un compromis est nécessaire entre faible viscosité et stabilité du verre en conditions opératoires. Le verre Vsc32 semble donc être la composition la plus appropriée pour répondre aux exigences d'étanchéité.

### III. Synthèses et caractérisations de joints rigides pour SOFC

Une première étude, en collaboration avec le CEA Marcoule (H. Nonnet, H. Khedim), a consisté essentiellement en la détermination des comportements thermiques des verres de scellements appartenant au système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  par microscopie de chauffage [*Characterization and performance of glass-ceramic sealants for SOECs*, Adv. Sci. Technol. **2010**; *Development and characterization of glass and glass ceramic sealants for solid oxide electrolyser cells*, Ionics **2012**; *Development and characterization of glass and glass ceramic sealants in the (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) system for Solid Oxide Electrolyser Cells*, J. Power Sources **2012**]. Une seconde étude a été menée dans le cadre d'un projet CEFIPRA (CEntre Franco-Indien Pour la Recherche Avancée) de **2009** à **2011** (G.P. Kothiyal, Bhabha Atomic Research Center, Mumbai, Inde) dont l'objectif était d'élaborer et de caractériser des vitrocéramiques nucléées par  $\text{P}_2\text{O}_5$  pour joints de scellement rigides SOFC. Cette étude, dont je présente ici les principaux résultats, a été réalisée en collaboration avec l'aide d'un étudiant indien en thèse accueilli pour 2 années au laboratoire [*A new formulation of barium-strontium silicate glasses and glass-ceramics for high-temperature sealant*, Int. J. Hydrogen Energ. **2012**; *Synergic effect of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  on the sealing properties of barium-strontium-alumino-silicate glass/glass-ceramics*, Int. J. Hydrogen Energ. **2013**]. Pour cette étude, trois verres de composition nominale  $\text{SiO}_2$  (30% mol.),  $\text{BaO}$  (30% mol.),  $\text{SrO}$  (20% mol.),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (10% mol.),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (5% mol.),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5% mol.),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (x% mol.), avec  $x = 0, 1, 2$ , ci-après désignés par BASP0, BASP1 et BASP2, respectivement, ont été préparés par trempe thermique.

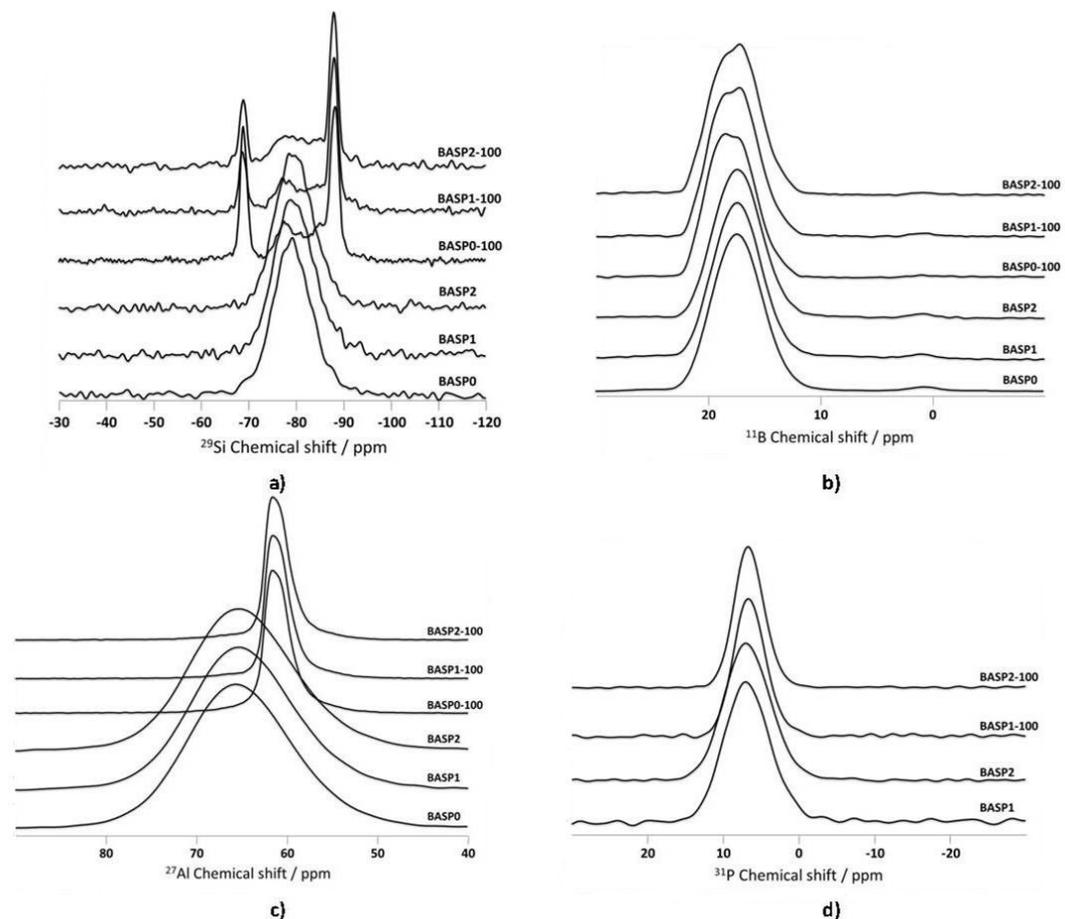
La présence combinée de  $\text{BaO}$  et  $\text{SrO}$  dans les verres d'alumino-silicates contribue à la diminution de la formation de la phase  $\text{BaCrO}_4$ . Nous espérons induire la formation de  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , qui présente un CET plus important que  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . En outre, l'originalité de notre approche réside dans l'ajout combiné de  $\text{BaO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  pour adapter l'étanchéité et les propriétés physico-thermiques des matériaux. Larsen *et al.* (Larsen, *et al.*, 1999) ont rapporté que les verres à base phosphate présentent une durabilité insuffisante pour assurer l'étanchéité, mais l'addition de silice peut augmenter la stabilité du verre dans le temps. L'ajout de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans les verres d'alumino-silicates augmente la polymérisation de réseau, d'où l'augmentation de la viscosité et de la température d'étanchéité, ce qui pourrait être préjudiciable pour l'application (Boccaccini & Hamann, 1999). La démarche consiste à ajouter  $\text{P}_2\text{O}_5$  avec ses cations compensateurs de charge ( $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ), ce qui évite qu'ils ne soient prélevés dans le réseau silicaté (et induisent la polymérisation). Des études antérieures (Goswami, *et al.*, 2008) ont montré qu'avec cet ajout combiné, la polymérisation du réseau ne sera pas affectée et que les températures  $T_g$  et  $T_r$  diminueront.

### III.1. Propriétés thermiques des verres BASP

L'ajout de  $Ba_3(PO_4)_2$  ne modifie pas significativement les valeurs de CET ( $\# 12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). L'allure de l'aire normalisée en fonction de la température, des courbes HSM (non montrées ici), indique que les verres BASPO et BASP1 ramollissent sur une large gamme de température, caractéristique d'un comportement vitreux. Le verre BASP2 présente un large plateau avant écoulement, caractéristique de matériaux présentant une dévitrification par chauffage (Boccaccini & Hamann, 1999). Cela indique la présence de cristallisation significative.

### III.2. Caractérisations structurales des verres BASP

La figure 5 montre les spectres de RMN de  $^{29}\text{Si}$  (Figure 5-a),  $^{11}\text{B}$  (Figure 5-b),  $^{27}\text{Al}$  (Figure 5-c) et  $^{31}\text{P}$  (Figure 5-d) des verres BASP avant et après un traitement thermique prolongé de 100h à  $800^\circ\text{C}$ .



**FIGURE 5.**

Spectres RMN-MAS des verres de BASP avant et après traitement thermique 100h à  $800^\circ\text{C}$  a)  $^{29}\text{Si}$ , b)  $^{11}\text{B}$ , c)  $^{27}\text{Al}$ , et d)  $^{31}\text{P}$ .

Les spectres RMN du noyau  $^{29}\text{Si}$  des verres prétraités présentent un large pic entre 70 et 90 ppm, caractéristique de l'état amorphe. Après 100h à  $800^\circ\text{C}$ , deux résonances étroites et intenses

apparaissent (à -68 et -89 ppm), caractéristiques des phases cristallines  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , respectivement (MacKenzie & Kemmitt, 1999; Mackenzie & Smith, 2001). La résonance à -68 ppm peut être affectée à la phase mixte  $(\text{Ba,Sr})\text{SiO}_4$ , en raison des valeurs d'intensité de champ proches pour  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  (Murdoch, *et al.*, 1985), et à -89 ppm à la phase mixte celsiane  $(\text{Ba,Sr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Les spectres RMN du noyau  $^{27}\text{Al}$  des verres prétraités présentent une large résonance centrée à 65 ppm, caractéristique de  $^{27}\text{Al}$  en coordinance tétraédrique (Bunker, *et al.*, 2005). Une résonance plus étroite est observée après 100h à 800°C. Les spectres se composent d'une résonance centrée à 55 ppm, caractéristique de motifs  $\text{AlO}_4$  dans la phase celsiane  $(\text{Ba,Sr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Stebbins, *et al.*, 2000; Mackenzie & Smith, 2001), dont la forme large du pied de résonance indique que certains Al restent dans le verre résiduel.

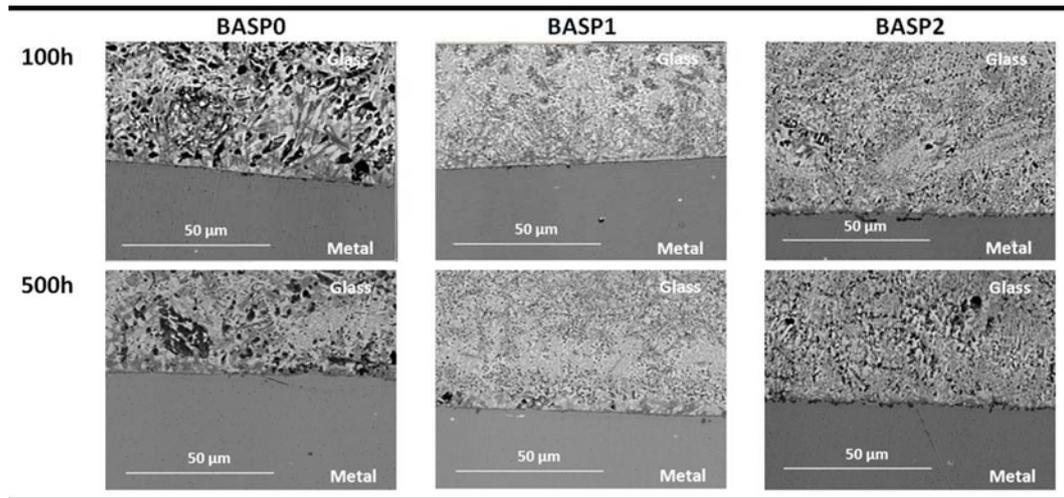
Les spectres RMN des noyaux  $^{11}\text{B}$  et  $^{31}\text{P}$  des verres BASP montrent un environnement identique avant et après traitement thermique. Dans le cas de  $^{11}\text{B}$ , les résonances observées à 16 et 1 ppm peuvent être attribuées à  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4$ , respectivement (Ananthanarayanan, *et al.*, 2010). Après 100h à 800°C, la résonance principale affiche au sommet la présence de deux singularités autour de 18 et 17 ppm, ce qui suggère que certains noyaux  $^{11}\text{B}$  sont impliqués dans des environnements cristallisés (Stamboulis, *et al.*, 2004). La phase celsiane est en effet connue pour intégrer de nombreux éléments différents dans sa structure pour former une solution solide de substitution (MacKenzie & Kemmitt, 1999; Lee & Aswath, 2003).

Dans le cas de  $^{31}\text{P}$ , une résonance large est observée à 8 ppm attribuée à des sites  $\text{Q}^0$  (unités ortho-phosphates) (Grimer & Haubenreisser, 1983). Ce déplacement chimique est proche d'entités en  $\text{Q}^0$  dans la phase cristallisée  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  (9 ppm) (Turner, *et al.*, 1986), mais différent de celui de  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  (3 ppm) (Mudrakovskii, *et al.*, 1986). C'est pourquoi nous nous attendons à ce que les charges des anions ortho-phosphates soient principalement équilibrées par  $\text{Ba}^{2+}$ , même si l'intégration d'une fraction de  $\text{Sr}^{2+}$  dans le site n'est pas exclue.

Aucune évolution n'est observée sur les spectres  $^{29}\text{Si}$  des verres BASP post-traitement thermique (Figure 5-a). Ce résultat était attendu, puisque les verres ont été formulés par ajout de  $\text{BaO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  en proportion 3/1. Il a été démontré que, lorsque  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  est ajouté aux verres de silicate en petite quantité,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ne participe pas au réseau silicate du verre et reste en entités isolées d'ortho-phosphates (Grussaute, *et al.*, 2000). En conséquence, la coordinance de  $^{27}\text{Al}$  reste essentiellement tétraédrique et celle de  $^{11}\text{B}$  principalement en entités  $\text{BO}_3$ , moins rigide que  $\text{BO}_4$ , ce qui contribue à conserver des valeurs modérées des températures d'écoulement et de transition vitreuse des verres BASP.

### III.3. Microstructures et stabilité chimique des verres BASP

La **figure 6** montre les images MEB en mode contraste de phase (BSE) enregistrées à l'interface verre/métal du joint après traitements thermiques de 100 et 500h à 800°C. Une diffusion limitée de Cr, Sr et Ba à l'interface est observée, ce qui est nécessaire pour une bonne adhérence verre/métal. La microstructure de BASP0 est composée de cristaux de taille grossière, alors que BASP1 et BASP2 ont une microstructure plus homogène avec de petits cristaux.



**FIGURE 6.**

Microstructures des verres BASP près de l'interface verre/Crofer®22APU après traitement thermique 100h et 500h à 800°C.

Notre démarche a permis de définir de nouvelles compositions de verres de scellements pâteuses et rigides pour SOC. Les propriétés thermiques ont été déterminées par calorimétrie (DSC) et microscopie de chauffage (HSM). La résonance magnétique nucléaire (RMN) a permis d'identifier les phases cristallisées au cours de traitement thermique ainsi que l'environnement local des éléments formateurs de réseau. L'interaction verre/métal a été étudiée par microsonde de Castaing permettant une analyse locale élémentaire à l'échelle micrométrique.

(i) Les trois verres, appartenant au système  $K_2O-Na_2O-La_2O_3-B_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ , respectent les caractéristiques spécifiques requises pour les joints pâteux aux systèmes pSOFC et pSOEC, qui sont: un comportement visqueux adapté (près de  $10^6$  dPa.s pour permettre l'adhésion du verre à  $900^\circ C$  et  $10^{7.6}$  dPa pendant le fonctionnement à  $800^\circ C$ ) et une stabilité à long terme (aucune dévitrification et réaction interfaciale). Nous avons démontré que ces caractéristiques principales sont indirectement liées. Une faible viscosité du verre peut être atteinte au détriment de la stabilité du verre. Un compromis entre ces deux paramètres semble donc nécessaire et il est obtenu avec la composition de verre Vsc32.

(ii) L'ajout de  $P_2O_5$  à partir de  $Ba_3(PO_4)_2$  a été étudié dans les verres d'alumino-silicates de baryum pour leurs propriétés thermo-physiques, structurales et d'étanchéité. Les propriétés des vitrocéramiques BASP dépendent de la nature des phases cristallines formées: les verres BASP ont un CET élevé ( $12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ C^{-1}$ ), malgré la cristallisation de la phase hexacelsiane ( $8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ C^{-1}$ ), ce qui suggère la formation de la phase mixte  $(Ba,Sr)Al_2Si_2O_8$  ( $11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ C^{-1}$ ), non préjudiciable pour l'application d'étanchéité à haute température. La diminution de la température de scellement ( $< 1000^\circ C$ ) par ajout de  $Ba_3(PO_4)_2$  contribue à former une bonne adhérence sur l'alliage Crofer®22APU. Pour une étanchéité efficace, le verre doit atteindre un maximum de densification avant cristallisation. Toutefois, la cristallisation devient plus importante et plus rapide avec l'ajout de 2% mol.  $Ba_3(PO_4)_2$ . Les scellements sont restés intacts après traitement thermique à  $800^\circ C$  prolongé jusqu'à 500h. Nous n'avons pas observé d'effet indésirable de la diffusion de Cr avec la formation de  $BaCrO_4$  qui aurait pu conduire à des fissurations en raison des différences de coefficient de dilatation thermique entre cette phase et son environnement.

## Matériaux vitreux autocicatrisants pour applications haute température

Le procédé d'autocicatrisation, utilisé dans le domaine des matériaux polymères, ciments, etc., a été adapté au laboratoire à des matériaux vitreux pour des applications à haute température. Le concept a été utilisé pour pallier les problèmes de fissuration observés dans les joints de scellements pour pile à combustible à oxyde solide.

Les premières études ont été menées au cours de la thèse de D. Coillot (MRT, **2007-10**) qui portait sur le développement de matériaux autocicatrisants pour le scellement à haute température de cellules électrochimiques. Ces travaux ont conduit à la publication d'un brevet [WO2010/136721A1, *Self-healing vitreous composition, method for preparing same, and uses thereof*], d'un projet de maturation en **2012** financé par OSEO, et au 1<sup>er</sup> prix éco-innovation CD2E récompensant la thèse de D. Coillot. Ces études se sont ensuite poursuivies avec la thèse de S. Castanié (DGA, **2010-13**) portant sur les matériaux vitreux autocicatrisants pour applications hautes températures, en collaboration avec R. Podor, ingénieur de recherche à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule.

L'originalité de ce travail a conduit à l'édition d'un chapitre d'ouvrage [*Self-healing process in glassy materials, In: Self-healing at the nanoscale: Mechanisms and key concepts of natural and artificial systems*, eds. V. Amendola & M. Meneghetti (**2011**) 269-290, Taylor & Francis Group], des publications [*Influence of the active particles on the self-healing efficiency in glassy matrix*, Adv. Eng. Mater. **2011**; *Characterization of self-healing glassy composites by high temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM)*, J. Electron Microsc. **2010**; *Autonomic self-repairing glassy materials*, Adv. Funct. Mater. **2010**], et à de nombreuses communications orales invitées et séminaires. Plusieurs étudiants en stage de Masters 1 & 2 ont contribué aux résultats de ce travail. De plus, nos travaux sur les piles à combustible m'ont permis d'être invité à l'université d'Alfred (USA, **2013**) pour une durée de trois mois. L'objectif principal de cette mission était de créer des collaborations sur nos thématiques conjointes portant sur les verres de scellements.

Les matériaux autocicatrisants ont la capacité de se cicatriser et de retrouver leurs propriétés initiales, après leur endommagement par des contraintes mécaniques, thermiques, balistiques ou autres. Ghosh (Ghosh, 2009) définit l'autocicatrisation comme la capacité d'un matériau à guérir des dommages automatiquement et de façon autonome. Peu de matériaux possèdent intrinsèquement cette capacité, et nécessitent donc une intervention extérieure pour être obtenue. L'autocicatrisation peut être: *autonome* ou *non-autonome*. L'autocicatrisation (**i**) *non-*

*autonome* nécessite une intervention extérieure (mécanique, chimique ou thermique) pour être obtenue, (ii) *autonome* nécessite un agent cicatrisant dans le matériau, et dont l'effet est obtenu à la température de fonctionnement par le biais d'une réaction chimique.

### I. Autocicatrisation non-autonome

La conception de matériaux vitreux autocicatrisants non-autonomes est principalement motivée par le développement de technologies d'étanchéité pour les SOFC et SOEC fonctionnant à haute température (700 à 900°C) (Lessing, 2007). Le concept de joints de verre autocicatrisants a été rapporté par Singh (Singh, 2007). À la température de fonctionnement, un verre de scellement peut cicatriser des fissures par application de cycles thermiques à son point de ramollissement. L'avantage de cette approche est que les matériaux ayant des coefficients d'expansion thermique (CET) différents peuvent potentiellement être utilisés comme joints, parce qu'à la température de fonctionnement de la pile, les différences de CET induites par les contraintes thermomécaniques peuvent être éliminées. Cependant, il y a encore un certain nombre de défis à relever pour faire un joint avec des propriétés d'autocicatrisation non-autonomes. Parmi eux, Liu *et al.* (Liu, *et al.*, 2011) ont récemment souligné l'importance de la stabilité géométrique et l'intégrité du système d'étanchéité vitreux pour une application performante dans les SOFC. De nombreuses études ont également signalé la modification des propriétés de cicatrisation en raison du vieillissement des matériaux vitreux (Singh, 2007; Liu, *et al.*, 2008; Liu, *et al.*, 2010; Zhang, *et al.*, 2011).

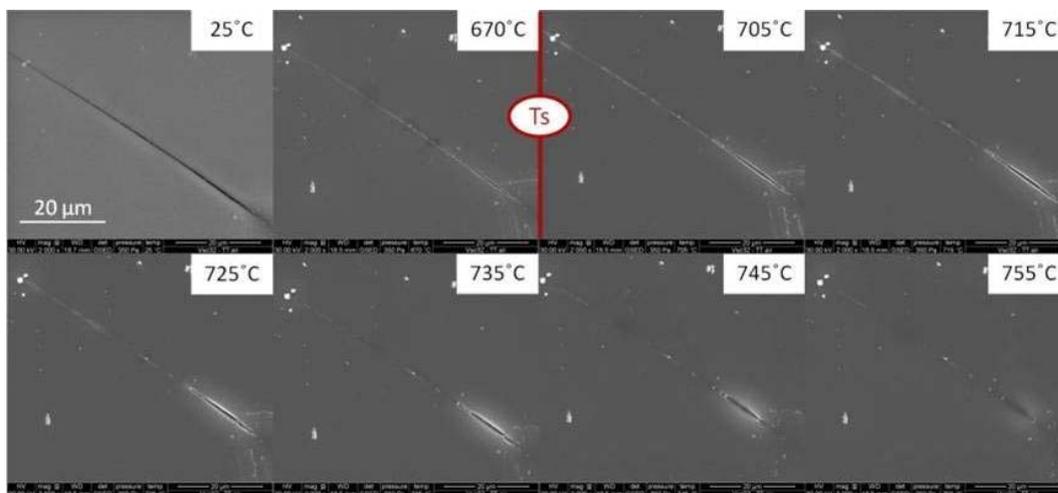


FIGURE 7.

