



Université Lille 1 - Sciences et Technologies
École Doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement

Thèse
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille
Spécialité : Molécule et Matière Condensée

Titanates de structures pérovskite et dérivées :
Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité
sur les propriétés d'anode SOFC

Présentée et soutenue publiquement par
Cédric PÉRILLAT-MERCEROZ
le 08 décembre 2009

Directeurs de thèse : Rose-Noëlle VANNIER et Pascal ROUSSEL

Directeur de thèse CEA : Gilles GAUTHIER

Membres du jury :

Pr. Elisabeth BORDES-RICHARD	PR – UCCS – Université de Lille	Présidente
Dr. Olivier JOUBERT	MdC – IMN – Université de Nantes	Rapporteur
Dr. François GOUTENOIRE	MdC – LdOF – Université du Mans	Rapporteur
Pr. Peter D. BATTLE	PR – Dept of Chemistry – University of Oxford	Examineur
Dr. Patrick GELIN	DR CNRS – IRCE Lyon	Examineur
Dr. Gilles GAUTHIER	IR – CEA Grenoble / UIS (Colombie)	Directeur de thèse (CEA)
Dr. Pascal ROUSSEL	CR CNRS – UCCS – Université de Lille	Co-directeur de thèse
Pr. Rose-Noëlle VANNIER	PR – UCCS – Université de Lille	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier l'ADEME et le CEA-INSTN pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant de financer cette thèse. Ce travail résulte d'une collaboration entre trois laboratoires : le Liten/DTH/LEV (Laboratoire Essai/Validation des Piles à Combustible) du CEA-Grenoble, l'équipe Chimie du Solide de l'UCCS de Lille et l'IRCELYON (Université Claude Bernard-Lyon 1). Je tiens également à remercier en premier lieu leur responsable respectif pour m'avoir permis de bénéficier de leur accueil ainsi que de leurs compétences : Dr. Etienne BOUYER, Pr. Rose-Noëlle VANNIER et Dr. Michel LACROIX.

J'accentuerai ma gratitude envers Pr. Rose-Noëlle VANNIER pour les efforts consentis à diriger cette thèse. Son regard objectif et sa vision globale de l'ensemble de l'étude réalisée en a permis une présentation éclaircie et simplifiée. Que Dr. Gilles GAUTHIER (CEA) et Dr. Pascal ROUSSEL, Chargé de Recherches au CNRS (UCCS), co-directeurs de cette thèse, soient sincèrement remerciés, autant pour leur investissement professionnel que personnel. Leur passion de la recherche au service de la chimie du solide et de la caractérisation structurale, combinée à leur joie de vivre, aura été la source de mon inspiration et m'aura permis de bénéficier de conseils avisés tout au long de ces trois années. Un grand merci également à Dr. Patrick GELIN, Directeur de Recherches au CNRS (IRCELYON), pour son expertise catalytique et son dynamisme sans lesquels cette thèse n'aurait pu aboutir.

Je remercie Madame Elisabeth BORDES-RICHARD, Professeur à l'Université de Lille (UCCS), pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider le jury. Que Messieurs Olivier JOUBERT, Maître de Conférences à l'Université de Nantes (IMN), et François GOUTENOIRE, Maître de Conférences à l'Université du Mans (LdOF), trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté le travail pénible de rapporteur en apportant une analyse détaillée du manuscrit. Ce fut également un immense honneur d'accueillir au sein du jury Monsieur Peter D. Battle, Professeur à l'Université d'Oxford.

Que toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de cette thèse, autant par les discussions que par leurs suggestions ou contributions, soient ici remerciées. Je pense en particulier à Jean-Louis Gabelle (CEA) pour ses conseils avisés concernant les différentes techniques de synthèse et de caractérisation des matériaux. Soient également vivement remerciés Myriam DALMASSO (CEA) et Marie PETITJEAN (CEA) pour leur indispensable aide concernant les mesures électrochimiques lors des moments les plus critiques, Alexandre MONTANI (CEA) et Nora DJELAL (UCCS) pour les clichés de microscopie électronique à balayage réalisés, Claude CHABROL (CEA) et Laurence BURYLO (UCCS) pour leur contribution concernant la diffraction des rayons X, Marielle HUVE (UCCS) pour son expertise en microscopie électronique en transmission, Olivier MENTRE (UCCS) pour son magnétisme, Emmanuelle SUARD (ILL, Grenoble) pour la diffraction neutronique, César STEIL (LEPMI), Michel DESSART (LEPMI), Edouard CAPOEN (UCCS) et Messaoud BENAMIRA (UCCS) pour la préparation des échantillons et la mesure de la conductivité électrique des différents matériaux synthétisés, ainsi que Jamil TOYIR (IRCELYON) et Kelly

GIRONA (IRCELYON) pour leur disponibilité et gentillesse lors de la réalisation des expériences catalytiques. Les discussions entretenues avec Sébastien ROSINI (CEA) et Thibaud DELAHAYE (CEA) m'auront également permis d'avancer dans le vaste domaine de l'électrochimie avec une plus grande sérénité. Que tous ces acteurs de la thèse en soient vivement remerciés.

Ayant été réalisées au sein de trois laboratoires différents, de nombreuses autres personnes ont pu oeuvrer de près ou de loin au bon déroulement de ces trois années d'agréable labeur. Une attention particulière à tous mes collègues grenoblois avec qui j'ai partagé la plupart de mon temps. Que Elisa LAY, Charline LEBRUN, Grégory GOUPIL, Souhila REDAOUINA, Sébastien NOVELLI, Michel BAILLEUX, Richard LAUCOURNET soient remerciés d'avoir su m'accepter comme je suis et reçoivent l'expression de toute mon amitié. Que les nombreux collègues lillois ne se sentent pas non plus exclus de ces remerciements, leur chaleureux accueil m'ayant été précieux. Je m'excuse par avance de ne pouvoir tous les mentionner ici, la liste étant longue. J'espère qu'ils ne m'en tiendront pas rigueur, car leur simplicité et leur bonne humeur m'auront permis d'accepter plus facilement l'absence temporaire de montagnes alpines.

L'aboutissement de ces trois années de thèse marque la fin d'une période. La fin de huit années d'études post-baccalauréat partagées entre obligations professionnello-étudiantes et passion de l'escalade. Huit années destinées à la construction d'un projet professionnel devant finalement déboucher sur un projet de vie. Une vie qui serait ensuite toute tracée et emprunterait un chemin sinueux où rien n'est à exclure, pas même la chute. La chute du système, la chute en montagne, ... Des bouleversements autant imprévisibles que profonds qui ne sont finalement que les irrémédiables aléas d'une vie débordante de richesse. Prendre le temps d'oublier le temps en profitant simplement de la vie. Huit années laissant donc place à l'expression libre nécessaire à la construction et à l'épanouissement personnel. Que soient donc également vivement remerciées toutes les personnes acceptant et soutenant ce choix...

Table des matières

<u>Introduction Générale</u>	1
<u>Chapitre I : anode SOFC et titanates : état de l'art</u>	5
I. 1 La SOFC : principe de fonctionnement et limitations actuelles	6
I. 1. 1 La pile à combustible (PAC).....	6
I. 1. 2 La pile à combustible à oxyde solide, SOFC.....	7
I. 1. 3 Fonctionnement sous méthane.....	8
I. 1. 4 Performance d'une SOFC.....	9
I. 1. 4. 1 Chutes ohmiques.....	11
I. 1. 4. 2 Surtension de concentration.....	11
I. 1. 4. 3 Surtension d'activation.....	12
I. 2 L'anode SOFC - état de l'art	14
I. 2. 1 Conductivité.....	14
I. 2. 2 Compatibilité chimique et mécanique avec l'électrolyte.....	14
I. 2. 3 Activité électrochimique ou électrocatalytique.....	15
I. 2. 4 Activité catalytique dans le cas de l'utilisation d'un gaz hydrocarboné.....	15
I. 2. 5 Matériaux d'anode.....	16
I. 3 Les titanates de lanthane et de strontium	18
I. 3. 1 SrTiO ₃	18
I. 3. 2 LaTiO ₃	22
I. 3. 3 Système SrTiO ₃ -LaTiO ₃ (LST).....	23
I. 3. 3. 1 Mécanisme d'accommodation de La ³⁺ par compensation électronique.....	24
I. 3. 3. 2 Mécanisme d'accommodation de La ³⁺ par compensation ionique.....	24
I. 3. 3. 3 Performances des LST en tant que matériau d'anode SOFC.....	27
I. 3. 4 Amélioration de l'activité électrochimique des LST via les substitutions cationiques.....	29
I. 3. 4. 1 Cérium.....	29
I. 3. 4. 2 Manganèse.....	29
I. 3. 4. 3 Magnésium.....	30
I. 3. 4. 4 Calcium.....	30
I. 3. 4. 5 Yttrium.....	30
I. 3. 4. 6 Chrome.....	31
I. 3. 4. 7 Niobium.....	31
I. 3. 4. 8 Scandium.....	31
I. 3. 4. 9 Aluminium.....	32
I. 3. 4. 10 Fer.....	32
I. 3. 4. 11 Cobalt.....	33
I. 3. 4. 12 Vanadium.....	33
I. 4 Les titanates de baryum	34
I. 5 Les phases de Ruddlesden-Popper	35
I. 6 Conclusions et perspectives	36
Références	38
<u>Chapitre II : synthèse et caractérisation structurale de titanates 3D et 2D</u>	45
II. 1 Démarche expérimentale	47
II. 1. 1 Synthèse.....	47
II. 1. 2 Caractérisation.....	47
II. 2 Les titanates de lanthane et de strontium de structure pérovskite 3D	50
II. 2. 1 Sr _{1-x} La _x TiO _{3+δ} avec x≤0.40.....	50
II. 2. 1. 1 Caractérisation structurale par DRX et par diffraction électronique des composés x≤0.40 de la série Sr _{1-x} La _x TiO _{3+δ} après synthèse à 1773K/24h sous air.....	50
II. 2. 1. 1. a) Résultats.....	50
II. 2. 1. 1. b) Discussion.....	54

II. 2. 1. 1. c) Conclusions.....	57
II. 2. 1. 2. Caractérisation structurale par DRX, par diffraction électronique et par susceptibilité magnétique des composés $x \leq 0.40$ de la série $Sr_{1-x}La_xTiO_{3+\delta}$ après réduction à 1173K/48h sous $Ar/H_2(2\%)$	57
II. 2. 1. 2. a) Résultats.....	57
II. 2. 1. 2. b) Discussion et conclusions.....	59
II. 2. 1. 3. Caractérisation structurale par DRX et par diffraction électronique des composés $x \leq 0.40$ de la série $Sr_{1-x}La_xTiO_{3+\delta}$ après réduction à 1673K/24h sous $Ar/H_2(2\%)$	59
II. 2. 1. 3. a) Résultats.....	59
II. 2. 1. 3. b) Discussion.....	61
II. 2. 1. 3. c) Conclusions.....	63
II. 2. 1. 4 Suivi de la réoxydation par ATG sous air des composés réduits.....	63
II. 2. 1. 4. a) Résultats.....	63
II. 2. 1. 4. b) Discussion.....	65
II. 2. 1. 4. c) Conclusions.....	67
II. 2. 2 Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 3D substituées au manganèse.....	68
II. 2. 2. 1 Caractérisation structurale par DRX des composés $x=0.05$ et $x=0.33$ de la série $Sr_{1-x}La_xTi_{0.95}Mn_{0.05}O_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air.....	68
II. 2. 2. 1. a) Résultats.....	68
II. 2. 2. 1. b) Discussion.....	69
II. 2. 2. 1. c) Conclusions.....	71
II. 2. 2. 2 Caractérisation structurale par DRX et suivi de la réoxydation par ATG du composé $x=0.05$ de la série $Sr_{1-x}La_xTi_{0.95}Mn_{0.05}O_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1173K/48h sous $Ar/H_2(2\%)$	71
II. 2. 2. 2. a) Résultats.....	71
II. 2. 2. 2. b) Discussion.....	72
II. 2. 2. 2. c) Conclusions.....	72
II. 2. 3 Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 3D substituées au cérium.....	73
II. 2. 3. 1 Caractérisation structurale par DRX du composé LCST-ox après synthèse à 1773K/24h sous air.....	73
II. 2. 3. 1. a) Résultats.....	73
II. 2. 3. 1. b) Discussion.....	74
II. 2. 3. 1. c) Conclusions.....	74
II. 2. 3. 2 Caractérisation structurale par DRX, diffraction électronique, XPS et suivi de la réoxydation par ATG, DRX-HT sous air et MEB/EDS du composé LCST-R après synthèse à 1673K/24h sous $Ar/H_2(2\%)$	74
II. 2. 3. 2. a) Résultats.....	74
II. 2. 3. 2. b) Discussion.....	79
II. 2. 3. 2. c) Conclusions.....	80
II. 3 Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 2D.....	81
II. 3. 1 $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ avec $x=0.80$.....	81
II. 3. 1. 1 Caractérisation structurale par DRX, DN et diffraction électronique du composé $x=0.80$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air.....	81
II. 3. 1. 1. a) Résultats.....	81
II. 3. 1. 1. b) Discussion.....	85
II. 3. 1. 1. c) Conclusions.....	87
II. 3. 1. 2 Caractérisation structurale par DRX et susceptibilité magnétique du composé $x=0.80$ de la série $Sr_{1-x}La_xTiO_{3+\delta}$ après réduction à 1173K/48h sous $Ar/H_2(2\%)$	87
II. 3. 1. 2. a) Résultats.....	87
II. 3. 1. 2. b) Discussion et conclusions.....	88
II. 3. 1. 3 Caractérisation structurale par DRX du composé $x=0.80$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après réduction à 1673K/24h sous $Ar/H_2(2\%)$	89
II. 3. 1. 3. a) Résultats.....	89
II. 3. 1. 3. b) Discussion et conclusions.....	89

II. 3. 1. 4 Suivi de la réoxydation par ATG sous air du composé $x=0.80$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après réduction à 1173K/48h ou 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$	89
II. 3. 1. 4. a) Résultats.....	89
II. 3. 1. 4. b) Discussion.....	90
II. 3. 1. 4. c) Conclusions.....	91
II. 3. 2. Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 2D substituées au manganèse.....	91
II. 3. 2. 1 Caractérisation par DRX et DN du composé 2D lamellaire LSTM ($x=0.80$), après synthèse sous air.....	91
II. 3. 2. 1. a) Résultats.....	91
II. 3. 2. 1. b) Discussion et conclusions.....	92
II. 3. 2. 2. Caractérisation par DRX et suivi de la réoxydation par ATG sous air du composé 2D LSTM415 après réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$	93
II. 3. 2. 2. a) Résultats.....	93
II. 3. 2. 2. b) Discussion.....	94
II. 3. 2. 2. c) Conclusions.....	95
II. 3. 3 Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 2D substituées au cérium.....	95
II. 3. 3. 1. Caractérisation par DRX du composé LCST415.....	95
II. 3. 3. 1. a) Résultats.....	95
II. 3. 3. 1. b) Discussion et conclusions.....	96
II. 4 Les titanates de baryum substitués au lanthane, de structure 3D.....	97
II. 4. 1 Caractérisation structurale par DRX des différents titanates de baryum après synthèse sous air.....	97
II. 4. 1. a) Résultats.....	97
II. 4. 1. b) Discussion.....	98
II. 4. 1. c) Conclusions.....	101
II. 4. 2 Caractérisation structurale par DRX des différents titanates de baryum après réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$	101
II. 4. 2. a) Résultats.....	101
II. 4. 2. b) Discussion.....	102
II. 4. 2. c) Conclusions.....	103
II. 4. 3 Suivi de la réoxydation par ATG des différents titanates de baryum réduits à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$	103
II. 4. 3. a) Résultats.....	103
II. 4. 3. b) Discussion.....	104
II. 4. 3. c) Conclusions.....	104
II. 5 Les phases 2D de Ruddlesden-Popper.....	105
II. 5. 1 Caractérisation structurale par DRX des composés RRPP, RRPPL et RRPPLM obtenus après synthèse à 1773K/24h sous air.....	105
II. 5. 1. a) Résultats.....	105
II. 5. 1. b) Discussion.....	106
II. 5. 1. c) Conclusions.....	107
II. 5. 2 Caractérisation structurale par DRX et suivi de la réoxydation par ATG sous air des composés RRPP et RRPPLM réduits à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$	107
II. 5. 2. a) Résultats.....	107
II. 5. 2. b) Discussion.....	109
II. 5. 2. c) Conclusions.....	109
II. 6 Conclusions.....	110
Références.....	112
<u>Chapitre III : caractérisations catalytique et électrochimique de titanates à structures 3D et 2D.....</u>	115
III. 1 Tests catalytiques en conditions simulées de vaporeformage du méthane.....	116
III. 1. 1 Démarche expérimentale.....	117
III. 1. 1. 1 Analyses réactionnelles.....	117
III. 1. 1. 2 Présentation du montage expérimental.....	119

III. 1. 1. 2. a) Mesure de l'activité catalytique du vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP, avec suivi par chromatographie en phase gazeuse.....	119
III. 1. 1. 2. b) Suivi de la TPO par spectrométrie de masse.....	119
III. 1. 2 Les titanates de lanthane et de strontium 3D.....	120
III. 1. 2. 1 Résultats obtenus sur les titanates de strontium 3D de la famille $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$...	121
III. 1. 2. 2 Résultats obtenus sur les titanates de strontium substitués au cérium.....	123
III. 1. 2. 3 Discussion.....	124
III. 1. 3 Les titanates de lanthane et de strontium 2D.....	126
III. 1. 3. 1 Résultats.....	126
III. 1. 3. 2 Discussion.....	127
III. 1. 4 Les titanates de baryum 3D.....	128
III. 1. 4. 1 Résultats.....	128
III. 1. 4. 2 Discussion.....	130
III. 1. 5 Conclusions.....	131
Références.....	132
III. 2 Conductivité électrique des phases 3D vs. 2D.....	133
III. 2. 1 Démarche expérimentale.....	133
III. 2. 2 Les titanates de strontium substitués au lanthane, de structure 2D et 3D.....	135
III. 2. 2. 1 Résultats.....	135
III. 2. 2. 2 Discussion.....	137
III. 2. 2. 3 Conclusions.....	138
III. 2. 3 Les titanates de strontium et de lanthane substitués au manganèse, de structure 2D et 3D...	139
III. 2. 3. 1 Résultats.....	139
III. 2. 3. 2 Discussion.....	140
III. 2. 3. 3 Conclusions.....	141
III. 2. 4 Les titanates de strontium et de lanthane de structure 3D substitués au cérium.....	141
III. 2. 4. 1 Résultats.....	141
III. 2. 4. 2 Discussion.....	144
III. 2. 4. 3 Conclusions.....	145
III. 2. 5 Les titanates de baryum de structure 3D substitués au lanthane.....	146
III. 2. 5. 1 Résultats.....	146
III. 2. 5. 2 Discussion.....	147
III. 2. 5. 3 Conclusions.....	148
III. 2. 6 Conclusions.....	149
Références.....	150
III. 3 Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance complexe des phases 3D vs. 2D.....	151
III. 3. 1 Spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques.....	151
III. 3. 1. 1 Démarche expérimentale.....	151
III. 3. 1. 1. a) Mise en forme.....	151
III. 3. 1. 1. b) Spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques.....	153
III. 3. 1. 2 Premiers résultats discriminatoires.....	155
III. 3. 1. 2. a) Les titanates de strontium à structure 3D.....	155
III. 3. 1. 2. a. a) Résultats.....	155
III. 3. 1. 2. a. b) Discussion.....	159
III. 3. 1. 2. a. c) Conclusions.....	162
III. 3. 1. 2. b) Les titanates de strontium à structure 2D.....	162
III. 3. 1. 2. b. a) Résultats.....	162
III. 3. 1. 2. b. b) Discussion.....	165
III. 3. 1. 2. b. c) Conclusions.....	166
III. 3. 1. 3 Optimisation des performances.....	167
III. 3. 1. 3. a) Optimisation de la composition.....	167
III. 3. 1. 3. a. a) Résultats.....	167

III. 3. 1. 3. a. b) Discussion.....	168
III. 3. 1. 3. a. c) Conclusions.....	170
III. 3. 1. 3. b) Optimisation de la température de frittage.....	170
III. 3. 1. 3. b. a) Résultats.....	171
III. 3. 1. 3. b. b) Discussion.....	173
III. 3. 1. 3. b. c) Conclusions.....	174
III. 3. 1. 3. c) Optimisation de l'épaisseur de la couche fonctionnelle.....	174
III. 3. 1. 3. c. a) Résultats.....	175
III. 3. 1. 3. c. b) Discussion.....	176
III. 3. 1. 3. c. c) Conclusions.....	177
III. 3. 1. 4 Conclusions.....	177
III. 3. 2 Spectroscopie d'impédance complexe sur cellule complète.....	178
III. 3. 2. 1 Démarche expérimentale.....	178
III. 3. 2. 1. a) Mise en forme.....	178
III. 3. 2. 1. b) Spectroscopie d'impédance complexe sur cellule complète.....	179
III. 3. 2. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique sur cellule symétrique à électrode de type LSM alimentée sous air.....	180
III. 3. 2. 3 Courbes de polarisation.....	181
III. 3. 2. 3. a) Résultats.....	181
III. 3. 2. 3. b) Discussion.....	182
III. 3. 2. 3. c) Conclusions.....	183
III. 3. 2. 4 Vieillissement à 1073K sous courant imposé.....	184
III. 3. 2. 4. a) Résultats.....	184
III. 3. 2. 4. b) Discussion.....	185
III. 3. 2. 4. c) Conclusions.....	185
III. 3. 2. 5 Conclusions.....	186
Références.....	187
<u>Conclusions et perspectives</u>.....	189
<u>Annexes</u>.....	193
Annexe 1 : différentes compositions synthétisées	194
Annexe 2 : modèles structuraux des différents composés après synthèse à 1773K/24h sous air.....	195
Annexe 3 : modèles structuraux des composés de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%).....	200
Annexe 4 : modèles structuraux des différents composés après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%), ou synthèse à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%).....	202
Annexe 5 : tests de réactivité avec le matériau d'électrolyte.....	203
Annexe 6 : spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques.....	208
Annexe 7 : spectroscopie d'impédance complexe sur cellule complète.....	213

Introduction Générale

Depuis de nombreuses décennies, les principales sources d'énergie exploitées par l'homme sont des énergies fossiles, telles que le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, mais cette utilisation quasi exclusive n'est pas sans poser de problèmes ; en effet, d'une part ces ressources ne sont pas inépuisables [1], ce qui leur confère de plus en plus le statut de denrée rare, rendant leur exploitation particulièrement stratégique voire source de conflits entre pays. Elles engendrent d'autre part de graves problèmes environnementaux du fait de l'émission de CO₂ inhérente à leur utilisation et leur consommation. Cette empreinte écologique non négligeable, dont la manifestation la plus spectaculaire est sans nul doute le réchauffement climatique et les catastrophes naturelles induites, est même en train de devenir une des préoccupations principales voire le « grand défi » du XXI^{ème} siècle [2].

Qu'ils soient solaires, éoliens, hydrauliques ou même nucléaire, d'autres moyens de production d'énergie limitant les émissions de gaz à effet de serre existent. La pile à combustible (PAC), et notamment sa variante Haute Température, pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) qui nous préoccupe ici, est une alternative intéressante permettant la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique sans passer par le cycle typique d'un moteur à explosion. Ses nombreux atouts écologiques en font une candidate de choix pour des applications stationnaires à faible impact environnemental (les centrales de production d'électricité), à usage individuel ou collectif [3]. Néanmoins, son développement se heurte à un certain nombre de difficultés des plus fondamentales, parmi lesquels l'objet de ce travail : la découverte d'un matériau d'anode idéal, le Saint Graal qui permettrait à la fois un fonctionnement sous tout type de combustible hydrocarboné, y compris les gaz naturels les plus chargés en soufre, si possible fonctionnant avec le minimum d'eau en entrée de cellule, ne vieillissant que très lentement et pouvant supporter les cycles rédox ; autant de caractéristiques qu'aucun matériau n'est réellement capable de réunir à l'heure actuelle.

Parmi les candidats à ce poste, les titanates de structure pérovskite ont déjà été remarqués et ce n'est pas ce qui fait l'originalité de notre travail que d'avoir choisi cette famille. Par contre, et au contraire de bon nombre de travaux qui traitent de la recherche de « nouveaux matériaux d'anode », nous avons avant tout tenté d'identifier un lien entre la structure du matériau et/ou ses éléments constitutifs et ses propriétés, qu'elles soient catalytiques (vaporeformage) ou électrocatalytiques (oxydation électrochimique de l'hydrogène), avec toute la complexité qui les caractérise. En effet, si l'on connaît et comprend désormais bien l'influence que peut avoir la dimensionnalité ou le contenu chimique d'une structure cristalline sur la structure électronique d'un matériau, et par la même sur ses propriétés électriques, magnétiques, voire optiques, il est nettement plus difficile d'anticiper une quelconque relation composition + structure = propriétés dans le cas de matériaux à finalité (électro)catalytique (notamment car la surface y prend une place importante) et c'est bien l'objectif principal de cette thèse que de vouloir rechercher si un tel lien est possible.

Ainsi, la famille La_xSr_{1-x}TiO_{3+δ} présentait-elle pour nous un intérêt particulier puisque, pour de faibles taux de lanthane, le composé possède une structure tridimensionnelle, de type perovskite classique, alors que pour des taux plus élevés, la structure devient lamellaire (2D). Les composés 3D, parmi lesquels des contradictions existent dans la littérature sur le plan structural, étaient les seuls à avoir été étudiés en conditions de fonctionnement. Nous avons fait le choix dans ce mémoire d'en reprendre la synthèse et

l'analyse structurale, puis d'étudier le rôle sur les propriétés qui nous intéressent de certains éléments substituants tels que le manganèse ou le cérium, en lieu et place du titane ou du lanthane, respectivement. Décrites structurellement, les phases lamellaires 2D, qu'elles soient substituées ou non, n'ont en revanche fait l'objet d'aucune investigation approfondie quant à leurs propriétés catalytiques ou électrochimiques, ce que nous décrivons et comparons au cas précédent.

Suivant cette logique, nous avons ensuite décidé d'élargir le champ d'investigation au cas des titanates de formulation $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ substitués ou non (structure lamellaire de type Ruddlesden-Popper, dérivée de la pérovskite), de façon à vérifier si le passage d'une structure 3D à une structure 2D pouvait donner lieu ou non aux mêmes effets que dans la famille précédente et que donc une règle générale pouvait être établie.

Nous avons enfin examiné le cas d'une autre famille de titanates de structure pérovskite, en l'occurrence celle dérivée du composé BaTiO_3 , trouvant un intérêt à la fois fondamental mais aussi appliqué au fait de passer à des oxydes réputés plus basiques, quant on sait l'importance que revêt ce paramètre sur les propriétés chimiques (*a fortiori* électrochimiques) d'un composé.