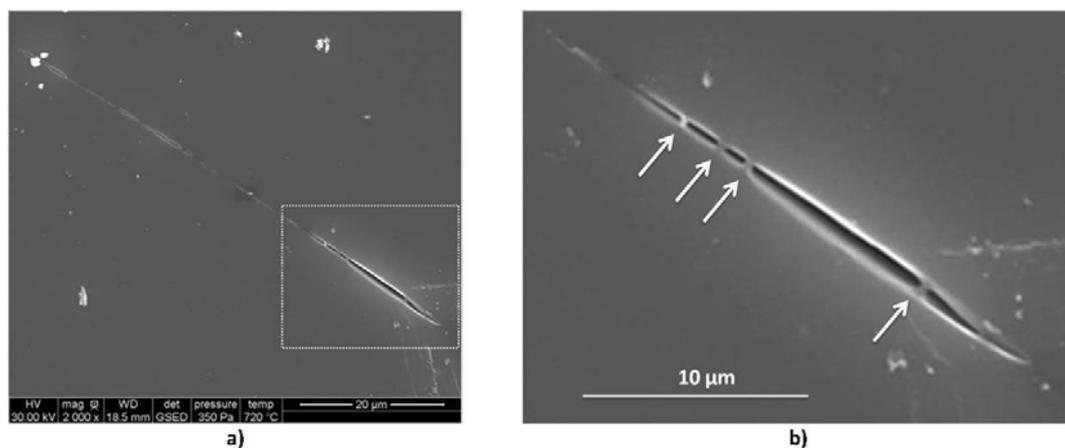
Micrographies MEBE-HT des fissures radiales (générées par indentation Vickers) en fonction de la température de traitement (indiquée sur la figure) sous air. Le point de ramollissement du verre ( $T_s$ ) est proche de 680°C. La cicatrisation commence à 670°C ( $\eta = 10^{11,0}$  poises), et se termine à 755°C ( $\eta = 10^{8,9}$  poises).

Bien que de nombreuses compositions de verres et vitrocéramiques pour l'étanchéité des SOFC aient été formulées, seulement quelques-unes l'ont été spécialement pour leurs propriétés

d'autocicatrisation (Mahapatra & Lu, 2010). Nous avons synthétisé des compositions spécifiques visant à obtenir la meilleure efficacité d'autocicatrisation en prenant en compte le CET et autres paramètres de cristallisation, ainsi que la viscosité du verre dans la gamme de température d'application (Coillot, 2010-a). La propriété d'autocicatrisation des verres a été observée *in situ* en microscopie environnementale (MEBE) haute température (Figure 7) (Coillot, *et al.*, 2010-b).

La cicatrisation de la fissure d'un verre peut-être décrite en trois étapes (Parihar, 2006; Singh, 2007): **(i)** émoussement au niveau de la fissure, ce qui résulte en une cylindrisation de la fissure; **(ii)** remplissage de la fissure cylindrique par l'écoulement visqueux du verre et conduit à une sphérisation de la fissure; **(iii)** fermement de la fissure sphérique avec le temps jusqu'à la cicatrisation complète de la fissure.

Les micrographies MEBE (avec une résolution de 3 nm et une grande profondeur d'observation) reportées sur la figure 8 ont permis l'observation de pincements le long de la fissure. La présence de débris dans la fissure a également été observée, pouvant entraver le processus de cicatrisation (Wilson & Case, 1997).



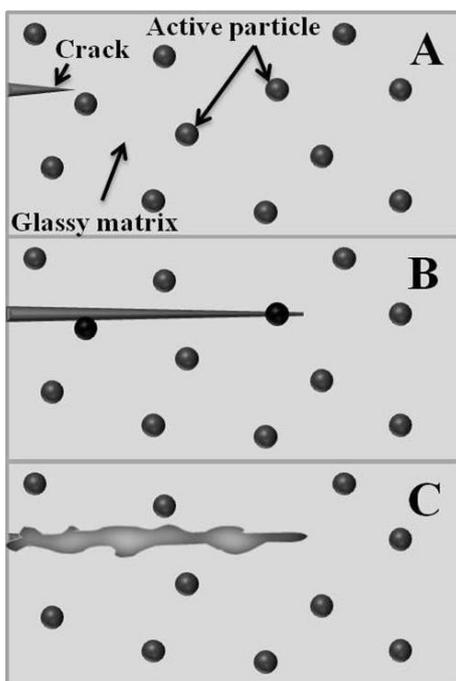
**FIGURE 8.**

**a)** Micrographie MEBE d'une fissure pendant le traitement thermique *in situ* illustrant la présence multiple de pincement, **b)** en vue élargie de a).

## II. Autocicatrisation autonome

White *et al.* (White, *et al.*, 2001), qui ont introduit des innovations majeures dans l'autocicatrisation de matériaux polymères, ont prédit que leur approche pourrait être étendue aux céramiques fragiles. Nous avons rapporté récemment la première application du concept d'autocicatrisation autonome des verres et vitrocéramiques (Coillot, *et al.*, 2010-c; Coillot, *et al.*, 2010-d). Le choix approprié d'un agent de cicatrisation active l'autocicatrisation des fissures qui se forment pendant le fonctionnement à haute température, inférieure au point de ramollissement du matériau.

Ce concept d'autocicatrisation, dérivé de celui développé pour les matériaux polymériques, est illustré sur la [figure 9](#). Le choix de la composition des particules de cicatrisation (VB) est justifié par sa réactivité avec l'atmosphère oxydante et les caractéristiques thermiques des oxydes formés. Quand une fissure se produit à la surface de l'échantillon **(A)** et se propage dans la masse **(B)**, les particules de VB réagissent au contact de l'oxygène de l'air pour former  $V_2O_5$  et  $B_2O_3$  dont la viscosité est suffisamment faible à la température de fonctionnement pour permettre la cicatrisation de la fissure **(C)**. Ce processus peut être utilisé sur n'importe quelle composition de verre ou vitrocéramique. Je décris dans le texte qui suit son application pour une composition de verre du système  $SiO_2$ -BaO-CaO- $Al_2O_3$ .



**FIGURE 9.**

Description schématique du système d'autocicatrisation autonome de matériaux vitreux.

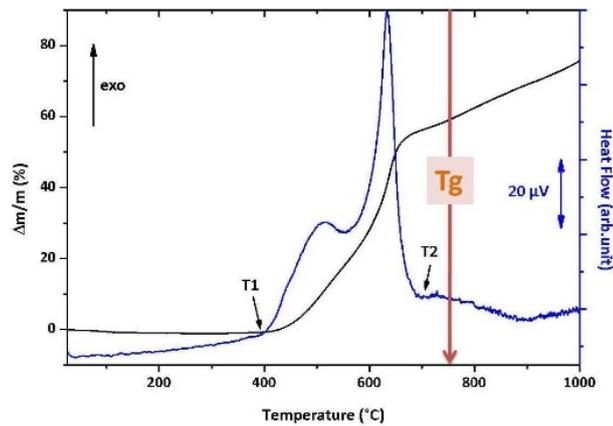
### II.1. Sélection des particules actives pour des conditions efficaces d'autocicatrisation

Les particules actives doivent être stables à la température de fonctionnement en l'absence d'air, mais doivent s'oxyder rapidement en présence de l'air. Les particules actives peuvent être:

- Un élément métallique, qui forme un oxyde par oxydation directe:  $a M + b O_2 \rightarrow M_aO_{2b}$
- Un composé intermétallique, qui génère des oxydes en présence d'air. VB, B,  $B_4C$ , V et VC se sont avérés être des compositions efficaces lorsqu'elles sont utilisées comme particules cicatrisantes efficaces (Coillot, *et al.*, 2011).

Le choix des précurseurs dépend aussi de la température de fusion des oxydes obtenus par oxydation, car au moins l'un d'entre eux doit être liquide à la température de fonctionnement. Seuls les oxydes ayant une température de fusion inférieure à cette température seront susceptibles de s'écouler dans la fissure. À titre d'exemple, les propriétés thermiques du borure de

vanadium (VB) sont rapportées sur la **figure 10**. On montre que l'oxydation des particules de VB se produit à une température inférieure à la  $T_g$  du verre dans un délai de 30min (à 700°C), ce qui signifie que le procédé de cicatrisation peut être obtenu sans déformation du verre, et ainsi être considéré comme autonome.

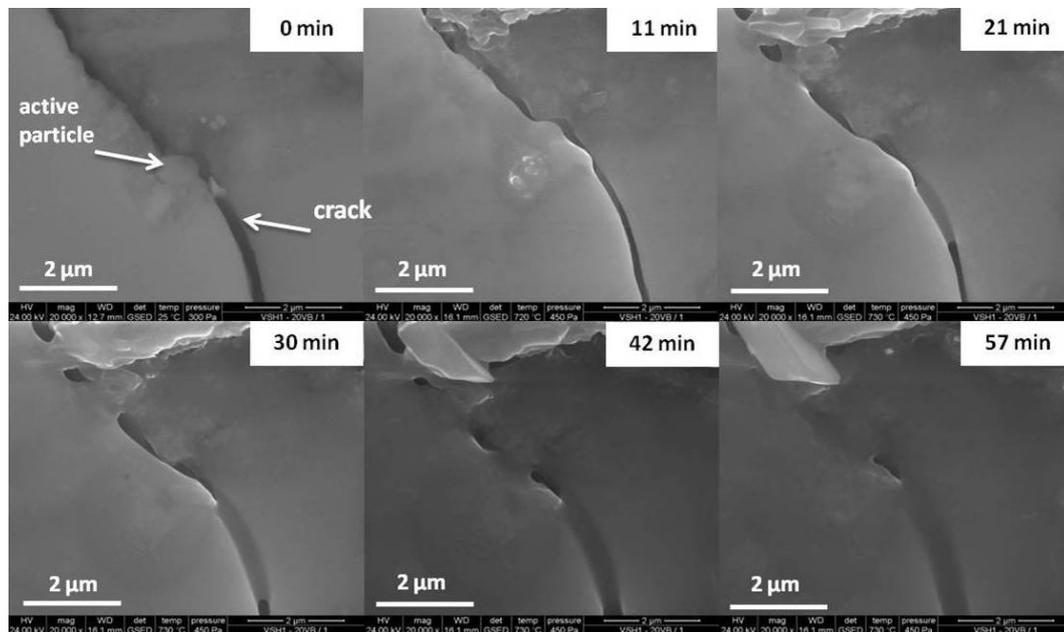


**FIGURE 10.**

Courbes d'analyses thermogravimétrique (TG) et thermique différentielle (ATD) de particules VB. La  $T_g$  du verre est également ajoutée pour confirmer le caractère autonome du procédé d'autocicatrisation.

## II.2. Observation *in situ* par MEBE-HT de l'effet autocicatrisant autonome

Les micrographies MEBE-HT d'un échantillon chauffé à  $T = 700^\circ\text{C}$  sous atmosphère oxydante, enregistrées à différents temps, sont présentées sur la **figure 11**.



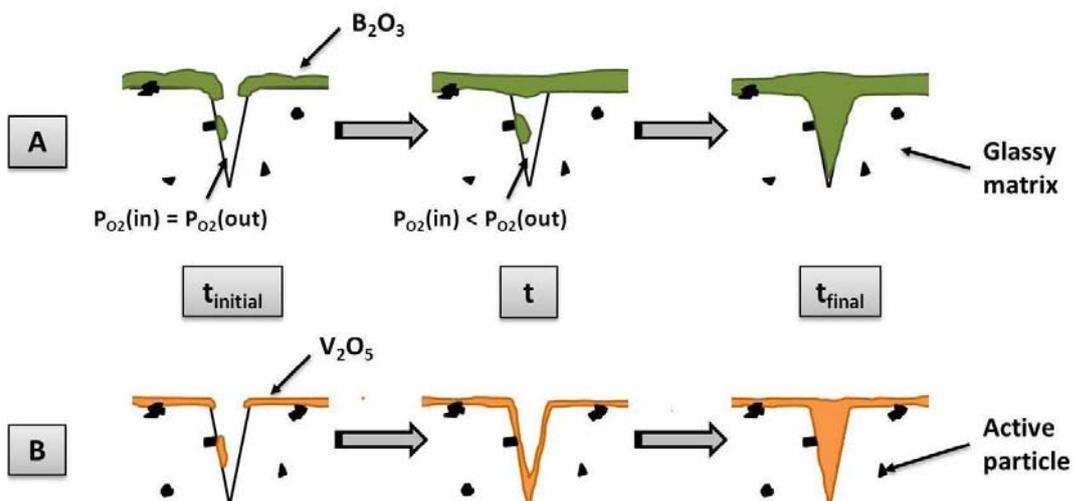
**FIGURE 11.**

Micrographies MEBE-HT (x20.000) après un traitement thermique à 700°C sous air à différentes temps de cicatrisation.

À partir de ces micrographies, nous avons clairement mis en évidence l'oxydation des particules de VB et la formation d'espèces fluides. Des analyses *post mortem* par EDS sur les particules indiquent

que les oxydes de vanadium et de bore ont été formés pendant le traitement thermique. De plus, nous avons observé l'incorporation de certains éléments initialement présents dans le verre (Ca et Ba) dans la fissure cicatrisée. En outre, en raison de la faible  $P_{O_2}$  dans la chambre du MEB, la cinétique d'oxydation des particules actives est probablement réduite en comparaison avec l'oxydation en milieu ouvert mais représentative des phénomènes se déroulant en milieu semi-confiné. Il a été montré que VB est oxydé en  $B_2O_3$  et  $V_2O_5$  à  $700^\circ C$ . Leur faible viscosité permet l'étalement des produits de réaction, qui remplissent la fissure.

Sur la base des résultats obtenus par MEBE-HT, nous avons proposé deux mécanismes distincts de cicatrisation des fissures (Figure 12).



**FIGURE 12.**  
Schématisation du mécanisme de cicatrisation des fissures par a)  $B_2O_3$  et b)  $V_2O_5$ .

Ces mécanismes dépendent essentiellement de la viscosité des oxydes formés:

- Cas A ( $B_2O_3$ ): la progression du fluide se fait dans un premier temps en surface de l'échantillon, puis s'écoule à l'intérieur de la fissure par capillarité. Ce qui s'explique par la viscosité de  $B_2O_3$  à  $700^\circ C$  (de l'ordre de  $0,3 \text{ Pa}\cdot s$ ).
- Cas B ( $V_2O_5$ ): l'oxyde  $V_2O_5$ , suffisamment fluide, commence par s'écouler le long des parois de la fissure, puis remonte jusqu'à la surface. Ce qui s'explique par la viscosité de  $V_2O_5$  à  $700^\circ C$ , plus faible que celle de  $B_2O_3$  (de l'ordre de  $0,06 \text{ Pa}\cdot s$ ).

### II.3. Observation *ex situ* par microsonde de Castaing de l'effet autocicatrisant autonome

Nous avons réalisé des analyses complémentaires *ex situ* sur un mélange à base de particules de cicatrisation  $B_4C$  (Coillot, 2010-a). Les cartographies élémentaires de B, Ca, Ba, et Si, enregistrées après un traitement thermique d'une heure à  $T = 700^\circ C$  (Figure 13), indiquent que les produits fondus sont riches en B. La réaction de  $B_4C$  avec le verre produit localement un nouveau verre qui contribue à la cicatrisation des fissures et présente une excellente compatibilité avec la matrice de verre.

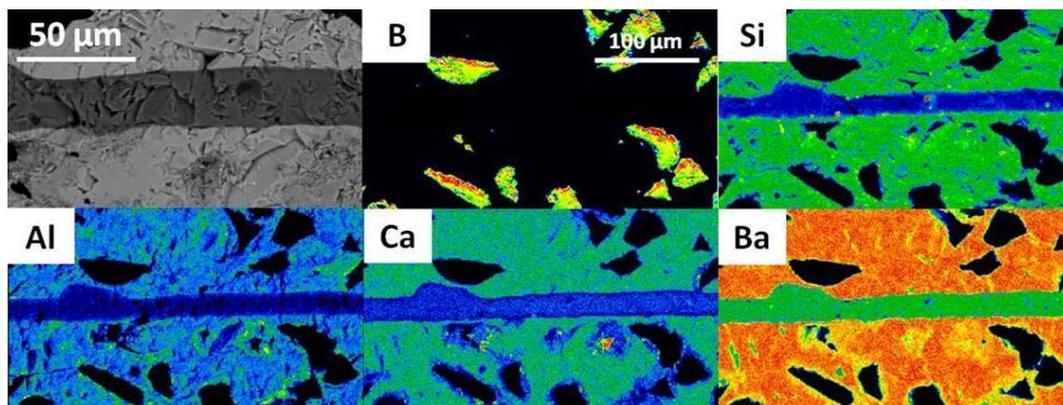


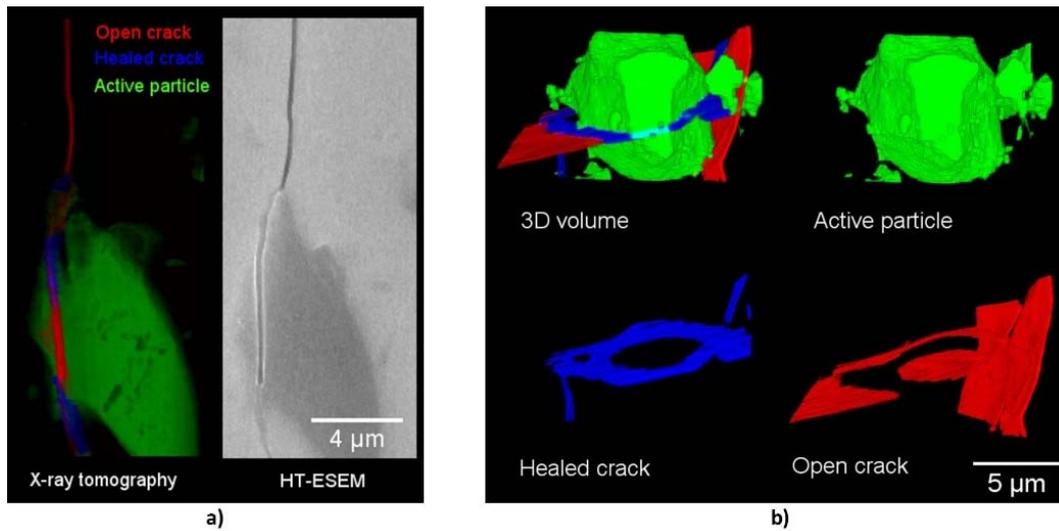
FIGURE 13.

Cartographies élémentaires obtenues par microsonde de Castaing sur un échantillon vitrocéramique/ $B_4C$  traité thermiquement sous air à  $700^\circ C$  pendant 1h, et micrographie MEB de la zone cicatrisée.

### II.4. Observation 3D du processus d'autocicatrisation

L'étude de la cinétique de cicatrisation des fissures par MEBE-HT ne permet d'accéder qu'aux phénomènes se développant à la surface de l'échantillon. L'une des questions qui se pose est de savoir s'ils sont représentatifs de ce qui se produit dans le volume du composite lors du processus de cicatrisation. Pour répondre à cette interrogation, nous avons caractérisé des échantillons par nano-tomographie couplée à la nano-fluorescence et à la nano-diffraction X de la ligne ID22NI (*local contact*: H. Suhonen, ESRF, Grenoble) (Martinez-Criado, *et al.*, 2012). Cette ligne de lumière est équipée de deux stations expérimentales et permet des analyses chimiques en distribution spatiale, corrélées à la morphologie ou aux orientations cristallographiques de l'échantillon. Le couplage des différentes techniques permet d'obtenir une reconstitution en volume d'une zone de fissure, et d'identifier les différentes phases formées en cours de cicatrisation.

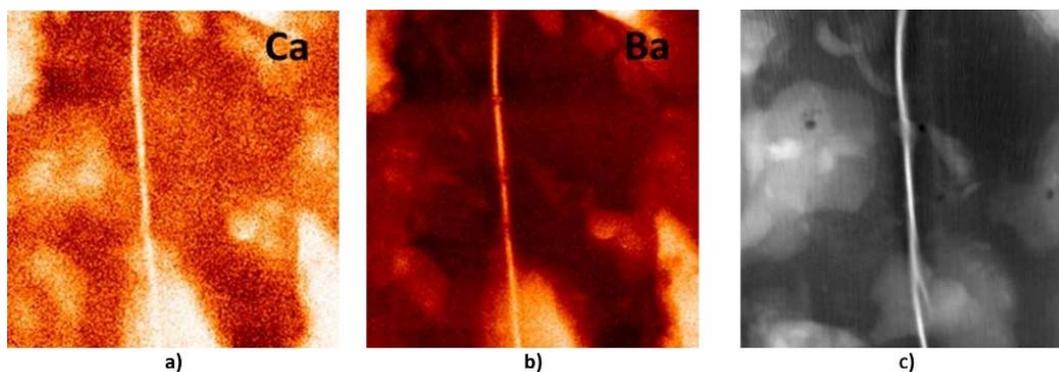
La figure 14-a met en relief la zone fissurée au contact d'une particule intermétallique par MEBE-HT et par nano-tomographie X. La figure 14-b montre une reconstitution de la zone située au cœur de l'échantillon à  $\sim 20\mu m$  de la surface, observée sous différents angles de rotation (la surface de l'échantillon est sur le côté supérieur de l'image).



**FIGURE 14.**

Reconstitution de la zone de fissure **a)** observée par MEBE-HT par traitement des contrastes (vue de surface); **b)** 3D en cours de cicatrisation suivant l'axe vertical.

Ces images nous ont permis de tirer différents enseignements inaccessibles par MEBE-HT. La forme de la zone de cicatrisation, localisée à proximité de la particule active, confirme, après formation d'une quantité suffisante d'oxyde fluide, que celui-ci s'écoule dans la fissure sous l'effet de la gravité ou plus probablement des forces capillaires. La formation de l'oxyde  $B_2O_3$  dans la zone libérée semble assez lente ce qui élimine l'hypothèse d'un écoulement régulier de l'oxyde formé en fond de fissure au fur et à mesure de sa formation.



**FIGURE 15.**

Cartographies 2D de nano-fluorescence X donnant la répartition des éléments **a)** calcium et **b)** baryum dans la zone de fissure en cours de cicatrisation; **c)** Image reconstruite de la zone analysée par nano-fluorescence.

Ces reconstitutions volumiques peuvent être couplées aux données de nano-fluorescence X pour déterminer la répartition des éléments dans la zone analysée. Seuls les éléments de numéro atomique  $Z > 17$  peuvent toutefois être identifiés. Dans le cas présent, les résultats obtenus

montrent les atomes de calcium et de baryum (Figures 15-a & 15-b). Les contrastes foncés représentent les zones riches en élément considéré. Les zones claires représentent, quant à elles, les particules de bore au sein de l'échantillon, ainsi que la fissure. Nous pouvons noter la présence de zones plus foncées à l'intérieur de la fissure, indiquant une réactivité entre l'oxyde  $B_2O_3$  et la matrice vitreuse et ainsi la formation d'un verre de "nouvelle" composition. Ce résultat est très important: cette phase, de composition vanado-boro-silicate, a pour fonction de redonner au matériau vitreux ses propriétés initiales. La reconstitution 2D de la zone analysée par nano-fluorescence est présentée sur la figure 15-c.

### II.5. Mise en évidence du procédé d'autocicatrisation: étanchéité d'une cellule SOFC

Les résultats précédents ont montré la capacité des composites à cicatrifier des fissures micrométriques. Il est apparu intéressant d'évaluer la capacité à cicatrifier des fissures induites en conditions réelles en fonction du système. Nous avons testé la capacité d'un composite verre-15VB à assurer l'étanchéité du joint, en conditions normales de fonctionnement de la pile. Elle peut être évaluée en mesurant le taux de fuite de gaz en fonction du temps de fonctionnement de la pile. Les tests ont été réalisés en collaboration avec le CEA de Grenoble (S. Di Iorio), sur un banc composé d'une machine d'essai mécanique, d'un four et d'une platine d'étanchéité pour cellules cylindriques de taille  $\phi_{ext} = 50$  mm. Le calcul du taux de fuite se fait selon la relation (Eq.2):

$$F = k \frac{V_0 S}{2RL\eta T} (P_2^2 - P_1^2) \quad \text{Eq.2}$$

Avec, F le taux de fuite en  $Nm^3.s^{-1}$ ;  $V_0$  le volume des gaz parfaits à la pression atmosphérique (soit  $22,4 \times 10^{-3} m^3.mol^{-1}$ ); R la constante des gaz parfaits ( $8,3144 J.mol^{-1}.K^{-1}$ );  $\eta$  la viscosité dynamique du gaz en Pa.s (soit  $1,69 \times 10^{-5}$  pour l'air à T); T la température en K; P la pression en Pa et k le coefficient de perméation en  $m^2$ .

Afin de mettre en évidence le procédé d'autocicatrisation après apparition de fissures dans le joint vitreux, nous avons réalisé plusieurs cycles thermiques de l'ambiante à  $800^\circ C$  en fonction du temps (entre 0 et 250h) et de la pression, comme reportés sur la figure 16.

La limite du seuil de fuite autorisée est fixée à  $10^{-3} NmL.min^{-1}.mm^{-1}$  à  $800^\circ C$  sous 200 mbar. Après une mise en place du joint autour de  $850^\circ C$ , volontairement rapide pour limiter l'oxydation des particules, la température est stabilisée à  $800^\circ C$  ( $\neq T_g$ ) sous 200 mbar ( $\Delta P$  au sein de la cellule). Comme le montre la figure 16, l'étanchéité du joint est conservée après deux cycles thermiques ( $T_{amb} \rightarrow 800^\circ C$ ) sous 200 mbar entre 25 et 75h. Pour permettre l'apparition de fissures et ainsi mettre en évidence le procédé d'autocicatrisation, nous avons volontairement augmenté la surpression  $\Delta P$  à 500 (①) puis 950 (②) mbar. Une dégradation du joint est alors observée à 120h,

comme le montre l'augmentation du taux de fuite. La pression est alors rétablie à 200 mbar (condition normale), ce qui permet à l'autocicatrisation autonome du joint de se faire; l'étanchéité totale du joint est retrouvée en quelques heures (à 140h). Nous avons répété des cycles analogues vers 170 et 190h (③), pour lesquels l'intégrité du joint est retrouvée dans chaque cas.

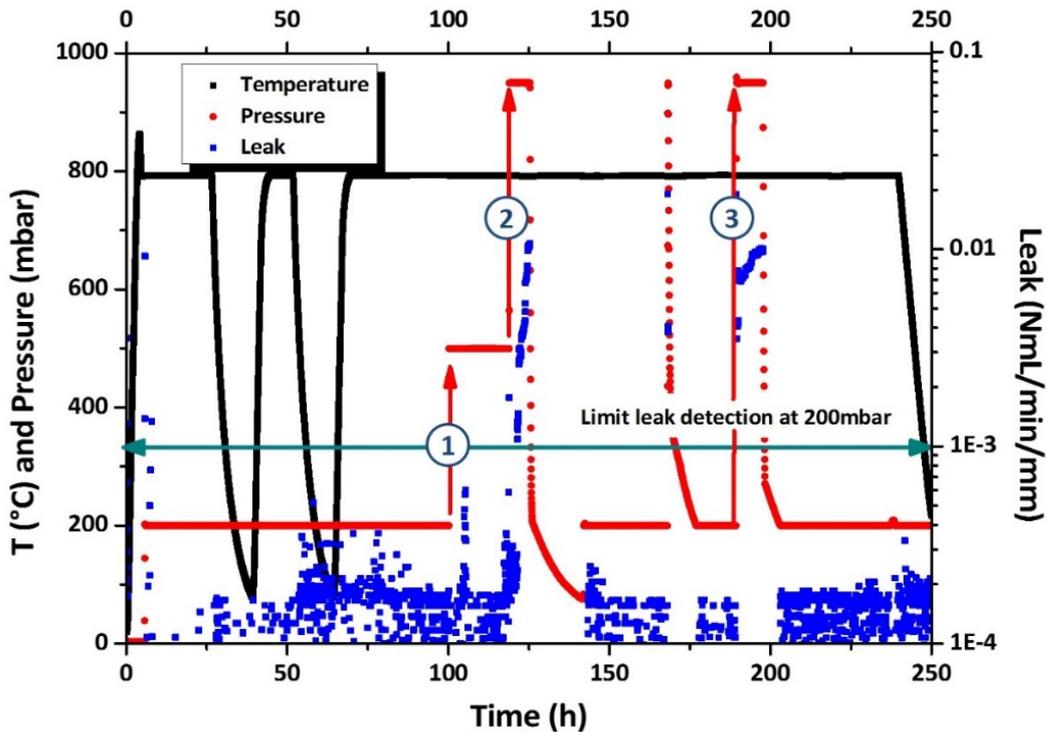


FIGURE 16.

Mesure du taux de fuite en fonction du traitement thermique utilisé pour des joints de scellements élaborés à partir de  $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-15VB}$ .

La plupart des matériaux vitreux utilisés aujourd'hui pour leurs propriétés cicatrisantes sont des matériaux commerciaux non formulés à cet usage particulier. Même si leurs propriétés initiales correspondent bien au champ d'application, ils présentent souvent une reproductibilité limitée du comportement d'autocicatrisation ou une durée de vie limitée en raison de la cristallisation des verres. Un point clé pour le développement de matériaux vitreux autocicatrisants autonome ou non-autonome réside dans la synthèse de nouvelles compositions de verres (ou composite) pour obtenir le meilleur compromis entre les propriétés requises. Ces développements doivent aussi tenir compte du champ d'application: température, atmosphère, durée de vie visée, etc.

À travers nos études, nous avons développé des matériaux vitreux spécifiques, répondant à un cahier des charges strict, ayant la capacité de s'autoréparer. Étroitement lié à la problématique de fissuration des joints de scellements, deux procédés autonome et non-autonome ont été mis en évidence *in-situ* par microscopie environnementale et *ex situ* par microsonde de Castaing. Les composites élaborés sont à base de matrice vitreuse et de particules intermétalliques sélectionnées pour s'oxyder rapidement sous air et former un oxyde suffisamment fluide à la température de fonctionnement (700-900°C) pour combler la fissure. Plusieurs types de particules ont été testés, de type vanadate (V, VC, VB) et borates (B, B<sub>4</sub>C) pour leur capacité à former V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oxydes formateurs de verres. Pour affiner la compréhension des mécanismes associés, des analyses de nano-tomographie réalisées sur la ligne ID22NI (ESRF, Grenoble) ont permis de visualiser en 3D les procédés d'autocicatrisation des matériaux vitreux. Nous avons pu montrer, après reconstruction des données, que la cicatrisation d'une fissure est efficace dans le volume de l'échantillon.

Ces études ont été finalisées par des tests d'étanchéités sur des cellules unitaires SOFC mis-en-œuvre au CEA de Grenoble. Ces derniers ont permis de montrer l'efficacité du procédé en mettant en évidence, la répétabilité de la cicatrisation du joint et le retour à une étanchéité en deçà de la limite fixée.

# Formulation et caractérisations structurales de matrices vitreuses pour le conditionnement de l'iode

Cette étude a débuté en **2008** avec l'appel à projet du groupe de recherche "MATériaux INnovants en conditions EXtrêmes" (GDR MATINEX soutenu par CEA-CNRS-AREVA-EDF) en collaboration avec L. Campayo, ingénieur au laboratoire d'étude et développement de matrices de conditionnement du CEA de Marcoule. Les premiers résultats ont été obtenus avec des étudiants en stage de Masters 1 & 2, avant d'être poursuivi par la thèse de doctorat de T. Lemesle entre **2010** et **2013** financée par le CEA dont l'objectif était l'étude de matrices vitreuses aluminophosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif [*Immobilization of radioactive iodine in silver aluminophosphate glasses: thermal and structural constraints*, J. Hazard. Mater. **2014**].

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur des compositions de type  $x\text{AgI}-(100-x)[(100-y)\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-y\text{Al}_2\text{O}_3]$  et  $x\text{AgI}-(100-x)[(100-y)\text{AgPO}_3-y\text{Al}_2\text{O}_3]$ , avec  $x = 0$  ou  $28$  et  $y = 0$  à  $3$  (% mol.). Je présenterai ici les résultats structuraux obtenus par RMN des verres aluminophosphates avec et sans AgI ainsi que les propriétés thermiques de ces verres.

## 1. Introduction

$^{129}\text{I}$  est l'un des produits de fission avec la plus longue demi-vie radioactive. Sa faible température de volatilisation ( $\sim 650^\circ\text{C}$ ) rend impossible le procédé de vitrification conventionnel qui utilise une composition de verre borosilicate dont la température de fusion se situe au-delà de  $1000^\circ\text{C}$ . C'est pourquoi il y a un intérêt à développer des verres à basse température de fusion. Un autre avantage serait d'être capable de dissoudre une grande quantité d'iode dans ces verres sans générer de cristallisation et/ou d'effet d'agrégation.

Les verres de phosphates sont connus pour avoir la capacité d'être préparés à une température inférieure à celles des silicates et des borosilicates (Darab, *et al.*, 1999). Par ailleurs, les phosphates d'argent sont capables de former des verres à partir d'AgI à des températures très faibles, allant de  $70$  à  $780^\circ\text{C}$  (Tomasi, *et al.*, 2002; Takahashi, *et al.*, 2005). Ces verres ont été largement étudiés pour leur conductivité ionique (Takahashi, *et al.*, 2005). Ces matrices peuvent intégrer de grandes quantités d'iode (jusqu'à 28% mol. AgI) et peuvent être synthétisées sans volatilisation perceptible de l'iode. C'est pourquoi ils se sont révélés être des matrices adaptées pour le conditionnement spécifique de l'iode radioactif (Fujihara, *et al.*, 1999). La composition la plus complètement décrite est  $3\text{AgI}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Fujihara, *et al.*, 1999; Sakuragi, *et al.*, 2008). Toutefois, en raison de sa faible  $T_g$

à 55°C, l'acceptation d'un tel matériau dans un stockage géologique profond est discutable en termes de stabilité thermique de la matrice.

## 2. Propriétés physico-chimiques des verres de phosphates

### II.1. Influence d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et AgI sur le réseau vitreux AgPO<sub>3</sub> et Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

#### II.1.a. Verres AgPO<sub>3</sub> et Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

Les spectres RMN du noyau <sup>31</sup>P (Figure 17) des verres AgPO<sub>3</sub> montrent une seule résonance à -15 ppm, caractéristique de sites Q<sub>0</sub><sup>2</sup>, ce qui indique que le réseau vitreux est constitué de longues chaînes de tétraèdres de phosphates. Deux petites résonances sont à noter à 7 et -4 ppm, elles sont attribuées à des sites Q<sub>0</sub><sup>1</sup> et à des groupes hydroxyles en bout de chaînes (Brow, 1993). Cela signifie qu'il existe un écart avec le méta-phosphate pur lié à la préparation des verres, mais qui reste négligeable (< 2% de la surface du spectre total). Le spectre <sup>31</sup>P d'Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> présente les résonances de sites Q<sub>0</sub><sup>1</sup> and Q<sub>0</sub><sup>2</sup> (Mustarelli, et al., 1999), avec un ratio Q<sub>0</sub><sup>1</sup>/Q<sub>0</sub><sup>2</sup> égal à 2 correspond au tri-poly-phosphate.

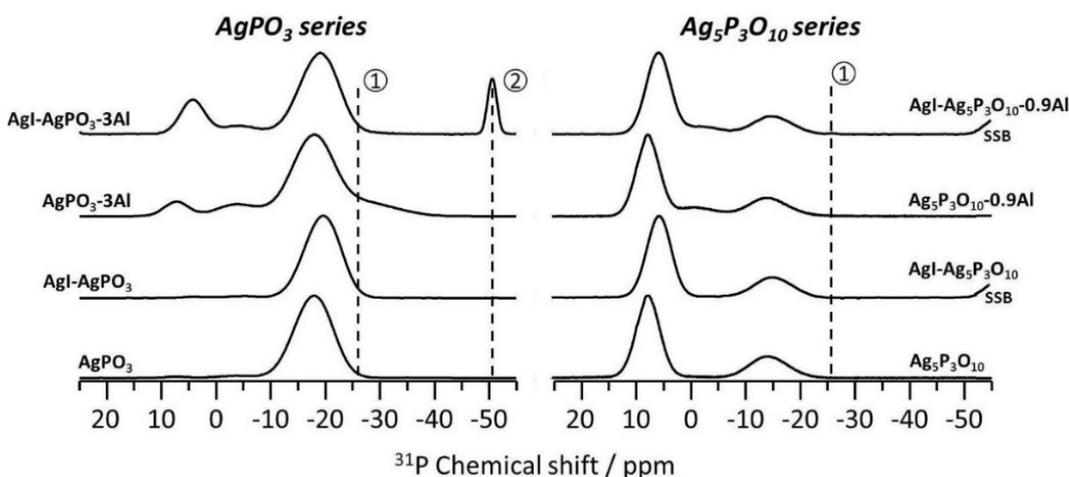


FIGURE 17.

Spectres RMN du noyau <sup>31</sup>P des verres AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ① AlPO<sub>4</sub>; ② Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; SSB: bande de rotation.

Les spectres RMN du noyau <sup>109</sup>Ag sont présentés figure 18. Tous deux montrent une large résonance unique centrée sur 90 ppm et 193 ppm, respectivement pour AgPO<sub>3</sub> et Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Cette large résonance a été attribuée à l'argent lié aux atomes d'oxygène (Olsen & Zwanziger, 1995). Selon Van Wüllen et al. (Van-Wüllen, et al., 2005), le changement de déplacement chimique indique que la longueur moyenne de la liaison Ag-O diminue entre le méta-phosphate et le tri-poly-phosphate d'argent.

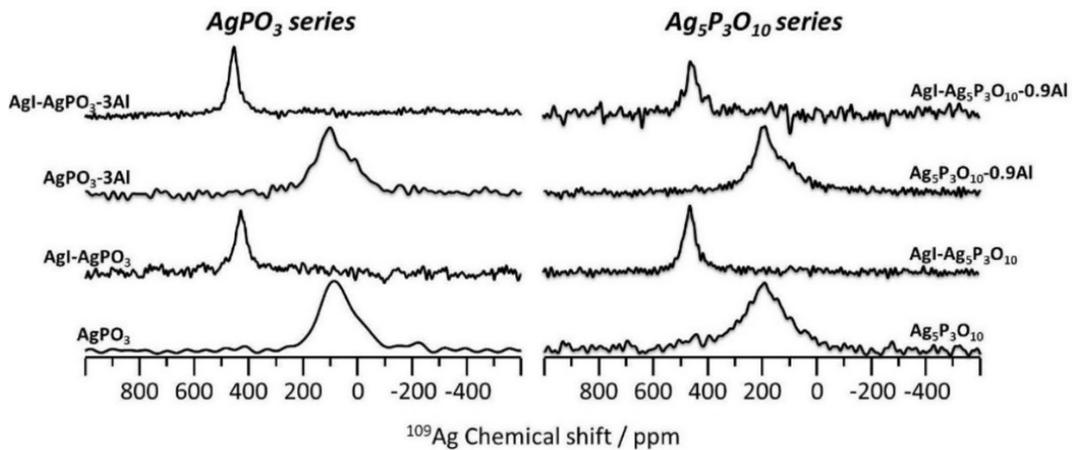


FIGURE 18.

Spectres RMN du noyau  $^{109}\text{Ag}$  des verres  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### II.1.b. Ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ dans les verres $\text{AgPO}_3$ et $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Les spectres RMN du noyau  $^{27}\text{Al}$  des verres  $\text{AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Al}_2\text{O}_3$  sont présentés figure 19. x% mol. d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été ajoutés au verre dans le but d'augmenter la réticulation du réseau. Les verres  $\text{AgPO}_3\text{-3Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-0,9Al}_2\text{O}_3$  montrent une seule résonance à -13 ppm attribuée à l'Al en coordinance octaédrique avec l'oxygène, différente par rapport à celle observée dans les verres de silicate, où Al est généralement inséré en coordinance tétraédrique (Mackenzie & Smith, 2002). Cette situation est communément observée dans les verres de phosphates (Brow, *et al.*, 1993), en raison de l'intensité de champ plus importante de  $\text{P}^{5+}$  par rapport à  $\text{Si}^{4+}$ . Néanmoins, malgré cette coordination octaédrique suggérant un réseau modifié par le rôle d'Al, il est communément observé dans les verres de phosphates que l'Al en coordinance octaédrique induit une augmentation de la réticulation du réseau vitreux, produisant ainsi une augmentation des propriétés thermiques comme  $T_g$ .

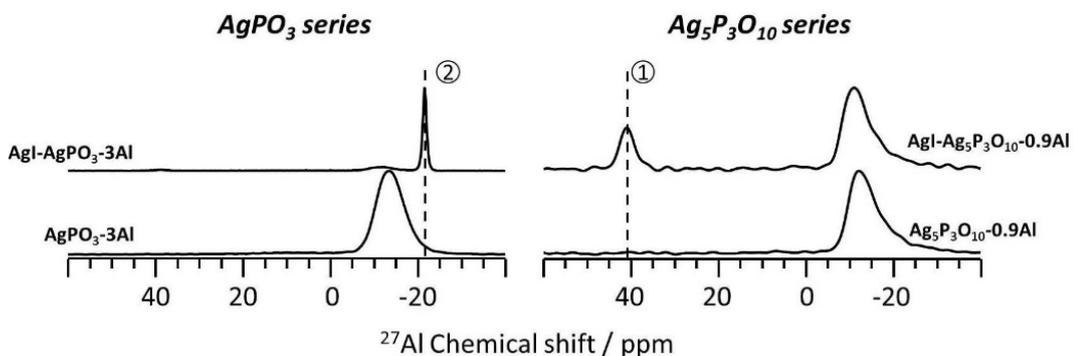


FIGURE 19.

Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des séries de verres  $\text{AgI-AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; ①  $\text{AlPO}_4$ ; ②  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ .

### 1.1.c. Ajout d'AgI dans les verres $\text{AgPO}_3$ , $\text{AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Al}_2\text{O}_3$

28% mol. d'AgI ont été ajoutés aux verres de phosphates et d'alumino-phosphates d'argent. Les spectres  $^{31}\text{P}$  (Figure 20) montrent les mêmes résonances que celles des verres sans AgI, ce qui signifie que le réseau vitreux n'est pas modifié par la présence d'AgI. Néanmoins, on observe un décalage de toutes les résonances de 5 ppm, attribué à une modification de la géométrie locale des angles O-P-O et à une augmentation de la longueur de liaison P-O. Cet effet est attribué à l'iode, lequel contraint l'environnement phosphate et influence ainsi les caractéristiques des liaisons. Deux nouvelles résonances apparaissent à -25,9 et à -50,8 ppm sur les spectres  $^{31}\text{P}$  des verres AgI- $\text{AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  et AgI- $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Al}_2\text{O}_3$ , imputable à la cristallisation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ .

Les spectres  $^{109}\text{Ag}$  des verres contenant de l'iode (Figure 18) montrent, quelle que soit la composition, la présence d'une résonance unique. En présence d'iode, un déplacement et rétrécissement de la résonance Ag est observé. La résonance, centrée entre 420 et 480 ppm, correspond à un intermédiaire entre la valeur d'AgI  $\gamma$ -cristallin à 710 ppm (Looser & Brinkmann, 1985) et celle à 100 ppm dans  $\text{AgPO}_3$ , ce qui signifie que l'environnement de l'argent n'est pas uniquement composé d'oxygène, mais aussi d'iode (Kawamura, *et al.*, 2002) et donc l'absence d'agrégats d'AgI. La présence d'agrégats d'AgI a été rapportée dans un verre de méta-phosphate d'argent par Tomasi *et al.* (Tomasi, *et al.*, 2002), mais contenant 70% mol. d'AgI. D'autre part, l'absence d'agrégats d'AgI dans les verres de phosphates d'argent a été rapportée dans les verres AgI- $\text{AgPO}_3$  contenant 65 et 60% mol. d'AgI (Olsen & Zwanziger, 1995; Hanaya, *et al.*, 2003). Les auteurs concluent qu'AgI est réparti de façon homogène dans le réseau et que les ions  $\text{Ag}^+$  sont liés à la fois avec l'iode et les oxygènes des entités phosphates. Enfin, l'absence de clusters AgI peut également être attendue en considérant les phases mixtes  $\text{Ag}_4\text{IPO}_4$  (Oleneva, *et al.*, 2008) et  $\text{Ag}_5\text{IP}_2\text{O}_7$  (Adams & Preusser, 1999), contenant 50% mol. d'AgI. Dans ces structures, l'iode est isolé du réseau de phosphate par la présence de ponts ioniques P-O-Ag-I-Ag-O-P, et donc l'absence de ponts I-Ag-I.