En ce qui concerne donc le plan de ce mémoire, le premier chapitre s'applique à l'analyse bibliographique décrivant le principe de fonctionnement d'une SOFC. Différentes approches des mécanismes électrochimiques ayant lieu à l'anode sont également abordées. Enfin, les principaux matériaux actuellement étudiés, dont les titanates, sont passés en revue.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des travaux de synthèse et caractérisation structurale des phases 3D et 2D que nous avons étudiées, et qui sont mentionnées ci-dessus. Afin d'améliorer leurs propriétés catalytiques et électrochimiques, des substitutions par le cérium et le manganèse sur les sites A et B sont réalisées. La stabilité en température sous atmosphère proche de celle de fonctionnement (faible $p\text{O}_2$) est également évaluée.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés de nos matériaux en conditions de fonctionnement ; ainsi, les propriétés catalytiques sont examinées au moyen de tests sous méthane humide afin d'évaluer leur comportement vis-à-vis de la conversion du méthane et du cokage (déposition de carbone) dans des conditions de vaporeformage. Puis, les caractéristiques électriques et électrochimiques de ces phases sont étudiées par l'intermédiaire de mesures de conductivité électrique et de mesures par spectroscopie d'impédance complexe sous atmosphère réductrice (H_2 pur ou dilué, et humidifié), ces dernières étant précédées par des tests de réactivité entre les matériaux d'anode et d'électrolyte, en l'occurrence la zircone yttrée à 8%.

Chapitre I

Anode SOFC et titanates - état de l'art

L'intérêt des piles à combustible haute température de type SOFC réside principalement dans la possibilité théorique (thermodynamique) d'utiliser directement des combustibles complexes tels que les hydrocarbures et notamment le méthane en lieu et place de l'hydrogène (sans passer par une étape de reformage amont) tout en possédant un ratio émission de CO₂/rendement énergétique avantageusement faible par rapport à un moteur à combustion classique. Le comportement anodique se verra néanmoins astreint à un niveau de contraintes chimiques accrues venant se rajouter à l'éventail de pré-requis figurant au cahier des charges d'un matériau d'anode. Après une description du principe de fonctionnement d'une SOFC, les matériaux actuellement développés seront exposés, avec une attention renforcée sur les matériaux d'anode et plus particulièrement les matériaux à structure pérovskite, dont les titanates. Prometteurs, l'influence de la dimensionnalité de leur structure sur les propriétés du matériau ainsi que sa corrélation avec l'effet de la substitution partielle des différents éléments chimiques est cependant encore mal comprise. Après l'étude des caractéristiques structurales et chimiques de divers titanates de strontium, une attention particulière sera également apportée aux phases lamellaires de structure Ruddlesden-Popper puis enfin aux titanates de baryum.

I. 1 La SOFC : principe de fonctionnement et limitations actuelles

I. 1. 1 La pile à combustible (PAC)

La pile à combustible est un dispositif électrochimique qui permet la transformation en énergie électrique de l'énergie chimique contenue dans une réaction entre un combustible (hydrogène, hydrocarbures ou méthanol) et un comburant (oxygène). Cette réaction, thermodynamiquement favorable, est empêchée par l'utilisation d'un électrolyte qui sépare le compartiment comburant du compartiment combustible. Il en résulte l'apparition de deux demi-réaction électrochimiques, conduisant à la même équation-bilan que la réaction chimique correspondante mais faisant intervenir un courant d'électrons, l'électricité produite. Afin d'obtenir une puissance électrique suffisante, un nombre important de cellules élémentaires, composées chacune d'un électrolyte, d'une anode et d'une cathode, sont empilées. Des interconnecteurs les séparent. L'ensemble forme un « *stack* ». Les cellules peuvent être assemblées soit en série pour augmenter la tension, soit en parallèle pour augmenter la puissance totale. On peut distinguer six types de PAC différents en fonction de l'électrolyte utilisé (cf. Tableau I.1).

Tableau I.1 : différents types de PAC (électrolyte utilisé, température usuelle de fonctionnement, rendement électrique et global attendu et combustible pouvant être utilisé).

type de PAC	abréviation	électrolyte	T (°C)	$\eta_{\text{électrique}}$ (η_{global})	combustible
Alcalin FC	AFC	KOH aqueux	60-80	40 %	H ₂
Polymer Exchange Membran FC	PEMFC	Nafion [®]	60-160	40-50 % (60-70 %)	H ₂ , CH ₃ OH
Phosphoric Acid FC	PAFC	H ₃ PO ₄	180-220	40 %	H ₂
Molten Carbonate FC	MCFC	KLiCO ₃	600-660	40-50 % (85 %)	H ₂ , CO, CH ₄
Solid Oxide FC	SOFC	YSZ	700-1000	50 % (85 %)	H ₂ , CO, CH ₄

Les PAC se différencient des autres générateurs électrochimiques par le fait que les réactifs sont renouvelés et les produits évacués en permanence. Idéalement, les électrodes et l'électrolyte ne réagissant pas, la durée de vie de ce type de pile est donc illimitée, contrairement à une pile classique, où l'un des principaux paramètres déterminant sa longévité est l'avancement de la consommation des électrodes. De plus, le fonctionnement des PAC n'engendre pas ou peu de pollution environnementale : leur rendement énergétique étant plus élevé que celui mettant en œuvre un cycle de Carnot (alors qu'un moteur à combustion n'atteindra au maximum qu'une efficacité énergétique de l'ordre de 30%, elle peut atteindre 85 % pour les piles SOFC fonctionnant à des températures comprises entre 873 et 1173 K), la quantité de CO₂ dégagée ramenée à l'énergie produite est inférieure. À noter aussi qu'elles n'occasionnent aucune pollution sonore.

Le carburant permettant un fonctionnement idéal est l'hydrogène. Cependant, les nombreux problèmes techniques (production, stockage, etc.) qu'il occasionne limitent son système de distribution. Pour cela, les regards se tournent vers les SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), Piles à Combustible à (Electrolyte) Oxyde Solide en français. Ces dispositifs permettent l'utilisation directe d'hydrocarbures tels que le biogaz ainsi que le méthane, plus stable et moins onéreux, et surtout principal constituant du gaz naturel (cf. Tableau I.2). Ce dernier point constitue d'ailleurs un avantage majeur des applications SOFC car il permettra d'envisager leur approvisionnement par le réseau de distribution déjà existant du gaz de ville.

Tableau I.2 : composition de référence du gaz naturel.

hydrocarbures (%)		composés sulfurés (ppm)		autres gaz	
méthane	88,60	H ₂ S	1,36	H ₂ (ppm)	265,90
éthane	8,20	COS	1,00	CO ₂ (%)	0,92
propane	2,00	SO ₂	-	N ₂ (%)	0,79
i-butane	0,36	CS ₂	0,15		
n-butane	0,45	mercaptans	-		
C ₅	0,0862				
C ₆	0,1005				
C ₇	0,0307				
benzène	0,0040				

I. 1. 2 La pile à combustible à oxyde solide, SOFC

Les piles à combustible de type SOFC sont des piles fonctionnant à des hautes températures, typiquement comprises entre 973 et 1173K. Il existe trois principales technologies de conception et d'assemblage des cellules en *stack* : tubulaire, planaire et monolithique. Chacune présente ses avantages et ses inconvénients en termes de mise en œuvre et de fonctionnement mais leur principe de fonctionnement reste le même : chaque cellule est composée de deux électrodes (anode et cathode) placées de part et d'autre d'un électrolyte céramique solide ; elle est reliée à deux autres cellules par l'intermédiaire d'interconnecteurs qui assurent la récupération des électrons issus de la réaction ayant lieu au sein de la pile (cf. Figure I.1).

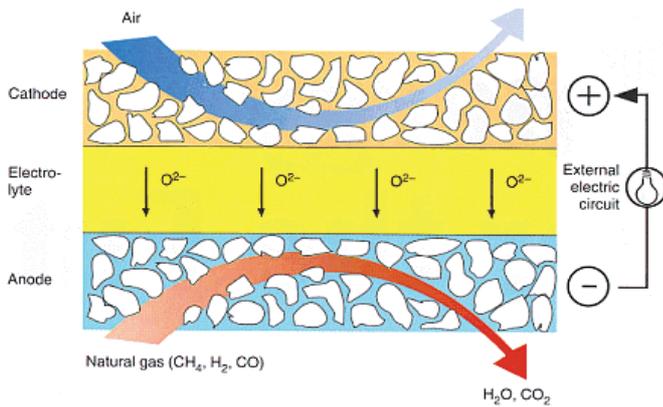
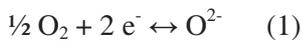


Figure I.1 : schéma de fonctionnement d'une pile SOFC.

A la cathode, l'oxygène est réduit par les électrons provenant du circuit extérieur pour former des ions O^{2-} selon la réaction (1) :



Les ions O^{2-} migrent à travers l'électrolyte jusqu'à atteindre l'interface électrolyte-anode, où ils vont participer à la réaction d'oxydation du combustible, qui peut se décrire dans le cas de l'hydrogène, par la réaction (2) suivante :

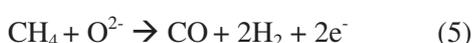
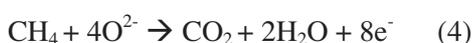


Le fonctionnement à haute température, caractéristique des piles SOFC, apporte une série d'avantages non négligeables. En plus d'éviter une chute ohmique trop importante, induite par la migration des ions à travers l'électrolyte, il en ressort que :

- les demi-réactions de réduction et d'oxydation étant thermo-activées, elles ne nécessitent pas d'être « fortement » catalysées aux températures de fonctionnement compatibles avec l'électrolyte oxyde ; autrement dit, l'utilisation de catalyseurs autres que des métaux nobles (et notamment des oxydes métalliques) est rendue possible par la gamme de température de fonctionnement.
- le CO est un combustible et non un poison.
- l'alimentation directe en hydrocarbures est possible.
- l'utilisation de la chaleur produite pour des applications de co-génération est possible.

I. 1. 3 Fonctionnement sous méthane

Sous méthane uniquement, les réactions de craquage (3) et d'oxydation électrochimique totale (4) ou partielle (5) sont potentiellement favorisées [4,5,6]:



L'oxydation électrochimique de l'hydrogène selon la réaction (2) pourra ensuite succéder à la réaction (3). Le résidu de carbone pourra également soit être oxydé selon la réaction (6) par l'eau produite par la réaction (4), soit être oxydé électrochimiquement selon les réactions (7) et (8) [7]:



Les produits issus de la réaction (4) peuvent éventuellement réagir avec le méthane, donnant alors lieu aux réactions de reformage interne à sec (9) ou vaporeformage interne (10) [8,9,10] :



Les réactions de gaz à l'eau (11) [11,12] et de Boudouard (12) peuvent également intervenir :



Néanmoins, comme la rappelle la Figure I.2, la réaction (12) n'est pas thermodynamiquement favorisée à $T > 1023\text{K}$.

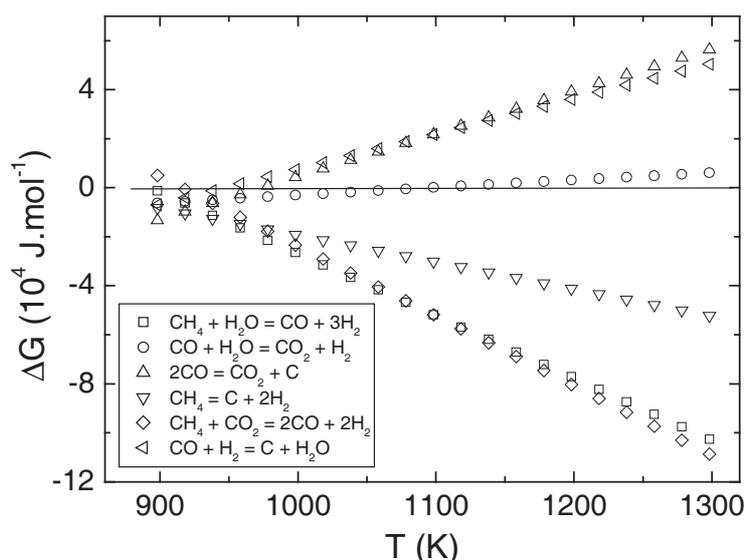


Figure I.2 : équilibre thermodynamique en fonction de la température des différentes réactions potentielles lors du reformage du méthane dans des conditions anodiques. A une température donnée, une réaction sera thermodynamiquement favorisée si $\Delta G < 0$.

Bien que l'objectif du méthane comme combustible soit une utilisation directe, le craquage du méthane suivi du dépôt de carbone produit entraînent d'importantes dégradations des cermets Ni/YSZ [13,14]. Cependant, ce dépôt de carbone affectant les performances du matériau peut être limité en favorisant les réactions de reformage à sec (9) ou vaporeformage (10) grâce à l'injection d'un mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ [15] ou $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ [11,12,16,17], respectivement.

I. 1. 4 Performance d'une SOFC

Le potentiel de Nernst donne la tension idéale de la pile à l'équilibre. Le travail électrique maximum possible est alors atteint et vaut $\Delta G = -2FE$. Lorsqu'une charge extérieure est connectée, un courant fini,

non nul, circule à travers le circuit et un certain nombre d'irréversibilités apparaissent alors. Ces surtensions, qui entraînent une diminution du potentiel idéal de la pile, sont fonction de la densité de courant i et peuvent se décomposer en trois contributions (cf. Figure I.3):

- 1 - surtension d'activation η_{act} ,
- 2 - chute ohmique qui est proportionnelle à i ,
- 3 - surtension de concentration η_{con} .

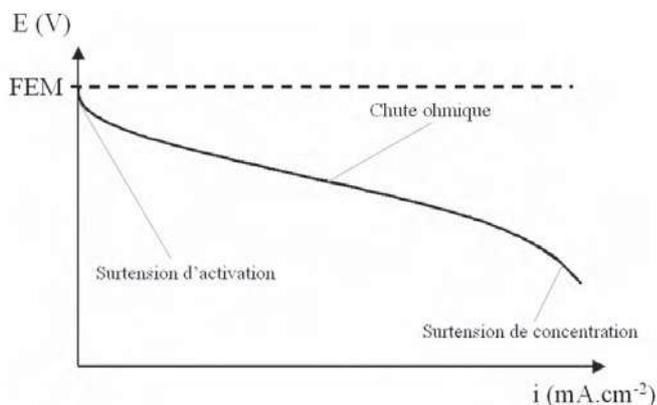


Figure I.3 : caractéristique courant-tension de la pile.

A faible courant, les surtensions d'activation aux électrodes sont prédominantes. A fort courant, c'est le transport des gaz à travers les électrodes qui devient le facteur limitant. Les différentes chutes ohmiques interviennent quel que soit le point de fonctionnement sur la courbe. Globalement, on peut exprimer la tension aux bornes de la pile en fonctionnement U_i grâce à l'expression suivante :

$$U_i = E_{i=0} - \Sigma R_j \cdot i - \eta_{tot} ,$$

η_{tot} représentant les surtensions globales de la pile ($\eta_{tot} = \eta_{act} + \eta_{conc}$).

Les processus de réactions d'électrode à gaz étant à l'origine des surtensions, on peut également décrire $U_i = E_{i=0} - \Sigma R_j \cdot i - \eta_{an} - |\eta_{cath}|$ où η_{an} et η_{cath} sont respectivement les surtensions spécifiques à l'anode et à la cathode.

Il est souvent habituel de normaliser les courants par la surface géométrique d'électrode de la pile testée. Ainsi, toutes les courbes de polarisation représentent la tension exprimée en mV en fonction de la densité de courant exprimée en mA.cm⁻². On obtient la courbe de densité de puissance (mW.cm⁻²) en fonction de la densité de courant en effectuant le produit tension (V) x densité de courant (mA.cm⁻²). La valeur absolue de la pente de la courbe de polarisation est la résistance spécifique surfacique (en anglais ASR pour Area Specific Resistance) :

$$ASR = \left| \frac{dU}{di} \right| \text{ exprimé en } \Omega \cdot \text{cm}^2 .$$

Les parts de l'ASR imputables aux électrodes sont appelées résistances de polarisation R_{pol} (anodique et cathodique) et elles sont souvent confondues avec les valeurs définies pour $i=0$. Il est généralement admis comme critère que l'ASR en tout point de la courbe de polarisation ne doit pas être supérieure à 0,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ afin qu'une cellule soit potentiellement intéressante, ce qui équivaut, pour chacune des électrodes, à des R_{pol} inférieures à 0,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, voire 0,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ idéalement.

Chacune de ces pertes sont décrites en détail ci-après.

I. 1. 4. 1 Chutes ohmiques

Les pertes ohmiques sont dues essentiellement à la résistance ionique de l'électrolyte et aux résistances de contact entre cellules et interconnecteurs, ainsi que, dans une moindre mesure, aux résistances électriques des électrodes et des interconnecteurs, si les matériaux constitutifs ne sont pas suffisamment conducteurs. Ainsi, si on ne considère qu'une cellule seule, la perte ohmique dominante, principalement due à l'électrolyte, peut être diminuée en jouant sur deux facteurs : réduire la distance entre les deux électrodes et augmenter la conductivité ionique intrinsèque de l'électrolyte. C'est d'ailleurs sur ce dernier point que de nombreux groupes de recherches se penchent actuellement pour essayer d'identifier de nouveaux composés plus conducteurs que la zircone yttrée pour des températures plus basses que 800°C voire 700°C.

I. 1. 4. 2 Surtension de concentration

A cause de la limitation par les phénomènes de transport de la vitesse d'approvisionnement des réactifs et d'évacuation des produits, les réactifs circulant dans les électrodes sont souvent dilués dans les produits. En conséquence, c'est le gradient de concentration formé ainsi que la diffusion des différentes espèces gazeuses présentes qui gouvernent le processus de transport des gaz.

Les surtensions de concentration sont donc la conséquence de la limitation de la vitesse de transport des réactifs et dépendent fortement de la densité de courant, de l'activité thermodynamique des réactifs et de la structure de l'électrode. Dans les conditions d'utilisation correspondant à de fortes densités de courant et de faibles concentrations de gaz et d'air, elle contribue significativement aux pertes de potentiel de la cellule. Dans la plupart des cas, la diffusion des espèces à partir de la surface d'une électrode peut être décrite en utilisant la première loi de Fick :

$$i = \frac{n.F.D.(C_V - C_S)}{\delta}$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée, C_V sa concentration volumique, C_S sa concentration surfacique, et δ l'épaisseur de la couche de diffusion. Le courant maximal limite (i_L) mesurant la vitesse d'acheminement des gaz à travers l'électrode, défini lorsque $C_S = 0$, vaut :

$$i_L = \frac{n.F.D.C_V}{\delta}$$

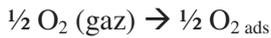
La différence de potentiel produite par un changement de concentration aux électrodes peut donc s'exprimer ainsi, grâce à la loi de Nernst :

$$\Delta E = \eta_{con} = \frac{R.T}{n.F} \ln\left(\frac{C_S}{C_V}\right) = \frac{R.T}{n.F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right).$$

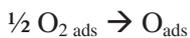
I. 1. 4. 3 Surtension d'activation

Ces surtensions découlent de l'énergie d'activation nécessaire aux réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes, autrement dit aux différentes cinétiques des réactions aux électrodes faisant intervenir des mécanismes électrochimiques de conversion d'espèces neutres en espèces chargées, et réciproquement. L'exemple de l'adsorption et l'activation de l'oxygène à la cathode illustre parfaitement ces mécanismes et souligne l'importance du caractère de conduction mixte des électrodes. En effet, **côté cathodique**, ceux-ci sont généralement présentés par ces quatre étapes [18] :

a) Adsorption de la molécule d'oxygène en surface du conducteur électronique.



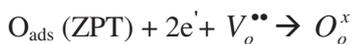
b) Dissociation de la molécule adsorbée en atomes adsorbés.



c) Diffusion surfacique des atomes adsorbés vers une zone de points triples (ZPT), c'est-à-dire un endroit où le gaz coïncide avec une zone étant à la fois conductrice ionique et électronique.



d) Formation de l'ion O^{2-} par transfert électronique (avec la notation de Kroger-Vink.).



Si le matériau de cathode est conducteur électronique uniquement, la réduction de l'oxygène ne peut avoir lieu que suite à la diffusion de l'oxygène adsorbé en surface du composé jusqu'à l'électrolyte, où il sera alors chargé et incorporé à l'électrolyte [19] (cf. Figure I.4). Dans le cas d'un conducteur mixte, la diffusion de l'oxygène pourra également avoir lieu à travers le matériau d'électrode, augmentant la zone de point triple. La diffusion surfacique de l'oxygène jusqu'à l'électrolyte ne sera donc plus nécessaire, sa réduction et son incorporation pouvant directement avoir lieu sur le matériau d'électrode (cf. Figure I.4). Cependant, les raisons de la diminution de la R_p pour une cathode à conduction mixte ne semblent pas simplement imputables à l'étendue de la ZPT, mais plutôt à l'énergie d'activation des phénomènes d'échange surfacique et de diffusion volumique de l'oxygène, propriétés dépendant également de la sous-stoechiométrie en oxygène du réseau [20,21]. La caractérisation des matériaux d'électrode via la mesure de ces coefficients par des techniques d'échange isotopique revêt donc un intérêt certain [22].

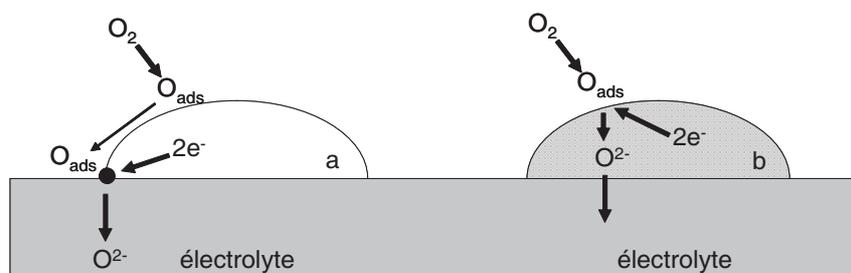
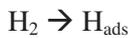


Figure I.4 : illustration des mécanismes de diffusion de l'oxygène en surface (a) ou en volume (b) du matériau d'électrode. Dans le cas d'un conducteur électronique, seul le cas a) pourra être envisagé, tandis que dans le cas d'un conducteur mixte, les deux cas seront potentiellement réalisables.

Côté anodique, de nombreuses étapes électrochimiques élémentaires différentes peuvent mener à la réaction globale (2) $H_2 + O^{2-} \leftrightarrow H_2O + 2 e^-$.

Dans le cas du cermet Ni/YSZ, qui reste de loin le matériau le plus étudié, un mécanisme potentiel de cette conversion d'espèces chargées en espèces neutres est l'adsorption, suivie de la migration en surface, de l'hydrogène jusqu'à une ZPT [23] :

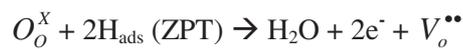
a) adsorption de la molécule d'hydrogène en surface Ni.



b) diffusion surfacique de l'hydrogène adsorbé vers la zone de points triples.



c) transfert électronique à l'anode.



Cependant, l'oxydation de l'hydrogène aux ZPT ne fait pas consensus. D'autres modèles vont même jusqu'à négliger la part d'hydrogène consommée en ces lieux. Citons les travaux de J. Mizuzaki *et al.* [24] et A. Bieberle *et al.* [25,26] qui privilégient tous deux l'oxydation de l'hydrogène à la surface de Ni uniquement, via le mécanisme d'« oxygen spillover ». L'oxygène migre de l'électrolyte vers le métal ($O_{O(electrolyte)}^X + \square_{Ni} \leftrightarrow O_{Ni} + V_{O(electrolyte)}^{**} + 2e^-$), jusqu'à oxyder ensuite l'hydrogène adsorbé à la surface du nickel.

D'autres auteurs complètent les observations de J. Mizuzaki *et al.* et A. Bieberle *et al.* en mentionnant également la migration des éléments H/H⁺ de Ni vers YSZ, que ce soit à travers des mécanismes de diffusion surfacique ($H_{Ni} + O_{O(electrolyte)}^X \leftrightarrow OH_{O(electrolyte)}^\bullet + \square_{Ni} + e^-$ ou $H_{Ni} + OH_{O(electrolyte)}^\bullet \leftrightarrow H_2O_{O(electrolyte)} + \square_{Ni} + e^-$) [27,28] ou en volume ($H_{i(Ni)}^X \leftrightarrow H_{i(Ni)}^\bullet + e^-$) [29].

Grâce à un système de modélisation et calcul, sept mécanismes de « spillover » différents ont été simulés et mis en compétition par W. G. Bessler *et al.* [30,31,32]. Parmi ceux-ci, le mécanisme décrit par M. Mogensen *et al.* [27,28] impliquant une double migration de l'hydrogène de Ni vers YSZ ainsi que de l'ion hydroxyde (OH⁻) en surface de YSZ semble privilégié [32] (cf. Figure I.5).

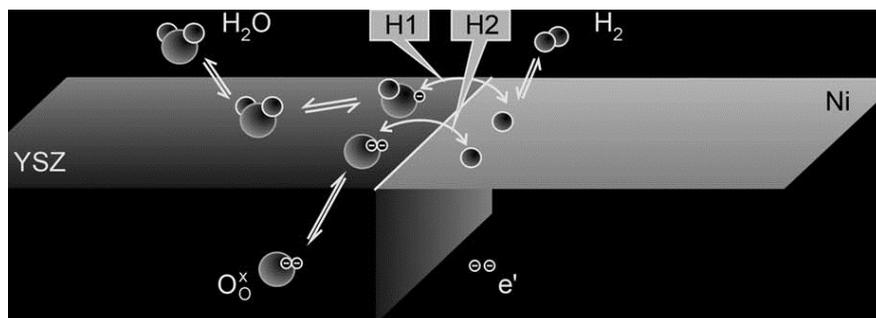


Figure I.5 : mécanisme de transfert des charges du cermet Ni/YSZ, privilégié par W. G. Bessler *et al.* [32].

Le cermet Ni/YSZ accapare une grande part de l'attention dans le champ des recherches sur les matériaux d'anode, la recherche de conducteurs mixtes n'ayant pas encore abouti à la découverte du Saint-Graal : alors que de nombreux composés affichent de très bonnes propriétés électriques totales, la conduction ionique s'avère dans la majorité des cas déficiente. L'orientation des recherches vers des composés à structure 2D espère répondre à cette nécessité d'augmentation de la conductivité ionique chez les conducteurs mixtes prétendants au poste de matériau d'anode pour SOFC.

I. 2 L'anode SOFC - état de l'art

Alors que le matériau utilisé comme électrolyte doit être le plus dense possible et présenter une conduction par ions oxyde uniquement, et qui soit la plus élevée possible pour limiter la chute ohmique, les matériaux d'électrodes doivent présenter si possible une conduction mixte, électronique et par ions oxyde de façon à étendre la zone de contact triple. L'électrode doit également présenter une microstructure adaptée, suffisamment poreuse (de l'ordre de 30-40 %) pour éviter les surtensions de concentration sans pour autant perdre la percolation des sous-réseaux conducteurs électronique et ionique. Nous n'avons pas jugé utile de décrire tous les réquisits concernant l'électrolyte ou la cathode, préférant nous concentrer sur l'anode qui fait l'objet de ce travail. Le matériau d'électrolyte choisi dans cette étude, notamment lors des tests électrochimiques en demi-pile (cellules symétriques) ou cellule complète, est la zircone yttrée, composé le plus classiquement utilisé pour cette application. Si le critère déterminant d'un matériau d'anode est de devoir supporter de faibles pressions partielles en oxygène, bien d'autres caractéristiques physico-chimiques sont importantes à considérer pour que son efficacité soit optimale.