Contrairement aux spectres  $^{31}\text{P}$  (Figure 17) et  $^{109}\text{Ag}$  (Figure 18), les spectres  $^{27}\text{Al}$  (Figure 19) sont fortement modifiés avec l'ajout d'AgI. Alors que les spectres sans AgI montrent une seule résonance large, caractéristique d'un environnement  $\text{AlO}_6$ , les spectres des verres AgI- $\text{AgPO}_3\text{-3Al}_2\text{O}_3$  ne présentent qu'un signal à -12 ppm remplacé par une résonance étroite à -21,4 ppm. Cette résonance étroite indique la présence de phases cristallines contenant Al en coordinance octaédrique affectée à  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (Tricot, *et al.*, 2008). Ainsi, les spectres  $^{27}\text{Al}$  révèlent que la plupart des Al sont impliqués dans les phases cristallines. Cela signifie que l'ajout d'AgI dans les verres  $\text{AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  s'accompagne d'une exclusion d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  du réseau. Le spectre  $^{27}\text{Al}$  du verre AgI- $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-0,9Al}_2\text{O}_3$  (Figure 19) est également modifié par rapport à ceux exempts d'AgI, mais moins que ceux de la série  $\text{AgPO}_3$ . La cristallisation de la phase  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  n'est pas visible sur le spectre,

mais une intensité plus grande de la résonance  $\text{AlO}_4$  (41 ppm) est observée. Cette résonance  $\text{AlO}_4$  ne présente pas une forme caractéristique de l'état amorphe, toutefois, sa largeur reste assez importante, ce qui peut être attribuée à une phase  $\text{AlPO}_4$  de faible cristallinité.

Enfin, les deux séries de verres élaborés sur la base  $\text{AgPO}_3$  ou  $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  montrent une solubilité limitée d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence d'AgI. Même si la solubilité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est supérieure dans le verre  $\text{AgPO}_3$ , les deux séries de verres contiennent au maximum 0,4 à 0,5% mol. d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en présence d'AgI. Dans les verres  $\text{AgI-AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  précipite en  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  et  $\text{AlPO}_4$  respectivement. Cette observation peut être liée à la différence de degré de polymérisation des réseaux, parce que les cristaux  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  sont constitués de longues chaînes de méta-phosphates comme dans le verre  $\text{AgPO}_3$ .

### I.2. Influence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ et AgI sur les propriétés thermiques des verres $\text{AgPO}_3$ et $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

L'ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  aux verres de phosphate d'argent augmente la  $T_g$ , mais diminue la stabilité thermique ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ). Une augmentation de la  $T_g$  a déjà été signalée dans les verres de phosphate d'argent dopés par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Branda, *et al.*, 1992) ainsi que dans des verres de phosphate de sodium (Brow, *et al.*, 1993) ou de zinc (Ding, *et al.*, 2002). Ce qui a été attribué à la réticulation du réseau par des liaisons Al-O-P. Un effet similaire a également été rapporté par Das *et al.* (Das & Srivastava, 2006) où le dopage de verres de phosphate d'argent par  $\text{Fe}^{3+}$  augmente la  $T_g$  par la formation de liaisons P-O-Fe. Ces évolutions de la  $T_g$  sont similaires à celles décrites ci-dessus avec le volume molaire: la réticulation du réseau de polyèdres  $\text{Al}_2\text{O}_3$  induit une contraction du volume libre et une augmentation concomitante de  $T_g$ .

L'ajout d'AgI change radicalement les propriétés thermiques des verres de phosphates d'argent, où une diminution de  $T_g$  de 65°C et 40°C est mesurée pour  $\text{AgI-AgPO}_3$  et  $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ . Cet effet a été attribué à une diminution des forces électrostatiques entre les groupes phosphates par l'ajout d'entités AgI (Sidebottom, 2000). En effet, nous avons montré par RMN que l'ajout d'AgI n'induit pas de changement dans la polymérisation du réseau vitreux, mais modifie la géométrie locale des tétraèdres  $\text{PO}_4$  et produit une augmentation de la longueur des liaisons Ag-O. Ces modifications structurales conduisent à un affaiblissement du réseau vitreux et à une diminution de  $T_g$ . L'ajout d'AgI dans les verres alumino-phosphates d'argent induit donc une forte diminution de  $T_g$ , dont l'amplitude est de 40 à 58°C dans  $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Al}_2\text{O}_3$  et de 65 à 126°C dans  $\text{AgI-AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . L'ajout d'AgI dans les deux séries  $\text{AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Al}_2\text{O}_3$  augmente la stabilité thermique et l'énergie d'activation à la cristallisation (Grosclaude, *et al.*, 1992). Néanmoins, la stabilité thermique est meilleure dans  $\text{AgI-AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  que dans  $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ce qui peut expliquer la différence de polymérisation du réseau.

L'ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les verres contenant AgI montre étonnamment une légère diminution de la  $T_g$ . Ce comportement peut s'expliquer en considérant les analyses RMN et EPMA qui ont montré la

crystallisation d'alumino-phosphates. En conséquence, la phase vitreuse résiduelle, ne contenant qu'une faible quantité d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a un effet limité sur la température de transition vitreuse.

## II. Durabilité chimique des verres $\text{AgI-AgPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{AgI-Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-Al}_2\text{O}_3$

La connaissance du comportement de la matrice de conditionnement en conditions d'altération est primordiale et nécessite de réaliser des tests de durabilité chimique pour en déterminer la résistance à l'altération. Ces tests peuvent être menés en mode statique (*e.g.* Saville<sup>®</sup>) ou en mode dynamique (*e.g.* Soxhlet<sup>®</sup>). Pour des matrices destinées au conditionnement de déchets de haute activité, les tests normalisés sont effectués à 90°C en eau pure (pH = 7). De ces tests, on en déduit les vitesses initiale  $V_0$  et résiduelle  $V_r$ .

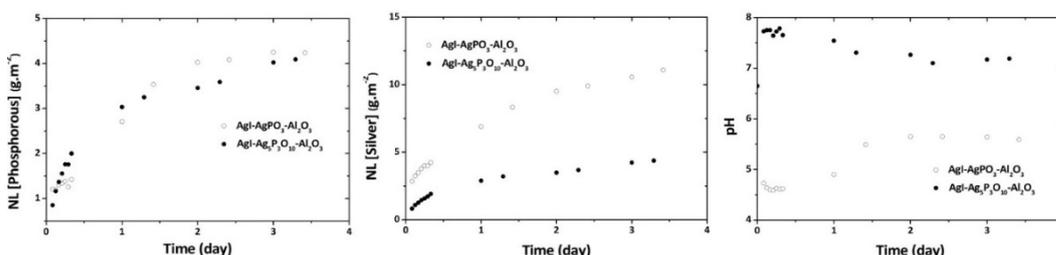
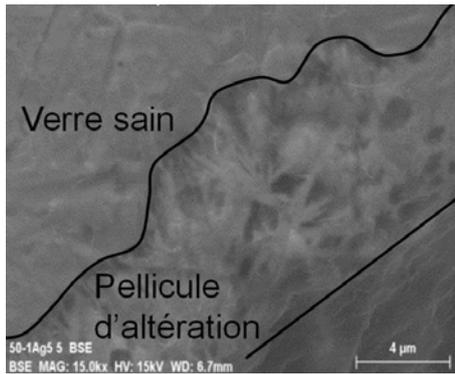


FIGURE 20.

Évolution au cours du temps de la perte de masse normalisée pour a) le phosphore, et b) l'argent; ainsi que c) l'évolution au cours du temps du pH.

Les tests de durabilité chimique ont été réalisés au CEA Marcoule, en collaboration avec le laboratoire de comportement à long terme, en mode statique. La vitesse  $V_0$  a été déterminée sur une durée de 6 jours avec un faible rapport surface (de matériau)/volume (de solution) ( $S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) et la vitesse  $V_r$  sur une durée de 60 jours avec un  $S/V = 80 \text{ cm}^{-1}$ , à une température de 50°C. Ces paramètres ont été adaptés au type de déchet considéré, à savoir l'iode. Les résultats des tests de durabilité chimique des verres  $1\text{I-}[\text{AgPO}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3]$  et  $1\text{I-}[\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{-}0,9\text{Al}_2\text{O}_3]$  altérés en eau pure à 50°C pendant 6 jours ( $S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) sont présentés sur la figure 20.

(i) À l'issue de l'altération du verre  $1\text{I-}[\text{AgPO}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3]$ , les phases formées sont  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\gamma\text{-AgI}$ , et  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . La pellicule d'altération (10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, Figure 21) ainsi formée est essentiellement composée d'argent et d'iode. La vitesse initiale d'altération ( $V_0$ ) est de  $15 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Concernant le pH (Figure 20-c), on voit notamment que la présence d'aluminium dans le verre a pour effet de rendre basique le milieu entre le premier et le deuxième jour. Cette basification pourrait être due à la reprécipitation en surface de l'échantillon d'une phase de phosphate d'aluminium formée à partir de l'aluminium et du phosphore relâchés en solution, la consommation de phosphore en solution augmentant la valeur du pH de la solution.



**FIGURE 21.**

Images MEB en mode BSE de la pellicule d'altération formée sur les grains de poudre du verre 1I-Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> après altération durant 6 jours en eau pure à 50°C (S/V = 0,1cm<sup>-1</sup>).

(ii) À l'issue de l'altération du verre 1I-[Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-0,9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], les phases formées sont une phase mixte d'iodure d'argent et de phosphate d'argent de composition Ag<sub>5</sub>IP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, γ-AgI, et Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (phases minoritaires). La vitesse initiale d'altération V<sub>0</sub> a été estimée à 6,0 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>. La congruence entre les vitesses de relâchement en phosphore et en argent implique que les cristallisations d'AlPO<sub>4</sub> n'influencent pas le relâchement du phosphore, ce qui pourrait s'expliquer par leur très faible proportion au sein du matériau. Concernant le pH, on observe que le phénomène d'acidification attribué à l'hydrolyse du réseau vitreux se produit immédiatement (quasiment dès le début de l'altération).

Les résultats obtenus pour les vitesses initiales d'altération en eau pure à 50°C mettent en évidence qu'un verre ayant une structure dépolymérisée telle que le tri-poly-phosphates d'argent (Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) semble plus résistant à l'altération qu'un verre ayant de plus longues chaînes de tétraèdres PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (*i.e.* verre très polymérisé) tel que le méta-phosphates d'argent (AgPO<sub>3</sub>).

L'objectif de cette étude était de déterminer une formulation de verre à bas point de fusion pour le conditionnement spécifique de l'iode. Le système AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, alumino-phosphates d'argent, s'est révélé pertinent pour l'immobilisation de tels déchets: **(i)** Une grande quantité d'iode peut être insérée dans les verres à une température de fusion suffisamment basse pour éviter toute volatilisation, sans formation d'agrégats. **(ii)** L'ajout d'AgI produit une diminution importante de la T<sub>g</sub>, mais reste à des valeurs acceptables pour le stockage du déchet radioactif. **(iii)** L'ajout d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à la formation de liaisons d'alumino-phosphates avec une redistribution des ions Ag<sup>+</sup> sur les sites de Q<sup>1</sup>. **(iv)** Une solubilité limitée de l'alumine est observée dans les verres, ce qui conduit à la formation de cristaux d'alumino-phosphates. **(v)** Les propriétés thermiques ne sont pas significativement améliorées par l'addition d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'influence de différents paramètres sur l'organisation à l'échelle atomique et leur incidence sur les propriétés macroscopiques ont été particulièrement suivies: **(i)** l'augmentation du rapport Ag<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1 = AgPO<sub>3</sub>, 1,66 = Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, 2 = Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) qui se traduit principalement par une augmentation des longueurs de chaînes P-O et des propriétés thermiques; **(ii)** l'augmentation du taux en iode (0 à 28% mol.) ayant pour conséquence l'expansion du réseau phosphate et une diminution significative de la température de transition vitreuse; **(iii)** l'augmentation du taux en alumine (0 à 3% mol.) a une influence limitée sur les propriétés thermiques du verre. En effet, en raison d'un faible taux de solubilité de l'aluminium dans le réseau vitreux, l'influence de l'ajout d'alumine reste limitée. Un seuil d'incorporation d'AgI, sans cristallisation, à 0,5% a pu être mesuré.

## Post-doctorats 2006-08

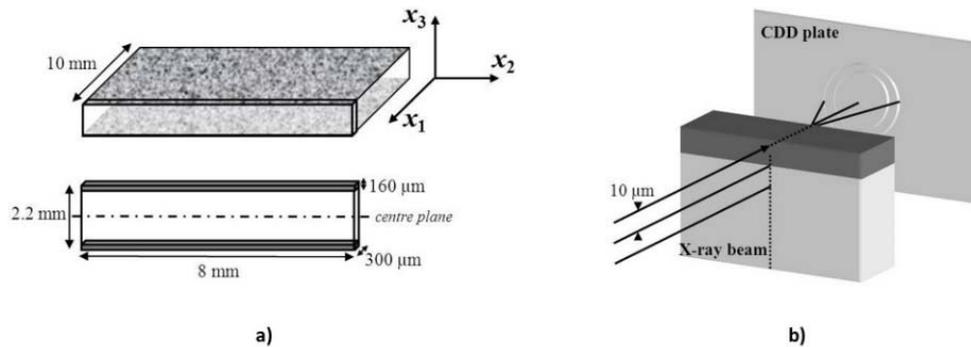
### Amélioration de la ductilité de verres métalliques massifs

Les verres métalliques massifs (Bulk Metallic Glasses, BMGs) ont suscité de l'intérêt en raison de leurs propriétés uniques, *e.g.* des résistances et duretés élevées, une excellente résistance à la corrosion, des frottements réduits et une meilleure résistance à l'usure (Inoue, *et al.*, 1990; Peker & Johnson, 1993; Inoue, *et al.*, 1995). Cependant, les BMGs monolithiques présentent généralement une plasticité limitée à la température ambiante, *i.e.* normalement moins de 2% en compression et presque nulle en tension. La présence d'une seconde phase cristalline dans la matrice amorphe se trouve être une méthode efficace pour améliorer la plasticité à température ambiante des BMGs (Hays, *et al.*, 2000; Inoue, *et al.*, 2005; Fan, *et al.*, 2006). Le verre métallique présente une déformation non-homogène par la formation de bandes de cisaillement dues à la coalescence de volume libre, suivie par la propagation rapide de ces bandes et une défaillance catastrophique. Lorsque la température augmente, le mode de déformation du BMG devient homogène à une température de l'ordre de  $0,7 \times T_g$  (Argon, 1978), au-dessus de laquelle la pièce de verre présente une plasticité importante.

Une première étude, menée à l'Université de Tohoku (IMR, Japon) dans le cadre d'un post-doctorat de 6 mois, avait pour objectif principal d'étudier l'influence de la cristallisation d'une phase secondaire lors de la déformation du BMG (de composition  $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{12.5}$ ) localisée au niveau des bandes de cisaillement [*Highly inhomogeneous compressive plasticity in nanocrystal-toughened Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glass*, Philos. Mag. Lett. **2009**]. En fonction de la structure de l'alliage initial, nous avons montré que le comportement de déformation plastique peut être influencé par la présence de nanocristaux, formés à partir de nucleus préexistants, ou par l'interaction des bandes de cisaillement avec des zones de moyenne portée (Louzguine-Luzgin, *et al.*, 2007).

Une seconde étude sur la plasticité des verres métalliques été menée dans le cadre d'un projet européen (MRTN-CT-2003-504692) porté par l'Université de Grenoble (INPG, R. Yavari) portant sur l'amélioration de la ductilité des verres métalliques massifs. C'est à l'Université de Cambridge (MSM, L. Greer), partenaire du projet, que j'ai effectué 19 mois de post-doctorat. On a pu montrer que le renforcement de verre métallique massif par grenailage améliorerait la plasticité des échantillons BMG par une contrainte en compression de surface et la nucléation de bandes de cisaillement (Zhang, *et al.*, 2006), mis en évidence par diffraction en transmission (ID11, ESRF) [*Residual stress distribution in shot-peened metallic glass plate*, Philos. Mag. Lett. **2008**].

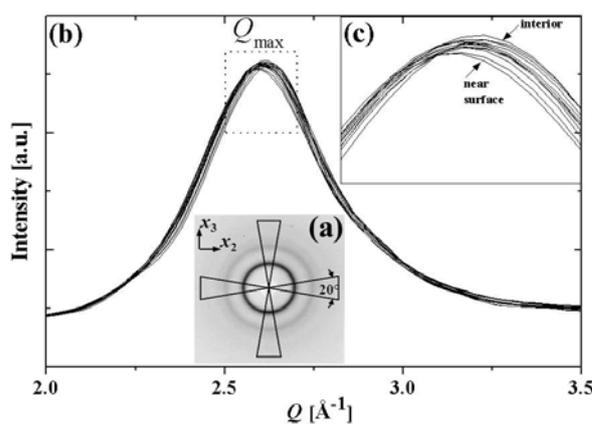
Les figures 22-a & 22-b montrent les géométries respectivement des échantillons grenailés analysés par diffraction en résolution spatiale d'une section plane et de diffraction en transmission sur la ligne ID11 de l'ESRF.



**FIGURE 22.**

Les schémas présentent: **a)** l'échantillon de verre grenailé sur chaque face principale; **b)** la géométrie en diffraction des rayons X en transmission de la résolution spatiale de la tranche mince (couche grenailée ou non).

La figure 23 montre l'exemple de spectres de diffraction sur des intervalles d'angle azimutal de  $20^\circ$  centré sur  $x_2$  et  $x_3$ . L'intégration sur ces intervalles a généré des données  $I(Q)$  ( $\equiv 4\pi\sin\theta/\lambda$ ,  $\theta$  angle de Bragg et  $\lambda$  longueur d'onde) utilisées pour estimer les déformations principales. Les traces successives de  $I(Q)$  le long de  $x_3$  sont données sur 100  $\mu\text{m}$  de déplacements de l'échantillon et montrent que  $Q_{\text{max}}$  à la surface grenailée est nettement plus faible (correspondant à de plus grandes distances interatomiques normales de la surface grenailée) que dans le cœur de l'échantillon.



**FIGURE 23.**

**a)** spectre de diffraction montrant les plages angulaires sur laquelle l'intégration est utilisée pour obtenir  $I(Q)$ ; **b)** les premiers maximums de  $I(Q)$ , le long de  $x_3$ , montrent l'évolution de la position de  $Q_{\text{max}}$  pour des positions successives du faisceau de 100  $\mu\text{m}$ ; **c)** insert de b).

En conclusion, les mesures par rayonnement synchrotron confirment qu'une contrainte résiduelle en compression peut être induite dans la surface des échantillons BMG par grenailage. Des changements anisotropes de trois natures de  $I(Q)$  montrent une dérivation quantitative de la déformation élastique à l'intérieur de l'échantillon, dans laquelle il n'y a eu aucune déformation plastique: **(i)** la déformation élastique en compression dans le plan; **(ii)** l'ordre de liaisons orientées induit par l'écoulement plastique, réduisant de moitié la contrainte élastique à la compression apparente et correspondant à une déformation d'anisotropie de compression allant jusqu'à 0,8% de la normale à la surface grenailée; **(iii)** l'augmentation de volume induite par déformation de l'ordre de 1%. De ces résultats semi-quantitatifs, nous ne pouvons pas déduire les constantes élastiques ( $E$  et  $\nu$ ) dans les couches grenillées. Les mesures résolues spatialement ne montrent cependant qualitativement que la forme du profil de déformation des surfaces grenillées.

## Post-doctorat 2005-06

### Mise au point d'un système analytique pour le suivi de polluants écotoxiques

---

La présence de déchets solides dans des environnements ouverts, *e.g.* sur les sites miniers ou industriels, peut être source de pollution. Un moyen de contrôler le niveau d'espèces toxiques est de réaliser en continu une analyse *in situ* des eaux. Toutefois, un tel contrôle n'est pas facile à réaliser. Les films sensibles minces et ultra-minces sur la base de micro-capteurs chimiques sont produits par des méthodes à la technologie silicium, *e.g.* pulvérisation (Bruns, *et al.*, 1997; Taillades, *et al.*, 1999; Cali, *et al.*, 2002). Ils sont destinés à la fabrication de dispositifs primaires pour micro-systèmes analytiques à besoins analytiques rapides et *in situ* (Shoji & Esashi, 1992; Mourzina, *et al.*, 2000).

L'objectif de ces travaux que j'ai réalisés dans le cadre du projet RITEAU lors d'un post-doctorat l'Université de Montpellier II, était de réaliser des capteurs chimiques par pulvérisation cathodique pour la détection du cuivre [*Structural characterization of a Cu (II) thin-film aging in a Cu-nitrate solution*, Appl. Surf. Sci. **2009**]. Deux techniques se sont avérées adaptées: la spectroscopie d'impédance électrochimique, technique en état stationnaire non-destructive, et la spectroscopie photo-électronique X.

Nous avons étudié la réponse de détection du capteur  $\text{Cu}_{40}(\text{Ge}_{28}\text{Se}_{60}\text{Sb}_{12})_{60}$  aux ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  par EIS et XPS en fonction du temps d'immersion dans une solution  $\text{Cu}^{\text{II}}$   $10^{-4}\text{M}$ . Les mesures par XPS et EIS ont permis d'acquérir une bonne connaissance sur les phénomènes qui se produisent à l'interface solution/membrane et donnant lieu aux propriétés de détection de la membrane. Le processus, à l'origine de la modification chimique, est un phénomène qui se produit de façon continue sur une période de 16h, lorsque la membrane est vieillie dans une solution de cuivre. Il est lié au processus de vieillissement observé par EIS et aux phénomènes supplémentaires observés à une fréquence élevée sur les spectres EIS avec une évolution de la surface. La modification de la surface ne modifie pas les performances de détection du capteur. En fait, plus d'un mois est nécessaire pour voir une oxydation quasi-totale de la membrane et la fin de vie du capteur.

## Thèse de doctorat 2002-04

### Étude de mousse de verre issue de tubes à rayons cathodiques en fin de vie

Cette étude a fait l'objet de ma thèse de doctorat en financement CIFRE à l'université de Montpellier. Dans le cadre d'une équipe de recherche technologique, la société IBM France a financé la recherche d'une filière de valorisation des verres de tube à rayons cathodiques [Characterization of lead, barium and strontium leachability from foam glasses elaborated using waste cathode ray-tube glasses, J. Hazard. Mater. **2011**; Lead extraction from wastes funnel cathode-ray tubes glasses by reaction with silicon carbide and titanium nitride, J. Hazard. Mater. **2009**; Influence of AlN, TiN and SiC reduction on the structural environment of lead in waste cathode-ray tubes glass: an X-ray absorption spectroscopy study, J. Phys. Condens. Matter **2009**; Local structure around lead, barium and strontium in waste cathode-ray tube glasses, J. Non-Cryst. Solids **2007**; Mechanical behavior and thermal and electrical properties of foam glass, Ceram. Inter. **2007**; The characterization of waste cathode-ray tube glass, Waste Manage. **2006**; Effects of temperature, reaction time and reducing agent content on the synthesis of macroporous foam glasses from waste funnel glasses, Mater. Lett. **2006**; Characterization of porous glasses prepared from cathode ray tube (CRT), Powd. Technol. **2006**; The changes in lead silicate glasses induced by the addition of a reducing agent (TiN or SiC), J. Non-Cryst. Solids **2005**; Elaboration and characterization of foam glass from cathode ray tubes, Adv. Appl. Ceram. **2005**].

Parmi les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs) (1999/31/CE, 2002), dont le parlement européen impose la collecte, le traitement systématique des composants dangereux et la valorisation, on trouve les verres de tubes à rayons cathodiques (TRC) issus *e.g.* des moniteurs, des téléviseurs, des minitel. La présence d'éléments lourds, *e.g.* Ba, Sr, Pb, dans ces verres, impose leur dépollution en tant que déchets pour éviter un relargage possible dans le milieu naturel. Il est donc utile de trouver une filière de valorisation de ces verres. Une étude préalable sur les verres de TRC nous a permis de montrer qu'il y avait peu de différences entre les caractéristiques physico-chimiques, *e.g.*  $T_g$  et CET d'un fabricant de verre de TRC à l'autre. Ces grandeurs dépendant directement de la composition du verre, la valorisation du gisement dans son ensemble semble possible sans avoir à tenir compte du type de verre et de son fabricant. L'établissement d'un état des lieux des études déjà réalisées dans le domaine du recyclage des TRC nous a permis de mettre en exergue la filière mousse de verre comme la plus prometteuse à la fois d'un point de vue économique et également technologique.

Ce travail est consacré à la recherche et l'étude d'une filière de valorisation des verres de tubes à rayons cathodiques (TRC) en fin de vie. La présence d'éléments lourds dans la composition de ces verres oblige les fabricants et les distributeurs à les recycler afin d'éviter leur mise en décharge, limitée aux déchets ultimes.

La filière la plus prometteuse semble celle du verre expansé, matériau déjà commercialisé et qui permettrait d'écouler la quasi-totalité du gisement. Le verre expansé est obtenu après traitement thermique d'un mélange de poudre de verre de TRC et d'un réducteur qui peut être le nitrure de titane ou le carbure de silicium. La réaction entre le réducteur et l'oxyde de plomb présent dans la matrice donne lieu à un dégagement gazeux à l'origine de la structure cellulaire.

Une faible densité justifiée par une forte porosité, autour de 80%, ainsi qu'une distribution de taille d'accès aux pores unique et centrée autour de 0,3 à 0,5  $\mu\text{m}$  suivant le réducteur utilisé ont été obtenues. La présence de plomb métal sous forme de bille en surface de pores a pu être mise en évidence.

Les mousses obtenues possèdent une conductivité thermique faible ( $<0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), ce qui les classe dans la catégorie des isolants thermiques tout en possédant des propriétés mécaniques satisfaisantes : contrainte moyenne à la rupture variant de 4 à 250 MPa suivant le procédé de synthèse (Figure 24). Les propriétés d'isolation électrique sont conservées.

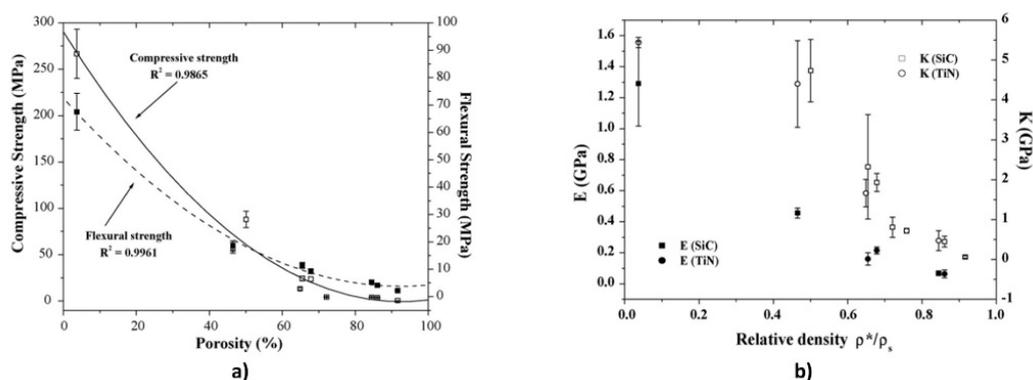


FIGURE 24.

a) Contraintes en compression et en flexion en fonction de la porosité; b) Variation du module d'Young E et de compression K en fonction de la porosité.

La valorisation du verre de TRC en mousse de verre a fait l'objet d'études par le groupe britannique WRAP qui s'interrogeait sur la faisabilité d'une telle filière de recyclage (Hurley, 2003; ICEER, 2003). Leurs études portent sur le matériau mousse de verre fabriqué à base de verre blanc et sur les possibilités d'introduire du verre de TRC dans le mélange pulvérulent. À ce jour, l'incorporation de verre issu de TRC se limite à 20% mass. de la masse totale de verre (Misapor S.A.). Nos travaux ont montré que cette filière est très prometteuse.

# Implications dans les activités d'enseignement et d'animation scientifique

---

## 1. Implications dans les activités d'enseignement

Depuis **2008** et mon rattachement à l'UFR de chimie, mes enseignements sont centrés autour de la chimie inorganique. J'enseigne **(i)** la matière minérale; **(ii)** les différentes méthodes de synthèses en chimie du solide; **(iii)** l'état vitreux et les ciments; **(iv)** les diagrammes d'équilibres solide-liquide (binaires et ternaires) et leurs exploitations dans la synthèse des matériaux; et **(v)** les classes des matériaux. J'interviens en Licences de chimie et professionnelle spécialité PCDD (Procédés en Chimie et Développement Durable), en Masters 1 spécialité chimie et 2 spécialité chimie, énergie, environnement (module commun de l'école doctorale), et en Master 1 ASC (Advanced Spectroscopy & Chemistry) Erasmus Mundus dont les enseignements se font en anglais. Ces enseignements sont en relation directe avec mes activités de recherche, aussi j'ai l'occasion de communiquer aux étudiants ma passion pour le métier d'enseignant-chercheur, bien que leur motivation ne soit pas toujours à la hauteur de mes espérances!

Je suis également responsable pédagogique de modules d'enseignement en Licence et Master. Cette responsabilité consiste à organiser les modules: contenu scientifique, intervenants, gestion des examens, lien entre les étudiants et les enseignants, etc.

Enfin, pour mieux relier la recherche et l'enseignement, j'encadre chaque année des stages de Licence (2-3 mois sur un sujet appliqué), de Masters 1 & 2 (1 à 6 mois). Les stages sont l'occasion de faire découvrir le monde de la recherche aux étudiants, qui ont bien souvent des idées préconçues et sont bien étonnés de constater qu'un laboratoire peut présenter une certaine convivialité.

## 2. Implications dans les activités d'animation scientifique

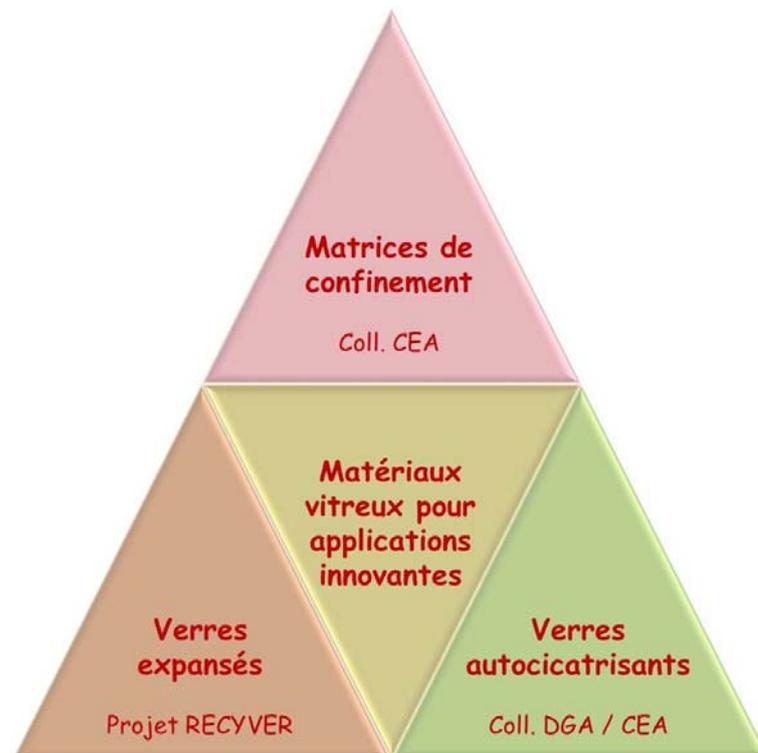
Depuis **2010**, Lionel Montagne est directeur du GDR (Groupement De Recherche) "Verres" CNRS-3338, et j'en assure le secrétariat scientifique. Le GDR a été labellisé sur la période **2010-13** et après évaluation il vient d'être renouvelé par le CNRS pour **2014-17**. C'est une mission très chronophage, mais très enrichissante. Il s'agit de contribuer à fédérer l'ensemble de la communauté académique verrière par l'organisation de journées scientifiques et écoles thématiques. J'ai ainsi l'opportunité de rencontrer l'ensemble des acteurs académiques et industriels qui travaillent sur le verre en France, et de nouer des collaborations. J'ai notamment contribué à organiser deux écoles thématiques regroupant environ 80 personnes de la communauté verres, **(i)** l'une sur les modélisations multi-échelles en mai **2011** à la Grand-Motte, **(ii)** l'autre sur les vitrocéramiques en

mai **2013** à Oléron, école qui a donné lieu à l'édition d'un ouvrage regroupant les différentes interventions.

Les journées scientifiques se font conjointement avec l'USTV (Union pour la Science et la Technologie Verrières), société savante qui a pour but de fédérer les industriels verriers et les chercheurs académiques. Ces journées se sont déroulées chaque année depuis **2009** sur les sites d'Orléans, Nancy, Rennes, Montpellier, et Limoges, regroupant à chaque fois au moins une centaine de personnes. Enfin, le GDR organise des ateliers thématiques sur des thèmes émergents, comme **(i)** Nucléation, hétérogénéité, démixtion (**2011**, IPG Paris), **(ii)** Terres rares (**2012**, Université Nice-Sophia Antipolis, Nice), **(iii)** RédOX, du liquide aux verres et jusqu'aux cristaux (**2013**, Université de Lorraine, Nancy), et **(iv)** Archivage sur support pérenne (**2013**, IPG Paris).

## Perspectives de recherches

Le bilan que je présente dans ce mémoire montre qu'il y a un réel intérêt à développer des projets de recherches sur les matériaux vitreux à fonctionnalités innovantes. C'est un domaine passionnant et prometteur, c'est pourquoi je propose d'y poursuivre mes activités de recherches futures. Comme le montre l'organigramme de la **figure 24**, les applications innovantes se situeront dans 3 domaines: **(i)** verres autocicatrisants, **(ii)** matrices de confinement, **(iii)** verres expansés. À partir de ces domaines d'applications, qualifiées de non-conventionnelles, je développerai une démarche scientifique à la fois amont et applicative, et ceci pour des échéances à court, moyen et long terme.



**FIGURE 24.**

Organigramme de mes activités de recherches futures à l'UCCS de l'Université Lille 1 sur les matériaux vitreux à applications innovantes ou non-conventionnelles.

Avant de détailler mes projets, en voici les grandes lignes directrices.

→ **Les matériaux vitreux autocicatrisants** présentent des perspectives de recherche importantes. Ils ont été l'objet d'une bonne partie de mes travaux à l'UCCS, mais je considère que je peux encore contribuer à ce domaine en pleine expansion. Deux projets seront menés à court terme, dont l'enjeu est de développer le concept à des températures plus basses, de l'ordre de 500°C: **(i)** un projet industriel avec la société Suisse IPGR (International Partners in Glass Research),

spécialisée dans l'optimisation de packaging en verre, qui souhaite tester le concept sur ses formules de verre silico-sodo-calcique; **(ii)** la mise au point une nouvelle gamme de joints autoréparants dédiés aux joints de piles à combustible à température intermédiaire (IT-SOFC). Ce projet se fera en collaboration avec Dr. T. Suzuki du "National Institute of Advanced Industrial Science and Technology" (Nagoya, Japon), et dans cette perspective, j'ai demandé une délégation au CNRS afin de pouvoir me consacrer pleinement à ce projet.

Un autre point est de poursuivre le développement des joints vitreux pour la conversion d'énergie en hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température. L'enjeu est ici de développer la mise en œuvre sur des systèmes réels, et pour cela nous avons déposé un projet à l'appel 2014 de l'ANR avec le CEA de Grenoble.

Enfin, une application innovante de notre procédé d'autocicatrisation est la réalisation de dépôts minces de verres multi-composants par ablation laser. La collaboration avec l'équipe de R. Desfeux et S. Saitzek de l'UCCS-Artois, spécialisée dans les dépôts par ablation laser, est fructueuse, et la DGA a montré un réel intérêt. Il s'agit d'un domaine vierge, pour lequel il y a de nombreuses questions scientifiques comme la nature de la structure locale du réseau vitreux. Pour atteindre cet objectif, la microscopie MET-HR et la tomographie électronique seront utilisées pour caractériser la composition et la texture des couches minces. La RMN des solides utilisant des hauts champs magnétiques et des micro-bobines ainsi que la DNP-RMN des solides apporteront les informations structurales à l'échelle locale, en particulier sur les connectivités du réseau vitreux.

→ En ce qui concerne **les matrices de confinement**, les travaux initiés avec la thèse de T. Lemesle, en collaboration avec le CEA de Marcoule, seront poursuivis par une étude sur le conditionnement intégré de l'iode piégée par voie sèche directement à partir de gaz. Cet objectif de recherche reste une priorité du CEA. Il nous faudra formuler les matrices phosphates à la fois pour renforcer leur durabilité et permettre l'incorporation directe des composés piégés.

→ Enfin, grâce à mes connaissances sur **les matériaux vitreux poreux**, j'ai récemment initié une collaboration avec la société Environnement Recycling, pour étudier une filière de valorisation de verres de tube cathodique. L'enjeu scientifique est de traiter ces verres riches en plomb pour les rendre inertes et les transformer ensuite en produits poreux valorisables.

Voici maintenant comment je compte articuler mes projets sur les court, moyen et long termes.

# Perspectives de recherches à court terme

## 1. Nouvelle filière de valorisation des verres de tubes cathodiques

---

Dans le cadre de la mise en œuvre des directives européennes obligeant les états membres à collecter et valoriser les matériels électriques et électroniques en fin de vie (DEEE), les téléviseurs en fin de vie font l'objet d'une collecte et d'un démantèlement. Le type de téléviseurs mis sur le marché a notablement évolué et est passé des TV dits à tubes cathodiques aux TV dits à écrans plats.

Les téléviseurs en fin de vie actuellement collectés correspondent en très grande majorité à la génération des téléviseurs à tubes cathodiques et compte-tenu de leur substitution récente par les écrans plats, le gisement de la collecte va rester très fortement marqué par les tubes cathodiques le temps de la durée de vie des écrans plats estimée à 7-12 ans. Lors du démantèlement des téléviseurs à tubes cathodiques, une fraction très importante en volume est constituée par le verre de l'écran. Ce verre a pour caractéristique d'être fortement chargé en plomb (~ 10% mass. du verre totale). Aussi longtemps que la production de téléviseurs à tubes cathodiques perdurait, une solution de recyclage du verre au plomb existait. Avec la disparition de la production des téléviseurs à tubes cathodiques, cette solution de recyclage n'existe plus. Aussi le gisement de verre au plomb issu du démantèlement trouve de plus en plus de difficultés à trouver une solution de valorisation. Pour la France, ce sont, en 2013, de l'ordre de 25 à 30kt/an de verre au plomb en mal de filière de valorisation.

Écosystèmes, société agréée en qualité d'éco-organisme, assure l'enlèvement et le traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Elle a ainsi vocation à prendre en charge pour le compte de ses producteurs adhérents le réemploi, le recyclage et la valorisation des DEEE et des matières les constituants. Dans le cadre de cette mission, Écosystèmes encourage la recherche, le développement et les innovations dans le domaine de la collecte, de l'enlèvement et du traitement des DEEE ménagers, afin de réduire l'impact de ces activités sur l'environnement et d'améliorer les taux de recyclage/réutilisation et de valorisation des DEEE ménagers.

Environnement Recycling, opérateur industriel spécialisé dans les opérations de collecte et de traitement des différents DEEE, a proposé à Écosystèmes de mobiliser ses compétences et moyens pour développer un dispositif de recyclage et de valorisation du verre issu des écrans à tubes cathodiques, dénommé "Projet RECYVER", répondant aux enjeux économiques et environnementaux posés par le recyclage des verres de tubes cathodiques. Afin de compléter ses compétences, Environnement Recycling a fait appel d'une part à Éco'ring, l'un des spécialistes reconnu du recyclage des matériaux contenant des métaux lourds et d'autres part à R. Lebullenger

(Université de Rennes) et à moi-même, qui avons engagé depuis plusieurs années des travaux de recherche pour la production de mousse de verre.

Les objectifs du programme de recherche sont le développement d'un procédé compétitif de recyclage et valorisation des verres d'écrans à tube cathodique incluant les débouchés industriels.

Le projet est divisé en deux phases:

**(i) Phase 1** – Recherche et étude de procédé d'extraction du plomb des verres: cette phase devra permettre de proposer un procédé industriel opérationnel et compétitif permettant la décontamination des verres issus des écrans à tubes cathodiques par l'élimination du plomb.

**(ii) Phase 2** - Validation et pilotage du procédé de production: au cours de cette étape, le groupe projet devra réaliser les travaux de recherche et de faisabilité technique, industrielle et économique de la valorisation du verre décontaminé par un procédé de production de mousse de verre.

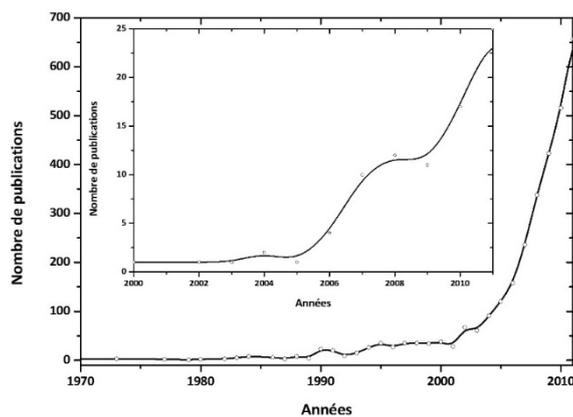
À l'issue de ces 2 phases, le comité de direction du projet devra alors se prononcer sur l'opportunité de poursuivre le partenariat et d'investir dans une unité industrielle.

## 2. Développement de matériaux vitreux autocicatrisants pour applications non-conventionnelles à basse température

### 2.1. Projet de délégation CNRS

Un des aspects les plus innovants des stratégies en recherche et développement dans le domaine des matériaux se base sur la gestion des dommages, permettant ainsi la production de matériaux plus robustes et plus fiables. Ces matériaux ont la capacité de s'autoréparer pendant leur utilisation en cas de dommage d'origine thermique, mécanique ou chimique et de retrouver ainsi leurs propriétés initiales.

L'autocicatrisation a été développée pour de nombreuses applications telles que les polymères pour les revêtements des panneaux photovoltaïques des satellites, les emballages en micro-électronique, les matériaux composites pour des applications dans l'aérospatial, etc. Comme le montre la **figure 25**, l'augmentation forte du nombre de publications par année démontre l'intérêt de la communauté scientifique pour ce domaine, dont l'émergence se situe au début des années 2000.



**FIGURE 25.**

Évolution du nombre de publications par années dans le domaine de l'autocicatrisation des matériaux (données scopus). En insert, évolution du nombre de publications dans le domaine de l'autocicatrisation de matériaux vitreux.

Le projet de recherche que je propose pour un accueil en délégation au CNRS s'intitule "Matériaux vitreux autocicatrisants pour application haute température". Il vise à développer une nouvelle gamme de matériaux composites présentant la propriété remarquable d'être autoréparants vis-à-vis de la fissuration, dans la gamme de température 500-750°C. L'objectif affiché est d'utiliser ces composites de nouvelle génération comme joints de scellement pour les systèmes IT-SOFC, c'est-à-dire la technologie SOFC à température intermédiaire. Ces systèmes représentent un enjeu très important pour le développement à grande échelle des piles à combustible, car l'abaissement de température permettra entre-autres d'augmenter significativement la durée de vie de ces systèmes. Néanmoins, les verres utilisés pour le scellement de ces systèmes limitent encore très sensiblement leur durée de vie en se dégradant par fissuration. Il s'agit là d'un des verrous

technologiques majeurs qui limite le développement de ces systèmes, pour lequel les composites que nous proposons de développer offrent une solution prometteuse.