I. 2. 1 Conductivité

Similairement aux matériaux de cathode, les espérances suscitées par la découverte d'un conducteur mixte susceptible d'occuper le poste de matériau d'anode sont grandes. L'entendement fixe généralement une conductivité électrique minimale de 1 S.cm^{-1} , avec une conductivité ionique avoisinant celle de YSZ, c'est-à-dire de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ [33]. Cependant, il peut être utile de différencier la couche fonctionnelle (siège de la réaction d'électrode) de la couche collectrice (servant à acheminer les électrons de la couche fonctionnelle vers le circuit extérieur) : alors que le niveau de conductivité électronique de la couche collectrice est important ($>10 \text{ S.cm}^{-1}$), une couche fonctionnelle relativement fine ($10 \mu\text{m}$) peut se contenter d'un niveau de conductivité électrique aussi faible que $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ tant que le niveau de conductivité ionique reste élevé [34].

I. 2. 2 Compatibilité chimique et mécanique avec l'électrolyte

Bien qu'offrant des avantages certains au niveau des perspectives d'utilisation directe d'hydrocarbures comme combustible, le domaine de température de fonctionnement ainsi que l'atmosphère

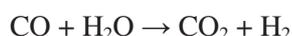
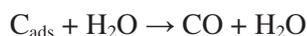
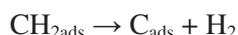
induisent un certain nombre de contraintes d'ordre mécanique ou chimique. Les différents constituants de la pile en contact doivent ainsi présenter des coefficients de dilatation thermique et chimique voisins, ainsi qu'une réactivité chimique limitée. Concernant les contraintes mécaniques, le coefficient d'expansion thermique (TEC, en anglais) doit être relativement proche de celui de l'électrolyte ($=10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le coefficient d'expansion chimique inférieur à 1% [35]. Le cas de la réactivité entre l'anode et l'électrolyte n'est quant à lui pas trivial : seule une réactivité excessive pouvant mener à la formation de phases isolantes aux interfaces est à proscrire [36], un minimum de réactivité étant nécessaire à une bonne adhésion des deux éléments en contact. Un compromis est donc souhaité.

I. 2. 3 Activité électrochimique ou électrocatalytique

Comme en témoignent les nombreux travaux portant sur l'étude des mécanismes réactionnels d'oxydation de l'hydrogène par le cermet Ni/YSZ auparavant reportés, une bonne mobilité ionique et électronique de surface et/ou de volume est nécessaire au transfert des différentes espèces, chargées ou non, entre les différents sites réactionnels de l'anode. Un apport bénéfique des composés 2D à structure riche en oxygène ainsi que de la substitution par des éléments chimiques versatiles est attendu à ce niveau là.

I. 2. 4 Activité catalytique dans le cas de l'utilisation d'un gaz hydrocarboné

Lors d'un fonctionnement sous méthane sec, les mécanismes d'oxydation électrochimique, totale ou partielle, et de craquage du méthane s'affrontent. Cependant, malgré les constatations de plusieurs auteurs [4,5,6], l'oxydation électrochimique directe du méthane ne semble pas privilégiée [7,37]. Elle serait plutôt le résultat du craquage du méthane suivi de l'oxydation des produits de réaction du craquage (H_2 et C), oxydation pouvant être soit électrochimique [7,38], soit catalytique comme le proposent K. Ahmed *et al.* à travers le mécanisme suivant sur le cermet Ni-YSZ [37] :



Notons que les réactifs CO_2 et H_2O intervenant dans l'oxydation catalytique peuvent provenir soit de la réaction d'oxydation électrochimique du carbone et de l'hydrogène [8,9,10], soit de la composition initiale du mélange réactionnel. Dans tous les cas, ce phénomène souligne l'importance de l'aspect catalytique de la structure : une structure comportant des éléments basiques favorisera l'adsorption des réactifs tels que CO_2 , ce qui facilitera l'oxydation du carbone déposé lors du craquage du méthane et améliorera donc la cinétique réactionnelle de la pile en évitant son empoisonnement [39]. Remarqué dans le cas des composés au Ni contenant les phases La_2O_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [40,41], ce phénomène a également été observé plus récemment dans des composés dopés au baryum [42].

Similairement à l'oxydation de l'hydrogène, les différents mécanismes réactionnels ayant lieu avec le cermet Ni/YSZ lors de l'utilisation de méthane ont été étudiés et modélisés par W. G. Bessler *et al.* [43,44].

Etant donné la multitude de mécanismes possibles et leur complexité, ils ne privilégient finalement aucun type de réaction, soulignant simplement qu'elles se basent toutes sur les mêmes étapes élémentaires qui font intervenir de nombreux mécanismes différents de diffusion et d'adsorption surfaciques et volumiques à l'origine de la diminution des performances [44]. Réduire le nombre de mécanisme réactionnel et/ou augmenter la cinétique réactionnelle des différents mécanismes seraient donc des clés à l'amélioration des performances. Dans ce but, la recherche de matériaux à conductivité mixte pourrait effectivement réduire le nombre de phénomènes de diffusion des différentes espèces rendu nécessaire par la séparation du caractère électronique/ionique du cermet.

I. 2. 5 Matériaux d'anode

Pour les cellules SOFC se basant sur un électrolyte en zircone yttrée, les cermets Ni-YSZ sont des matériaux d'anode souscrivant à la plupart des pré-requis mentionnés plus haut. Réseau percolant de trois constituants (en considérant la porosité), la zircone présente généralement la même composition que l'électrolyte et assure la compatibilité thermomécanique et chimique de ces deux couches fonctionnelles tout en permettant la mise en place d'une part de conductivité ionique au sein du matériau, alors que le nickel, en plus de ses propriétés (électro)catalytiques indéniables, confère au matériau les caractéristiques de conductivité électronique dont il a besoin en tant qu'électrode. Malheureusement, les cermets de ce type souffrent généralement d'un endommagement lors d'un fonctionnement sous des gaz hydrocarbonés, parmi lesquels la formation de carbone en l'absence d'une quantité insuffisante d'eau et l'agglomération des particules de nickel. En effet, le nickel étant un catalyseur de la réaction de craquage des hydrocarbures [13,14], le carbone résultant tend à se concentrer sous forme de fils, séparant alors Ni de YSZ, ce qui, à terme, empoisonne l'anode et la rend inutilisable. De plus, l'agglomération du nickel, accélérée sous haute pression partielle d'eau, conduit à des problèmes de percolation et de diminution du nombre de points triples, ainsi que d'obstruction des pores [45].

Etant donné la température de fusion de Cu (1376K) inférieure à celle de Ni (1726K), l'utilisation des cermets Cu-YSZ se limite à une gamme de températures plus faible afin d'éviter les problèmes de percolation précédemment mentionnés pour Ni-YSZ. Néanmoins, les mauvaises propriétés électrocatalytiques du cuivre vis-à-vis des liaisons C-H et C-C [46] présentent l'avantage de moins favoriser le craquage du méthane tout en préservant une forte conductivité électronique assurée par le métal. De plus, cette défaillance vis-à-vis du méthane peut se voir pallier par l'adjonction de cérine. Le composé Cu-CeO₂-YSZ affiche ainsi des performances raisonnables sous méthane sans pollution par le carbone [46,47]. En effet, CeO₂ confère au cermet les propriétés catalytique permettant le craquage « propre » (sans pollution) du méthane ainsi que d'hydrocarbures à plus longue chaîne tels que l'éthane, le butane ou encore le butène [48].

D'autres études se penchent également sur les effets vis-à-vis du méthane de cermets contenant de la cérine ; peuvent être cités des travaux menés par deux autres groupes nord-américains : the National Research Council Institute (A. Petric *et al.*) [49], the Northwestern University (A. Barnett *et al.*) [50,51]. A. Petric *et al.* ont testé l'apport catalytique sur le méthane de la cérine mélangée à un titanate de strontium substitué à l'yttrium [49]. Bien qu'ayant un effet négatif sur la conductivité, l'augmentation du taux de CeO₂ au sein de

ce composé entraîne une augmentation considérable de l'activité catalytique envers le reformage du méthane à $T > 1023\text{K}$ lors de l'exposition au mélange gazeux $\text{Ar}/\text{CH}_4(5.5\%)$ humidifié. Il semble de ce point de vue être un matériau présentant des propriétés intéressantes pour une utilisation en tant qu'anode SOFC agissant directement sous CH_4 .

Le matériau mixte, composé par une couche poreuse de $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}(\text{CeO}_2)_{0,85}$ (dénommée YDC) intercalée entre un électrolyte d'YSZ et cermet Ni-YSZ, a été testé en tant que matériau d'anode par A. Barnett *et al.* [50]. Les résultats obtenus révèlent un bon comportement à 973K sous $97\%\text{CH}_4/3\%\text{H}_2\text{O}$ par rapport au cermet Ni-YSZ pur, avec une résistance d'interface divisée par six. Un travail ultérieur révèle des conclusions similaires quant à l'impact de la présence de la phase $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ sur le comportement électrochimique vis-à-vis du méthane [51].

Des cermets à base d'alliages métalliques ont aussi été étudiés dans le but d'améliorer l'activité catalytique vis-à-vis du méthane tout en s'affranchissant du problème de dépôt de carbone. Sont recensés les combinaisons Cu/Ni [52] et Fe/Co/Ni [53]. Pour ce dernier, une ASR de $0.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et une densité de puissance de $750 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ sont obtenues à 873K sous H_2 .

La voie des oxydes monophasés a également été explorée. Présentant d'intéressantes propriétés de conduction grâce à la substitution de Ti par Mn ou Mo, les matériaux à structure pyrochlore de type $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ se voient quant à eux affectés par des problèmes de stabilité rédox écartant toute perspective comme matériaux d'anode [54,55,56,57]. Les autres oxydes étudiés font généralement intervenir des alcalino-terreux et/ou des lanthanides en site A, et des métaux de transition en site B (pour les propriétés catalytiques et électrochimiques ainsi que la conductivité électronique de l'électrode) au sein de structures de type pérovskite (ABO_3), composés généralement stables et pour lesquels une part de conductivité ionique a déjà pu être mise en évidence. Au vu de sa bonne stabilité à haute température sous atmosphère oxydante et réductrice, la composition $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_3$ s'avère être un candidat potentiel [58]. Il en est de même pour les composés à base de Ti en site B. Bien que très bons conducteurs électriques avec des valeurs de l'ordre de $\sim 60 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [59], les matériaux sous-stœchiométriques $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-3/2x}\text{TiO}_3$ ou $\text{La}_x\text{Sr}_{1-3/2x}\text{TiO}_3$ souffrent d'une faible conductivité ionique [60,61]. Les matériaux stœchiométriques $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ permettent de pallier cette déficience, tout en présentant une intéressante évolution structurale d'une symétrie 3D vers une symétrie 2D en fonction de x , sur laquelle nous revenons un peu plus loin [62]. La substitution ultérieure de Cr ou Ti par V [63], ou d'autres métaux de transition Mn, Fe, Co et Ni [62,64,65,66] permet d'améliorer sensiblement l'activité électrochimique et électrocatalytique des composés initiaux, ce qui semble s'expliquer par l'aptitude de ces éléments à adopter des coordinences plus faibles que 6 (celle de l'octaèdre). De la même façon, l'étude des pérovskites doubles $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_{6\pm\delta}$ telles que $\text{Sr}_2(\text{Mg},\text{Mn})\text{MoO}_{6-\delta}$ a permis d'obtenir une densité de puissance de $340 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 1073K sous méthane sec [67,68]. Cependant, malgré une conductivité électronique et ionique élevée, des problèmes de stabilité à $T > 873\text{K}$ sous air ternissent les perspectives de ces matériaux [69,70].

Notre attrait pour les titanates, dont l'état de l'art est détaillé par la suite, provient de l'intérêt de pouvoir comparer les propriétés anodiques des structures 3D (telles que celle de pérovskite traditionnelle), substituées ou non, à celles des matériaux présentant une structure lamellaire (2D), de manière similaire aux

travaux qui ont déjà porté leurs fruits dans le domaine des cathodes conductrices mixtes. Dans le but de développer cet axe de recherche complètement vierge, les phases 2D de type Ruddlesden-Popper, de formulation $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, ont également été considérées pour la réaction d'oxydation électrochimique de l'hydrogène et/ou le fonctionnement sous méthane en défaut d'eau. Enfin, l'influence de la basicité de la structure, qui a déjà montré tout son intérêt en catalyse, est également un axe nouveau de recherches pour les piles SOFC que nous avons choisi d'étudier en considérant les composés dérivés de BaTiO_3 , *a priori* plus basiques que les composés au strontium.

I. 3 Les titanates de lanthane et de strontium

Les paramètres clés du cahier des charges relatifs à l'atmosphère de fonctionnement d'une anode SOFC fonctionnant directement sous méthane orientent les recherches vers des matériaux à haute activité catalytique et électrocatalytique remplissant les conditions de stabilité en température sous atmosphère carbonée, fortement réductrice et soufrée. Certains titanates dont $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ ont déjà démontré leurs capacités dans ce domaine, attirant de ce fait l'attention sur le système SrTiO_3 - LaTiO_3 [71].

I. 3. 1 SrTiO_3

SrTiO_3 est l'archétype de la structure pérovskite stœchiométrique (de type ABO_3). Ce composé correspond au ratio $\text{Sr}/\text{Ti}=1$ du diagramme de phase binaire entre SrO et TiO_2 décrit initialement par A. Cocco et F. Massazza [72]. Comme toute pérovskite, cette structure peut être décrite comme un réseau cubique d'ions Sr^{2+} , avec les ions O^{2-} placés au centre des faces et les ions Ti^{4+} occupant le site octaédrique au centre de la maille (cf. Figure I.6). Elle peut également être décrite comme étant constituée d'octaèdres TiO_6 reliés par les sommets, entre lesquels s'intercalent les ions Sr^{2+} occupant les sites de coordinence égale à douze et entourés de huit octaèdres.

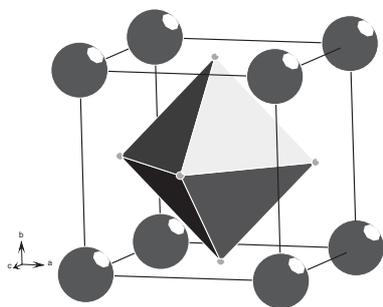


Figure I.6 : représentation structurale d'une pérovskite idéale cubique ABO_3 . Les atomes de type A occupent les sommets du cube, les atomes de type O centrent les faces du cube, les atomes de type B occupent le centre des octaèdres formés par les atomes de type O.

Se basant sur des considérations géométriques simples, V. M. Goldschmidt a proposé le facteur t appelé maintenant « facteur de tolérance (de Goldschmidt) » permettant de prédire, à partir des rayons ioniques r_A et r_B des éléments A et B du modèle ABO_3 , dans quelle mesure la structure considérée est viable ou non [73,74] :

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

La symétrie la plus stable, c'est-à-dire subissant le moins de distorsions, se traduit par la tangence des cations avec les anions, ce qui correspond à $t = 1$. La structure ainsi définie est une structure cubique. Elle est représentée idéalement par le cas où A posséderait le même rayon ionique que O [75]:

$$r_{\text{idéal}}^{Z=12} = 1.40 \text{ \AA}$$

D'après les rayons ioniques effectifs de Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}^{2+}}^{Z=12} = 1.44 \text{ \AA}$) et Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}}^{Z=6} = 0.605 \text{ \AA}$) reportés par R. D. Shannon et C. T. Prewitt [76,77], avec $t = 1.00$, SrTiO_3 représente donc bien, dans les conditions normales de température et de pression, un cas idéal de structure pérovskite cubique en terme de respect de la loi de Goldschmidt.

Les premières investigations à basse température, menées dans le cadre d'études de résonance paramagnétique électronique (RPE), ont souligné l'abaissement de symétrie de la structure cubique $Pm-3m$ en structure quadratique aux alentours de $T_0=100\text{K}$ [78,79,80,81,82,83]. La première observation de cette transition de phase par diffraction de rayons X revient à F. W. Lytle [84]. Cependant, une erreur dans la détermination du groupe d'espace a retardé de plusieurs années l'interprétation correcte de la transition, qui continuait à intriguer de par les nombreux phénomènes physiques en découlant, tant aux niveaux de la propagation des micro-ondes [81,82,85,86] que des interférences de rayonnements Rayleigh [87] ou Raman [86,88,89,90,91], ou de la résonance paramagnétique [79,80,92], autrement dit de propriétés dépendant de la symétrie cristalline.

Le groupe d'espace de SrTiO_3 dans la phase quadratique basse-température a été correctement déterminé pour la première fois en 1967 grâce à une étude par RPE menée par H. Unoki *et al.* : il s'agit du groupe $I4/mcm$ (ou D_{4h}^{18}) avec $Z=2$ [93]. Cette dégénérescence, se traduisant par la rotation en opposition de phase des octaèdres TiO_6 contenus dans les différents plans adjacents de type (100), peut se traduire sous la forme $a^0 a^0 c^-$. Etablie par A. M. Glazer en 1972, la notation du type $y^x y^x y^x$ ($y=a,b,c$ et $x=0,+,-$) permet de rendre qualitativement compte de l'état de distorsion (du « tilting ») d'un système d'octaèdres d'oxygène composant le motif d'une pérovskite [94]. Chacune des trois lettres « y » renseigne de l'un des trois axes d'ordre quatre des octaèdres autour duquel est envisagé la distorsion, la lettre en elle-même renseignant de l'amplitude de la distorsion. Les indices « x » indiquent l'ordre de la distorsion: l'indice 0 signale l'absence de distorsion tandis que les indices + et - indiquent une distorsion en phase (les octaèdres voisins des couches successives subiront une distorsion dans la même direction) et en opposition de phase (les octaèdres voisins des couches successives subiront une distorsion de direction opposée), respectivement. Chaque cas est illustré sur la Figure I.7 ci-après.

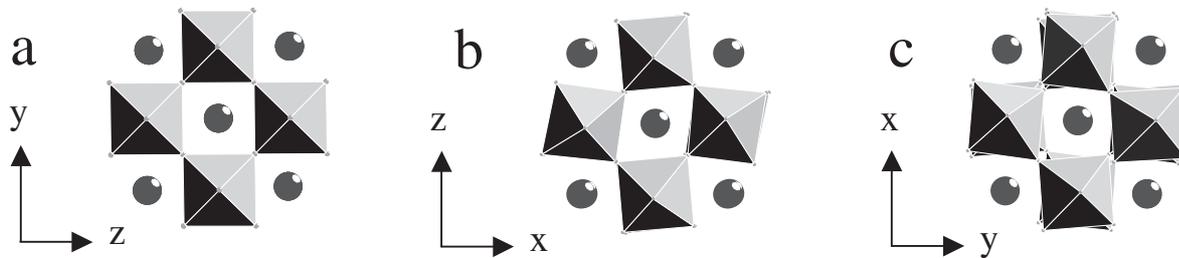


Figure I.7 : représentation schématique de la notation de Glazer d'une distorsion de type y^0 (a), y^+ (b) et y^- (c) (avec $y=a$, b ou c). Les atomes de titane occupent le centre des octaédres formés par les atomes d'oxygène. Les atomes de strontium sont représentés en gris.

Concernant le groupe d'espace quadratique adopté par SrTiO_3 à basse-température, le faible pouvoir diffusant des atomes d'oxygène par rapport aux atomes plus lourds, ainsi que la faible rotation des octaédres d'oxygène, n'a pas permis un discernement clair du phénomène par l'intermédiaire des rayons X. En effet, l'angle de rotation n'est que d'environ 2° à 0K et approche 0° à T_0 , avec un angle de 1.5° à 50K [95,96]. L'enthalpie de 20 J.mol^{-1} associée à la transition de phase lors du passage de la symétrie quadratique à la symétrie cubique n'a été déterminée qu'en 1977 par I. Hatta *et al.* [97].

Les caractéristiques structurales de la phase basse température ont été par la suite affinées plus en détails par le biais de diverses techniques telles que la diffraction électronique en faisceau convergent [98,99], la diffraction des rayons X [100] et la diffraction des rayons gamma [101].

A noter que les travaux de F. W. Lytle évoquent aussi la présence d'autres transitions de phase à 65 et 35K [84], difficilement discernables par DRX mais observables au travers de la modification des constantes d'élasticité de la structure [102]. G. Sorge et E. Hegenbarth confirment ces observations quelques années plus tard par l'étude de la propagation des ultrasons [103,104] ainsi que par l'étude de la conductivité thermique qui affiche un très grand pic à 37K [105]. Des mesures de permittivité diélectrique réalisées par H. E. Weaver [106] et par W. Kleemann *et al.* [107] mettent aussi l'accent sur ce phénomène aux alentours de 37K. A cela s'ajoute des études par RPE qui témoignent aussi de la présence d'anomalies vers 65K [108,109].

A haute température, SrTiO_3 affiche un comportement plus stable. Cubique à température ambiante, il le demeure jusqu'à 1800K [110]. Jusqu'à cette température, sa capacité thermique augmente doucement et son coefficient de dilatation thermique α reste indépendant de la température avec une valeur de $3.23(2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [110]. En dessous de la température ambiante, les données accessibles dressent une tendance décroissante de α jusqu'à la température de la transition cubique-tétragonale aux alentours de 110K. S. Devanarayanan *et al.* ont obtenu une valeur moyenne de $\alpha=3,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ à température ambiante, diminuant jusqu'à atteindre une valeur de $\alpha=2.2(3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ à 290K [111]. F. W. Lytle et K. Itoh *et al.* ont obtenu des valeurs voisines, respectivement, de $2.82 \cdot 10^{-5}$ et $2.59 \cdot 10^{-5}$ entre 110 et 300K [84,112].

Il faut cependant noter que de récentes études mettent de nouveau en doute la « cubicité » de SrTiO_3 à température ambiante. La piezoélectricité relevée d'anciennes études, et ce quelque soit la température, indiquerait que la structure ne posséderait pas de centre de symétrie et ne serait donc pas parfaitement cubique au-dessus de la température de transition [102]. Les dernières études, s'appuyant sur des calculs d'énergie de cohésion des composés SrTiO_3 et des premiers membres de la série $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, précisent qu'à température

ambiante, une structure orthorhombique, similaire à celle du composé voisin SrZrO₃, pourrait être privilégiée car elle serait effectivement plus stable lors de l'exposition à de faibles ou de fortes pressions [113].

En terme d'application, les matériaux à structure pérovskite de type SrTiO₃ font l'objet d'une grande attention grâce à leurs nombreuses caractéristiques, allant des propriétés diélectriques à la supraconductivité, en passant par la ferroélectricité et la semi-conduction.

Les propriétés de semi-conduction et de supraconduction ont ainsi alimenté de nombreuses recherches depuis qu'il a été révélé que des électrons de conduction pouvaient être introduits par le biais de la réduction chimique ou de la substitution. Sous sa forme stœchiométrique en oxygène, SrTiO₃ correspond à une configuration électronique d^0 du titane, et est par conséquent isolant [114]. L'intérêt de la structure électronique peut être renforcée par l'apport de porteurs de charge supplémentaires via la réduction du matériau et l'introduction de lacunes d'oxygène (SrTi^{+IV}_{1- $\delta/2$} Ti^{+III} _{$\delta/2$} O_{3- δ}), ce qui a la particularité de transformer le comportement isolant en comportement métallique, et ce pour de très faibles niveaux de dopage électronique. Au niveau structural, cette sous-stoechiométrie en oxygène entraîne une dégénérescence de la structure cubique des phases SrTiO_{3- δ} , qui adoptent alors une symétrie quadratique de groupe d'espace $P4/mmm$ [115,116].

A propos des conditions optimales de supraconductivité dans les semi-conducteurs, M. L. Cohen pose principalement l'accent sur la présence d'une grande dégénérescence des niveaux d'énergie, d'une importante densité d'états électroniques possibles, d'un grand nombre de porteurs de charge, et d'une constante diélectrique élevée [117]. De nombreux résultats montrent que SrTiO₃ répondrait aux attentes d'un tel matériau, tant au niveau expérimental [118,119,120,121,122] qu'au niveau théorique [123]. Contrairement aux mesures de piezorésistance [124], qui font office d'exception, les mesures de magnétorésistance [125,126] et de magnétisme [127] semblent confirmer et étoffer les informations provenant des mesures du nombre de porteurs et des mesures de conductivité [121,128,129,130,131,132], et permettent un recueil de données nécessaire au calcul des niveaux d'énergie électronique de SrTiO_{3- δ} afin de faciliter la compréhension des mécanismes de la supraconductivité. Néanmoins, ses « performances » demeurent à un très faible niveau, avec comme température maximale $T_c=0.3K$ [133,134,135,136].

L'augmentation du nombre de porteurs participant effectivement au processus de conduction reste cependant limité dans le cas de ce dopage électronique : en effet, comme il a été remarqué par la mesure du coefficient de Hall [137], seule une faible proportion des électrons générés par la création de lacunes participe à la conduction, la majeure partie se trouvant captée par les défauts lacunaires [138]. Des substitutions semblent cependant résoudre ce problème. Tels sont les cas des composés à substitution partielle de Ti par Nb, réalisés en vue d'améliorer la supraconductivité [139], ainsi que des composés issus de la solution solide entre Sr^{+II}Ti^{+IV}O₃ et La^{+III}Ti^{+III}O₃, c'est-à-dire La_xSr_{1-x}Ti^{+IV}_{1-x}Ti^{+III}_xO₃. Ces derniers présentent, à substitution équivalente ($x=\delta/2$), un taux d'électrons libres supérieur à celui observé pour SrTi^{+IV}_{1- $\delta/2$} Ti^{+III} _{$\delta/2$} O_{3- δ} [140].

I. 3. 2 LaTiO₃

LaTiO₃ a d'abord été annoncé de symétrie cubique comme la pérovskite idéale ABO₃ [141]. Cependant, ce résultat n'a pas été confirmé par les études suivantes qui ont validé une symétrie orthorhombique *Pbnm*, relative à une pérovskite distordue de type GdFeO₃ [142,143,144,145,146]. Cette structure est de type O' du fait de la présence d'un effet Jahn-Teller s'exerçant sur l'électron $3d^1$ et venant s'ajouter à la structure de type O (*Pbnm*) qui découle de contraintes purement géométriques liées à la structure de type GdFeO₃.

La variation du nombre d'électrons de la couche 3d via l'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique permet l'obtention de matériaux du type LaTiO_{3+δ} ($0 < \delta < 0.5$), dont l'état totalement oxydé est LaTiO_{3.5} (ou La₂Ti₂O₇). Mis en évidence dès les années 1970 [147,148], ce dernier a été découvert comme étant le matériau ferroélectrique affichant la plus haute température de transition (1770K) [149]. Il est le terme n=3 de la famille des pérovskites lamellaires A_{n+1}B_{n+1}O_{3n+5}. Les premières tentatives de caractérisation structurale à température ambiante ont opposé deux études : l'une menée par K. Sheunemann et proposant le groupe d'espace *Pna2₁* [150] et l'autre menée par M. Gasperin et proposant le groupe d'espace *P2₁* [151]. Une étude ultérieure utilisant la diffraction électronique en faisceau convergent a suggéré que la confusion était due à une micro-distorsion dans un des échantillons précédents, et a tranché en faveur de *P2₁* comme groupe d'espace à température ambiante, bien qu'une transition structurale vers une symétrie orthorhombique de groupe d'espace *Cmc2₁* ait lieu de 1053K à la température de fusion du composé, située aux alentours de 2273K [152,153]. Dans le but de clarifier le processus de distorsion ayant lieu dans cette phase, T. Williams *et al.* ont mené une étude approfondie par microscopie électronique haute-résolution et DRX sur monocristal [154,155,156]. L'existence d'une phase incommensurable entre 993K et 1053K est aussi mentionnée [152].