Au cours de ma période en délégation au CNRS, j'ai pour objectif de développer une collaboration avec une équipe japonaise qui m'apportera des compétences pour les tests d'étanchéités sur les cellules électrochimiques. La catastrophe de Fukushima du 11 mars 2011 a en effet remis l'hydrogène comme vecteur énergétique au goût du jour au Japon. Je souhaite mener cette étude en collaboration avec le Dr. Toshio Suzuki du "National Institute of Advanced Industrial Science and Technology" à Nagoya (Japon). Le laboratoire, dirigé par le Dr. Suzuki, est reconnu dans la recherche de nouveau module de type SOFC opérant à basse température (< 650°C). Au travers d'une mobilité en collaboration avec le Dr. T. Suzuki, je pourrais bénéficier d'une structure spécialisée dans le domaine des piles à combustible, notamment pour réaliser des tests d'étanchéités sur pilote sur des systèmes IT-SOFC.

Ma démarche scientifique pour ce projet consistera à comprendre, adapter et développer le concept d'autocicatrisation au cahier des charges pour un système IT-SOFC fonctionnant entre 500 et 750°C. Il y a là un réel enjeu scientifique pour comprendre comment fonctionne l'autocicatrisation à ces températures, puis un enjeu technologique pour adapter le concept. Au regard de l'importance de l'enjeu pour le domaine, je souhaite obtenir une délégation au CNRS afin de pouvoir me consacrer pleinement à ce projet pour lequel une solution doit pouvoir être définie dans un délai raisonnable.

Les principaux objectifs scientifiques et techniques du projet sont les suivants:

- **Étape 1:** développer une nouvelle gamme de composites verre (ou vitrocéramique)-particules actives (céramiques ou intermétalliques) ayant la capacité d'autoréparation à 500-750°C. Un soin particulier sera mis sur la définition et l'optimisation de la microstructure du composite. Il s'agira de répondre au cahier des charges de l'application en tant que joint de scellement des IT-SOFC. Le matériau vitreux devra présenter une température Tg inférieure à la température de fonctionnement pour satisfaire à l'autocicatrisation autonome et les particules actives devront pouvoir s'oxyder dans cette gamme de température en formant un fluide capable de s'écouler dans la fissure. Une étape préalable de caractérisation et analyse des cinétiques d'oxydation des particules actives dans cette gamme de température sera requise. Ensuite, l'élaboration du matériau composite se fera par un mélange de poudres de la matrice vitreuse et de particules actives. L'homogénéité de la dispersion des particules dans la matrice est donc un paramètre important pour optimiser l'effet d'autocicatrisation. À la dispersion, il faut ajouter l'importance de la granulométrie et de la fraction de particules par rapport à la matrice vitreuse. L'étape de formulation du composite consistera à déterminer la meilleure adéquation entre ces

trois paramètres (dispersion – granulométrie - fraction volumique) pour obtenir un matériau présentant des propriétés optimales.

La dernière phase abordera l'aspect de mise en forme du composite préalablement à sa mise en œuvre dans le joint. En effet, le traitement thermique de mise en forme se fera de préférence sous atmosphère inerte ou réductrice afin de limiter l'oxydation des particules actives avant leur encapsulation dans la matrice vitreuse.

- **Étape 2:** contrôler les procédés de mise en forme et de mise en œuvre des composites pour obtenir un joint de scellement innovant permettant d'augmenter la durée de vie des IT-SOFC.

Les tests de mise en œuvre du joint de scellement seront réalisés à la température de fluage de la matrice vitreuse sur des coupons céramique et/ou métallique. Un mélange du matériau composite sous forme de barbotine sera déposé sur les coupons puis l'ensemble sera chauffé sous atmosphère réductrice afin d'obtenir le joint. Pour réaliser les tests d'étanchéité, un montage parfaitement étanche comportant un capteur de pression permettant de mesurer un taux de fuite sera utilisé. Le dispositif sera placé en légère surpression. Un contrôle continu de la pression permettra de s'assurer de l'absence de fuite dans le montage.

Lors du fonctionnement de l'IT-SOFC, le joint est au contact d'hydrogène humide ou d'oxygène. Ces environnements sont susceptibles de détériorer le joint. Le contrôle du joint de scellement après traitement thermique prolongé des coupons permettra de s'assurer que le composite conserve ses caractéristiques. Les tests seront mis en œuvre sur des mono-cellules de quelques cm<sup>2</sup>. Une barbotine sera déposée dans la rainure de la cellule spécialement usinée à cet effet, puis le traitement thermique de scellement sera appliqué. Un contrôle à la fois visuel et microscopique permettra de s'assurer de la qualité du joint.

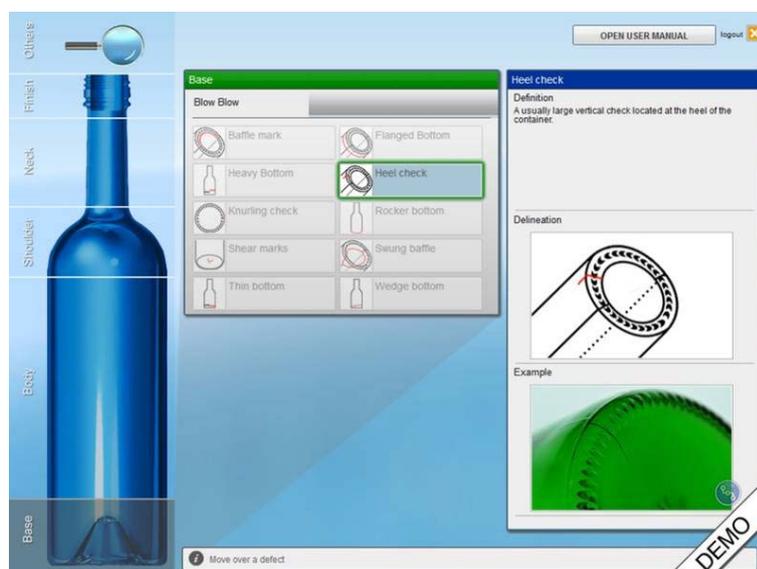
- **Étape 3:** comprendre les mécanismes d'autocicatrisation dans ces composites. Cette étape passera par la caractérisation *in situ* des paramètres clés de l'autocicatrisation. L'utilisation d'un microscope électronique à balayage environnemental comme un réacteur chimique (*via* l'emploi d'une chambre à haute température capable de visualiser les modifications microstructurales en température sous atmosphère contrôlée, avec une résolution nanométrique) constitue en soi un challenge technique pour le projet. Cette technique permet donc les contrôles de la température de l'échantillon, de la composition de l'atmosphère environnante et la détermination de la composition des phases constituant le matériau avant, pendant et après expérience. Le processus de comblement des fissures est suivi *in situ* lors de la mise en température du composite étudié.

- **Étape 4:** analyser *post mortem* les joints de manière à vérifier la conservation de la microstructure du composite lors des étapes de mise en œuvre et pour déterminer les facteurs ayant conduit (ou non) à la dégradation du joint de scellement de la pile. Pour mener à bien cette étape, des tests en température avec et sans particules actives seront réalisés pour en montrer une éventuelle influence sur la dégradation du joint.

## 2.2. Projet industriel IPGR

Les matériaux vitreux autocicatrisants ont été développés au laboratoire pour des applications de joints de scellements fonctionnant à haute température (700-900°C). La société IPGR (International Partners in Glass Research, Bülach, Suisse) a pour objectif d’accroître la compétitivité du packaging en verre par amélioration des propriétés mécaniques, contrôle des procédés de fabrication et l’optimisation du processus de formage. En outre, en travaillant sur l’amélioration de l’efficacité énergétique dans la fusion du verre et la réduction des émissions, IPGR aide et conseille l’industrie de l’emballage de verre.

Comme le montre la **figure 26**, IPGR est confrontée à la présence de fissures lors de l’élaboration des bouteilles de verre de composition silico-sodo-calcique. C’est dans cette optique, que la société a fait appel au laboratoire pour montrer l’efficacité du procédé d’autocicatrisation sur ces compositions.



**FIGURE 26.**

Exemple de cas de fissures observées en fond de bouteille après refroidissement (source IPGR).

La principale problématique est de conserver la propriété d’autocicatrisation à plus basse température (# 500°C), ce qui risque de limiter la réactivité des particules intermétalliques. Un choix adapté de ces dernières et l’étude de leur cinétique d’oxydation sera donc un point clé du projet. Le projet de recherche mettra aussi un effort conséquent sur la tenue mécanique, et pour cela les compétences acquises durant l’un de mes post-doctorats me seront utiles. Cette étape se fera en collaboration avec le laboratoire de mécanique de l’école polytechnique de Palaiseau.

## Perspectives de recherches à moyen terme

### 1. Optimisation de la durée de vie des interconnecteurs métalliques et des joints vitreux pour la conversion d'énergie en hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température

---

Dans le contexte actuel de l'énergie, l'hydrogène est appelé à jouer un rôle clé en tant que vecteur énergétique dans les énergies renouvelables. Parmi les technologies à faible émission de CO<sub>2</sub> dédiés à la production d'hydrogène, l'électrolyse à haute température en phase vapeur (High Temperature Steam Electrolysis, HTSE) présente un intérêt majeur. Basée sur la technologie à oxyde solide, elle fonctionne au-dessus de 700°C. Si la technologie HTSE offre plusieurs avantages, des niveaux élevés de performance et de durabilité restent les points clés. Une bonne durabilité de fonctionnement des technologies HTSE signifie des performances jusqu'à 25.000h, avec des cycles ON/OFF deux fois par an au moins. Des études scientifiques et technologiques ont déjà conduit à une amélioration significative de la durée de vie de la pile SOFC, avec l'utilisation d'interconnecteurs revêtus, des cellules plus robustes grâce à une meilleure conception, etc. D'autre part, la conception de la pile évolue fortement en raison des considérations économiques visant à réduire le coût de la technologie. Les dernières modifications importantes ont concerné les interconnecteurs (Reytier, *et al.*, 2013). Les dispositifs HTSE offrent des performances satisfaisantes et de faibles taux de dégradation pour quelques centaines d'heures et cycles thermiques (Mougin, *et al.*, 2013; Reytier, *et al.*, 2013). Leur durabilité sur quelques dizaines de milliers d'heures est une priorité et apporte de nouveaux défis à relever. Le projet ANR LOMGVHY du défi "Énergie, propre, sûre, et efficace" 2014 (*porteur*: CEA de Grenoble) traite spécifiquement des développements majeurs nécessaires pour atteindre l'objectif de durabilité dans la technologie HTSE. Il se concentre sur les interconnecteurs en acier inoxydable et les joints de verre entourant les cellules. L'objectif général du projet est de développer ces deux composantes complémentaires spécifiquement pour l'amélioration de la durée de vie de la pile HTSE.

L'étanchéité du dispositif est l'objectif technique principal. Il nous faut mettre au point un joint de scellement durable dans le temps et résistant aux cycles thermiques. Comme nous l'avons déjà montré, les matrices vitreuses autocicatrisantes constituent une solution technologique efficace pour des joints utilisés à haute température (Coillot, *et al.*, 2010-d; Nonnet, *et al.*, 2011).

Les critères de durabilité, en condition de fonctionnement de la pile HTSE, seront: **(i)** Pas d'oxydation avec les interconnecteurs; **(ii)** Pas de diminution du contact électrique ou d'approvisionnement en gaz dans la cellule en raison du fluage des interconnecteurs; **(iii)** Débit de fuite < 10<sup>-3</sup> NL/min/mm, et stable aux cycles thermiques.

Les interactions avec les interconnecteurs conduisent à la formation de composés réducteurs, tels que les chromates de baryum, qui présentent un coefficient de dilatation élevé et qui favorise la

fissuration. Pour développer nos joints de verre, le premier objectif sera de formuler la matrice sans baryum présentant la propriété d'autocicatrisation (Khedim, *et al.*, 2012). Cette étape amont est un enjeu scientifique complexe devant tenir compte du vieillissement de la matrice (cristallisation) et des interactions avec les interconnecteurs de la HTSE. Il s'agit donc ici de trouver un compromis entre les propriétés physico-chimiques de la vitrocéramique (viscosité,  $T_g$ ,  $T_x$ , CET) devant répondre au cahier des charges. Nous analyserons l'évolution du réseau vitreux dans le temps par résonance magnétique nucléaire, pour ainsi en évaluer l'influence sur les propriétés de la vitrocéramique. Les interactions verre/métal seront observées par microsonde de Castaing. Les propriétés thermiques seront étudiées (viscosité, mouillabilité, cristallisation). Les mesures d'étanchéités au gaz seront réalisées sur un dispositif spécifique au CEA de Grenoble. Ces analyses visent à optimiser le premier cycle thermique, essentiel à la procédure de démarrage de la HTSE. Les interactions avec les interconnexions seront observées pour étudier les dommages potentiels. La résistivité électrique pourra également être suivie dans le temps. À partir des résultats obtenus dans ce travail, le verre le plus innovant sera mis en œuvre dans la cellule pour la qualification conjointe avec les interconnecteurs dans des conditions représentatives de la HTSE.

## 2. Dépôts de verres multi-composants (ultra)-minces obtenus par ablation laser

Nous avons montré l'efficacité des verres autocicatrisants pour des applications de scellements fonctionnant à haute température (Coillot, *et al.*, 2010-c). L'idée de transposer le procédé vers des films (ultra)-minces pour des applications de revêtements est donc un challenge scientifique. Avec cette nouvelle étude, nous envisageons de réaliser des dépôts vitreux par ablation laser, système plus léger que des verres épais, ayant la propriété autocicatrisante.

Ce nouveau procédé en couches minces, illustré figure 27, repose sur l'alternance (de type sandwich) entre une couche de verre (ou vitrocéramique) et de particules intermétalliques (Coillot, *et al.*, 2011): **A.** les particules actives telles que VB sont ajoutées à la matrice vitreuse; **B.** si une fissure se forme dans la matrice; l'oxydation de particules à proximité de la fissure est rendue possible par réaction avec de l'oxygène de l'air; **C.** Les oxydes  $V_2O_5$  et  $B_2O_3$  issus de l'oxydation de VB ont une faible viscosité à la température de fonctionnement, ce qui permet leur étalement et conduit à la cicatrisation des fissures.

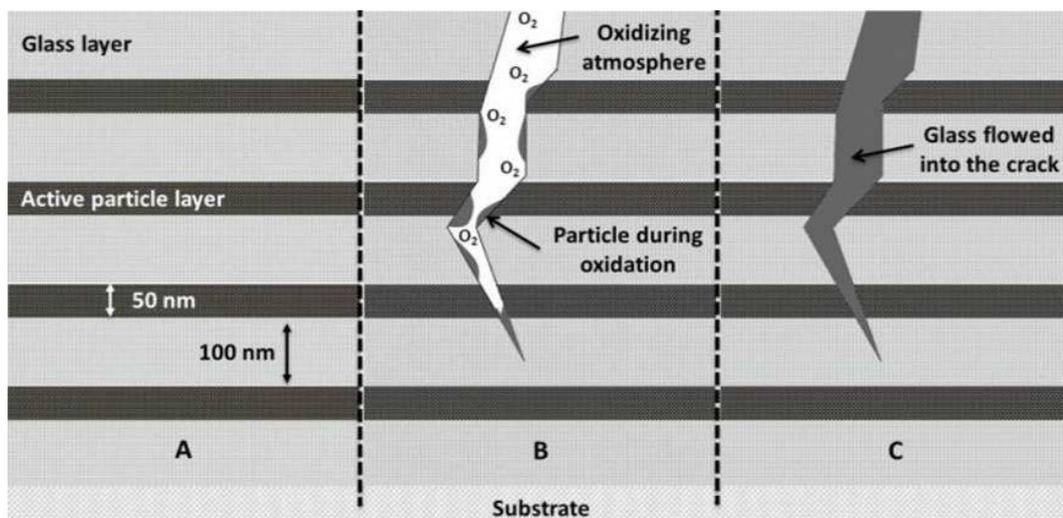


FIGURE 27.

Représentation schématique du processus d'autocicatrisation du revêtement mince vitreux.

Nous avons réalisé une première étude de faisabilité de dépôts de matrices complexes par ablation laser en collaboration avec l'UCCS Artois. Cette étude a été financée par un projet BQR émergence de l'Université de Lille1, en marge de la thèse de S. Castanié. Je présente ici les premiers résultats et notamment l'influence des paramètres de dépôts sur l'épaisseur, la composition et la morphologie. Nous avons caractérisé les échantillons avec des techniques de pointe, *e.g.* ToF-SIMS, XPS, ellipsométrie.

Les films minces d'oxydes inorganiques vitreux (jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ ) occupent une place importante parmi les revêtements en couches minces passives et les éléments en couches minces actives dans l'électronique, l'optique intégrée (Youden, *et al.*, 1993; Mailis, *et al.*, 1999), les conducteurs ioniques (Wise & Weissman, 1971), les électrolytes (Cho, *et al.*, 2006), les MEMS (Sakurai, *et al.*, 2005), et les bioverres (D'Alessio, *et al.*, 1999; Liste, *et al.*, 2004; Stan & Bojin, 2010). Les films minces peuvent être obtenus à partir de différentes méthodes: sédimentation, dépôt électrostatique, sol-gel, précipitation de la phase vapeur, dépôt sous vide, etc. (Bychko, *et al.*, 1999). Chacune de ces méthodes, en particulier celles où le matériau de départ est soumis à de hautes énergies, a une influence spécifique sur les propriétés physicochimiques des films obtenus. Par conséquent, une corrélation entre les propriétés des verres et des films solides (à base de ces verres) n'est pas toujours possible. Les recherches menées dans ce domaine au cours des dernières années ont principalement porté sur le développement de procédés de production de films minces vitreux et sur l'étude des propriétés physiques (mécaniques, optiques, électriques, etc.). Un petit nombre d'articles ont été consacrés à la stabilité des films minces de verre sous l'effet d'un milieu corrosif et de la température, qui sont des facteurs technologiques importants dans la fabrication de matériaux en couches minces (Bychko, *et al.*, 1999).

La déposition par ablation laser est une technique versatile, car de nombreux paramètres expérimentaux peuvent être modifiés (Chen, 2003). *Primo*, de nombreuses conditions expérimentales sont modifiables, *e.g.* la distance cible-substrat, la température, l'atmosphère et la pression. *Secundo*, les paramètres du laser, *e.g.* la longueur d'onde, la fluence, le temps d'impulsion et la fréquence peuvent être également modifiées. Tous ces paramètres peuvent jouer un rôle important dans la croissance des films. Cette flexibilité dans les conditions opératoires n'est pas le seul avantage. Cette technique fournit également un bon transfert de stœchiométrie entre la cible et le substrat, ce qui permet le dépôt de matériaux différents.

La technique d'ablation laser possède deux atouts pour la croissance de verre autocicatrisant: la préservation de la stœchiométrie lors du dépôt de matériaux complexes (verres multi-oxydes) et la capacité à synthétiser facilement des multicouches, verre/particules intermétalliques. Un travail précurseur a été réalisé par Vogel *et al.* (Vogel, *et al.*, 1989) pour la fabrication de films minces de verres de silicate et de borosilicate pour des applications en optique non-linéaire. Par la suite, plusieurs variétés de verres composées d'oxydes complexes ont été déposées, *e.g.* les chalcogénures Ga-La-S (Youden, *et al.*, 1993), les phosphates (Tawarayama, *et al.*, 2009), les Pb-germanates (Tsigara, *et al.*, 2004), les tellurites (Zhao, *et al.*, 2011). Nous souhaiterions, maintenant, utiliser cette technique pour l'élaboration de films vitreux (ultra-)minces autocicatrisants.

Nous avons donc pu montrer, par une étude préliminaire, l'influence des paramètres d'ablation laser sur le dépôt (épaisseur, homogénéité, etc.). Le projet, d'un intérêt technologique pour la

division générale à l'armement (DGA), se poursuit dans le cadre de la thèse de T. Carlier sur les "Verres ultra-minces autocicatrisants pour applications hautes températures" financé par la DGA. Au travers ce projet, nous envisageons, entre autre, de développer des revêtements autocicatrisants ultra-minces:

- Élaborer un réseau vitreux 2D multi-composants par ablation laser.
- Caractériser les dépôts ainsi obtenus: l'épaisseur sera déterminée par ellipsométrie, la morphologie sera observée par microscopie électronique, et la composition par XPS et ToF-SIMS. La tenue mécanique des dépôts sera évaluée par onde acoustique en collaboration avec la société MENAPiC.
- Obtenir une cicatrisation *autonome*: pour conférer au matériau des applications autocicatrisantes, l'objectif est de déposer par alternance des couches de verres et de particules actives (Figure 27). Cette alternance permettra de mieux répartir les agents cicatrisants en comparaison à des particules dispersées dans une matrice. Si la thèse DGA de S. Castanié a permis de démontrer la faisabilité de dépôt de couche de verre et d'agent cicatrisant, des paramètres doivent être optimisés, comme le type d'alternance, l'épaisseur des couches.
- Un autre point clé réside dans la nature des agents cicatrisants: il s'agit actuellement de borures, mais des siliciures ou des phosphures pourraient être évalués, car la technique d'ablation laser permet une grande souplesse dans la nature des dépôts. Ceci permettrait par exemple de moduler la cinétique de la cicatrisation.
- La sélection des agents cicatrisants, mais aussi des compositions verrières devra être optimisée pour augmenter la réfractivité des couches autocicatrisantes. Ici encore, la versatilité des compositions déposables par ablation laser permet une grande souplesse et d'explorer des compositions difficilement atteignables autrement.
- Enfin, la méthodologie sera étendue à des revêtements multicouches de compositions variables, ce qui permettra de combiner différentes propriétés: rapidité de la cicatrisation, tenue mécanique, résistance à l'abrasion, résistance à la corrosion, adaptation des coefficients de dilatation thermique.

### 3. Conditionnement de l'iode dans des verres de phosphates

---

Actuellement, en France, la gestion de l'iode lors du retraitement des combustibles nucléaires usés repose essentiellement sur une dilution isotopique par rejet en mer. Le développement d'usines dites "inland" ou des environnements réglementaires différents, notamment à l'étranger, amènent à évaluer méthodiquement la faisabilité de stratégies de gestion alternatives basées sur la mise au point d'un matériau de conditionnement. D'une manière générale, il est également à noter que la question d'un conditionnement de l'iode fait l'objet de nombreux travaux dans des contextes internationaux très divers.