En termes de propriétés, LaTiO₃ affiche d'intéressantes caractéristiques, dont une revue a été réalisée par J. E. Greedan [157]. Ce matériau affiche un caractère isolant de type Mott-Hubbard avec un gap d'approximativement 0.2 eV entre la bande inférieure de Coulomb et la bande supérieure de Hubbard de l'orbitale $3d^1$ de Ti³⁺ [158,159]. D'abord décrit comme paramagnétique [160,161], il affiche en fait un arrangement antiferromagnétique des moments de spin de Ti³⁺ de 0.45 μ_B avec une température de transition de Néel T_N=146K, ainsi qu'une faible composante ferromagnétique de l'ordre de 0.015 μ_B, due à l'inclinaison des moments de spin découlant des distorsions structurales [144,162,163]. A noter que le comportement de LaTiO₃ est fortement lié à la stœchiométrie du matériau et son influence sur le degré d'oxydation de Ti (sous-stœchiométrie en La dans La_{2/3+y}Ti^{+III/+IV}O₃ avec $0 < y < 1/3$ ou sur-stœchiométrie en oxygène) [162,164,165,166,167]. Certaines études signalent T_N=125K [144,168,169], et d'autres auteurs T_N=110K [170]. Les causes de telles divergences sont probablement à imputer au changement de densité électronique sur l'orbitale $3d^1$ lié à une légère sur-stœchiométrie en oxygène, d'après F. Lichtenberg *et al.*, après avoir dressé, analysé et comparé le diagramme de phase des propriétés du système LaTiO_{3+δ} ($0 < \delta < 0.5$) avec les résultats des études précédentes [162]. Il est même précisé que ce changement de densité électronique découlant soit de la sur-stœchiométrie en oxygène, soit d'une déficience en La, entraîne l'évolution du comportement du composé de l'état d'isolant de Mott-Hubbard vers un état métallique [162,171].

I. 3. 3 Système SrTiO₃-LaTiO₃ (LST)

Du fait de leur différence de degré d'oxydation, de leur rayon ionique proche, ainsi que des propriétés conférées au matériau (conductivité, résistivité, catalyse, ...), la substitution de Sr²⁺ ($r_{Sr^{2+}}^{Z=12} = 1.44 \text{ \AA}$) par La³⁺ ($r_{La^{3+}}^{Z=12} = 1.36 \text{ \AA}$) s'est rapidement imposée. Le facteur de Goldschmidt, compris entre les valeurs $0.973 < t < 1.002$ selon le taux x de substituant inséré, répond aux critères définissant une structure pérovskite selon Goldschmidt [73]. Mais l'interprétation des modifications structurales en découlant laisse place à de nombreuses discussions, portant entre autres sur la pertinence de ce critère lors d'une substitution partielle où deux éléments différents se partagent un même site.

NB : dans le cas de pérovskites substituées en site A ou B, les rayons ioniques r_A et r_B pris en compte dans le théorème de Goldschmidt font intervenir la moyenne arithmétique des rayons ioniques de chaque élément présent, pondérés de leur coefficient stœchiométrique. Ainsi, le facteur de Goldschmidt correspondant au composé $A_xSr_{1-x}Ti_{1-y}B_yO_{3+\delta}$ sera défini par la formule suivante (cette formule considère le composé sous sa forme oxydée, c'est-à-dire contenant uniquement Ti⁴⁺ et/ou B²⁺. Dans l'hypothèse d'une phase partiellement réduite, il faudrait de la même manière tenir compte de la proportion de Ti³⁺ et/ou B^{z-w}):

$$t = \frac{[(1-x).r_{Sr^{2+}}^{Z=12} + x.r_A^{Z=12} + r_O]}{\sqrt{2}.[(1-y).r_{Ti^{4+}}^{Z=6} + y.r_B^{Z=6} + r_O]}$$

Deux cas sont à considérer à propos de l'accommodation de La³⁺ par SrTiO₃. Ils dépendent de l'atmosphère, et plus précisément de la pression partielle d'oxygène. Sous faible pression partielle d'oxygène, le phénomène de compensation électronique via la réduction du titane de Ti⁴⁺ à Ti³⁺ permet l'accommodation de La³⁺ au sein de SrTiO₃. En revanche, sous pression partielle d'oxygène élevée, Ti⁴⁺ est trop stable pour être réduit. L'électroneutralité est alors obtenue grâce à la compensation ionique. Alors que le premier cas est accepté par l'intégralité de la communauté scientifique, aucun consensus clair ne se dégage du second, laissant place à de nombreux doutes et interprétations sur l'origine de la compensation ionique. La divergence des paramètres de maille de la série La_xSr_{1-x}TiO_{3+δ} en fonction de x en est l'illustration (cf. Figure I.8).

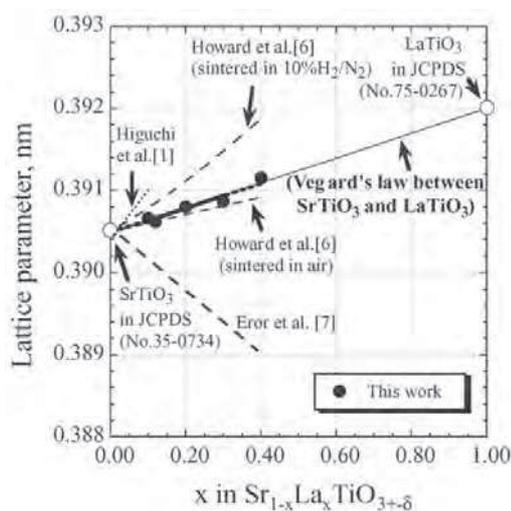


Figure I.8 : paramètres de maille à température ambiante en fonction de x pour la série La_xSr_{1-x}TiO_{3+δ} [172].

I. 3. 3. 1 Mécanisme d'accommodation de La^{3+} par compensation électronique

La première approche admet le phénomène de compensation électronique de La^{3+} via la réduction du titane de Ti^{4+} à Ti^{3+} , selon la notation de Kröger-Vink $\frac{1}{2}La_2O_3 + TiO_2 \rightarrow La_{Sr}^{\bullet} + Ti_{Ti}'$. L'électronneutralité du composé $La_xSr_{1-x}Ti^{+IV}_{1-x}Ti^{+III}_xO_3$ est ainsi respectée. Des conditions de synthèse réductrices sont nécessaires à la réduction de Ti. Ainsi, J. E. Sunstrom *et al.* annoncent une solution solide intégrale entre $SrTiO_3$ et $LaTiO_3$, de symétrie cubique de groupe d'espace $Pm-3m$ pour une teneur en lanthane inférieure à 20 %, orthorhombique $Ibmm$ pour $0.20 < x < 0.70$, et orthorhombique $Pbnm$ de type $GdFeO_3$ pour $x > 0.70$ [173]. Un des avantages de cette solution solide est la maîtrise totale du ratio Ti^{3+}/Ti^{4+} gouvernant les différentes propriétés magnétiques et électroniques de la structure : en effet, dans ces conditions de préparation, ce ratio Ti^{3+}/Ti^{4+} est totalement asservi par la teneur x en La^{3+} en raison de l'incapacité de la structure, d'une part à accommoder un excès d'oxygène, d'autre part à accepter des lacunes d'oxygène, contrairement à $SrTiO_{3,\delta}$ [173,174]. De nombreuses études explorent la structure électronique de $La_xSr_{1-x}TiO_3$ ainsi que les propriétés inhérentes [138,140,175,176,177,178,179].

I. 3. 3. 2 Mécanisme d'accommodation de La^{3+} par compensation ionique

Le deuxième cas considère une compensation électronique déficiente. Plusieurs théories s'affrontent sur le champ de la compensation ionique alors générée : a-t-on affaire à l'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique, ou alors à la création de lacunes cationiques ? Et dans ce dernier cas, s'agit-il de lacunes de strontium, de lacunes de lanthane, de lacunes de lanthane et de strontium, ou bien de lacunes de titane ? L'hypothèse de l'existence de lacunes de strontium selon la notation de Kröger-Vink $\frac{1}{2}La_2O_3 + TiO_2 \rightarrow La_{Sr}^{\bullet} + \frac{1}{2}V_{Sr}'' + Ti_{Ti}^x$, semble privilégiée par l'existence des phases sous-stœchiométriques $Sr_{1-3/2x}La_xTiO_3$. T. Y. Tien *et al.* ont été les premiers à témoigner de l'existence de telles phases répondant à la solution solide entre $SrTiO_3$ ($x=0$) et $La_{2/3}TiO_3$ ($x=0.67$). Ils ont observé une symétrie cubique simple pour $x < 0.467$, tandis que les échantillons $x > 0.467$ présentaient une sur-structure, liée à l'arrangement des lacunes entre elles, lacunes dont l'identification claire (de strontium ou de lanthane) n'a pas pu être résolue à l'époque [180]. J. Bouwma *et al.* ont obtenu des résultats similaires, ajoutant à l'étude l'assignation de la sur-structure évoquée par les précédents à une symétrie quadratique, similaire à celle évoquée par M. Abe *et al.* pour décrire le terme final de la série, $La_{2/3}TiO_3$ [181,182]. Au niveau structural, P. D. Battle *et al.* ont enrichi l'étude par microscopie électronique en transmission et diffraction électronique des composés $0.25 < x < 0.6$, justifiant la présence d'une symétrie orthorhombique pour les composés se rapprochant de $La_{2/3}TiO_3$ [183]. Cependant, ils ont éprouvé des difficultés à indexer le diagramme de DRX du composé $x=0.6$. Ce point a été résolu plus tard par C. J. Howard *et al.* qui ont finalement assigné au composé la symétrie orthorhombique et le groupe d'espace $Cmmm$ [184]. A noter que dans l'étude de P. D. Battle *et al.*, la présence d'environ 10% de TiO_2 pour le terme $x = 0.25$ reste inexplicée [183]. De plus, lors d'une étude sur les mécanismes de compensation de l'excès de charge apporté par l'insertion de La^{3+} dans la

structure SrTiO₃, R. Moos *et al.* remettent en cause l'existence d'un domaine de solution solide intégrale entre SrTiO₃ et La_{2/3}TiO₃. Après synthèse à 1673K, ils soulignent en effet la présence de TiO₂ en excès dans les compositions à teneur en La³⁺ supérieure à 40%. Cette phase disparaît lors de l'ajout d'une faible quantité de Sr (1% de la teneur en La³⁺) correspondant à la stœchiométrie Sr_{1-3/2x+0.01x}La_xTiO₃ [185]. L'existence d'une plage où subsisteraient en parallèle les mécanismes de compensation par création de lacunes en site Sr et en site Ti (à un maximum de 0.2%) serait responsable de ce comportement [185]. C. J. Howard *et al.* ont par la suite repris l'étude intégrale du système SrTiO₃-La_{2/3}TiO₃. Ils se sont concentrés sur l'étude des variations cristallographiques et les transitions de phases en fonction de la concentration en La³⁺ et de la température, sans pour autant expliciter la présence de TiO₂ présent en excès dans un grand nombre de leurs composés [186]. Cette distraction quant à la présence de TiO₂ semble donc accréditer la thèse soutenue par R. Moos *et al.* [185].

En résumé, selon l'hypothèse de compensation ionique considérée, lors des tentatives de formation sous air des composés La_xSr_{1-x}TiO₃, des lacunes V_{Sr}'' seraient créées, entraînant une sous-stœchiométrie en site A. Le respect de l'électroneutralité découle de l'occupation partielle des sites Sr²⁺, au nombre de trois, occupés par deux ions La³⁺ seulement. Cette hypothèse suggère l'apparition d'une nouvelle phase de type SrO, donnant lieu au mélange biphasique Sr_{1-3/2x}La_xTiO₃ + $\frac{x}{2}$ SrO_(RP/S), comme l'ont rapporté N. G. Eror *et al.* [187]. Bien que ces derniers ne purent l'observer, cette seconde phase apparaîtrait soit sous la forme d'une phase ségréguée aux joints de grain du composé (S) [188], soit sous forme de plans cristallographiques de type Ruddlesden-Popper (RP) venant s'intercaler dans le matériau [183,189,190].

Cependant, ces deux mécanismes de compensation, c'est-à-dire électronique et ionique, ne s'opposeraient pas totalement ; ils iraient plutôt de paire, s'alternant selon l'atmosphère sous laquelle se trouve le matériau : la compensation électronique succéderait à la compensation ionique lorsqu'on atteindrait de faibles pO₂. Les travaux de B. F. Flandermeyer *et al.*, qui portent sur le comportement de La_xSr_{1-x}TiO₃ face à des cycles d'oxydation-réduction à haute température (supérieure à 1473K), soutiennent cette hypothèse [191]. Le système répondrait alors à l'équation suivante :



Le troisième modèle, établi par M. E. Bowden *et al.*, se base sur le cas où la synthèse a lieu sous air. Le mécanisme de compensation anionique est alors considéré. L'accommodation au sein du matériau d'atomes d'oxygène sur-stœchiométrique O_{ss} selon la relation de Kröger-Vink $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{La}_{Sr}^{\bullet} + \text{Ti}_{Ti}^x + \frac{1}{2}\text{O}_{ss}''$ serait l'explication à la condition respectée d'électroneutralité de la structure [192]. L'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique en site interstitiel étant impossible dans le cas d'une pérovskite compacte, sa présence serait liée à l'apparition de plans de cisaillement « locaux » entre les octaèdres d'oxygène : alors qu'un seul atome d'oxygène est à dénombrer lorsque deux octaèdres voisins partagent un de leur sommet, un atome d'oxygène supplémentaire apparaît lorsque les octaèdres font « sommet à part » suite au cisaillement local de la structure (cf. Figure I.9).

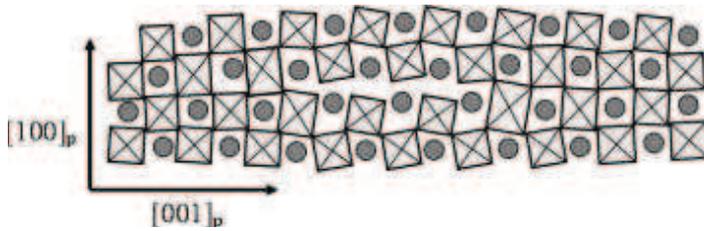


Figure I.9 : schéma du modèle structural proposé pour les composés à faible teneur en lanthane de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ suite à l'apparition des plans de cisaillement cristallin à l'origine de la sur-stoechiométrie en oxygène d'une pérovskite compacte classique (projection selon $[010]_{\text{pérovskite}}$) [193].

Les composés à haute teneur en La^{3+} ($x \geq 80\%$), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{3.4}$ et $\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.11}\text{TiO}_{3.44}$, donnent lieu à l'obtention de composés définis. Dans ces composés, l'oxygène sur-stoechiométrique est accommodé sous forme de plans perpendiculaires à $[110]_{\text{pérovskite}}$ qui viennent s'intercaler entre des blocs constitués de plusieurs couches de structure pérovskite. Ces plans de cisaillement séparent des couches de n plans de pérovskite « distordus », qui se trouvent alors décalées de $\frac{1}{2} [110]_{\text{pérovskite}}$ (cf. Figure I.10 et Figure I.11) [194]. Afin d'explicitier plus clairement ces caractéristiques structurales, la formulation sous la forme $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ leur est généralement préférée. Celle-ci permet en effet de rendre compte de l'aspect lamellaire de la structure en introduisant le terme n qui correspond au nombre de couches de pérovskite comprises dans les blocs, eux-mêmes séparés les uns des autres par les plans d'oxygène. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{3.4}$ et $\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.11}\text{TiO}_{3.44}$ correspondent respectivement aux composés $n=5$ et $n=4.5$ de cette série. A noter des divergences au niveau de la symétrie de la phase $n=5$: J. Canales Vasquez *et al.* relèvent une symétrie orthorhombique [194] différente de la symétrie monoclinique défendue par M. E. Bowden *et al.* [192]. C'est un des points sur lequel nous reviendrons un peu plus loin.

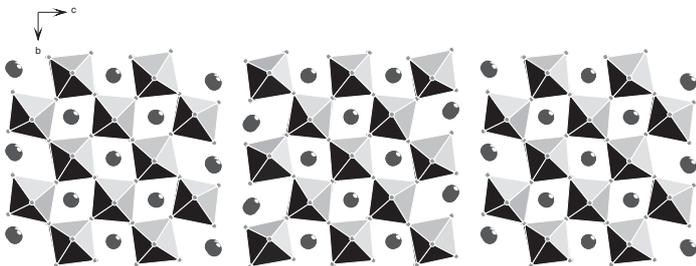


Figure I.10 : arrangement de blocs de pérovskite « distordus », séparés par des « plans de cisaillement cristallin » d' O^{2-} , pour le composé $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ avec $n=5$ (les ions Ti^{4+} se situent au centre des octaèdres formés par les ions O^{2-} . Les ions Sr^{2+} ou La^{3+} complètent le motif).

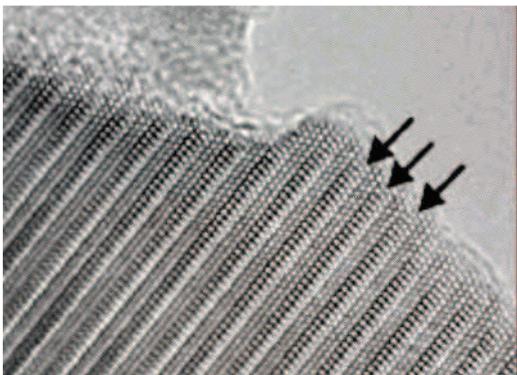


Figure I.11 : cliché HRTEM selon l'axe $[120]$, effectué sur le composé $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ avec $n=5$. Les flèches signalent les « plans de cisaillement cristallin » d' O^{2-} séparant les cinq couches de pérovskites [194].

Au-dessous de 80% de La^{3+} se produirait un mélange bi-phasique entre SrTiO_3 et un membre lamellaire dont la structure révélée par microscopie électronique serait similaire à celle de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [192]. J. Canales Vasquez *et al.* ont renforcé l'hypothèse soutenue par M. E. Bowden *et al.* [193,195]. La microscopie

électronique leur a permis de détecter, dans les composés SrTiO_3 substitués à 28.5 et 33% de La^{3+} , une population de défauts distribués plus ou moins aléatoirement selon la teneur en La^{3+} , et qu'ils assimilent à des défauts de type $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La diffraction électronique leur permet aussi de mettre en évidence la présence d'une surstructure cubique à face centrée, de paramètre $a=2.a_p$, non décelable par DRX. Elle serait le résultat d'une légère déviation des octaèdres découlant de l'accommodation des défauts par la matrice [195].

S. A. Howard *et al.* [196] et S. Hashimoto *et al.* [172] mettent l'accent sur l'augmentation croissante et linéaire de la maille de la structure conformément à un comportement de type loi de Végard. Les premiers renseignent d'une évolution linéaire régulière du paramètre de maille de la solution solide à symétrie cubique jusqu'à 20% de La^{3+} , tout comme l'avaient auparavant remarqué B. C. Tofield *et al.* [197]. Par la même méthode, S. Hashimoto *et al.* parlent dans un premier temps d'une limite de solubilité atteignant 40% de La^{3+} , limite encore récemment corroborée par Y. Tsvetkova *et al.* [198]. Ces premiers justifient ce phénomène grâce à la présence de Ti^{3+} due aux températures de synthèse élevées (entre 1723 et 1923K). Ils se ravisent cependant plus tard au vu des résultats de conductivité réalisés sur les composés $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ et $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$: l'indépendance entre la conductivité d'une part, et la pression partielle d'oxygène ainsi que la température d'autre part, semble leur indiquer la présence d'une seconde phase de type « cluster » ou « Ruddlesden-Popper » dans cette dernière composition, non détectable par DRX. Ils concluent alors à une limite de solubilité réelle comprise entre 10 et 30%, en accord avec les travaux de S. A. Howard *et al.* [196].

Les travaux de J. Canales Vasquez *et al.* ne révèlent quant à eux que 0.6% de Ti^{3+} sur le composé à 33% de La^{3+} synthétisé dans des conditions identiques à celles de S. Hashimoto *et al.*, ce qui exclut l'hypothèse d'une accommodation de La^{3+} par compensation électronique [195]. Dès lors, l'hypothèse d'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique sous la forme de défauts (« clusters ») de type $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ semble privilégiée.

Travaillant aussi sur $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ (composition à 30% de La^{3+} identique à celle de S. Hashimoto *et al.*), O. A. Marina *et al.* ne font aucune allusion à la présence de défauts malgré l'apparition pourtant très nette, par DRX, de pics de diffraction parasites [199].

I. 3. 3 Performances des LST en tant que matériau d'anode SOFC

En termes de conductivité électrique, après synthèse sous air, le matériau présentant les meilleures performances sous air (cf. Figure I.12) [62] ou sous $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ [200] parmi les compositions testées par J. Canales Vasquez *et al.* se révèle être le composé à 33% de La, qui est aussi répertorié comme étant le terme $n=12$ de la série $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$: $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19}$.

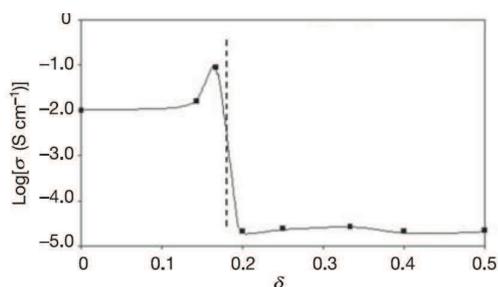


Figure I.12 : conductivité sous air des composés $\text{La}_{4/n}\text{Sr}_{(n-4)/n}\text{TiO}_{3+\delta}$ en fonction de la sur-stœchiométrie en oxygène δ . $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ correspond à $\delta = 0.167$ [62].

Après réduction de ce matériau sous Ar/5% H_2 pendant 48h à 1273K selon $Ti_{Ti}^x \rightarrow Ti_{Ti}^{\prime} + \frac{1}{2}V_O^{\bullet\bullet}$, les auteurs signalent un comportement métallique avec une conductivité de l'ordre de 60 S.cm⁻¹ et 40 S.cm⁻¹ à 1223K sous Ar/5% H_2 sec et humide, respectivement [200]. O. A. Marina *et al.* obtiennent quant à eux une conductivité maximale de 16 S.cm⁻¹ à 1273K et $pO_2=10^{-18}$ atm pour le composé $x=0.40$. Ils soulignent aussi l'importance du traitement de réduction à 1823K/8h sous Ar/ H_2 (4%) qui permet d'atteindre pour les composés $0.10 \leq x \leq 0.40$ des valeurs de conductivité comprises entre 80 et 360 S.cm⁻¹ à 1273K sous Ar/ H_2 (4%) [199]. Cependant, aucun état suffisamment métastable ne semble possible à atteindre, de nouvelles mesures sous les mêmes conditions suite à une oxydation à 1273K aboutissant à des valeurs de conductivité équivalentes aux composés non pré-réduits à haute température [199]. Se focalisant aussi sur le composé $La_{0.4}Sr_{0.6}TiO_{3.2}$, Q. X. Fu *et al.* signalent des valeurs de 1.8 S.cm⁻¹ et 50 S.cm⁻¹ à 1183K sous Ar/4% H_2 humide pour les matériaux préalablement réduits à 1183K/15h et 1593K/20h sous Ar/ H_2 (4%) sec, respectivement [66], tandis que le composé $x=0.30$ préparé sous air par S. Hashimoto *et al.* possède une conductivité de l'ordre de 1 S.cm⁻¹ [172].

Une autre étude, plus approfondie, s'est également penchée sur l'impact des cycles rédox sur le composé 3D $x=0.30$ de la famille $Sr_{1-x}La_xTiO_{3+\delta}$ [201]. Il est observé qu'un frittage à 1773K sous N_2/H_2 (9%) permet l'obtention d'une conductivité de 100 S.cm⁻¹ à 1273K et $pO_2=10^{-13}$ Pa. Par la suite, la réoxydation sous air, en plus de l'importante détérioration des performances électrochimiques, conduit à une chute de la conductivité à 30 S.cm⁻¹. De plus, les auteurs mettent en garde contre l'importante expansion $\Delta l/l_0 \sim 0.5\%$ liée à l'oxydation et pouvant par la suite introduire un niveau de contraintes néfaste pour la cellule SOFC [201].

Sous Ar/5% H_2 sec, à 1173K, la résistance de polarisation R_p affiche une valeur de 4.56 $\Omega.cm^2$ à l'OCV, passant même à 2.97 $\Omega.cm^2$ sous H_2 humide [200]. Cette valeur, remarquablement basse par rapport à celle des travaux de O. Marina *et al.* (52 $\Omega.cm^2$), s'expliquerait par la différence d'état de réduction des matériaux testés [202]. En revanche, sous CH_4 humide, la R_p est quatre fois plus élevée, ce qui soulève le comportement électrochimique décevant de ces matériaux vis-à-vis du vaporeformage du méthane. Néanmoins, les puissances relevées ne sont pas si éloignées de celles figurant dans l'état de l'art des matériaux d'anode pour applications SOFC : une densité de courant de 119 mA.cm⁻² à 600mV ainsi qu'une densité de puissance de 76 mW.cm⁻² ont été obtenues pour un fonctionnement à 1173K sous 100% H_2 humide [200].

Le terme $x=0.6$ et $\delta=0.04$ des pérovskites sous-stœchiométriques en site A du type $Sr_{1-3/2x}La_xTiO_{3-\delta}$ présente quant à lui une conductivité électrique de 7 S.cm⁻¹ à 1203K et $pO_2=10^{-20}$ atm. Cependant, sans toutefois pouvoir la quantifier, la contribution ionique demeurerait extrêmement faible [60].

Afin d'améliorer l'activité électrocatalytique de ces composés, divers essais de substitution sur les sites A et B ont été réalisés.

I. 3. 4 Amélioration de l'activité électrochimique des LST via les substitutions cationiques

En plus de la substitution en site Sr par des éléments de degré d'oxydation +III tels que La^{3+} , amplement étudiée en raison des effets induits sur la structure électronique, la littérature nous renseigne sur de nombreux autres exemples de substitutions cationiques réalisées sur les sites A ou B de la pérovskite, dans l'idée d'améliorer les propriétés structurales, catalytiques et électrochimiques initiales du matériau, autant dans le cadre général de la chimie du solide que celui, plus spécifique, de la recherche de nouveaux matériaux pour application SOFC.

I. 3. 4. 1 Cérium

Des essais de substitutions partielles des différents cations constituant les titanates de strontium/lanthane ont été menés dans le but d'optimiser leurs propriétés. O. A. Marina *et al.* ont mené une étude sur la substitution partielle en site B de Ti par Ce [202,203]. Cependant, des rayons ioniques trop éloignés ($r_{\text{Ce}^{4+}}^{Z=6} = 1.15 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ti}^{4+}}^{Z=6} = 0.605 \text{ \AA}$) ont eu raison de cette tentative de substitution de Ti^{4+} par Ce^{4+} et ont mené à l'obtention d'un composite du type $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3\text{-Ce}_{1-y}\text{La}_y\text{O}_{2-\delta}$. En revanche, son insertion en site A a été démontrée par plusieurs auteurs dans d'autres systèmes chimiques présentant une structure pérovskite, avec pour conséquence une conduction de type métallique selon le taux de substituant [204,205,206,207].

Malgré la non-insertion du cérium en site B, les performances électrochimiques obtenues par O.A. Marina surpassent largement celles d'un composé non-substitué : au sein d'une cellule à électrolyte YSZ et cathode de Pt, la R_p de l'anode, mesurée à l'OCV sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ à 1123K, passe d'environ $40\text{-}50 \text{ \Omega}\cdot\text{cm}^2$ pour le composé sans Ce à $0.2 \text{ \Omega}\cdot\text{cm}^2$ pour le composite avec Ce. Ces auteurs obtiennent par ailleurs une surtension d'anode de 100 mV à 1123K pour une densité de courant de $210 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une résistance de polarisation $R_p=1.3 \text{ \Omega}\cdot\text{cm}^2$ sous H_2 à 973K [203]. Les performances enregistrées sous CH_4 ou $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ sont nettement moins bonnes, mais aucun dépôt de carbone n'est détecté.

I. 3. 4. 2 Manganèse

La substitution par Mn en site B a tout d'abord été étudiée par J. T. S. Irvine *et al.*. Ces auteurs soulignent une hausse non négligeable de la conductivité sous atmosphère réductrice des composés $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ par rapport aux composés non substitués, probablement du fait de la capacité du manganèse à se réduire plus facilement en Mn^{2+} que le titane [208]. Ce type de substitution a ensuite été repris par Q. X. Fu *et al.* qui ont déterminé un taux de substitution idéal correspondant à 60% de Mn en site B pour le terme $x=0.4$ de la série $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$: $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ [66]. Plus récemment, J. T. S. Irvine et son équipe ont repris l'étude des composés $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{38-\delta}$ et $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{38-\delta}$ [62,209,210].

En termes de conductivité, le composé $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ affiche une valeur de 1.5 S.cm^{-1} à 1083K sous $p\text{O}_2=10^{-18}$ bar. En termes de valeur de résistance de polarisation à 1173K sous $\text{H}_2\text{O}(3\%)/\text{CH}_4(97\%)$, celles-ci avoisinent les meilleures valeurs atteintes par les chromo-manganites de lanthane substituées au strontium, qui sont des matériaux d'anode de référence : $R_p = 0.82 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$ contre $R_p = 0.87 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$, respectivement [66,211]. Les matériaux de l'équipe de J. T. S. Irvine dépassent encore cette valeur, atteignant 0,7 et 0,57 $\text{ }\Omega.\text{cm}^2$ sous la même atmosphère, pour $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{38-\delta}$ et $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{38-\delta}$, respectivement, mais à 1223K cette fois-ci [62,209]. En comparaison, la valeur de R_p du composé non substitué est dix fois supérieure ($8.9 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$).

I. 3. 4. 3 Magnésium

D'après une étude menée par T. D. McColm *et al.*, la solubilité limite de la substitution aliovalente de Ti^{4+} par Mg^{2+} dans SrTiO_3 s'étend sur une plage de 5 à 7%. Des mesures d'impédances électrochimiques réalisées sur $\text{SrTi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$ ont révélées une augmentation de la conductivité et une énergie d'activation réduite vis-à-vis du composé non substitué [212].

I. 3. 4. 4 Calcium

De la même manière qu'avec Mg^{2+} , des tentatives d'insertion de Ca^{2+} en site Ti^{4+} ont été abordées. Cependant, son rayon ionique trop important vis-à-vis de Ti^{4+} ($r_{\text{Ca}^{2+}}^{Z=6} = 1.00 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ti}^{4+}}^{Z=6} = 0.605 \text{ \AA}$) ainsi que son affinité chimique plus grande vis-à-vis de Sr^{2+} privilégie son insertion en site Sr^{2+} , entraînant un excès d'éléments en site A et se traduisant par l'apparition d'une phase riche en Sr, de type Ruddlesden Popper [212].

En site A ont été réalisées les substitutions par Ca^{2+} dans le cas de pérovskites stœchiométriques ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ avec $0.7 < x < 1$) [213] et sous-stœchiométriques ($\text{La}_{2(1-x)/3}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ avec $x=0-0.1-0.4-0.8$) [213,214]. La meilleure conductivité relevée est celle du composé sous-stœchiométrique $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$, avec 50 S.cm^{-1} à 1000°C et $p\text{O}_2=5.10^{-19}$ atm [213].

I. 3. 4. 5 Yttrium

Les expériences menées par S. Hui *et al.* sur les phases $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ sous-stœchiométriques en site Sr [59], puis plus récemment par X. Huang *et al.* sur les composés stœchiométriques $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ [215], ont permis de révéler les performances notables des échantillons substitués à l'yttrium en ce qui concerne la conductivité : $\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.88}\text{TiO}_{3-\delta}$ affiche une valeur de 64 S.cm^{-1} à 1073K sous H_2 pur [59], tandis que $\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{TiO}_3$ présente une conductivité de 71 S.cm^{-1} à 1073K dans des conditions voisines [215]. Une étude réalisée sur $\text{Sr}_{1-0x}\text{Y}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ souligne également l'importance revêtue par le traitement de réduction sur la conductivité [216,217]. Ainsi, le matériau $\text{Sr}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_{3+\delta}$ synthétisé à 1573K/10h sous air affiche une conductivité de l'ordre de 1 et 50 S.cm^{-1} à 1083K sous $\text{Ar}/\text{H}_2(4\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ après réduction à 1183K/15h et

1573K/10h sous Ar/H₂(4%), respectivement [216]. De plus, un certain équilibre semble atteint par la structure, la conductivité demeurant à 20 S.cm⁻¹ à 1073K et pO₂=2.10⁻¹³ Pa après cinq cycles rédox, soit une valeur environ vingt fois plus élevées que celle affichée dans les mêmes conditions par le même matériau synthétisé sous air puis réduit à 1183K/15h [216].

Les composés Y_xSr_{1-x}TiO_{3+δ} affichent un domaine de solution solide inférieur à 4%at. de Y sous atmosphère oxydante. De même sous atmosphère réductrice où la limite de solubilité demeure inférieure à 10%at., contrairement à La_xSr_{1-x}TiO_{3+δ} qui affiche une solubilité totale [173]. La différence de rayon ionique entre La³⁺ et Y³⁺ expliquerait ce phénomène, et justifierait d'ailleurs la différence de domaine de solubilité sous air entre Sr_{1-1.5x}La_xTiO_{3-δ} (x≤60%) et Sr_{1-1.5x}Y_xTiO_{3-δ} (x≤8%) [60,59].

I. 3. 4. 6 Chrome

R. H. Mitchell *et al.* ont quant à eux étudié les transformations structurales du composé La_{1-x}Sr_xCr_{1-x}Ti_xO₃ [218]. Ils ont pu constater le caractère orthorhombique (x<0,7) ou quadratique (0,8<x<0,9), qui sont des symétries dérivant de la structure cubique à cause d'une dérive directionnelle des octaèdres (Cr,Ti)O₆ (atteignant probablement une distorsion maximale pour 0,4<x<0,5). Ces auteurs ne se sont pas penchés sur les performances électrochimiques de ces matériaux.

Les performances en conductivité des titanates de lanthane substitués au calcium et au chrome ont quant à elles été abordées par V. Vashook *et al.* [219,220]. Une conductivité maximale de 50 S.cm⁻¹ à 1273K sous Ar/H₂(5%) a été observée pour le composé orthorhombique La_{0,2}Ca_{0,8}Cr_{0,2}Ti_{0,8}O_{3-δ} de groupe d'espace *Pbnm* [219].

I. 3. 4. 7 Niobium

Les titanates de strontium substitués par Nb en site Ti ont été étudiés par J. T. S. Irvine *et al.* et publiés en 1996 [221]. L'accommodation de l'excès de charge apporté par Nb⁵⁺ est réalisée grâce à une sous-stoechiométrie en Sr se traduisant par la formulation Sr_{1-x/2}Ti_{1-x}Nb_xO_{3-δ}. Le composé x=0.25 de cette série affiche une conductivité optimale de 5.6 S.cm⁻¹ à 1203K et pO₂=10⁻¹⁸ atm. La substitution de La³⁺ en site Sr²⁺ suivant la formulation Sr_{0,7-y/2}La_{0,2}Ti_{1-y}Nb_y n'apporte aucun bénéfice notable à la conductivité, celle-ci ne dépassant pas 7 S.cm⁻¹ dans les mêmes conditions que précédemment [222]. Quelques années plus tard, P. Blennow *et al.* ont repris l'étude de ce système en accentuant les recherches sur l'effet du ratio A:B dans les composés Sr_{0,99}Ti_{1-x}Nb_xO_{3-δ}, Sr_{(1-x/2)0,99}Ti_{1-x}Nb_xO_{3-δ} et Sr_{(1-x)0,99}Ti_{1-x}Nb_xO_{3-δ} [223]. Le composé Sr_{0,94}Ti_{0,9}Nb_{0,1}O₃ réduit à 1673K/12h sous N₂/H₂(9%) s'avère posséder une conductivité supérieure à 120 S.cm⁻¹ à 1273K et pO₂=10⁻¹⁸ atm et être stable vis-à-vis des cycles rédox [224].

I. 3. 4. 8 Scandium

Les travaux réalisés par J. Canales Vasquéz *et al.* témoignent de l'insertion parfaite de Sc³⁺ en solution solide en site B dans le composé La₂Sr₄Ti_{6-x}Sc_xO_{19-δ} [225]. L'évolution des paramètres de maille des

phases réduites et non-réduites en fonction de la proportion de substituant ($0 < x < 1$) laisse place à des interprétations intéressantes. La présence de Sc^{3+} , malgré un rayon ionique similaire à Ti^{3+} ($r_{\text{Sc}^{3+}}^{Z=6} = 0.745 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ti}^{3+}}^{Z=6} = 0.67 \text{ \AA}$ [77]), provoque une variation de l'évolution des paramètres de maille. La raison serait que, sans dopage, les ions Ti^{3+} présents dans les phases réduites possèderaient la capacité de former des « paires Ti-Ti », raccourcissant alors les liaisons entre les atomes de titanes (c'est-à-dire les liaisons Ti-O-Ti), et ce malgré son rayon ionique, supérieur à celui de Ti^{4+} . Or, la présence de Sc^{3+} entraînerait une diminution de la concentration de Ti^{3+} en faveur de Ti^{4+} , plus stable, ce qui expliquerait un « gonflement » inattendu de la maille du fait de la rupture de ces « paires ».

Malgré une conduction moins bonne par rapport aux matériaux non-substitués, les performances relevées lors de tests sur les matériaux $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_{5.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{19.8}$ soulignent leur bonne capacité électrochimique permettant ainsi une activité sous méthane : à 900°C sous $3\%\text{H}_2\text{O}/97\%\text{CH}_4$, la valeur de résistance de polarisation ($1.2 \Omega.\text{cm}^2$) est plus de sept fois inférieure à celle du même composé non substitué ($8.9 \Omega.\text{cm}^2$). Les mesures d'OCV effectuées sous CH_4 humide sont de 1.013V à 850°C et 1.102V à 900°C . La forte dépendance avec la température, fonction du mécanisme réactionnel dominant la réaction, laisse présager soit d'une oxydation directe du méthane, soit d'un processus d'oxydation partielle, comme l'indiquerait la valeur de l'OCV expérimentale qui est inférieure à la valeur théorique. En conséquence, ces valeurs témoignent d'une activité catalytique certaine apportée par le scandium [225].

I. 3. 4. 9 Aluminium

Dans la même logique d'amélioration de l'activité catalytique des titanates $(\text{La,Sr})\text{TiO}_{3+\delta}$ via l'augmentation de la mobilité des ions O^{2-} , D. N. Miller *et al.* ont prolongé les recherches sur la substitution de Ti^{4+} par Sc^{3+} avec les cations trivalents Ga^{3+} et Al^{3+} [226]. En effet, ce cation est reconnu capable d'adopter un environnement de coordination inférieure à celle d'un octaèdre, contrairement à Ti, et donc de favoriser la migration des ions O^{2-} au sein d'une structure pérovskite. Deux composés ont été testés : le premier, $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{AlO}_{37.5}$ (LSTA1), est monophasé de symétrie cubique tandis que le deuxième, $\text{La}_6\text{Sr}_6\text{Ti}_{11}\text{AlO}_{38.5}$ (LSTA2), présente deux phases coexistantes : l'une cubique, l'autre lamellaire, similairement à la série $(\text{La,Sr})\text{TiO}_{3+\delta}$ [192,195]. La conductivité de LSTA1, de type n et supérieur d'un ordre de grandeur à celle de LSTA2, est de l'ordre de 1 S.cm^{-1} à 1173K et $p\text{O}_2=10^{-20} \text{ atm}$. L'explication de ce résultat résiderait dans l'effet néfaste de la seconde phase lamellaire, venant entraver le passage des électrons. En termes de performances électrochimiques, la cellule à électrolyte YSZ et cathode en Pt affiche à l'OCV une R_p anodique de 2.21 et $12.71 \Omega.\text{cm}^2$ à 1173K sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ pour LSTA1 et LSTA2, respectivement. Ces valeurs passent respectivement à 9.5 et $26 \Omega.\text{cm}^2$ sous $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ [226].

I. 3. 4. 10 Fer

Plusieurs auteurs ont étudié les titanates de strontium sous-stœchiométriques en site A de la forme $(\text{La,Sr})_{1-y}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux pour SOFC [227,228,229]. V. V.

Kharton *et al.* ont observé un effet opposé de la sous-stœchiométrie y et de la teneur x en Ti sur la valeur du TEC qui augmente ou diminue lorsque x ou y croît, respectivement. De plus, bien que néfaste à la conductivité électrique totale, une sous-stœchiométrie $y \geq 0.03$ favoriserait la conductivité ionique [229]. D. P. Fagg *et al.* ont quant à eux démontré que la sous-stœchiométrie y entraîne une augmentation de la stabilité du matériau à long terme, ainsi qu'une diminution de sa réactivité avec l'électrolyte YSZ. Ils ont montré que la réaction entre l'anode et l'électrolyte pouvait être évitée par substitution de Sr par La dans le composé $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ [228]. En revanche, en terme de conductivité, les composés sans lanthane affichent des performances d'un ordre de grandeur supérieures aux composés substitués au lanthane : $\sigma \sim 1 \text{ S.cm}^{-1}$ sous air à 800°C pour $\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Sr}_{0.97}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, alors que $\sigma \sim 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ dans les mêmes conditions pour $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ [228].

C. Y. Park *et al.* ont quant à eux étudié le composé stœchiométrique ($x=0.2$ et $y=0.45$) de la série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ dans le cadre de la recherche de nouvelles membranes à conduction ionique [230]. Ils constatent néanmoins l'instabilité de leurs matériaux lors de la réduction sous $\text{N}_2/\text{H}_2(5\%)$, instabilité se traduisant par la ségrégation de phases amorphes riches en fer et affectant probablement les performances ioniques.

I. 3. 4. 11 Cobalt

Le composé $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.07}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_{3-\delta}$, préparé par X. Li *et al.*, possède quant à lui de bonnes qualités de conducteur mixte, affichant des valeurs de conductivité électronique et ionique de 63 et $6.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 973K sous $\text{Ar}/\text{H}_2(5\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$, respectivement [231].

I. 3. 4. 12 Vanadium

Les vanadites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_{3-\delta}$ ($x=0.2-0.3$) ont été synthétisés par S. Hui *et al.* [232]. Ils affichent une conductivité électrique importante, supérieure à 120 S.cm^{-1} à 800°C et $p\text{O}_2=10^{-20} \text{ atm}$. Cependant, le passage sous atmosphère oxydante entraîne la formation irréversible d'une phase apatite vanadate $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ présentant de mauvaises performances électriques, ce qui rend réhivitoire leur utilisation en tant que matériaux d'anode SOFC.

Une équipe japonaise dirigée par K. Yoshii a exploré la substitution au vanadium dans les titanates de terres rares. Les composés $\text{CeTi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ n'ont cependant pas subi de cycles rédox attestant ou non de leur stabilité sous atmosphère oxydante [233].

Le matériau $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_3$ n'a quant à lui pas augmenté sensiblement l'activité électrocatalytique du matériau non substitué. Cependant, aucun dépôt de carbone n'a été repéré après tests sous méthane [63].

I. 4 Les titanates de baryum

Les titanates de baryum ont tout d'abord été étudiés sous leur forme BaTiO_3 en raison de ses propriétés ferroélectriques et structurales distribuées autour d'une température de Curie située à relativement basse température (environ 393 K) [234]. La structure de ce matériau subit de nombreuses transitions de phases induites par la température. La structure adopte une symétrie rhomboédrique en dessous de 168 K, orthorhombique de 168 à 268 K, quadratique de groupe d'espace $P4mm$ à température ambiante et jusqu'à 393 K, et cubique de groupe d'espace $Pm-3m$ au dessus de 393 K [235]. Il existe aussi une forme hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$, stable à très haute température, et premièrement décrite par R. D. Burbank *et al.* [236], avant d'être reprise puis ré-affinée par J. Akimoto *et al.* [237].

N. G. Eror *et al.* ont étudié le comportement électrique de la phase tétragonale entre 1073 et 1473 K, sous des pressions partielles d'oxygène variant de 1 à 10^{-19} atm. Leurs travaux témoignent d'une conductivité de l'ordre de 10^{-1} S.cm⁻¹ à 1173 K sous 10^{-19} atm [238,239]. Han-Il Yoo *et al.*, qui ont poursuivi cette étude, confirment ces résultats [240].

Les titanates de baryum substitués au lanthane correspondant à la stœchiométrie $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ont été étudiés en raison de la dépendance en température de leurs propriétés magnétiques. Dans ce système, deux mécanismes entrent en jeu dans l'accommodation de l'excès de charge apporté par La^{3+} : la compensation électronique ou la compensation ionique. Comme pour les LST, l'utilisation d'une atmosphère de synthèse réductrice permet la compensation électronique par la réduction d'une part de Ti^{4+} en Ti^{3+} , ce qui résulte en la formation de la solution solide $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_x^{+III}\text{Ti}_{1-x}^{+IV}\text{O}_3$ [197,241]. Sous atmosphère oxydante, pour $0 < x < 0.25$, la compensation cationique par la création de lacunes de Ti^{4+} prend le relais, menant à la formation d'un système biphasé entre la solution solide $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}^{+IV}(\text{V}_{\text{Ti}}^{''''})_{x/4}\text{O}_3$ et une ou plusieurs phases riches en titane et qui dépendraient de la teneur en baryum (cf. Figure I.13) [242,243,244].

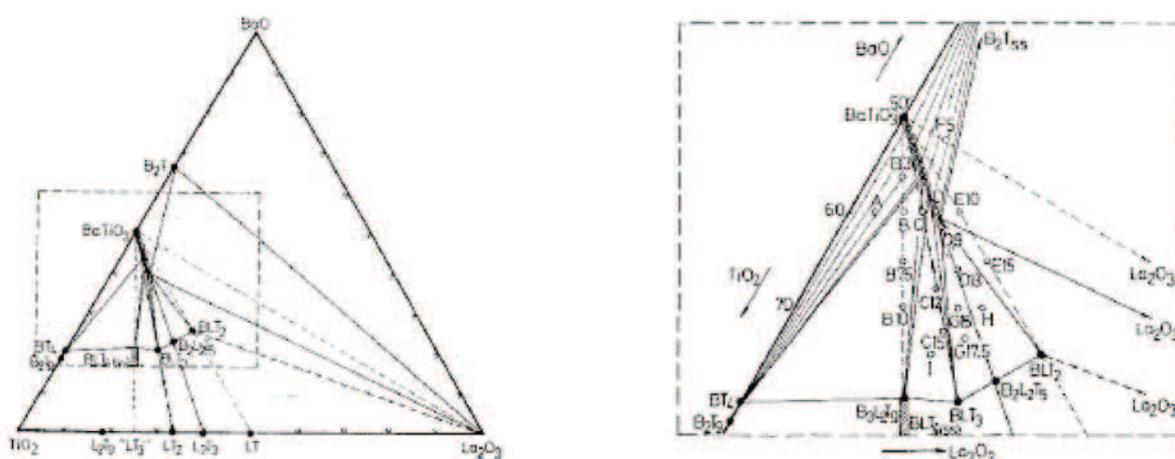


Figure I.13 : diagramme ternaire $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ [242].

Quelques études mentionnent cependant l'existence de lacunes cationiques en site Ba, aboutissant à la solution solide $\text{La}_{2/3x}\text{Ba}_{1-x}(\text{V}_{\text{Ba}}^{''})_{x/3}\text{TiO}_3$. Ce mécanisme se cantonnerait éventuellement à $x < 0.003$

[245,246,247,248,249]. Il semble en être de même lorsqu'on essaie d'insérer Ce^{3+} au lieu de La^{3+} en site Ba^{2+} [250,251], comme en témoigne la présence de pics parasites dans les composés $\text{Ce}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ des travaux de Y. Jin *et al.* [252]. A noter à propos de Ce que son insertion en site Ti a été réalisée sous les formes $\text{BaTi}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_3$ et $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x/4-y}\text{Ce}_{1y}\text{O}_3$ dans le cadre d'études portant sur les propriétés diélectriques et ferroélectriques [253,254].

La substitution par Fe permet de stabiliser la forme hexagonale lamellaire des composés $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ [255]. La part de conductivité ionique de ces phases s'avère cependant plus faible que celle des compositions voisines $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ [256] et $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ [257]. De plus, des problèmes de stabilité sont à attendre suite à la synthèse sous atmosphère contrôlée.

Sous atmosphère oxydante, l'insertion d'un métal de transition à degré d'oxydation variable en site Ti permet l'accommodation de La^{3+} tout en conservant une pérovskite stœchiométrique. Ainsi, dans le cadre d'une étude diélectrique, O. Parkash *et al.* ont étudié l'influence de la substitution isomolaire en lanthane et manganèse, permettant la formation de $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ pour $x \leq 0.1$ [258]. Au-delà de cette limite semble cependant subsister un mélange de phases.

Excepté les titanates de Ba substitués au Fe, aucun résultat n'est mentionné sur les propriétés catalytiques et électrochimiques de ces composés relatives à un fonctionnement en tant que matériau d'anode.

I. 5 Les phases de Ruddlesden-Popper

Les phases de Ruddlesden-Popper (RP), de formule générale $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, sont des phases lamellaires composées de n couches de pérovskite ABO_3 séparées par des plans AO de type NaCl (cf. Figure I.14). Elles font, qui plus est, preuve d'une grande flexibilité en ce qui concerne leur composition, pouvant accepter une large gamme d'éléments différents en chacun de leurs sites (A =alcalino-terreux, terres rares, etc., B =métal). Peuvent être cités en guise d'exemple les composés Sr_2MO_4 ($n=1$) avec $M = \text{Ti, In}$ [259] et les composés $\text{Sr}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($n=2$) avec $M = \text{Ti, Co, Fe, Mn, Cr, Al, Ga}$ [190,260,261,262,263,264,265].

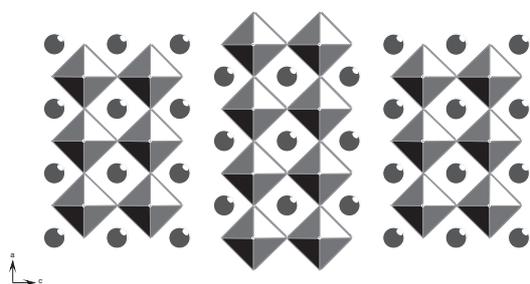


Figure I.14 : représentation de la structure $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$, terme $n=2$ de la série $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Les ions A^{2+} sont représentés en gris, les ions B^{4+} sont contenus dans les octaèdres formés par les ions O^{2-} .

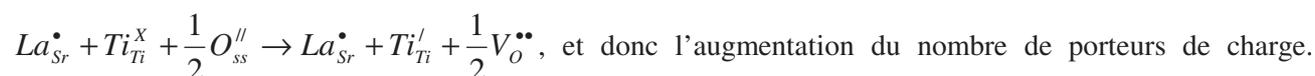
Bien que chimiquement assez proche, les phases de type $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ diffèrent structuralement des composés de type SrTiO_3 vis-à-vis de l'accommodation de La^{3+} en site Sr^{2+} . En effet, réalisée par W. Sugimoto *et al.* sous leur forme $(\text{Sr}_{0,95}\text{La}_{0,05})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ avec $n=1$ et 2 sous vide afin de contrôler le degré d'oxydation de Ti [266], elle ne permet pas l'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique sous air, contrairement aux sites interstitiels des composés $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [267,268], et entraîne l'apparition de phases parasites dont

$\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$, comme relevé par M. E. Bowden *et al.* [269] et mentionné par P. R. Slater *et al.* [60]. L'intervention du mécanisme de compensation électronique permet cependant l'accommodation de La^{3+} via la réduction aisée de Cr^{4+} en Cr^{3+} lors de la substitution isomolaire La/Cr, aboutissant aux composés monophasés $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_7$ [263,270].

La conductivité sous air et sous hydrogène de Sr_2TiO_4 , essentiellement électronique, demeure néanmoins inférieure à 10^{-3} et 10^{-1} S.cm^{-1} , respectivement. La substitution par In induit des propriétés de conductivité mixte protonique et électronique sous H_2 pour le composé $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0.97}\text{In}_{0.07}\text{O}_4$ [259]. Les phases substituées $\text{Sr}_3\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ (M=Al, Ga, Co) de C. Navas *et al.* affichent quant à elle des valeurs de conductivité comprises entre 10^{-6} et 10^{-2} S.cm^{-1} à $p\text{O}_2=10^{-20}$ atm et $873\text{K}<T<1073\text{K}$ [264,265].

I. 6 Conclusions et perspectives

Grâce à leur stabilité sous atmosphère réductrice et soufrée, les titanates de strontium à structure pérovskite ont déjà été le sujet de nombreuses études orientées vers la recherche de nouveaux matériaux d'anode pour application SOFC. Initialement défailante, le problème de la conductivité de SrTiO_3 a pu être résolu grâce à la substitution de Sr^{2+} par La^{3+} . En effet, sous des conditions d'atmosphère réductrice et en température, la présence de La^{3+} accroît la réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} selon la relation de Kröger-Vink



Néanmoins, bien que bon conducteur électronique, les composés sous-stœchiométriques $\text{Sr}_{1-3/2x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ possèdent un faible niveau de conductivité ionique provenant d'un manque de mobilité des ions O^{2-} et ne remplissent donc pas le cahier des charges d'un matériau d'anode pour application SOFC. La présence d'oxygène excédentaire dans les composés stœchiométriques $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$, évoluant d'une répartition aléatoire à une distribution sous forme de plans organisés à grande distance selon le taux x de substitution, favoriserait la création de lacunes d'oxygène nécessaire à l'obtention d'une bonne conductivité ionique tout en facilitant la réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} nécessaire à l'obtention d'une bonne conductivité électronique. Les composés stœchiométriques pourraient donc répondre à l'exigence de conductivité mixte. Néanmoins, outre l'absence de consensus réel sur leur symétrie et les mécanismes régissant la condition d'électronneutralité suite à l'accommodation d'un donneur d'électrons, la présence réelle ou supposée de une ou plusieurs phases parasites pourrait affecter les propriétés électriques et ioniques des composés à faible teneur en La^{3+} , similairement aux observations faites sur les titanates substitués à Fe et Al. De plus, les composés à faible teneur en La^{3+} et présentant une structure pérovskite 3D classique ne possèdent aucune activité catalytique ou électrochimique notable. La dimensionnalité de la structure des composés pérovskite à structure 2D (lamellaire) à haute teneur en La^{3+} , et contenant de nombreux plans d'oxygène excédentaire, permet d'envisager une amélioration de ces performances. Dans cette perspective, notre attention s'est premièrement portée sur l'approfondissement de l'étude des deux types de structure déployés par le système $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$, à savoir les structures de type pérovskite 3D classiques représentées par un faible taux de substitution en La^{3+}

compris entre $0 < x < 0.40$ et les structures de type pérovskite 2D lamellaire représentées par le composé $x=0.80$. L'étude de l'influence dans le champ des anodes pour SOFC de structure lamellaire 2D sera également prolongée via l'étude de $Sr_3Ti_2O_7$, membre $n=2$ de la structure de type Ruddlesden-Popper $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, dont la bonne activité électrochimique a déjà pu être constatée dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux de cathode.