Plusieurs matériaux de conditionnement sont ou ont été étudiés au cours des trente dernières années, principalement à base de céramiques ou de verres élaborés par traitement thermique. Le caractère volatil de l'iode requiert l'utilisation de formulations/procédés aptes à inhiber les pertes par volatilisation au cours de l'élaboration du matériau. Dans le cas des céramiques, ceci implique un recours quasi-systématique à des techniques de frittage non conventionnelles à la mise en œuvre complexe (Le Gallet, *et al.*, 2010). Dans le cas des verres, il existe des formulations particulières, à base de phosphates d'argent, qui permettent d'obtenir par refroidissement rapide des matériaux homogènes à des températures inférieures à 700°C, températures auxquelles les phénomènes de volatilisation sont minimisés (Fujihara, *et al.*, 1999). La formulation, l'élaboration et la caractérisation de tels verres a été originellement étudiée au travers d'une collaboration entre le CEA Marcoule (DTCD/SECM) et l'UCCS de Lille, en particulier par le biais de la thèse de T. Lemesle (Oct. 2010 – Oct. 2013).

Les études menées dans ce cadre se sont plus particulièrement concentrées sur la formulation et l'élaboration de verres appartenant au système  $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dans ce système, l'aluminium joue le rôle d'agent de réticulation du réseau phosphatique ce qui permet d'accroître sa stabilité thermique ainsi que sa résistance en conditions d'altération aqueuse. Il a été démontré qu'il était possible d'incorporer des teneurs très importantes en iode dans la matrice vitreuse sans volatilisation (jusqu'à 31% mass. soit 1 gramme d'iode par  $\text{cm}^3$ ). Il a aussi été mis en évidence que l'incorporation de l'iode sous forme d'iodure d'argent dans des "frittes" appartenant au ternaire  $\text{Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  pouvait induire l'apparition de cristallisations. Ces cristaux immobilisent principalement de l'aluminium et du phosphore et ne possèdent pas d'iode en leur sein (Lemesle, *et al.*, 2014).

Au cours de ce projet, on se propose de faire évoluer les compositions précédentes afin de les rendre moins sensibles aux phénomènes de cristallisation qui s'accompagnent d'une perte partielle de l'effet de réticulation (ce qui limite en retour le gain en stabilité thermique et durabilité). Pour cela, d'autres agents de réticulation du réseau phosphatique (autres que l'alumine) seront étudiés. De même, la possibilité de substituer partiellement l'argent par un autre

modificateur de réseau, de charge plus élevée, sera évaluée afin de limiter la dépolymérisation induite par la forte teneur en argent (l'argent représente plus de 50% en masse de la composition du verre). On sait par exemple que le zinc peut, dans une certaine mesure, remplacer l'argent et qu'il réduit en outre la sensibilité à la cristallisation des verres de phosphates (Rossignol, *et al.*, 1994). Il sera en particulier évalué l'aptitude à former un matériau homogène vitreux (absence de cristallisations) tout en garantissant un taux d'incorporation en iode optimal et en minimisant les phénomènes de volatilisation. L'optimisation de formulation s'appuiera sur les méthodologies spécifiquement développées pour ces matériaux dans le cadre de la thèse de T. Lemesle (lien structure – propriétés).

Un autre point de l'étude envisagée sera de préciser la durabilité chimique de la matrice et, plus largement, de mener une réflexion autour de la notion de colisage. La définition de ce dernier est en effet inexistante à l'heure actuelle pour ce type de déchet. L'acceptation sur un site de stockage passe en premier lieu par la démonstration que la matrice considérée satisfait certains critères de performances en termes de résistance à la dissémination par l'eau. Il est donc tout à la fois nécessaire de connaître les propriétés intrinsèques de la matrice de conditionnement en conditions d'altération que celles du colis qui inclut la matrice et son environnement immédiat. Ce dernier, en accord avec le concept multi-barrières qui prévaut pour la gestion des déchets nucléaires, doit contribuer au retard à la dissémination.

Pour ce qui est de la matrice primaire, la détermination des cinétiques de dissolution des verres à l'iode en conditions dynamique et statique, en eau pure et en eau représentative du site de stockage, sera menée pour évaluer leur tenue à long terme. Il est à noter que l'UCCS possède une expertise sur l'altération des verres de phosphates qui pourra être mise à profit pour définir le mécanisme et la cinétique d'altération de ces matrices (Palavit, *et al.*, 1998; Delahaye, *et al.*, 1999). Cet aspect revêt une importance primordiale eu égard à la période de l'isotope <sup>129</sup>I (15,7 millions d'années). Enfin, le rôle de l'adjonction de matériaux tiers sur les cinétiques de relâchement en iode sera quantifié. Ces matériaux seront choisis pour leur capacité de rétention de l'iode en phase aqueuse. Au cours des dernières années, un certain nombre de phases minérales ont pu être proposées pour remplir ce rôle dans différents contextes (Aimoz, *et al.*, 2012; Theiss, *et al.*, 2012). Il s'agira ici d'étudier l'interaction en milieu aqueux de ces phases avec le verre à l'iode. L'objectif est de pouvoir disposer à terme d'un modèle d'altération apte à être utilisé par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) pour la prédiction de la dose maximale liée au site de stockage.

## Perspectives de recherche à long terme

### Méthodes RMN ultra-sensibles pour la caractérisation de couches minces pour le vecteur énergétique hydrogène

---

#### Contexte scientifique et enjeux

D'après l'analyse de J. Rifkin, le vecteur énergétique hydrogène constitue un des piliers de la Troisième Révolution Industrielle. Au sein de cette filière, les piles à combustibles à électrolytes solides représentent une solution technologique prometteuse pour la production stationnaire d'énergie électrique par recombinaison de l'oxygène avec le dihydrogène. Elles peuvent, en outre, fonctionner avec des combustibles hydrocarbures, tels que le méthane issu du biogaz. À l'avenir, les SOFC pourraient, par exemple, être déployées comme chaudière électrogène, produisant à la fois électricité (1 kW) et eau chaude, dans les maisons individuelles. Des systèmes sont déjà commercialisés en Allemagne et au Japon.

Les développements actuels visent à développer des revêtements autocicatrisants constitués de couches minces de verres alternées avec des couches minces cicatrisantes. Ces couches forment un composite lamellaire de quelques dizaines à centaines de nanomètre d'épaisseur. Cette technologie innovante permettra de moduler les propriétés des joints dans leur épaisseur (par exemple pour mieux ajuster les coefficients de dilatation au support). Ces couches sont déposées par ablation laser pulsée, à l'aide d'un équipement disponible à l'UCCS, sur des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres.

Conformément à la démarche de notre équipe, cette approche technologique est complétée par une approche scientifique, qui permet à moyen terme de développer de nouveaux concepts. Dans le cadre de ces joints vitreux autocicatrisants multicouches, la structure à l'échelle atomique dans les couches (ultra)-minces des verres d'oxyde reste très mal connue et très peu de travaux ont été consacrés à ce sujet à ce jour (Huang, *et al.*, 2012; Lichtenstein, *et al.*, 2012; Huang, *et al.*, 2013). Il s'agit de caractériser comment le dépôt sous forme de couches minces peut affecter la composition ou l'homogénéité du verre, et d'un point de vue plus fondamental, de comprendre comment le confinement modifie l'ordre local dans les verres. Ces données scientifiques sur les films de verre auront des retombées pour d'autres applications. Les films de verres sont en effet utilisés en micro-électronique comme isolant électrique et sont aussi des matériaux prometteurs pour les technologies liées à l'énergie (photovoltaïque, micro-batterie). Une thèse impliquant des électrolytes vitreux déposés en couches minces est d'ailleurs en cours en codirection entre l'IEMN (Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie, Université Lille 1) et l'UCCS. Les verres en couches minces trouvent des applications pour les micro-batteries. Ils sont actuellement impliqués dans la technologie développée par l'IEMN. Les réseaux de capteurs autonomes sans fil connaissent depuis quelques années un développement industriel

spectaculaire, et pour rendre autonome ces micro-capteurs communicants, l'IEMN développe une micro-batterie lithium ion tout solide en couche mince, avec un électrolyte vitreux de NaPON.

Sonder la structure des films de verres représente un défi pour la caractérisation structurale. En effet, il s'agit de matériaux amorphes et le nombre d'atomes par couches est plus faible de plusieurs ordres de grandeur que dans un verre massif. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes de caractérisation locales très sensibles. Très récemment, la microscopie électronique à transmission et la microscopie à effet tunnel ont permis de visualiser la position des atomes dans des couches de silice amorphe déposées sur un conducteur (métal, graphène) (Huang, *et al.*, 2012; Lichtenstein, *et al.*, 2012; Huang, *et al.*, 2013). Ces images ont permis de vérifier le modèle proposé par Zachariassen pour décrire la structure des verres de silice. La RMN des solides constitue aussi une méthode de choix pour la caractérisation des verres, puisque cette méthode locale permet d'observer la plupart des éléments chimiques présents ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ...), d'identifier les motifs moléculaires et leur enchaînement au sein du réseau vitreux (Eckert, 2007). La RMN des solides est donc particulièrement utile pour les verres multi-composants.

Cependant, la principale limitation de la RMN est son manque de sensibilité. Cette limitation est particulièrement critique pour des échantillons de faible volume (comme c'est le cas pour les couches minces) et pour des isotopes de faible rapport gyromagnétique et/ou de faible abondance naturelle. Néanmoins, récemment plusieurs développements instrumentaux et méthodologiques ont permis d'augmenter significativement la sensibilité de la RMN. Ces développements incluent **(i)** les aimants RMN très hauts champs, **(ii)** les micro-bobines (Sakellariou, *et al.*, 2007) et les rotors de faible diamètre et **(iii)** la polarisation dynamique nucléaire (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) (Lafon, *et al.*, 2011; Lafon, *et al.*, 2013; Pourpoint, *et al.*, 2014). Les micro-bobines permettent d'augmenter la sensibilité RMN pour les échantillons de faible volume, en adaptant le volume de la bobine au volume de l'échantillon. La DNP apparaît, elle, comme une technique particulièrement prometteuse, puisqu'elle augmente la sensibilité RMN de plusieurs ordres de grandeur, et est applicable pour un grand nombre de matériaux.

### Objectifs scientifiques

Si la silice en couches minces a été relativement bien caractérisée, rien n'est connu sur la structure des verres multi-composants en couches minces. La raison est que les techniques d'analyses structurales sont encore inefficaces à l'échelle de quelques dizaines de nm. Ce projet vise donc à comprendre comment s'assemblent les constituants d'un verre multi-composants lorsqu'ils sont déposés en couche mince. Pour atteindre cet objectif, la microscopie MET-HR et la tomographie électronique (Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy, ADF-STEM) seront utilisées pour caractériser la composition et la texture des couches minces. La RMN des solides utilisant des hauts champs magnétiques et des micro-bobines ainsi que la DNP-RMN des solides

apporteront les informations structurales à l'échelle locale, en particulier sur les connectivités du réseau vitreux.

Les objectifs du projet sont les suivants: **(i)** Caractérisation des films minces de verres par les méthodes MET-HR et ADF-STEM; **(ii)** Caractérisation de ces films par la RMN hauts-champs et les micro-bobines; **(iii)** Caractérisation de ces films par la DNP-RMN; **(iv)** Modèles pour la structure des films minces en combinant les informations structurales obtenues par MET-HR, ADF-STEM, RMN hauts champs et DNP-RMN. Ce sujet est hautement innovant. En effet, la première étude TEM des films minces de silice amorphe a été publiée en 2012 ([Huang, et al., 2012](#)) et cette technique n'a pas encore été appliqué à des films minces de verres multi-composants. De plus, à notre connaissance, aucune étude RMN ou DNP-RMN de ces systèmes n'a été publiée.

## Conclusion

Ce mémoire est dédié à l'obtention de l'habilitation à diriger la recherche. Il présente une synthèse de mes travaux réalisés depuis mon affectation à l'Université Lille 1 en **2008**, et de mes perspectives de recherches à plus ou moins long terme.

Depuis **2008**, j'ai contribué à développer au laboratoire deux thématiques verrières aux applications innovantes, **(i)** les matériaux vitreux autocatrisants pour applications haute température, comme les joints de scellements pour pile à combustible à oxyde solide et, **(ii)** la formulation de matrices vitreuses pour l'immobilisation de déchets nucléaires à base d'iode. Ces différentes études ont conduit au développement de collaborations importantes et pérennes (CEA, DGA, ICSM, CSIC, BARC, etc.).



Comme j'ai pu le montrer, les matériaux vitreux autocatrisants présentent des perspectives de recherche importantes. Deux projets seront menés à court terme, dont l'enjeu est de développer le concept à des températures plus basses, de l'ordre de 500°C: **(i)** un projet industriel avec la société IPGR; **(ii)** un projet dans le cadre d'une demande de délégation au CNRS, en collaboration avec Dr. T. Suzuki (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nagoya, Japon). Un autre point à moyen terme est de poursuivre le développement des joints vitreux pour la conversion d'énergie en hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température. L'enjeu est ici de développer la mise en œuvre sur des systèmes réels, et pour cela nous avons déposé un projet ANR avec le CEA de Grenoble.

Enfin, une application innovante de notre procédé d'autocatrisation est la réalisation de dépôts minces de verres multi-composants par ablation laser, pour laquelle la DGA a montré un réel intérêt. Il s'agit d'un domaine vierge, pour lequel il y a de nombreuses questions scientifiques comme la nature de la structure locale du réseau vitreux. Pour atteindre cet objectif, la microscopie MET-HR et la tomographie électronique seront utilisées pour caractériser la composition et la texture des couches minces. La RMN des solides utilisant des hauts champs magnétiques et des micro-bobines ainsi que la RMN-DNP apporteront les informations structurales à l'échelle locale, en particulier sur les connectivités du réseau vitreux.

Les études menées sur la formulation de matrices phosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif seront poursuivies à moyen terme par une étude sur le piégeage et le conditionnement intégré de l'iode piégée par voie sèche directement à partir de gaz. Cet objectif de recherche reste



une priorité du CEA. Il nous faudra formuler les matrices phosphates à la fois pour renforcer leur durabilité et permettre l'incorporation directe des composés piégés.

Enfin, grâce à mes connaissances sur les matériaux vitreux poreux, acquises au cours de ma thèse de doctorat, j'ai récemment initié une collaboration avec la société Environnement Recycling, pour étudier une filière de valorisation de verres de tubes cathodiques. L'enjeu scientifique est de traiter ces verres riches en plomb pour les rendre inertes et les transformer ensuite en produits poreux valorisables.

Au-delà de ces perspectives, qui sont bien étayées par mes acquis, j'ai également l'intention de poursuivre la démarche visant à étudier et développer de nouvelles applications non-conventionnelles pour les verres. Parmi celles-ci, je citerai simplement des applications potentielles dans le domaine de la catalyse, qui constitue un des points forts du laboratoire et pour lequel je pourrai donc m'appuyer sur les compétences disponibles pour les caractérisations.

L'ensemble de ces travaux de recherches présentées dans ce mémoire s'accompagnent de responsabilités dans d'autres activités, en particulier comme secrétaire scientifique du GDR Verres.



J'ai également des responsabilités pédagogiques en Licence et Master Erasmus Mundus. L'enseignement est aussi une activité très enrichissante, et j'apprécie le contact avec les étudiants.

En conclusion de ce mémoire, je suis très satisfait d'avoir pu assumer mes missions de Maître de Conférences à l'UCCS dans de bonnes conditions. Je me suis efforcé d'équilibrer mes actions dans les domaines de la recherche, de l'enseignement et de l'animation scientifique. J'espère avec une Habilitation à Diriger des Recherches pouvoir ajouter "officiellement" à mes activités celle de l'encadrement de doctorants, que j'ai déjà beaucoup appréciée.



## Références

- 1999/31/CE, D., **2002**. *Décision du Conseil 2003/33/CE établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges*.
- Adams, S. & Preusser, A., **1999**. Silver ion conduction pathways in Ag<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 55, 1741-1743.
- Aimoz, L.; Wieland, E.; Taviot-Guého, C.; Dähn, R.; Vespa, M. & Churakov, S., **2012**. Structural insight into iodide uptake by AFM phases. *Environmental Science and Technology*, 46, 3874-3881.
- Ananthanarayanan, A., Kothiyal, G., Montagne, L. & Revel, B., **2010**. MAS-NMR studies of lithium aluminum silicate (LAS) glasses and glass-ceramics having different Li<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 120-127.
- Argon, A., **1978**. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 27, 47-58.
- Batfalsky, P.; Haanappel, V.A.C.; Malzbender, J.; Menzler, N.H.; Shemet, V.; Vinke, I.C. & Steinbrech, R.W., **2006**. Chemical interaction between glass-ceramic sealants and interconnect steels in SOFC stacks. *Journal of Power Sources*, 155, 128-137.
- Bieberle, A. & Gauckler, L., **2000**. Glass seals. In: H. Tuller, J. Schoonman & I. Riess, eds. *Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications*. Dordrecht-Boston-London: Kluwer, NATO ASI Series, pp. 389-397.
- Bloom, I. & Ley, K., **1995**. *Compliant sealants for solid oxide fuel cells and other ceramics*. Patent US5453331.
- Boccaccini, A. & Hamann, B., **1999**. Review in situ high-temperature optical microscopy. *Journal of Materials Science*, 34, 5419-5436.
- Bram, M.; Reckers, S.; Drinovac, P.; Mönch, J.; Steinbrech, R.W.; Buchkremer, H.P. & Stoeber, D., **2004**. Deformation behavior and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks. *Journal of Power Sources*, 138, 111-119.
- Branda, F., Costantini, A. & Buri, A., **1992**. Thermal and electrical properties of Ag<sub>2</sub>O-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses (0.65 ≤ Ag<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ≤ 1.5; M = Al, B; M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ≤ 0.36). *Thermochimica Acta*, 199, 57-62.
- Brow, R., **1993**. Nature of alumina in phosphate glass. I: Properties of sodium aluminophosphate glass. *Journal of American Ceramic Society*, 76, 913-928.
- Brow, R., Kirpatrick, R. & Turner, G., **1993**. Nature of alumina in phosphate glass. II: Structure of sodium aluminophosphate glass. *Journal of American Ceramic Society*, 76, 919-928.
- Bruns, M.; Klewe-Nebenius, H.; Pfennig, G.; Bychkov, E. & Ache, H.J., **1997**. Production and surface analytical characterization of various chalcogenide glass thin films for analytical microdevices. *Surface and Coatings Technology*, 97, 707-712.
- Bunker, B.C.; Kirkpatrick, R.J.; Brow, R.K.; Turner, G.L. & Nelson, C., **2005**. Local structure of alkaline-earth boroaluminate crystals and glasses: II, 11B and 27Al MAS NMR spectroscopy of alkaline-earth boroaluminate glasses. *Journal of American Ceramic Society*, 74, 1430-1438.
- Bychko, G., Grozhik, V. & Zonov, Y., **1999**. Properties of thin-film glass coatings produced by laser deposition in vacuum. *Glass and Ceramics*, 56, 123-126.
- Cali, C.; Foix, D.; Taillades, G.; Siebert, E.; Gonbeau, D.; Pradel, A. & Ribes, M., **2002**. Copper (II) selective electrode based on chalcogenide materials: study of the membrane/solution interface with electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Materials Science and Engineering C*, 21, 3-8.
- Chen, L., **2003**. Particulates generated by pulsed laser ablation. In: D. Chrisey & G. Hubler, eds. *Pulsed Laser Deposition Thin Films*. New-York: Wiley-Vch, pp. 167-198.
- Cho, K.I.; Lee, S.H.; Cho, K.H.; Shin, D.W. & Sun, Y.K., **2006**. Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solid electrolyte for thin film batteries. *Journal of Power Sources*, 163, 223-228.
- Chou, Y., **2005**. Thermal cycle stability of a novel glass-mica composite seal for solid oxide fuel cells: Effect of glass volume fraction and stresses. *Journal of Power Sources*, 152, 168-174.