La substitution par des éléments chimiques qui soient à la fois stables dans les conditions de fonctionnement d'une anode SOFC tout en présentant un degré d'oxydation mixte nécessaire à l'instauration de couples rédox doit logiquement permettre d'améliorer les propriétés catalytiques ou électrocatalytiques des matériaux. Dans cette perspective, Mn et Ce, grâce à la versatilité reconnue de leur degré d'oxydation, s'inscrivent en bons candidats au poste d'éléments de substitution. Leur apport positif vis-à-vis de l'application d'anode a également été souligné à diverses reprises dans les pérovskites 3D classiques. Alors que Mn s'avère capable d'intégrer sans grande difficulté le site B de la pérovskite, des problèmes d'encombrement stérique semblent néanmoins en interdire l'accès à Ce. Néanmoins, dans un premier temps, la ressemblance tant au niveau géométrique qu'au niveau chimique des cations La^{3+} et Ce^{3+} laisse envisager l'hypothèse d'une substitution de l'un par l'autre en site A de la pérovskite. De plus, $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ font intervenir deux éléments chimiques, Ba^{2+} et Sr^{2+} , appartenant tous les deux au groupe des alcalino-terreux. De propriétés chimiques voisines, ils se différencient nettement via leur rayon ionique ($r_{Ba^{2+}}^{Z=12} = 1.61 \text{ \AA}$ et $r_{Sr^{2+}}^{Z=12} = 1.44 \text{ \AA}$ [77]) qui engendre un gonflement de la maille au profit de Ba. Outre le fait que cette différence géométrique se répercute sur le mécanisme d'accommodation sous air de La^{3+} en site A, elle doit permettre la substitution de Ce en site B. L'effet de Ce en site octaédrique vis-à-vis de l'activité catalytique et/ou électrochimique pourra ainsi être évalué et comparé, en termes d'influence, avec la substitution par Ti et Mn via les composés du type $La_xBa_{1-x}(Ti_{1-y-z}Mn_yCe_z)_{1-w}O_3$ ($w=0$ ou $x/4$). Par ailleurs, notre motivation vis-à-vis du passage des composés LST aux composés LBT est doublée par l'effet que nous attendons d'un accroissement de la basicité de la structure du titanate, laquelle est susceptible de jouer sur la réactivité des matériaux vis-à-vis de certains réactifs ou intermédiaires réactionnels.

Notre intérêt s'est donc focalisé sur la substitution dans les composés à structures de type pérovskite 3D classique et de type pérovskite 2D lamellaire de La par Ce, Sr par Ba et de Ti par Mn et/ou Ce.

Références

- [1] en témoigne l'arrivée imminente du « peak oil », ou pic de Huber, qui représente le moment où l'extraction d'hydrocarbures atteindra son maximum avant de décliner du fait de l'épuisement des réserves.
- [2] www.manicore.com, 09/2009.
- [3] K. Alanne, A. Saari, V. Ismet Ugursal, J. Good, *Journal of Power Sources*, 158, 403 (2006).
- [4] E. Perry Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Nature* 400 (1999) 649.
- [5] S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Nature* 404 (2000) 265.
- [6] O. Kazuhito, K. Sato, *Journal of Ceramic Processing Research* 3 (2002) 114.
- [7] M. Mogensen, in *Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Material Science*, ed. S.Linderoth *et al.*, 26 (2005) 51.
- [8] P. Vernoux, J. Guindet, M. Kleitz, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 3487.
- [9] P. Vernoux, M. Guillodo, J. Fouletier, A. Hammou, *Solid State Ionics* 135 (2000) 425.
- [10] J. M. Klein, M. Hénault, C. Roux, Y. Bultel, S. Georges, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 331.
- [11] V. M. Janadhan, O. Deutschmann, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1192.
- [12] E. S. Hecht, G. K. Gupta, H. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee, L. Maier, O. Deutschmann, *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 40.
- [13] J. H. Koh, Y. S. Yoo, J. W. Park, H. C. Lim, *Solid State Ionics* 149 (2002) 157.
- [14] T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, M. Aizawa, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 588.
- [15] K. Girona, Thèse INPG Grenoble (2009).
- [16] B. Morel, Thèse INPG Grenoble (2005).
- [17] J. Laurencin, Thèse INPG Grenoble (2008).
- [18] S. C. Singhal, K. Kendall, in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier Ltd., p.229 (2003).
- [19] L. J. Gauckler, D. Beckel, B. E. Buegler, E. Jud, U. P. Muecke, M. Prestat, J. L. M. Rupp, J. Richter, *Chimia* 58 (2004) 837.
- [20] I. Yasuda, T. Ikita, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 1268.
- [21] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L. J. Gauckler, *Monatshefte für Chemie* 140 (2009) 985.
- [22] J. A. Kilner, R. A. De Souza, I. C. Fullarton, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 703.
- [23] S. P. Jiang, S. P. S. Badwal, *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 3777.
- [24] J. Mizusaki, H. Tagawa, S. Nakagawa, K. Hashimoto, *et al.*, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 52.
- [25] A. Bieberle, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* 135 (2000) 337.
- [26] A. Bieberle, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* 146 (2002) 23.
- [27] M. Mogensen, T. Lindegaard, *Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells* (1993) 484.
- [28] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 475.
- [29] P. Holtappels, I. C. Vinke, L. G. J. de Haart, U. Stimming, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 2976.
- [30] W. G. Bessler, J. Warnatz, D. G. Goodwin, *Solid State Ionics* 177 (2007) 3371.
- [31] J. Rossmeisl, W. G. Bessler, *Solid State Ionics* 178 (2008) 1694.
- [32] M. Vogler, A. Bieberle-Hütter, L. Gauckler, J. Warnatz, W. G. Bessler, *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) B663.
- [33] Q. X. Fu, F. Tietz, *Fuel Cells* 8 (2008) 283.
- [34] M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 3071.
- [35] D. Sarantaridis, A. Atkinson, *Fuel Cells* 07 (2007) 246.
- [36] K. Yang, J. H. Shen, K. Y. Yang, I. Ming Hung, K. Z. Fung, M. C. Wang, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 63.
- [37] K. Ahmed, K. Foger, *Catalysis Today* 63 (2000) 479.
- [38] J. C. Fisher, H. Steven, S. C. Chuang, *Catalysis Communications* 10 (2009) 772.
- [39] O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimoto, *Chemical Letters* (1992) 1953.
- [40] C. Batiot-Dupeyrat, G. Sierra, F. Mondragon, J. Barrault, J. M. Tatibouët, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 474.
- [41] G. Sierra, F. Mondragon, J. Barrault, J. M. Tatibouët, C. Batiot-Dupeyrat, *Applied Catalysis A : General* 311 (2006) 164.
- [42] D. La Rosa, A. Sin, M. Lo Faro, G. Montforte, V. Antonucci, A. S. Arico, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 160.
- [43] W. G. Bessler, S. Gewies, M. Vogler, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1782.
- [44] W. G. Bessler, in *Proceedings of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Lucerne, Switzerland, B1101 (2008)).
- [45] S. C. Singhal, K. Kendall, in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier Ltd. (2003) 149.
- [46] O. Costa-Nunes, R. J. Gorte, J. M. Vohs, *Journal of Power Sources* 141 (2005) 241.
- [47] R. J. Gorte, H. Kim, J. M. Vohs, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 10.
- [48] S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs, *Appl. Catalysis A* 200 (2000) 55.
- [49] S. Koutcheiko, Y. Yoo, A. Petric, I. Davidson, *Ceramics International* 32 (2006) 67.
- [50] E. Perry Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Nature* 400 (1999) 649.
- [51] J. Liu, B. D. Madsen, Z. Ji, S. A. Barnett, *Electrochem. Solid State Letters* 5 (2002) A122.

-
- [52] H. Kim, C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) A247.
- [53] Z. Xie, W. Zhu, B. Zhu, C. Xia, *Electrochemical Acta* 51 (2006) 3052.
- [54] S. Kramer, M. Spears, H.L. Tuller, *Solid State Ionics* 72 (1994) 59.
- [55] O. Porat, C. Heremans, H.L. Tuller, *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) 2278.
- [56] J.J. Sprague and H.L. Tuller, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 803.
- [57] H. Holtappels, F.W. Poulsen and M. Mogensen, *Solid State Ionics* 135 (2000) 675.
- [58] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *Solid State Ionics* 52 (1992) 43.
- [59] S. Hui, A. Petric, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) J1.
- [60] P. R. Slater, D. P. Fagg, J. T. S. Irvine, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 2495.
- [61] C. D. Savaniu, J. T. S. Irvine, non publié.
- [62] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 439 (2006) 568.
- [63] P. Vernoux, M. Guillodo, J. Fouletier, A. Hammou, *Solid State Ionics* 135 (2000) 425.
- [64] S. Tao, J. T. S. Irvine, *Nature Materials* 2 (2003) 320.
- [65] J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Mockli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Mathieu, J. Van Herle, K. RavindranathanThampi, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 229.
- [66] Q. X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) D74.
- [67] R. Mukundan, E. L. Brosha, F. H. Garzon, *Electrochemical Solid-State Letters* 7 (2004) A5.
- [68] Y. H. Huang, R. I. Dass, Z. L. Xing, J. B. Goodenough, *Science* 312 (2006) 254.
- [69] D. Marrero Lopez, J. Peña Martínez, J. C. Ruiz Morales, M. C. Martín Sedeño, P. Nuñez, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1027.
- [70] Y. Matsuda, M. Karppinen, Y. Yamazaki, H. Yamauchi, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1713.
- [71] R. Mukundan, E. L. Brosha, F. H. Garzon, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A5.
- [72] A. Cocco, F. Massazza, *Annalytica Chimica Acta (Rome)* 53 (1963) 892.
- [73] V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, W. Zachariasen, *Pt. VII Skrifter Norske Videnskabs-Akademi, Oslo* (1926) 117.
- [74] S. Geller, *Acta Crystallographica* 10 (1957) 248.
- [75] M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P. V. Hendriksen, F. W. Poulsen, *Solid State Ionics* 174 (2004) 279.
- [76] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica B25* (1969) 925.
- [77] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A32* (1976) 751.
- [78] H. Gränicher, *Helvetica Physica Acta* 29 (1956) 210.
- [79] K. A. Müller, *Helvetica Physica Acta* 31 (1958) 173.
- [80] L. Rimai, G. A. deMars, *Physical Review* 127 (1962) 702.
- [81] G. Rupprecht, R. O. Bell, B. D. Silverman, *Physical Review* 123 (1961) 97.
- [82] B. D. Silverman, *Physical Review* 125 (1962) 1921.
- [83] R. O. Bell, G. Rupprecht, *Physical Review* 129 (1963) 90.
- [84] F. W. Lytle, *Journal of Applied Physics* 35 (1964) 2212.
- [85] W. Kaiser, R. Zurek, *Physical Letters* 23 (1966) 668.
- [86] D. C. O'Shea, Thèse, Johns Hopkins University (1968).
- [87] W. Kaiser, R. Zurek, *Physical Letters* 23 (1966) 668.
- [88] W. G. Nilsen, J. G. Skinner, *Journal of Chemical Physics* 48 (1968) 2240.
- [89] D. C. O'Shea, R. V. Kolluri, H. Z. Cummins, *Solid State Communications* 5 (1967) 387.
- [90] R. F. Schaufle, M. J. Weber, *Journal of Chemical Physics* 46 (1967) 2859.
- [91] L. Rimai, J. L. Parsons, *Solid State Communications* 5 (1967) 381.
- [92] L. Rimai, *Bulletins of the American Physical Society* 7 (1962) 7.
- [93] H. Unoki, T. Sakudo, *Journal of Physical Society of Japan* 23 (1967) 546.
- [94] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica B28* (1972) 3384.
- [95] K. A. Müller, W. Berlinger, F. Waldner, *Physical Review Letters* 21 (1968) 814.
- [96] P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J. P. Petitet, C. Téqui, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (1982) 2639.
- [97] I. Hatta, Y. Shiroishi, K. A. Müller, W. Berlinger, *Physical Review B16* (1977) 1138.
- [98] K. Tsuda, M. Tanaka, *Acta Crystallographica A51* (1995) 7.
- [99] J. Friis, B. Jiang, J. Spence, K. Marthinsen, R. Holmestad, *Acta Crystallographica A60* (2004) 402.
- [100] Yu. A. Abramov, V. G. Tsirel'son, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, I. D. Brown, *Acta Crystallographica B51* (1995) 942.
- [101] W. Jauch, A. Palmer, *Physical Review, Serie 3 B - Condensed Matter* 60 (1999) 2961.
- [102] P. A. Fleury, J. F. Scott, J. M. Worlock, *Physical Review Letters* 21 (1968) 16.
- [103] G. Sorge, E. Hegenbarth, *Physica Status Solidi* 33 (1969) K79.
- [104] G. Sorge, E. Hegenbarth, G. Schmidt, *Physica Status Solidi* 37 (1970) 599.
- [105] E. Hegenbarth, in *Proceedings of the International Meeting on Ferroelectricity*, edited by V. Dvorak, A. Fouskova, P. Glogar (Institute of Physics of the Czechoslovak Academy of Science, Prague) 1 (1966) 104.
- [106] H. E. Weaver, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 11 (1959) 274.
- [107] W. Kleemann, H. Schremmer, *Physical Review B40* (1989) 7428.
- [108] H. Unoki, Y. Sakudo, *Journal of the Physical Society of Japan* 28 (1970) 125.

-
- [109] H. Unoki, T. Sakudo, *Physics Letters* 32A (1970) 368.
- [110] D. de Ligny, P. Richet, *Physical Review* B53 (1996) 3013.
- [111] S. Devanarayanan, P. S. Narayanan, *Indian Journal of Pure Applied Physics* 6 (1968) 714.
- [112] K. Itoh, K. Ochiai, H. Kawaguchi, C. Moriyoshi, E. Nakamura, *Ferroelectrics* 159 (1994) 85.
- [113] O. Le Bacq, E. Salinas, A. Pisch, C. Bernard, A. Pasturel, *Philosophical Magazine* 86 (2006) 2283.
- [114] M. Cardona, *Physical Review* 140 (1965) A651.
- [115] W. H. Gong, H. Yun, Y. B. Ning, J. E. Greedan, W. R. Datars, C. V. Stager, *Journal of Solid State Chemistry* 90 (1991) 320.
- [116] M. Kestigian, J. G. Dickinson, R. Ward, *Journal of the American Chemical Society* 79 (1957) 5598.
- [117] M. L. Cohen, *Physical Review* 134 (1964) A51.
- [118] T. Mitsui, W. B. Westphal, *Physical Review* 124 (1961) 1354.
- [119] E. Hegebarth, *Physica Status Solidi* 9 (1965) 191.
- [120] H. Granicher, O. Jakits, *Nuovo Cimento* 11 (1954) 480.
- [121] H. P. Frederikse, W. R. Thurber, W. R. Hosler, *Physical Review* 134 (1964) A442.
- [122] H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, W. R. Thurber, *Journal of the Physical Society of Japan* 21 (1966) 32.
- [123] A. H. Kahn, A. J. Leyendecker, *Physical Review* 135 (1964) A1321.
- [124] O. N. Tufte, E. N. Stelzer, *Physical Review* 141 (1966) 675.
- [125] H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler, W. R. Thurber, *Physical Review* 143 (1966) 648.
- [126] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, W. R. Hosler, J. Babiskin, P. Siebenmann, *Physical Review* 158 (1967) 775.
- [127] H. P. Frederikse, G. A. Candela, *Physical Review* 147 (1966) 583.
- [128] J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. Amber, J. H. Becker, M. L. Cohen, C. S. Koonce, *Physical Review Letters* 14 (1965) 305.
- [129] A. J. Sievers, III, *Bulletin of the American Physical Society* 8 (1963) 208.
- [130] H. P. Frederikse, W. R. Hosler, *Physical Review* 161 (1967) 822.
- [131] O. N. Tufte, P. W. Chapman, *Physical Review* 155 (1967) 796.
- [132] C. Lee, J. Yahia, J. L. Brebner, *Physical Review* B3 (1971) 2525.
- [133] J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen, *Physical Review Letters* 12 (1964) 474.
- [134] Y. Haruyama, H. Fukutani, Y. Aiura, Y. Nishihara, T. Komeda, S. Kodaira, T. Maruyama, H. Kato, *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993) 543.
- [135] D. D. Sarma, S. R. Barman, H. Kajueter, G. Kotliar, *Europhysical Letters* 36 (1996) 307.
- [136] V. E. Henrich, R. L. Kurtz, *Journal of Vacuum Science and Technology* 18 (1981) 416.
- [137] W. Gong, H. Yun, Y. B. Ning, J. E. Greedan, W. R. Datars, C. V. Stager, *Journal of Solid State Chemistry* 90 (1991) 320.
- [138] N. Shanti, D. D. Sarma, *Physical Review* B57 (1998) 2153.
- [139] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, *Physical Review* 163 (1967) 380.
- [140] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai, K. Iye, *Physical Review Letters* 70 (1993) 2126.
- [141] M. Kestigian, R. Ward, *Journal of the American Chemical Society* 76 (1954) 6027.
- [142] W. D. Johnston, D. Sestrich, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 20 (1961) 32.
- [143] D. A. MacLean, H. N. Ng, J. E. Greedan, *Journal of Solid State Chemistry* 30 (1979) 35.
- [144] D. A. MacLean, J. E. Greedan, *Inorganic Chemistry* 20 (1981) 1025.
- [145] V. G. Zubkov, I. F. Berger, A. M. Artamonova, G. V. Bazuev, *Kristallografiya* 29 (1984) 494.
- [146] M. Eitel, J. E. Greedan, *Journal of the Less-Common Metals* 116 (1986) 95.
- [147] F. Queyroux, M. Huber, R. Collongues, *Comptes-Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris C* 240 (1970) 806.
- [148] J. K. Brandon, H. D. Megaw, *Philosophical Magazine* 21 (1970) 189.
- [149] S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, *Ferroelectrics* 8 (1974) 511.
- [150] K. Scheunemann, H. Mueller-Buschbaum, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 37 (1975) 1879.
- [151] M. Gasperin, *Acta Crystallographica* B31 (1975) 2129.
- [152] M. Tanaka, H. Sekii, K. Ohi, *Japanese Journal of Applied Physics* 24 (1985) 814.
- [153] N. Ishizawa, F. Marumo, S. I. Iwai, *Acta Crystallographica* B38 (1982) 368.
- [154] T. Williams, H. Schmalle, A. Reller, F. Lichtenberg, D. Widmer, J. G. Bednorz, *Journal of Solid State Chemistry* 93 (1991) 534.
- [155] H. W. Schmalle, T. Williams, A. Reller, A. Linden, J. G. Bednorz, *Acta Crystallographica* B49 (1993) 235.
- [156] T. Williams, F. Lichtenberg, D. Widmer, J. G. Bednorz, A. Reller, *Journal of Solid State Chemistry* 103 (1993) 375.
- [157] J. E. Greedan, *Journal of the Less Common Metals* 111 (1985) 335.
- [158] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, *Physical Review Letters* 55 (1985) 418.
- [159] T. Arima, Y. Tokura, J. B. Torrance, *Physical Review* B48 (1993) 17006.
- [160] D. B. Rogers, A. Ferretti, D. H. Ridgley, R. J. Arnott, J. B. Goodenough, *Journal of Applied Physics* 37 (1966) 1431.
- [161] J. E. Greedan, D. A. MacLean, *Institute of Physics: Conference Series No. 37* (1978) 249.

- [162] F. Lichtenberg, D. Widmer, J. G. Bednorz, T. Williams, A. Reller, *Zeitung of Physics B-Condensed Matter* 82 (1991) 211.
- [163] G. I. Meijer, W. Henggeler, J. Brown, O. S. Becker, J. G. Bednorz, C. Rossel, P. Wachter, *Physical Review B* 59 (1999) 11832.
- [164] Y. Tokada, T. Arima, Y. Tokura, C. Murayama, N. Môri, *Physical Review B* 48 (1993) 9677.
- [165] Y. Taguchi, T. Okuda, M. Ohashi, C. Murayama, N. Môri, Y. Iye, Y. Tokura, *Physical Review B* 59 (1999) 7917.
- [166] C. W. Moeller, *Journal of Chemical Physics* 27 (1957) 983.
- [167] D. A. Crandles, T. Timusk, J. E. Greedan, *Physical Review B* 44 (1991) 13250.
- [168] J. P. Goral, J. E. Greedan, D. A. MacLean, *Journal of Solid State Chemistry* 43 (1982) 244.
- [169] J. P. Goral, J. E. Greedan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 37 (1983) 315.
- [170] Y. Maeno, S. Awaji, H. Matsumoto, T. Fujita, *Proceedings of the 19th International Conference on Low Temperature Physics, Sussex* (1990).
- [171] D. A. Crandles, T. Timusk, J. D. Garrett, J. E. Greedan, *Physical Review B* 49 (1994) 16207.
- [172] S. Hashimoto, L. Kindermann, F. W. Poulsen, M. Mogensen, *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 245.
- [173] J. E. Sunstrom IV, S. M. Kauzlarich, P. Klavins, *Chemistry of Materials* 4 (1992) 346.
- [174] J. J. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen, *Physical Review Letters* 12 (1964) 474.
- [175] Y. Maeno, S. Awaji, H. Matsumoto, T. Fujijta, *Physica B* 165-166 (1990) 1185.
- [176] Y. Fujishima, Y. Tokura, T. Arima, S. Uchida, *Physica C* 185-189 (1991) 1001.
- [177] A. Fujimori, I. Hase, M. Nakamura, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, M. Abbate, F. M. F. De Groot, M. T. Czyzyk, J. C. Fuggle, O. Strebels, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, *Physical Review B* 46 (1992) 9841.
- [178] Y. Fujishima, Y. Tokura, T. Arima, S. Uchida, *Physical Review B* 46 (1992) 11167.
- [179] T. Katsufuji, Y. Tokura, *Physical Review B* 50 (1994) 2704.
- [180] T. Y. Tien, F. A. Hummel, *Transactions of the British Ceramic Society* 66 (1969) 233.
- [181] J. Bouwma, K. J. De Vries, A. Burggraaf, *Journal of Physica Status Solidi A* 35 (1976) 281.
- [182] M. Abe, K. Uchino, *Materials Research Bulletin* 9 (1974) 147.
- [183] P. D. Battle, J. E. Bennett, J. Sloan, R. J. D. Tilley, J.F. Vente, *Journal of Solid State Chemistry* 149 (2000) 360.
- [184] C. J Howard, Z. Zhang, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 4543.
- [185] R. Moos, T. Bischoff, W. Mensklou, K. H. Härdtl, *Journal of Material Sciences* 32 (1997) 4247.
- [186] C. J. Howard, G. R. Lumpkin, R. I. Smith, Z. Zhang, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 2726.
- [187] N. G. Eror, U. Balachandran, *Journal of Solid State Chemistry* 40 (1981) 85.
- [188] R. Meyer, R. Waiser, J. Helmbold, G. Borchardt, *Journal of Electroceramics* 9 (2002) 101.
- [189] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallographica* 10 (1957) 538.
- [190] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallographica* 11 (1958) 54.
- [191] B. F. Flandermeyer, A. K. Agarwal, H. U. Anderson, M. M. Nasrallah, *Journal of Materials Science* 19 (1984) 2593.
- [192] M. E. Bowden, D. A. Jefferson, I. W. M. Brown, *Journal of Solid State Chemistry* 117 (1995) 88.
- [193] J. Canales Vasquez, M. J. Smith, J. T. S. Irvine, W. Z. Zhou, *Advanced Functional Materials* 15 (2005) 1000.
- [194] J. Canales Vasquez, J. T. S. Irvine, W. Z. Zhou, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 2039.
- [195] J. Canales Vasquez, S. Tao, M. Patrakeevev, J. T. S. Irvine, W. Zhou, J. Frade, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 801 (2004) 211.
- [196] S. A. Howard, J. K. Hau, H. U. Anderson, *Journal of Applied Physics* 65 (1989) 1492.
- [197] B. C. Tofield, W. R. Scott, *Journal of Solid State Chemistry* 10 (1974) 183.
- [198] Y. Tsvetkova, V. Kozhukharov, *Materials and Design* 30 (2009) 206.
- [199] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Solid State Ionics* 149 (2002) 21.
- [200] J. Canales Vasqu ez, S. W. Tao, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 159 (2003) 159.
- [201] S. Hashimoto, L. Kindermann, P. H. Larsen, F. W. Poulsen, M. Mogensen, *Journal of Electroceramics* 16 (2006) 103.
- [202] O. A. Marina, L. R. Pederson, in *5th European SOFC Forum* (2002) 481.
- [203] O. A. Marina, J. W. Stevenson, *Electrochem. Society Proceedings* 26 (2002) 91.
- [204] J. E. Sunstrom IV, S. M. Kauzlarich, M. R. Antonio, *Chemistry of Materials* 5 (1993) 182.
- [205] M. Onoda, M. Yasumoto, *Journal of Physics : Condensed Matter* 9 (1997) 5623.
- [206] T. Yokoya, T. Sato, H. Fujisawa, T. Takahashi, *Physical Review B* 59 (1999) 1815.
- [207] K. Yoshii, H. Abe, S. Tsutsui, A. Nakamura, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230 (2001) 900.
- [208] J. T. S. Irvine, P. R. Slater, A. Kaiser, J. L. Bradley, P. Holtappels, M. Mogensens, in *Ligerne SOFC Fom* (2000) 471.
- [209] A. Ovalle, J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vasqu ez, D. Marrero-Lopez, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1997.
- [210] M. J. Escudero, J. T. S. Irvine, L. Daza, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 43.
- [211] H. Uchida, S. Suzuki, M. Watanabe, *Electrochem. Solid State Letters* 5 (2002) A122.
- [212] T. D. McColm, J. T. S. Irvine, *Ionics* 7 (2001) 116.
- [213] V. Vashook, L. Vasylechko, M. Knapp, H. Ullmann, U. Guth, *Journal of Alloys and Compounds* 354 (2003) 13.
- [214] Z. Zhang, G. R. Lumpkin, C. J. Howard, K. S. Knight, K. R. Whittle, K. Osaka, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1083.

- [215] X. Huang, H. Zhao, W. Shen, W. Qiu, W. Wu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 2609.
- [216] Q. X. Fu, S. B. Mi, E. Wessel, F. Tietz, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 811.
- [217] Q. X. Fu, F. Tietz, *Fuel Cells* 08 (2008) 283.
- [218] R. H. Mitchell, A. R. Chakhmouradian, *Journal of Solid State Chemistry* 144 (1999) 81.
- [219] V. Vashook, L. Vasylechko, H. Ullmann, U. Guth, *Solid State Ionics* 158 (2003) 317.
- [220] V. Vashook, L. Vasylechko, J. Zosel, U. Guth, *Solid State Ionics* 159 (2003) 279.
- [221] J. T. S. Irvine, P. R. Slater, P. A. Wright, *Ionics* 2 (1996) 213.
- [222] P. R. Slater, D. P. Fagg, J. T. S. Irvine, *Journal of Material Chemistry* 7 (1997) 2495.
- [223] P. Blennow, A. Hagen, K. K. Hansen, L. R. Wallenberg, M. Mogensen, *Solid State Ionics* 180 (2009) 63.
- [224] P. Blennow, K. K. Hansen, L. R. Wallenberg, M. Mogensen, *Solid State Ionics* 179 (2008) 2047.
- [225] J. Canales Vasquez, J. C. Ruiz Morles, J. T. S. Irvine, W. Zhou, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) A1458.
- [226] D. N. Miller, J. T. S. Irvine, *Electrochemical Society Transactions* 7 (2007) 1447.
- [227] A. A. L. Ferreira, J. C. C. Abrantes, J. R. Jurado, J. R. Frade, *Solid State Ionics* 135 (2000) 761.
- [228] D. P. Fagg, V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, J. R. Frade, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1831.
- [229] V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, E. V. Tsipis, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, J. R. Jurado, J. R. Frade, *Journal of Solid State Chemistry* 7 (2002) 30.
- [230] C. Y. Park, D. X. Huang, A. J. Jacobson, L. Hu, C. A. Mims, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2227.
- [231] X. Li, H. Zhao, N. Xu, X. Zhou, C. Zhang, N. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 6407.
- [232] S. Hui, A. Petric, *Solid State Ionics* 143 (2001) 275.
- [233] K. Yoshii, H. Abe, *Journal of Alloys and Compounds* 343 (2002) 199.
- [234] A. J. H. Mante, J. Volger, *Physics Letters A* 24 (1967) 139.
- [235] R. H. Buttner, E. N. Malsen, *Acta Crystallographica B* 48 (1992) 764.
- [236] R. D. Burbank, T. E. J. Howard, *Acta Crystallographica I* (1948) 330.
- [237] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, *Acta Crystallographica C* 50 (1994) 160.
- [238] N. G. Eror, D. M. Smyth, *Journal of Solid State Chemistry* 24 (1978) 235.
- [239] J. Maier, G. Schwitzgebel, H. G. Hagemann, *Journal of Solid State Chemistry* 58 (1985) 1.
- [240] Han-Il Yoo, Chang-Rock Song, *Solid State Ionics* 135 (2000) 619.
- [241] J. E. Sunstrom, S. M. Kauzlarich, *Chemistry of Materials* 5 (1993) 1539.
- [242] G. H. Jonker, E. E. Havinga, *Materials Research Bulletins* 17 (1982) 345.
- [243] C. R. A. Catlow, G. W. Lewis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 47 (1986) 89.
- [244] D. Markovec, Z. Samardzija, U. Delalut, D. Kolar, *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995) 2193.
- [245] G. H. Jonker, *Solid State Electronics* 7 (1964) 895.
- [246] O. Saburi, *Journal of the Physic Society of Japan* 14 (1959) 1159.
- [247] V. J. Tennery, R. L. Cook, *Journal of the American Ceramic Society* 44 (1961) 187.
- [248] J. Daniels, K. H. Hardtl, D. Hennings, R. Wernicke, *Philips Res. Rep.* 31 (1976) 487.
- [249] M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, A. K. Agarwal, B. F. Flandermeyer, *Journal of Material Sciences* 19 (1984) 3159.
- [250] D. Makovec, Z. Samardzija, D. Kolar, *Journal of Solid State Chemistry* 123 (1996) 30.
- [251] D. F. K. Hennings, B. Schreinemacher, H. Schreinemacher, *Journal of the European Ceramic Society* 13 (1994) 81.
- [252] Y. Jin, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, J. Zhou, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 301.
- [253] J. H. Hwang, Y. Ho Han, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 1750.
- [254] D.-Y. Lu, X.-Y. Sun, M. Toda, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 650.
- [255] E. A. Mashkina, L. A. Dunuyshkina, A. K. Demin, M. Göbbels, R. Hock, A. Magerl. In: J. Huijsmans, Editor, *Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings Vol. 2, European Fuel Cell Forum, Switzerland* (2002) 695.
- [256] S. Marion, A. I. Becerro, T. Norby. *Ionics* 5-6 (1999) 385.
- [257] S. Steinsvik, T. Norby, P. Kofstad. In: R. Waser, S. Hoffman, D. Bonnenberg, C. Hoffman, Editors, *Proceedings Electroceramics IV, Fourth International Conference on Electroceramics and Applications, Augustinus Buchhandlung, Aachen* (1994) 691.
- [258] O. Parkash, D. Kumar, R. K. Dwivedi, K. K. Srivastava, P. Singh, S. Singh, *Journal of Material Science* 42 (2007) 5490.
- [259] T. Shimura, K. Suzuki, H. Iwahara, *Solid State Ionics* 104 (1997) 79.
- [260] S. E. Dann, M. T. Weller, *Journal of Solid State Chemistry* 115 (1995) 499.
- [261] S. E. Dann, M. T. Weller, D. B. Currie, *Journal of Solid State Chemistry* 97 (1992) 179.
- [262] J. Mizutani, *Journal of the Chemical Society (Japan) Ind. Ed.* 73 (1970) 1097.
- [263] I. Zvereva, I. German, Y. R. Smirnov, J. Choynet, *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) 127.
- [264] C. Navas, H. C. zur Loye, *Solid State Ionics* 93 (1997) 171.
- [265] C. Navas, H. L. Tuller, H. C. Zur Loye, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 737.
- [266] W. Sugimoto, M. Shirata, M. Takemoto, S. Hayami, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Solid State Ionics* 108 (1998) 315.
- [267] J. D. Jørgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, *Physical Review B* 40 (1989) 2187.
- [268] Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, *Superconductor Science & Technology* 4 (1991) S139.

-
- [269] M. E. Bowden, D. A. Jefferson, I. W. M. Brown, *Journal of Solid State Chemistry* 119 (1995) 412.
[270] R. H. Mitchell, A. R. Chakhmouradian, *Journal of Solid State Chemistry* 144 (1999) 81.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation structurale de titanates 3D et 2D

Nos travaux se sont premièrement orientés vers les phases $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$. Bien que cette famille ait déjà été amplement étudiée sous sa forme 3D correspondant à de faibles taux de substitution x en lanthane ($0 < x < 0.40$), l'influence sur les propriétés catalytiques et électrochimiques de la spécificité lamellaire 2D apportée par une teneur en lanthane plus importante ($x \geq 0.80$) n'a jamais été abordée. De plus, autant dans un cas que dans l'autre, aucun consensus clair ne ressort de l'état de l'art bibliographique quant à leurs caractéristiques structurales après synthèse sous air. Nous tenterons donc dans un premier temps d'éclaircir ces zones d'ombre. La possibilité de substituer partiellement le lanthane et le titane par du cérium et du manganèse sera ensuite envisagée dans les deux cas. Puis les titanates de baryum de structure pérovskite 3D et les titanates de strontium de structure Ruddlesden-Popper 2D seront explorés, avec ou sans substitution.

Dans ce chapitre, la démarche expérimentale sera d'abord présentée. Tous les matériaux de l'étude ont été préparés de la même façon, par une voie sol-gel de type Pechini, avant d'être caractérisés par diffraction X après synthèse sous atmosphère oxydante ou réductrice. Le comportement en réduction et l'influence d'une réduction préalable à haute température ont également été étudiés structurellement ainsi qu'à l'aide de mesures magnétiques et d'analyses thermogravimétriques.

II. 1 Démarche expérimentale

II. 1. 1 Synthèse

Tous les composés étudiés dans ce mémoire ont été préparés par voie sol-gel de type Pechini [1]. Un précurseur de Ti sous forme aqueuse a été obtenu à partir du mélange d'une solution d'isopropoxyde de titane (IV) (Alfa Aesar, 99.995%) avec de l'éthylèneglycol et de l'acide citrique dans les proportions molaires 1:20:5. Environ 0.5 mL d'eau distillée par gramme d'acide citrique a été ajouté afin d'aider à sa dissolution. Les différents éléments, obtenus à partir des précurseurs La_2O_3 (Rhodia, 99.99%), SrCO_3 (Alfa Aesar, 99.9%), BaCO_3 (Alfa Aesar, 99.95%), MnCO_3 (Alfa Aesar, 99.985%) et une solution de nitrate de Ce (obtenue à partir de la dissolution dans l'acide nitrique de $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, Alfa Aesar (99.9%)), ont ensuite été ajoutés au mélange dans le respect des proportions stœchiométriques. De l'acide nitrique a été ajouté régulièrement jusqu'à la dissolution complète des précurseurs. Aucun ajustement ultérieur de pH n'a été réalisé.

L'évaporation des solutions a été réalisée sur des agitateurs magnétiques chauffants jusqu'à l'obtention de gels. Ceux-ci ont ensuite été séchés puis pyrolysés durant une nuit dans une étuve à 523K. Après un premier broyage, les poudres obtenues ont été calcinées à 973K/5h sous air afin d'éliminer l'excès de matière organique résiduelle. Un second broyage suivi du pressage de la poudre sous forme de pastille ont amené à un ou plusieurs traitements thermiques de synthèse à 1673K/48h ou 1773K/24h sous air ou sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ jusqu'à obtention du matériau. Lors de cette étape, les pastilles ont été déposées sur un lit de poudre sacrificiel composé de poudre de même composition, et reposant lui-même sur une plaque en Pt ou en alumine, selon l'atmosphère de synthèse. Par la suite, les matériaux synthétisés sous air ont parfois été réduits sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ à 1173K/48h ou 1673K/24h afin d'étudier leur comportement dans une atmosphère se rapprochant de celle de fonctionnement d'une SOFC.

Dans la majorité des cas, un système de notation apposant les initiales de chaque élément présent dans la stœchiométrie a été adopté pour distinguer les différents composés. Ainsi, nous avons « L » pour le Lanthane, « S » pour le Strontium, « B » pour le Baryum, « T » pour le Titane, « M » pour le Manganèse et « C » pour le Cérium. Dans le cas de composés sous-stœchiométriques, la notation « ss » succède aux initiales des éléments du matériau.

II. 1. 2 Caractérisation

Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par diffraction X, microscopie électronique, XPS et analyses thermogravimétriques. Des analyses par diffraction des neutrons ont également été réalisées sur quelques compositions.

Les données de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre ont été enregistrées à température ambiante sur des diffractomètres Brüker de type AXS D8 Advance en géométrie de Bragg-Brentano (θ - θ ou

θ -2 θ) et utilisant les radiations $K\alpha_{1,2}$ de Cu. Plusieurs dispositifs d'acquisition ont pu être utilisés. Le premier, de configuration θ -2 θ , est constitué d'un monochromateur arrière en graphite suivi d'un détecteur à scintillation. Le deuxième, de configuration θ - θ , d'un filtre de Ni suivi d'un détecteur à scintillation. Le troisième dispositif, de configuration θ -2 θ , utilise également un filtre de Ni associé à un détecteur à canaux 1D (Linxeye). A noter que l'utilisation de filtres de Ni peut laisser apparaître des pics de diffraction parasites liés aux résidus des radiations $K\beta$.

Des données de DRX haute température (DRX-HT) ont été enregistrées sur un diffractomètre Brüker de type AXS D8 Advance équipé d'une chambre haute température Anton Paar HTK 1200 N et d'un détecteur 1D (VÅNTEC-1), et utilisant les radiations $K\alpha_{1,2}$ de Cu. Les poudres analysées ont été placées soit sur un support en Pt, soit sur un support en alumine. Les données ont été enregistrées sur une gamme angulaire $2\theta=20$ -80°, avec un temps d'acquisition de 0.2s par pas de 0.015°, de 298 à 1273K sous air et de 298 à 1073K sous Ar/H₂(2%). Des mesures ont été réalisées tous les 25K au chauffage et au refroidissement avec une rampe de 0.1 K.s⁻¹ entre deux paliers de température.

Les données de diffraction neutronique (DN) sur poudre ont été enregistrées à température ambiante sur une gamme angulaire $2\theta=0.3$ -160° avec un pas de 0.05° sur le diffractomètre haute résolution D2B à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble. Environ 8g de poudre ont été introduit dans un tube en vanadium, transparent aux neutrons, et irradié par un rayonnement de longueur d'onde $\lambda=1.59525(3)$ Å (valeur affinée en fixant, lors de l'affinement Rietveld des données de DN, les paramètres de maille préalablement déterminés par affinement des données de DRX sur poudre).

La résolution des structures a été menée à bien par affinements par moindres carrés suivant la méthode de Rietveld avec le programme FULLPROF [2]. Les profils de diffraction ont été simulés par une fonction de type Pseudo-Voigt. Les positions atomiques des éléments ont été affinées. Les facteurs d'agitation thermique isotropes B_{iso} des différents éléments pouvant occuper le site A ont également été affinés tout en les contraignant à une même valeur, de même pour les différents éléments du site B et les atomes d'oxygène. L'asymétrie des raies de diffraction a été estimée via l'expression donnée par J. F. Bérar et G. Baldinozzi [3].

Les clichés de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED, pour Selected-Area Electron Diffraction) et l'imagerie haute résolution (HRTEM, pour High Resolution Transmission Electron Microscopy) ont respectivement été réalisés grâce à des microscopes électroniques en transmission de type Philips CM30 et JEOL 4000EX. Avant observation, les matériaux ont été finement broyés et dispersés sur un film carbone déposé sur une grille de Cu.

Les analyses par spectroscopie de photoelectron X (XPS) ont été réalisées sur un spectromètre de type VG ESCALAB 220XL. Elles permettent de remonter au degré d'oxydation des différents éléments chimiques présents en surface des composés testés.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur une masse de composé m_0 , à l'aide d'un appareil de type TG 92-16.18 (SETARAM Instrumentation) équipé d'un unique creuset en Pt de 1300 μL . Les rampes de montée et de descente en température sont de 2 et 4 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivement, avec un palier à 1273K/15min (1673K/15min pour LCST-R et LST-R). Les expériences réalisées se sont déroulées sous air, à partir de matériaux directement synthétisés sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$, ou alors synthétisés à 1773K/24h sous air avant d'être réduits sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ à 1173K/48h ou 1673K/24h. Elles ont consisté à suivre le gain (ou la perte) en oxygène correspondant à l'oxydation (ou la réduction) du matériau via l'évolution de la masse relative $\frac{\Delta m}{m_0}$, avec Δm la prise de masse relative, m_0 la masse du composé analysé à l'instant $t=0$. La

concentration lacunaire d'oxygène $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ correspondante (ramenée à la quantité molaire de composé) est alors calculée de la manière suivante : $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot \frac{M_{\text{composé}}}{M_{\text{O}}}$ avec $M_{\text{composé}}$ et M_{O} les masses molaires du composé analysé et de l'oxygène, respectivement.

Selon les composés, un traitement de réduction supplémentaire à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ suivi d'une nouvelle ATG a été réalisé afin de simuler l'exposition du matériau à un cycle rédox, cycle auquel un matériau d'anode pourra être exposé lors du fonctionnement d'une PAC de type SOFC.

Les mesures de susceptibilité magnétique de 5 à 300K ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Elles permettent le suivi de χ^{-1} , rapport du champ magnétique appliqué \vec{H} sur l'aimantation induite dans le matériau \vec{M} , en fonction de la température. Afin de se maintenir dans une zone de linéarité tout en ayant suffisamment de signal, l'intensité du champ magnétique appliqué est fixée à $|\vec{H}| = 1$ Tesla.

II. 2 Les titanates de lanthane et de strontium de structure pérovskite

3D

Comme évoqué dans le chapitre précédent, le domaine d'existence après synthèse sous atmosphère oxydante d'une solution solide dans le domaine riche en strontium du système $\text{SrTiO}_3\text{-LaTiO}_3$ est encore sujet à controverse. Des différents mécanismes de compensation proposés pour prendre en compte l'excès de charge associé à l'introduction de La^{3+} dans la structure perovskite, le plus probable serait l'insertion d'oxygène surstœchiométrique. Afin de clarifier ces différentes zones d'ombre, la caractérisation des phases définies par $x \leq 0.40$ a été reprise. Ensuite, afin de mieux cerner leur comportement en conditions de fonctionnement, les conséquences structurales de leur exposition à des températures élevées et à une atmosphère réductrice ont été étudiées.

Par la suite, diverses substitutions par des éléments catalytiquement et électrochimiquement actifs tels que Ce et Mn ont été réalisées sur certains des composés 3D de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$. Leur caractérisation structurale ainsi que l'étude de leur comportement dans des conditions proches de celles de fonctionnement ont également été explorées.

II. 2. 1 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ avec $x \leq 0.40$

Les composés $x=0.05-0.10-0.15-0.20-0.25-0.33-0.40$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ ont été synthétisés à 1773K/24h sous air avant d'être caractérisés par DRX.

Ils ont ensuite été réduits à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ dans des conditions proches de celles auxquelles ils seront assujettis lors d'un fonctionnement en tant qu'anode SOFC. Ces phases réduites ont été caractérisées par DRX et ont ensuite été soumises à une réoxydation sous air suivie par ATG afin d'en déduire le taux de réduction. Pour compléter ces caractérisations des mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur quelques compositions.

L'exposition à un traitement à 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ a enfin été réalisée afin de tenter d'expliquer l'importance des conditions de préparation sur la structure des composés et sur les différences de conductivité relevées dans les études antérieures. Toujours dans cette optique, après réoxydation sous air suivie par ATG, certains composés ont également pu subir un nouveau traitement de réduction sensé simuler un cycle rédox typique du fonctionnement d'un matériau d'anode SOFC.

II. 2. 1. 1 Caractérisation structurale par DRX et par diffraction électronique des composés $x \leq 0.40$ de la série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air

II. 2. 1. 1. a) Résultats

Les diagrammes de DRX des poudres des compositions $x \leq 0.40$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ témoignent de l'obtention de matériaux monophasés pour $0 < x \leq 0.20$. Pour des taux de substitution $x > 0.33$, une seconde phase apparaît, comme en témoigne le diffractogramme du composé correspondant à $x=0.40$ (cf. Figure II.1).

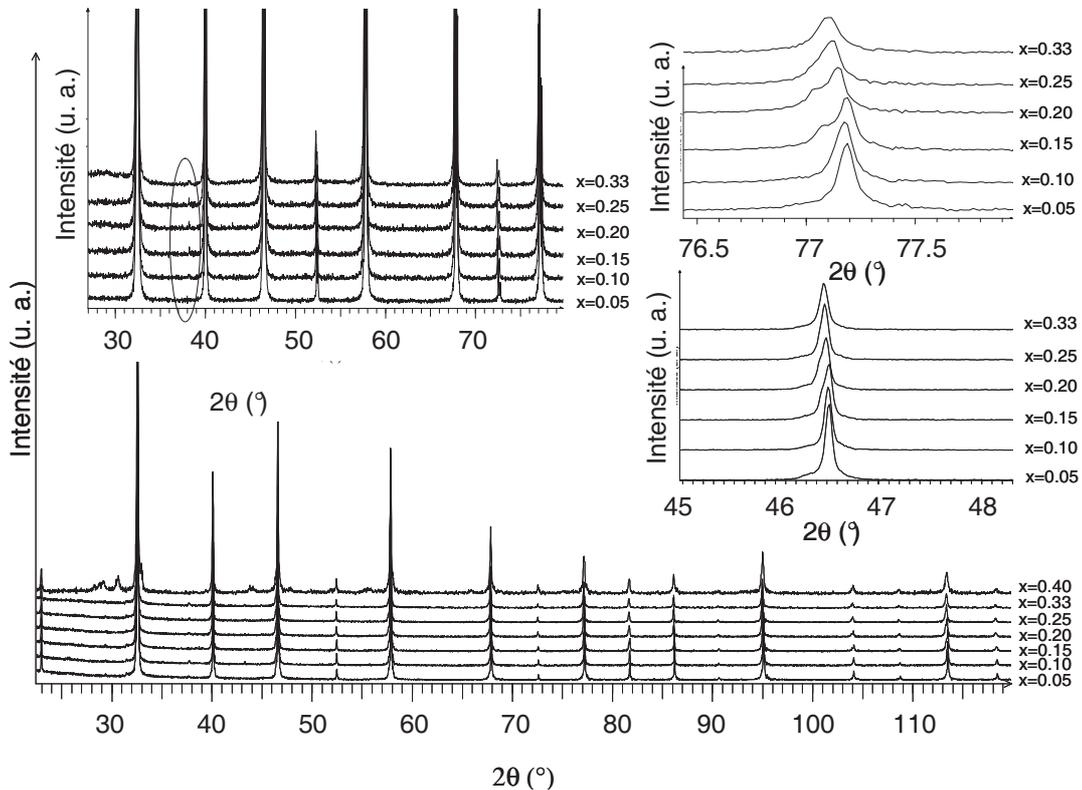


Figure II.1 : diagrammes de DRX sur poudre des composés $x=0.05-0.10-0.15-0.20-0.25-0.33-0.40$ (de bas en haut) de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air. Afin de distinguer le dédoublement des pics liés à un éventuel abaissement de la symétrie des composés, la contribution de la raie $\text{K}\alpha_2$ de Cu a été soustraite. Sur le diagramme $x=0.40$ de la figure principale, la présence de pics à $\sim 30^\circ$ témoigne clairement de la présence d'une ou plusieurs impuretés. En haut à gauche, la zone entourée met en valeur la présence d'un pic à 38° . En haut et en bas à droite, les zooms permettent de souligner le dédoublement des pics liés à l'abaissement de la symétrie de la phase pérovskite cubique idéale.

L'observation plus détaillée de ce diffractogramme permet d'assigner les pics de diffraction aux impuretés correspondant aux phases lamellaires $x=0.67$ et $x=0.80$ de la formulation $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ (cf. Figure II.2). Pour les compositions $x=0.25$ et $x=0.33$, une bosse est à noter sur le diffractogramme dans le même domaine angulaire, traduisant probablement un début de formation de ces phases secondaires.

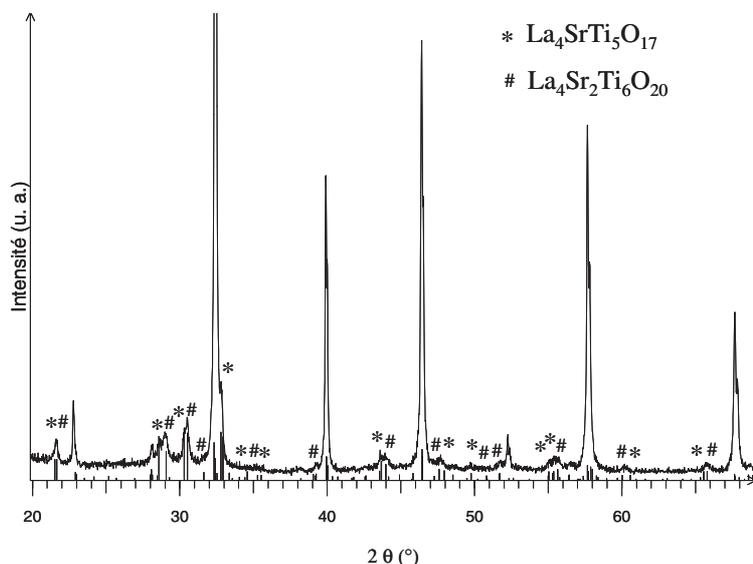


Figure II.2 : diagramme de DRX sur poudre du composé $x=0.40$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air. Indexés, le terme $x=0.80$ (*) et le terme $x=0.67$ (#).

Les composés $x=0.05$ et $x=0.10$ semblent adopter une symétrie cubique. L'affinement Rietveld des données de DRX sur poudre des composés $x=0.05$ et $x=0.10$ est cohérent avec une symétrie cubique $Fm-3m$ de paramètre a_p . Par contre, la présence d'un pic supplémentaire à $\sim 38^\circ$ ainsi que d'épaulements à $\sim 46.5^\circ$ et $\sim 77.1^\circ$ témoignent d'un abaissement de symétrie pour les compositions $0.15 \leq x \leq 0.33$ (cf. Figure II.1).

D'après l'interprétation de la théorie des groupes par P. M. Woodward, les différents groupes d'espace respectant la dégénérescence de la symétrie des pérovskites peuvent être cubique de type $Fm-3m$ ($2.a_p \times 2.a_p \times 2.a_p$), quadratiques de type $I4/mmm$ ($2.a_p \times 2.a_p \times 2.a_p$) ou $I4/mcm$ ($\sqrt{2}.a_p \times \sqrt{2}.a_p \times 2.a_p$), ou orthorhombique de type $Ibmm$ ($\sqrt{2}.a_p \times \sqrt{2}.a_p \times 2.a_p$) [4,5].

L'existence d'une surstructure ($2.a_p \times 2.a_p \times 2.a_p$) et d'un réseau de Bravais F est confirmée par diffraction électronique pour les compositions $x=0.15$ et $x=0.33$. Ce réseau peut également être décrit dans une maille centrée I de paramètres ($\sqrt{2}.a_p \times \sqrt{2}.a_p \times 2.a_p$) (cf. Figure II.3).

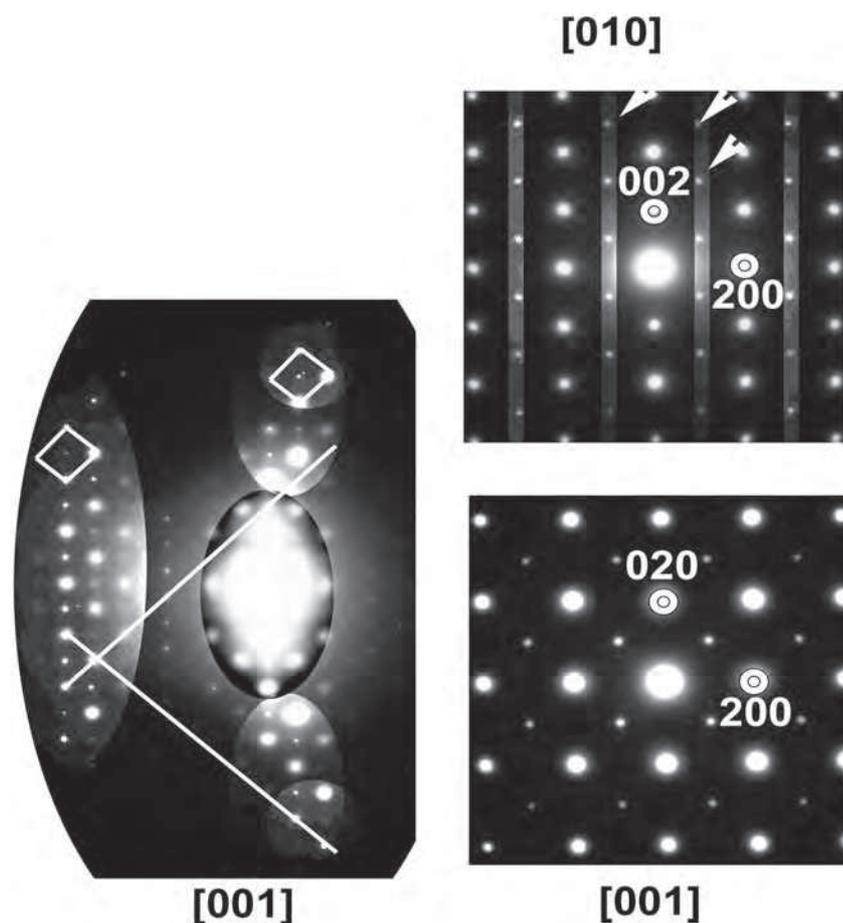


Figure II.3 : clichés de diffraction électronique du composé $x=0.15$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air. La reconstitution de l'espace réciproque conduit à une maille $\sqrt{2}.a_p \times \sqrt{2}.a_p \times 2.a_p$. La comparaison des zone de Laue 0 et 1 et notamment le fait que leur périodicité centrée soit la même (pas de décalage) conduit à un symbole d'extinction I.. conformément aux tables [6]. C'est-à-dire qu'il n'existe pas de plans de glissement perpendiculaire à c et que le réseau est I. Dans cette figure le contraste des zones de Laue a été artificiellement modifié. On peut aussi décrire cette maille dans une symétrie cubique F de paramètres $2.a_p$. Les spots moins intenses responsables de la surstructure sont indiqués par une flèche blanche. Le contraste de ces spots a été artificiellement augmenté de façon à les faire apparaître.