- Chou, Y.S.; Thomsen, E.C.; Williams, R.T.; Choi, J.P.; Canfield, N.L.; Bonnett, J.F.; Stevenson, J.W.; Shyam, A. & Lara-Curzio, E., **2011**. Compliant alkali silicate sealing glass for solid oxide fuel cell applications: Thermal cycle stability and chemical compatibility. *Journal of Power Sources*, 196, 2709-2716.
- Coillot, D., **2010-a**. *Development of the self-healing concept for high temperature sealing of electrochemical cells*. Thesis, Lille (France).
- Coillot, D., Podor, R., Méar, F. & Montagne, L., **2010-b**. Characterization of self-healing glassy composites by high-temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM). *Journal of Electron Microscopy*, 59, 359-366.
- Coillot, D., Méar, F., Podor, R. & Montagne, L., **2010-c**. Autonomic self-repairing glassy materials. *Advanced Functional Materials*, 20, 4371-4374.
- Coillot, D., Méar, F. & Montagne, L., **2010-d**. *Self-healing vitreous composition, method for preparing same, and uses thereof*. Patent WO2010/136721.
- Coillot, D., Méar, F., Podor, R. & Montagne, L., **2011**. Influence of the active particles on the self-healing efficiency in glassy matrix. *Advanced Engineering Materials*, 13, 426-435.
- D'Alessio, L.; Teghil, R.; Zaccagnino, M.; Zaccardo, I.; Ferro, D. & Marotta, V., **1999**. Pulsed laser ablation and deposition of bioactive glass as coating material for biomedical applications. *Applied Surface Science*, 138-139, 527-532.
- Darab, J., Meiers, E. & Smith, P., **1999**. Behavior of simulated hanford slurries during conversion to glass. *MRS Online Proceedings Library*, 556, 215-222.
- Das, S. & Srivastava, V., **2006**. Study of sodium and silver phosphate glasses doped with some metal chlorides. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 52, 125-131.
- Delahaye, F.; Montagne, L.; Palavit, G.; Touray, J.-C. & Baillif, P., **1999**. Dissolution of (50-x)Na<sub>2</sub>O-xCaO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> metaphosphate glasses in different saline solutions mechanism and kinetic control. *Glass Science and Technology*, 72, 161-166.
- Dell, W., Bray, P. & Xiao, S., **1983**. 11B NMR studies and structural modeling of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses of high soda content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58, 1-16.
- Ding, J., Yung, W. & Shih, P., **2002**. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on properties and structure of lead zinc phosphate glasses. *European Journal of Glass Science and Technology Part B Physics*, 43, 300-305.
- Dubrovo, S. & Shnyrikov, A., **1968**. Effects of small amounts of lanthanum on the properties of sodium zirconium silicate glasses. *IXth conference of the silicate*. Budapest, 459-466.
- Eckert, A., **2007**. *Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Fan, C.; Liaw, P.K.; Haas, V.; Wall, J.J.; Choo, H.; Inoue, A. & Liu, C.T., **2006**. Structures and mechanical behaviors of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>35</sub>Al<sub>10</sub> bulk amorphous alloys at ambient and cryogenic temperatures. *Physical Review B*, 74, 014205:7.
- Fergus, J., **2005**. Sealants for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 147, 46-57.
- Fujihara, H.; Murase, T.; Nishi, T.; Noshita, K.; Yoshida, T. & Matsuda, M., **1999**. Low Temperature Vitrification of Radioiodine Using AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass System. *MRS Online Proceedings Library*, 556, 375-382.
- Ghosh, S., **2009**. Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications. In: S. Ghosh, ed. *Self-Healing Materials*. Weinheim: Wiley-vch., pp. 1-28.
- Goel, A.; Tulyaganov, D.U.; Kharton, V.V.; Yaremchenko, A.A. & Ferreira, J.M.F., **2008**. The effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on crystallization and properties of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing diopside glass-ceramics. *Acta Materialia*, 56, 3065-3076.
- Goswami, M., Kothiyal, G., Montagne, L. & Delevoye, L., **2008**. MAS-NMR study of lithium zinc silicate glasses and glass-ceramics with various ZnO content. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 269-275.
- Grimer, A. & Haubenreisser, U., **1983**. High field static and MAS 31P NMR: chemical shift tensor of polycrystalline potassium phosphate P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.x K<sub>2</sub>O. *Chemical Physics Letters*, 99, 487-490.
- Grosclaude, F.; Malugani, J.P.; Rousselot, C.; Mercier, R. & Tachez, M., **1992**. Thermal behavior of (AgPO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>-(AgI)<sub>x</sub> glasses AgI obstacle to crystallization. *Journal de Physique IV*, 2, 215-218.
- Grossaute, H., Montagne, L., Palavit, G. & Bernard, J., **2000**. Phosphate speciation in Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263-264, 312-317.

- Hanaya, M., Hatate, A. & Oguni, M., **2003**. Activation properties of Ag<sup>+</sup>-ion conduction in bulk amorphous AgI: Estimation from extrapolation of the AgI composition dependence in AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, 3867-3873.
- Hartvigsen, J., Milliken, C., Elangovan, S. & Khandkar, A., **1996**. Challenges to obtaining high efficiency in solid oxide fuel cells. In: T. A. C. Society, ed. *Role of Ceramics in Advanced Electrochemical Systems*. Westerville, Ohio, pp. 279-291.
- Harufuji, Y., **1992**. *Fuel cell with solid electrolyte*. Patent JP04-47672.
- Hays, C., Kim, C. & Johnson, W., **2000**. Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions. *Physical Review Letters*, 84, 2901-2904.
- Huang, P.Y.; Kurasch, S.; Alden, J.S.; Shekhawat, A.; Alemi, A.A.; McEuen, P.L.; Sethna, J.P.; Kaiser, U. & Muller, D.A., **2013**. Imaging Atomic Rearrangements in Two-Dimensional Silica Glass: Watching Silica's Dance. *Science*, 342, 224-227.
- Huang, P.Y.; Kurasch, S.; Srivastava, A.; Skakalova, V.; Kotakoski, J.; Krashennnikov, A.V.; Hovden, R.; Mao, Q.; Meyer, J.C.; Smet, J.; Muller, D.A. & Kaiser, U., **2012**. Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. *Nano Letters*, 12, 1081-1086.
- Hurley, J., **2003**. *A UK market survey for foam glass, Research and Development Final Report*.
- ICEER, **2003**. *Materials recovery from waste cathode ray tubes, Creating markets for recycling resources*.
- Inoue, A., Zhang, T. & Masumoto, T., **1990**. Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. *Materials Transactions*, 31, 177-183.
- Inoue, A., Zhang, T. & Masumoto, T., **1995**. Preparation of bulky amorphous Zr-Al-Co-Ni-Cu alloy by copper mold casting and their thermal and mechanical properties. *Materials Transactions*, 36, 391-398.
- Inoue, A.; Zhang, W.; Tsurui, T.; Yavari, A.R. & Greer, A.L., **2005**. Unusual room-temperature compressive plasticity in nanocrystal-toughened bulk copper-zirconium glass. *Philosophical Magazine Letters*, 85, 221-229.
- Jiang, S., Christiansen, L., Hughan, B. & Foger, K., **2001**. Effect of glass sealant materials on microstructure and performance of Sr-doped LaMnO<sub>3</sub> cathodes. *Journal of Materials Science Letters*, 20, 695-697.
- Karell, R., Chromčíková, M. & Liška, M., **2008**. Structure and properties of selected zirconia silicate glasses. *Advanced Materials Research*, 39-40, 173-176.
- Kawamura, J.; Kuwata, N.; Nakamura, Y.; Erata, T. & Hattori, T., **2002**. Evidence of multisite exchange in AgI-AgPO<sub>3</sub> glasses: 109Ag NMR hole-burning spectra. *Solid State Ionics*, 154-155, 183-188.
- Khedim, H., Nonnet, H. & Méar, F., **2012**. Development and characterization of glass-ceramic sealants in the (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) system for Solid Oxide Electrolyzer Cells. *Journal of Power Sources*, 216, 227-236.
- Lafon, O.; Rosay, M.; Aussenac, F.; Lu, X.; Trébosc, J.; Cristini, O.; Kinowski, C.; Touati, N.; Vezin, H. & Amoureux, J.-P., **2011**. Beyond the Silica Surface by Direct Silicon-29 Dynamic Nuclear Polarization. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 8367-8370.
- Lafon, O.; Thankamony, A.S.L.; Rosay, M.; Aussenac, F.; Lu, X.Y.; Trébosc, J.; Bout-Roumazielles, V.; Vezin, H. & Amoureux, J.-P., **2013**. Indirect and direct Si-29 dynamic nuclear polarization of dispersed nanoparticles. *Chemical Communications*, 49, 2864-2866.
- Larsen, P., Poulsen, F. & Berg, R., **1999**. The influence of SiO<sub>2</sub> addition to 2MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 244, 16-24.
- Le Gallet, S.; Campayo, L.; Courtois, E.; Hoffmann, S.; Grin, Y.; Bernard, F. & Bart, F., **2010**. Spark plasma sintering of iodine bearing apatite. *Journal of Nuclear Materials*, 400, 251-256.
- Lee, K. & Aswath, B., **2003**. Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system. *Materials Science and Engineering A*, 352, 1-7.
- Lemesle, T.; Méar, F.O.; Campayo, L.; Pinet, O.; Revel, B. & Montgane, L., **2014**. Immobilization of radioactive iodine in silver aluminophosphate glasses. *Journal of Hazardous Materials*, 264, 117-126.
- Lessing, P., **2007**. A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells. *Journal of Materials Science*, 42, 3465-3476.

- Ley, K.L.; Krumpelt, M.; Kumar, R.; Meiser, J.H. & Bloom, J., **1996**. Glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Part I. Physical Properties. *Journal of Materials Research*, *11*, 1489-1493.
- Lichtenstein, L.; Büchner, C.; Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Heyde, M.; Sierka, M.; Włodarczyk, R.; Sauer, J. & Freund, H.-J., **2012**. The Atomic Structure of a Metal-Supported Vitreous Thin Silica Film. *Angewandte Chemie International Edition*, *51*, 404-407.
- Liste, S.; Serra, J.; González, P.; Borrajo, J.P.; Chiussi, S.; León, B. & Pérez-Amor, M., **2004**. The role of the reactive atmosphere in pulsed laser deposition of bioactive glass films. *Thin Solid Films*, 453-454, 224-228.
- Liu, W., Sun, X. & Khaleel, M., **2008**. Predicting Young's modulus of glass/ceramic sealant for solid oxide fuel cell considering the combined effects of aging, micro-voids and self-healing. *Journal of Power Sources*, *185*, 1193-1200.
- Liu, W., Sun, X. & Khaleel, M., **2011**. Study of geometric stability and structural integrity of self-healing glass seal system used in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, *196*, 1750-1761.
- Liu, W., Sun, X., Koepfel, B. & Khaleel, M., **2010**. Experimental study of the aging and self-healing of the glass/ceramic sealant used in SOFCs. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, *7*, 22-29.
- Looser, H. & Brinkmann, D., **1985**. Ag-109 Chemical-Shifts in some solid compounds. *Journal of Magnetic Resonance*, *64*, 76-80.
- Louzguine-Luzgin, D.V.; Zeng, Y.; Setyawan, A.D.H.; Nishiyama, N.; Kato, H.; Saida, J. & Inoue, A., **2007**. Deformation behaviour of Zr- and Ni-based bulk glassy alloys. *Journal of Materials Research*, *22*, 1087-1092.
- Mackenzie, K. & Kemmitt, T., **1999**. Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid-state MAS NMR: I. Celsian BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Thermochimica Acta*, *325*, 5-12.
- Mackenzie, K. & Smith, M., **2001**. *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. London: Pergamon.
- Mackenzie, K. & Smith, M., **2002**. <sup>27</sup>Al chemical shifts in Al-O environments. In: R. Cahn, ed. *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. Pergamon Series, pp. 273-274.
- Mahapatra, M. & Lu, K., **2010**. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells - A review. *Materials Science and Engineering R*, *67*, 65-85.
- Mahapatra, M., Lu, K. & Reynolds, W., **2008**. Thermophysical properties and devitrification of SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-based glass sealant for solid oxide fuel/electrolyzer cells. *Journal of Power Sources*, *179*, 106-112.
- Mailis, S.; Riziotis, C.; Wang, J.; Taylor, E.; Anderson, A.A.; Barrington, S.J.; Rutt, H.N.; Eason, R.W.; Vainos, N.A. & Grivas, C., **1999**. Growth and characterization of pulsed laser deposited lead germanate glass optical waveguides. *Optical Materials*, *12*, 27-33.
- Martinez-Criado, G.; Tucoulou, R.; Cloetens, P.; Bleuet, P.; Bohic, S.; Cauzid, J.; Kieffer, I.; Kosior, E.; Labouré, S.; Petitgirard, S.; Rack, S.; Sans, J.A.; Segura-Ruiz, J.; Suhonen, H.; Susini, J. & Villanova, J., **2012**. Status of the hard X-ray microprobe beamline ID22 of the European Synchrotron Radiation Facility. *Journal of Synchrotron Radiation*, *19*, 10-18.
- Menzler, N.H.; Sebold, D.; Zahid, M.; Gross, S.M. & Koppitz, T., **2005**. Interaction of metallic SOFC interconnect materials with glass-ceramic sealant in various atmosphere. *Journal of Power Sources*, *152*, 156-167.
- Mougín, J.; Mansuy, A.; Chatroux, A.; Gousseau, G.; Petitjean, M.; Reytier, M. & Mauvy, F., **2013**. Enhanced Performance and Durability of a High Temperature Steam Electrolysis Stack. *Fuel Cells*, *13*, 623-630.
- Mourzina, Yu.; Schöning, M.J.; Schubert, J.; Zander, W.; Legin, A.V.; Vlasov, Yu.G.; Kordos, P. & Lüth, H., **2000**. A new thin-film Pb microsensor based on chalcogenide glasses. *Sensors and Actuators B*, *71*, 13-18.
- Mudrakovskii, I., Shmachkova, V., Kotsarenko, N. & Mastikhin, V., **1986**. <sup>31</sup>P NMR study of I-IV group polycrystalline phosphates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *47*, 335-339.
- Murdoch, J., Stebbins, J. & Carmichael, I., **1985**. High-resolution <sup>29</sup>Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations. *American Mineralogist*, *70*, 332-343.
- Mustarelli, P., Tomasi, C., Magistratis, A. & Scotti, S., **1999**. Water content and thermal properties of glassy silver metaphosphate: role of the preparation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *163*, 97-103.
- Nakashima, K., Noda, K. & Mori, K., **1997**. Time-temperature-transformation diagrams for borosilicate glasses and preparation of chemically durable porous glasses. *Journal of American Ceramic Society*, *80*, 1101-1110.

- Nielsen, K., Solvang, M., Poulsen, F. & Larsen, P., **2004**. Evaluation of sodium aluminosilicate glass composite seal with magnesia filler. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 25, 309-314.
- Nonnet, H.; Grandjean, A.; Vallat, C.; Coillot, D. & Montagne, L., **2011**. *Glass compositions for joints of devices operating at high temperatures, and assembly method using same*. Patent WO2011/000847.
- Oleneva, O.S.; Kirsanova, M.A.; Shestimerova, T.A.; Abramchuk, N.S.; Davliatshin, D.I.; Bikov, M.A.; Dikarev, E.V. & Shevelkov, A.V., **2008**. Trapping phosphate anions inside the [Ag4I]3+ framework: Structure, bonding, and properties of Ag4I(PO4). *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 37-44.
- Olsen, K. & Zwanziger, J., **1995**. Multi-nuclear and multi-dimensional nuclear magnetic resonance investigation of silver iodide-silver phosphate fast ion conducting glasses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 5, 123-132.
- Palavit, G.; Mercier, C.; Montagne, L.; Drache, M. & Abe, Y., **1998**. Chemical reaction of zinc ultraphosphate glasses with water at various temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 1521-1524.
- Parihar, S., **2006**. *High temperature seals for solid oxide fuel cells*, Thesis, Cincinnati (USA).
- Pascual, M., Durán, A. & Prado, M., **2005**. A new method for determining fixed viscosity points of Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 46, 512-520.
- Pascual, M., Pascual, L. & Durán, A., **2001**. Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. *Physics and Chemistry of Glasses*, 42, 61-66.
- Peker, A. & Johnson, W., **1993**. A highly processable metallic glass: Zr41.2Ti13.8Cu12.5Ni10.0Be22.5. *Applied Physics Letters*, 63, 2342-2344.
- Peng, L.; Zhu, Q.S.; Xie, Z.H.; Huang, W.L. & Xie, Z.H., **2006**. Present status and development trends of sealing materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 21, 284-290.
- Pourpoint, F.; Thankamony, A.S.L.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Trébosc, J.; Aussenac, F.; Carnevale, D.; Bodenhausen, G.; Vezin, H.; Lafon, O. & Amoureux, J.-P., **2014**. Probing 27Al-13C proximities in metal-organic frameworks using dynamic nuclear polarization enhanced NMR spectroscopy. *Chemical Communications*, 50, 933-935.
- Reis, S. & Brow, R., **2006**. Designing sealing glasses for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15, 410-413.
- Reytier, M.; Cren, J.; Petitjean, M.; Chatroux, A.; Gousseau, G.; Di Iorio, S.; Brevet, A.; Noirot-Le Borgne, I. & Mougín, J., **2013**. Development of a cost-efficient and performing high temperature steam electrolysis stack solid oxide electrolysis. *Proceeding in Solid Oxide Fuel Cell XIII*, 57, 3151-3160.
- Rossignol, S.; Réau, J.-M.; Tanguy, B.; Portier, J. & Videau, J.-J., **1994**. Ag+ glasses based on Zn phosphate. *Materials Letters*, 20, 369-374.
- Sakellariou, D., Le Goff, G. & Jacquinet, J.-F., **2007**. High-resolution, high-sensitivity NMR of nanolitre anisotropic samples by coil spinning. *Nature*, 447, 694-697.
- Sakuragi, T.; Nishimura, T.; Nasu, Y.; Asano, H.; Hoshino, K. & Iino, K., **2008**. Immobilization of Radioactive Iodine using AgI Vitriification Technique for the TRU Wastes Disposal: Evaluation of Leaching and Surface Properties. *MRS Online Proceeding Library*, 1107, 279-286.
- Sakurai, J., Hata, S. & Shimokohbe, A., **2005**. Novel fabrication method of metallic glass thin films using carousel type sputtering system. *SPIE Publications*, 5650, 260-267.
- Scholze, H., **1962**. Influence of viscosity and surface tension on hot-stage microscopy measurements on glasses. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 391, 63-68.
- Shoji, S. & Esashi, M., **1992**. Micro flow cell for blood gas analysis realizing very small sample volume. *Sensors and Actuators B*, 8, 205-208.
- Sidebottom, D., **2000**. Influence of cation constriction on the ac conductivity dispersion in metaphosphate glasses. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 61, 14508-14516.
- Singhal, S. & Kendall, K., **2003**. *High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier ed.
- Singh, R., **2007**. Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4, 134-144.

- Sohn, S. & Choi, S., **2004**. Sealant for Planar Solid-Oxide Fuel Cells. *Journal of American Ceramic Society*, *87*, 254-260.
- Stamboulis, A., Hill, R. & Law, R., **2004**. Characterization of the structure of calcium aluminosilicate and calcium fluoroaluminosilicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR). *Journal of Non-Crystalline Solids*, *333*, 101-107.
- Stan, G. E. & Bojin, D., **2010**. Adherent glass-ceramic thin layers with bioactive potential deposited by magnetron sputtering techniques. *UPB Scientific Bulletin B*, *72*, 187-196.
- Stebbins, J., Kroecker, S., Lee, S. & Kiczinski, T., **2000**. Quantification of five and six coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *275*, 2425-2432.
- Stolten, D., Haart, L. D. & Blum, L., **2003**. Design criteria for SOFC generators. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, *24*, 263-272.
- Taillades, G.; Valls, O.; Bratov, A.; Dominguez, C.; Pradel, A. & Ribes, M., **1999**. ISE and ISFET microsensors based on a sensitive chalcogenide glass for copper ion detection in solution. *Sensors and Actuators B*, *59*, 123-127.
- Takahashi, H., Nakanii, H. & Sakuma, T., **2005**. Effect of iodide addition on the ionic conduction in silver metaphosphate glasses. *Solid State Ionics*, *176*, 1067-1072.
- Tawarayama, H., Kawazoe, H. & Hosono, H., **2009**. Hydrogen permeation of tungsten phosphate glass thin films. *Solid State Ionics*, *180*, 556-559.
- Theiss, F., Sear-Hall, M., Palmer, S. & Frost, R., **2012**. Zinc aluminium layered double hydroxides for the removal of iodine from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, *39*, 166-175.
- Tomasi, C., Mustarelli, P., Magistris, A. & Ricci, O., **2002**. Devitrification and Phase Equilibria in the  $x\text{AgI} (1-x)\text{AgPO}_3$  System. *Journal of Physical Chemistry B*, *106*, 2962-2966.
- Tricot, G., Coillot, D., Creton, E. & Montagne, L., **2008**. New insights into the thermal evolution of aluminophosphate solutions: A complementary XRD and solid state NMR study. *Journal of the European Ceramic Society*, *28*, 1135-1141.
- Tsigara, A.; Velli, L.; Giannoudakos, A.; Varsamis, C.P.E.; Kompitsas, M.; Vainos, N.A. & Kamitsos, E.I., **2004**. Pulsed laser deposited lead-germanate glass systems. *Applied Physics A*, *79*, 1319-1321.
- Turner, G., Smith, K., Kirpatrick, R. & Oldfield, E., **1986**. Structure and cation effects on phosphorus-31 NMR chemical shifts and chemical-shift anisotropies of orthophosphates. *Journal of Magnetic Resonance*, *70*, 408-415.
- Van-Wüllen, L., Vensky, S., Hoffbauer, W. & Jansen, M., **2005**.  $^{109}\text{Ag}$  chemical shifts of different silver oxidation states in binary and ternary silver oxides. *Solid State Science*, *7*, 920-924.
- Vogel, E. M., Chase, E. W., Jackel, J. L. & Wilkens, B. J., **1989**. Fabrication of thin film nonlinear optical glasses using pulsed excimer laser deposition. *Applied Optics*, *28*, 649-651.
- Weil, K., **2006**. The State-of-the-Art in Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells. *JOM*, *58*, 37-44.
- White, S.R.; Sottos, N.R.; Geubelle, P.H.; Moore, J.S.; Kessler, M.R.; Sriram, S.R.; Brown, E.N. & Viswanathan, S., **2001**. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, *409*, 794-797.
- Wilson, B. & Case, E., **1997**. In-situ microscopy of crack healing in borosilicate glass. *Journal of Materials Science*, *32*, 3163-3175.
- Wise, K. & Weissman, R., **1971**. Thin films of glass and their application biomedical sensors. *Journal of Medical and Biological Engineering*, *9*, 339-350.
- Yang, Z., Stevenson, J. & Meinhardt, K., **2003**. Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys. *Solid State Ionics*, *160*, 213-225.
- Youden, K.E.; Grevatt, T.; Eason, R.W.; Rutt, H.N.; Deol, R.S. & Wylangowski, G., **1993**. Pulsed laser deposition of Ga-La-S chalcogenide glass thin film optical waveguides. *Applied Physics Letters*, *63*, 1601-1603.
- Zarzycki, J., **1991**. *Glass and the vitreous state*. Cambridge University Press ed.
- Zhang, T., Tanga, D. & Yang, D. H., **2011**. Can crystalline phases be self-healing sealants for solid oxide fuel cells?. *Journal of Power Sources*, *196*, 1321-1323.

Zhang, Y., Wang, W. & Greer, A., **2006**. Making metallic glasses plastic by control of residual stress. *Nature Materials*, 5, 857-860.

Zhao, Z.; Jose, G.; Steenson, P.; Bamiedakis, N.; Penty, R.V.; White, I.H. & Jha, A.J., **2011**. Tellurite glass thin films on silica and polymer using UV (193 nm) pulsed laser ablation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, 095501:8.

Zhu, Q., Peng, L. & Zhang, T., **2007**. Stable Glass Seals for Intermediate Temperature (IT) SOFC Applications. In: K. Kuang & K. Easler, eds. *Fuel Cell Electronics Packaging*. Springer, pp. 33-60.