Cette surstructure permet effectivement d'expliquer la présence d'un pic supplémentaire aux alentours de 38° tout en écartant l'éventualité d'une impureté. Les épaulements plus ou moins prononcés sur les profils de DRX sont probablement dus à une déformation de la maille cubique en une maille quadratique. Un bon accord est obtenu entre le profil calculé et les points expérimentaux en considérant le groupe d'espace $I4/mcm$ (cf. Figure II.4).

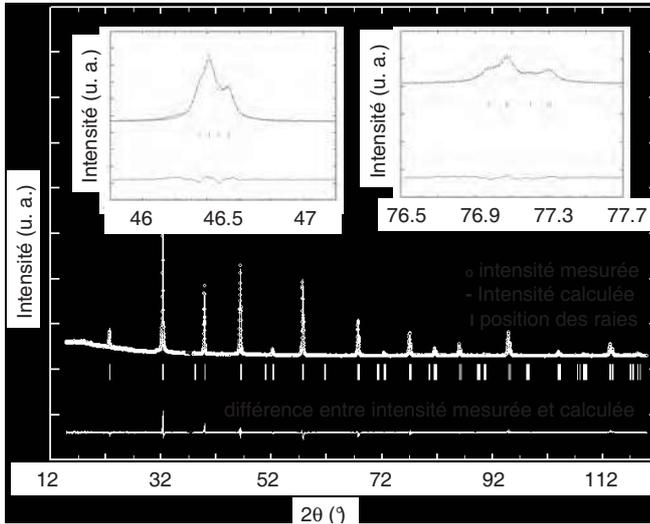


Figure II.4 : affinement Rietveld selon la symétrie quadratique $I4/mcm$ du diagramme de DRX sur poudre du composé $x=0.20$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air. Les deux zooms affichés témoignent de la qualité de l'affinement et permettent donc de confirmer le choix du modèle quadratique $I4/mcm$ dans l'interprétation du dédoublement de pics liés à l'abaissement de symétrie de la pérovskite cubique idéale.

Les paramètres structuraux déduits de l'affinement sont donnés dans le Tableau II.1. Dans tous les cas une occupation statistique des sites A de la perovskite par les atomes de lanthane et de strontium a été considérée. La surstœchiométrie en ion oxyde n'a pas été prise en compte.

	x=0.05	x=0.10	x=0.15	x=0.20	x=0.25	x=0.33
symétrie	$Pm-3m$	$Pm-3m$	$I4/mcm$	$I4/mcm$	$I4/mcm$	$I4/mcm$
a (Å)	3.90819(6)	3.90877(3)	5.5266(2)	5.52904(9)	5.5309(2)	5.5312(3)
b (Å)	-	-	-	-	-	-
c (Å)	-	-	7.8261(3)	7.8292(3)	7.8283(3)	7.8261(7)
V (Å ³)	59.694(3)	59.720(3)	239.04(2)	239.34(1)	239.47(2)	239.44(3)
R _p	5.15	4.95	5.31	5.00	5.00	5.04
R _{wp}	6.99	6.70	7.07	6.62	6.77	6.92
χ ²	2.72	2.12	2.44	2.08	2.26	2.18
R _{Bragg}	5.82	5.44	7.95	6.73	6.86	8.83

Tableau II.1 : résultats de l'affinement Rietveld des diagrammes de DRX sur poudre des composés $0 < x \leq 0.33$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air. Les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe.

L'évolution de V', volume « normalisé » de la maille, en fonction de x est donnée sur la Figure II.5. Le volume normalisé est défini comme étant le ratio de V, volume de la maille, par Z, nombre de motifs par maille. V' croît régulièrement jusqu'à se stabiliser pour $x > 0.20$.

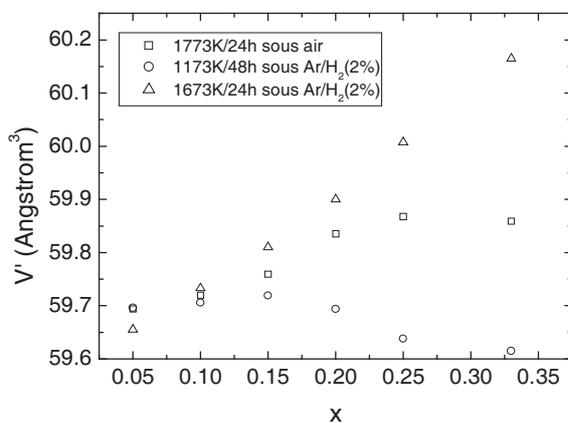


Figure II.5 : évolution du volume « normalisé » V' de la maille des composés $x=0.05-0.10-0.15-0.20-0.25-0.33$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air, et après réduction à 1173K/48h ou 1673K/24h sous $Ar/H_2(2\%)$ (obtenus par affinement Rietveld des données de DRX sur poudre). V' est défini comme le rapport du volume réel V de la maille sur le nombre de motif Z.

II. 2. 1. 1. b) Discussion

La série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ s'apparente à la série $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$. Pour ces deux séries faisant intervenir un cation de la famille des alcalino-terreux, l'accommodation de La^{3+} semble limitée à un taux de substitution $x \leq 0.33$ [7], conformément aux études de J. Canales Vasquez *et al.* [8,9] et S. Hashimoto *et al.* [10]. Au-delà, et en particulier pour le terme $x=0.40$, apparaissent les phases $x=0.67$ et $x=0.80$, également définies comme termes $n=6$ et $n=5$, respectivement, de la formulation $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ utilisée pour désigner les membres lamellaires à haute teneur en lanthane et en oxygène excédentaire du système $\text{SrTiO}_3\text{-LaTiO}_3$ [11]. Leur présence témoigne effectivement d'une limite de solubilité au-delà de laquelle les atomes de lanthane et l'oxygène excédentaire associé se regroupent pour former de nouvelles phases lamellaires 2D. Cependant, S. Hashimoto *et al.* se ravisent suite à la présence supposée de défauts venant perturber le comportement électrique de leurs composés, avant de se rattacher à la limite de $x=0.20$ antérieurement fixée par S. A. Howard *et al.* [12].

Le suivi du volume « normalisé » V' confirme ces dernières observations : son évolution croissante témoigne de la distribution aléatoire de La au sein de la structure, et donc de la présence d'une solution solide entre SrTiO_3 et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, jusqu'à atteindre la limite fixée par la composition $x=0.20$. Pour $0.20 \leq x \leq 0.33$, la stabilisation de l'évolution de V' indiquerait que les atomes de La commencent à se regrouper sous forme de « paquets », entraînant alors la formation d'une population de « défauts » plus ou moins étendus et riches en atomes de La et de O tels que les composés $n=6$ et $n=5$. Ces « défauts » demeureraient cependant insuffisamment cristallisés pour franchir le seuil de détection des rayons X, se traduisant juste par une légère modification du bruit de fond.

La création de lacunes V_{Sr}'' peut être définitivement écartée car elle devrait correspondre à une diminution de V' , comme observé dans le système $\text{SrTiO}_3\text{-La}_{2/3}\text{TiO}_3$. Le mécanisme de compensation anionique via la distribution d'oxygène surstœchiométrique homogènement répartie au sein de la structure semble donc être le mode de compensation privilégié pour expliquer la substitution de Sr^{2+} par La^{3+} . Néanmoins, pour des raisons d'encombrement stérique, l'impossibilité de l'oxygène surstœchiométrique à occuper les sites interstitiels d'une pérovskite compacte soulève des interrogations quant à son mode d'accommodation, interrogations ayant d'ailleurs déjà suscité diverses interprétations dans le cadre similaire de l'accommodation de tels oxygènes dans la pérovskite compacte de type $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ [13,14]. Une étude par microscopie électronique haute résolution a permis à J. Canales Vasquez *et al.* d'identifier et d'illustrer la nature de cet oxygène surstœchiométrique qui peut être assimilé à un défaut local (cf. Figure II.6) [9].

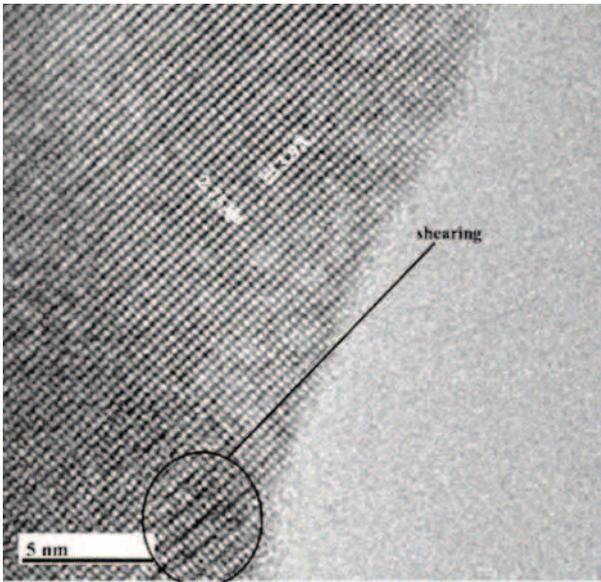


Figure II.6 : cliché de HRTEM réalisé par J. Canales Vasquez *et al.* selon l'axe de zone $[1-10]_{\text{pérovskite}}$ sur le composé $x=0.33$ de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$. La zone entourée montre la formation de domaines avec plans de cisaillement [9].

En effet, La^{3+} est générateur de défauts lors de la synthèse sous air car le mécanisme d'accommodation par compensation électronique $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ n'agissant pas, son insertion s'accompagne de la séparation par un de leurs sommets d'octaèdres voisins. A un atome d'oxygène occupant le sommet de deux octaèdres voisins succèdent deux atomes d'oxygène occupant chacun un des sommets de chaque octaèdre. Similairement à $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ [13], il a ainsi été créé localement par cisaillement de la structure un défaut d'oxygène surstoéchiométrique chargé négativement et venant compenser l'excès de charge apporté par La^{3+} (cf. Figure II.7).

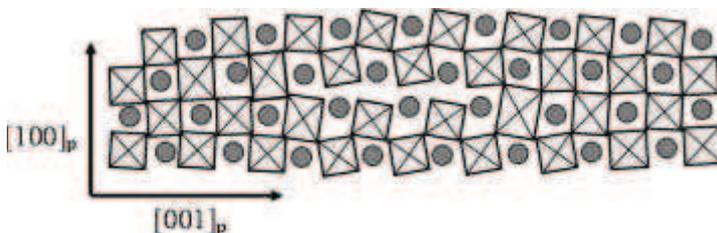


Figure II.7 : schéma du modèle structural proposé pour les composés à faible teneur en lanthane de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ suite à l'apparition des plans de cisaillement cristallographique à l'origine de la surstoéchiométrie en oxygène d'une pérovskite compacte classique (projection selon $[010]_{\text{pérovskite}}$) [9].

L'observation de la répartition de ces « défauts » permet d'entrouvrir la porte des mécanismes de distribution des différents cations au sein de la structure lors de la synthèse sous atmosphère oxydante. Plus la teneur x en La augmenterait, plus le système procéderait au regroupement de La afin de minimiser son énergie liée au désordre au sein de la matrice SrTiO_3 . La tendance générale serait donc au regroupement des « défauts » locaux créés par l'insertion de La dans SrTiO_3 . Cependant, la température aurait tendance à augmenter l'entropie du système et favoriser le désordre en agissant contre le regroupement des défauts, et donc en faveur d'une distribution aléatoire de La. La distribution de La au sein de SrTiO_3 semble donc découler de l'atteinte d'un équilibre entre ces deux phénomènes. Ainsi, pour un même traitement de synthèse de 1773K/24h, il paraîtrait normal au vu de ces principes que les composés à plus basse teneur x en La ($x \leq 0.20$) soient plus homogènes en ce qui concerne la distribution des « défauts » que ceux à teneur plus importante ($x \geq 0.25$), et donc que ces premiers puissent apparaître plus distordus structuralement car tout simplement plus organisés (cristallisés) à longue distance. Ce phénomène d'équilibre du désordre entropique peut aussi être mis en valeur en faisant varier, pour une composition fixe, la température et le temps du

traitement thermique de synthèse. Ainsi, réalisés en marge de ces travaux, les traitements thermiques de synthèse à 1273K/2h ou 1473K/3h sous air n'aboutissent pas, pour le composé $x=0.33$, au même résultat que le traitement thermique à 1773K/24h sous air : les deux premiers traitements mènent à une symétrie cubique $Pm-3m$ de paramètre $a \sim 3.906 \text{ \AA}$ ($V=59.55(1) \text{ \AA}^3$, $Z=1$) tandis que le dernier permet d'atteindre une symétrie quadratique $I4/mcm$ ($V=239.44(3) \text{ \AA}^3$, $Z=4$). Similairement, pour le composé $x=0.15$, la symétrie cubique $Pm-3m$ ($V=59.67(1) \text{ \AA}^3$, $Z=1$) résultant du traitement à 1273K/2h diffère de la symétrie quadratique $I4/mcm$ résultant des traitements à 1473K/3h et à 1773K/24h ($V=239.04(2) \text{ \AA}^3$, $Z=4$).

Concernant la caractérisation structurale en elle-même, la symétrie cubique $Pm-3m$ des composés $x=0.05$ et $x=0.10$ est conforme aux précédentes études rencontrées dans la littérature [10,12]. Pour $x \geq 0.15$, de faibles distorsions au niveau des octaèdres d'oxygène apparaissent. Celles-ci sont donc directement liées à l'augmentation de la teneur en La. Cependant, la faible interaction entre les rayons X et les atomes légers tels que l'oxygène explique pourquoi ces distorsions furent premièrement ignorées, avant d'être décelées pour les composés correspondant à $x=0.33$ et $x=0.285$ par J. Canales *et al.* via une étude par diffraction électronique [9]. Dans notre cas, en plus de la diffraction électronique, la conséquence des distorsions se manifeste également à travers la DRX. La raison pouvant être invoquée serait la très bonne cristallinité des composés synthétisés par voie liquide par rapport à ceux synthétisés par voie solide. La parfaite homogénéité des différents cations contenus dans la solution réactionnelle initiale faciliterait ensuite leur organisation à grande distance lors de traitements thermiques à température élevée, d'où la visibilité accrue des distorsions vis-à-vis de la diffraction des rayons X par rapport à une méthode de synthèse par voie solide traditionnelle. La caractérisation combinée des rayons X et de la diffraction électronique nous offre alors l'avantage de bénéficier d'informations supplémentaires utiles à la caractérisation de la structure, et nous permet de compléter les observations faites dans la littérature en privilégiant pour $x \geq 0.15$ une symétrie quadratique à une symétrie cubique $Fm-3m$ grâce à l'observation de dédoublements de plusieurs raies de diffraction (cf. Figure II.4). A noter que ces dédoublements sont moins flagrants pour $x=0.25$ et $x=0.33$, attestant d'une atténuation progressive des distorsions. Pour ces deux compositions, l'équilibre n'est peut-être pas atteint et il subsisterait un mélange de phases moins riche en La et de phases lamellaires du type $x=0.67$ ou $x=0.80$.

En terme de description, les distorsions des octaèdres TiO_6 à l'origine de la symétrie $I4/mcm$ peuvent se décrire à l'aide de la notation de Glazer sous la forme $a^0a^0c^-$, ce qui permet d'en illustrer la nature, à savoir la rotation en opposition de phase des octaèdres d'oxygène des couches adjacentes selon un seul des trois axes d'ordre 4 des octaèdres (cf. Figure II.8) [15].

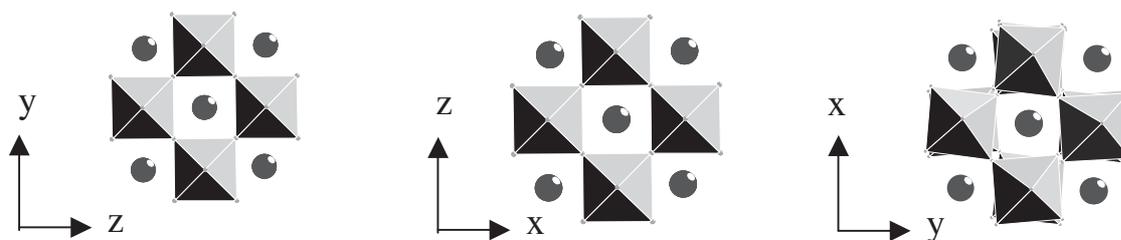


Figure II.8 : illustration de la notation de Glazer $a^0a^0c^-$ associée à la symétrie quadratique $I4/mcm$ et illustrant la rotation en opposition de phase des octaèdres des différentes couches consécutives suivant un seul des trois axes d'ordre quatre.

II. 2. 1. 1. c) Conclusions

Sous atmosphère oxydante, le respect de l'électroneutralité de la structure 3D suite à l'accommodation de La^{3+} par SrTiO_3 s'accompagne de l'insertion d'oxygène surstœchiométrique aléatoirement distribué sous forme de défauts pour $0 < x \leq 0.20$. Au-delà, ceux-ci se regroupent en défauts locaux plus étendus, dans un premier temps « transparents » à la diffraction des rayons X avant d'apparaître à partir de $x=0.40$ sous la forme des phases $x=0.67$ et $x=0.80$ (respectivement $n=6$ et $n=5$ de la formulation $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$), composés lamellaires 2D à oxygène surstœchiométrique organisé à grande distance. Il en découle une « pseudo » solution solide de symétrie cubique $Pm-3m$ pour $0 < x \leq 0.10$ et quadratique $I4/mcm$ pour $0.15 \leq x \leq 0.20$.

II. 2. 1. 2. Caractérisation structurale par DRX, par diffraction électronique et par susceptibilité magnétique des composés $x \leq 0.40$ de la série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ après réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$

II. 2. 1. 2. a) Résultats

Les diagrammes des données de DRX sur poudre des composés $x \leq 0.33$ réduits à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ sont donnés sur la Figure II.9. Après réduction, toutes les compositions apparaissent pures et témoignent d'un domaine de solution solide plus étendu. De plus, leur symétrie est cubique sur tout le domaine.

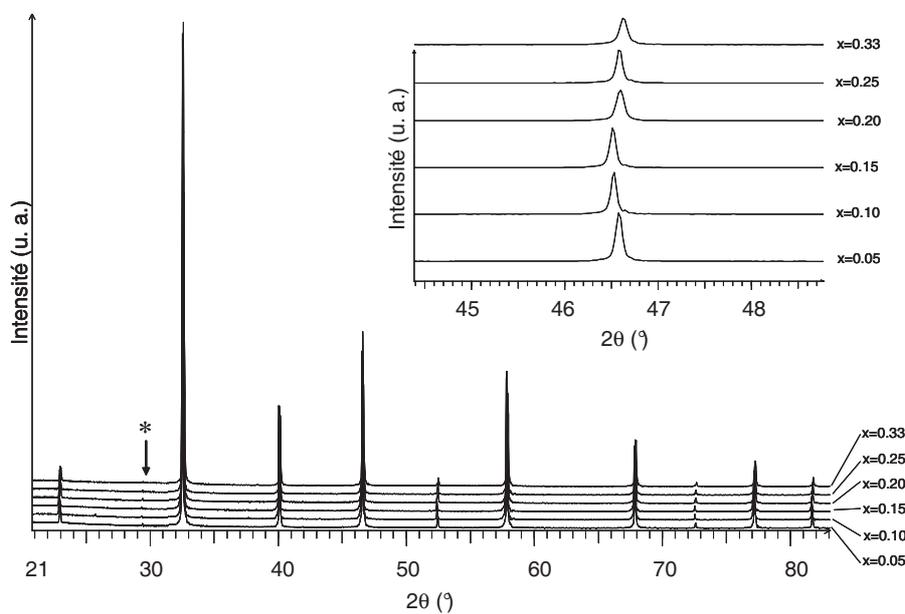


Figure II.9 : diagrammes de DRX sur poudre des composés $x=0.05-0.10-0.15-0.20-0.25-0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse sous air et réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$. La contribution de la raie $\text{K}\alpha_2$ de Cu a été soustraite. Le pic marqué d'un astérisque (*) est la signature de la raie k_β du cuivre. Le zoom ne témoigne d'aucun abaissement de symétrie suite à l'observation d'un éventuel dédoublement de pic.

Néanmoins, une étude par diffraction électronique menée sur les composés $x=0.15$ et $x=0.33$ révèle la présence d'une surstructure ($2.a_p \times 2.a_p \times 2.a_p$) et d'un réseau F (cf. Figure II.3). C'est donc dans le groupe d'espace $Fm-3m$ que ces phases réduites doivent être décrites. Cependant, la surstructure n'étant pas visible

sur les diagrammes de DRX, des affinements par la méthode de Rietveld ont été menés dans le groupe $Pm-3m$ dans la maille a_p . Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : résultats de l'affinement Rietveld des diagrammes de DRX sur poudre des composés $0 < x \leq 0.33$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse sous air et réduction à 1173K/48H sous $Ar/H_2(2\%)$. Les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe.

	x=0.05	x=0.10	x=0.15	x=0.20	x=0.25	x=0.33
symétrie	$Pm-3m$	$Pm-3m$	$Pm-3m$	$Pm-3m$	$Pm-3m$	$Pm-3m$
a (Å)	3.90823(7)	3.90847(6)	3.90875(6)	3.90821(5)	3.90698(6)	3.90648(9)
V (Å ³)	59.696(3)	59.706(3)	59.719(3)	59.694(3)	59.638(4)	59.615(4)
R _p	4.44	4.10	4.12	4.25	4.21	4.44
R _{wp}	5.95	5.52	5.69	5.76	5.92	6.34
χ^2	4.99	3.86	4.11	4.16	4.22	5.26
R _{Bragg}	4.93	3.56	4.22	3.61	5.14	6.45

Une évolution de V', croissante jusqu'à x=0.15, puis décroissante ensuite, est à noter (cf. Figure II.5).

Le dosage de la réduction du titane (IV) en titane (III) a été réalisé indirectement par des mesures de susceptibilité magnétique sur le composé x=0.33. Ici nous utilisons le contraste magnétique entre ces deux cations, l'espèce tétravalente étant diamagnétique (d^0 , S=0) et l'espèce trivalente étant paramagnétique (d^1 , S=1/2). Dans l'approximation de contribution orbitale « bloquée », valable pour la plupart des métaux de transitions, le moment effectif porté par Ti^{3+} résulte du spin porté par ce dernier uniquement et vaut $\mu_{eff}=2\sqrt{S(S+1)}=1.74\mu_B$. En fait, l'expérience montre que le « blocage » du couplage spin-orbite n'est pas total et les valeurs expérimentales rapportées pour Ti^{3+} se rapprochent plus de $1.8\mu_B$. L'expérience consistera donc en l'extraction du moment effectif porté par chacun des échantillons, ce qui permettra d'en déduire la fraction Ti^{3+}/Ti total.

Les contributions magnétiques attendues étant faibles, nous nous attendons à un comportement paramagnétique dans tout le domaine de température, ce qui signifie que les cations Ti^{3+} n'interagissent pas.

Dans ce cas, la susceptibilité est donnée par $\chi = \frac{C}{T - \theta} + k$ ou C est la constante de Curie qui porte l'information électronique que nous recherchons, θ est la température de Curie-Weiss et k est un terme indépendant de la température. Ce dernier inclut :

- des termes liés au diamagnétisme résultant des électrons appariés dans les espèces mises en jeu, Sr^{2+} , La^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , O^{2-} . Ce sont des termes négatifs et de faibles valeurs.

- le paramagnétisme de Van-Vleck qui rend compte d'états magnétiques excités par la perturbation liée du champ magnétique extérieur. Il s'agit aussi d'un terme faible qui ne devrait pas changer énormément entre deux composés de composition proche.

- le paramagnétisme de Pauli, qui rend compte de la « métalllicité » de la phase, et du comportement particulier des électrons délocalisés dans une bande de conduction. Ce terme est sensé augmenter avec la conductivité électronique des phases.

Les susceptibilités expérimentales et simulées sont présentées en Figure II.10. Par la relation $C=n \cdot \mu_{\text{eff}}^2/8$, on en déduit une fraction $n=5.4\%$ de Ti^{3+} paramagnétique.

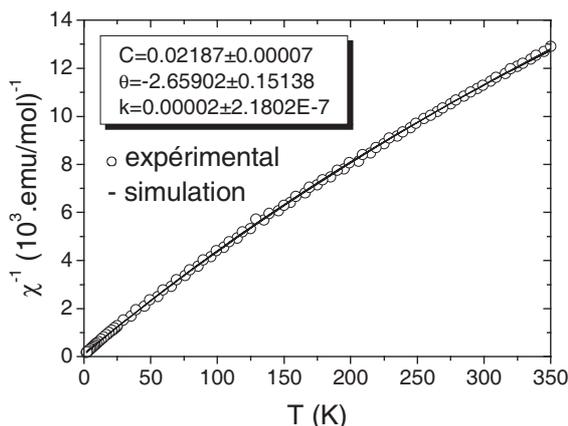


Figure II.10 : évolution de $\chi^{-1}=f(T)$ pour le composé $x=0.33$, modélisée par un comportement paramagnétique de Van Vleck.

II. 2. 1. 2. b) Discussion et conclusions

Alors que des phases de symétrie quadratique sont observées pour les compositions avec $x \geq 0.15$ synthétisées sous air, après réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$, la symétrie cubique est conservée sur tout le domaine de composition et la solution solide s'étend jusqu'à $x=0.33$. Les mesures de susceptibilité magnétique montrent que cette composition contient au moins 5.6% de Ti^{3+} . La présence de Ti^{3+} au sein de la structure semble donc atténuer les distorsions occasionnées par l'accommodation de La^{3+} au sein de la structure. Cependant, l'évolution de V' en fonction de x est particulière (cf. Figure II.5) et semble démontrer une différence de comportement au-delà de la composition $x=0.15$. D'après J. Canales *et al.* [16], au-delà d'un certain seuil (qui serait, dans notre cas, atteint pour $x=0.10$), les cations Ti^{3+} seraient suffisamment nombreux pour former des « paires » qui, similairement au système $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ [17,18,19], annihileraient l'effet de tailles des cations et provoqueraient une contraction de la structure via un raccourcissement des liaisons Ti-O-Ti.

II. 2. 1. 3. Caractérisation structurale par DRX et par diffraction électronique des composés $x \leq 0.40$ de la série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ après réduction à 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$

II. 2. 1. 3. a) Résultats

Les diagrammes de DRX sur poudre des composés $0 < x \leq 0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ synthétisés à 1773K/24h sous air et réduits à 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ sont représentés sur la Figure II.11. Comme précédemment, ils révèlent une solution solide sur tout le domaine de composition. Cependant, une distorsion de la maille cubique est observée pour les composés $x \geq 0.15$, l'observation du pic à $\sim 47^\circ$ attestant d'un abaissement de la symétrie.

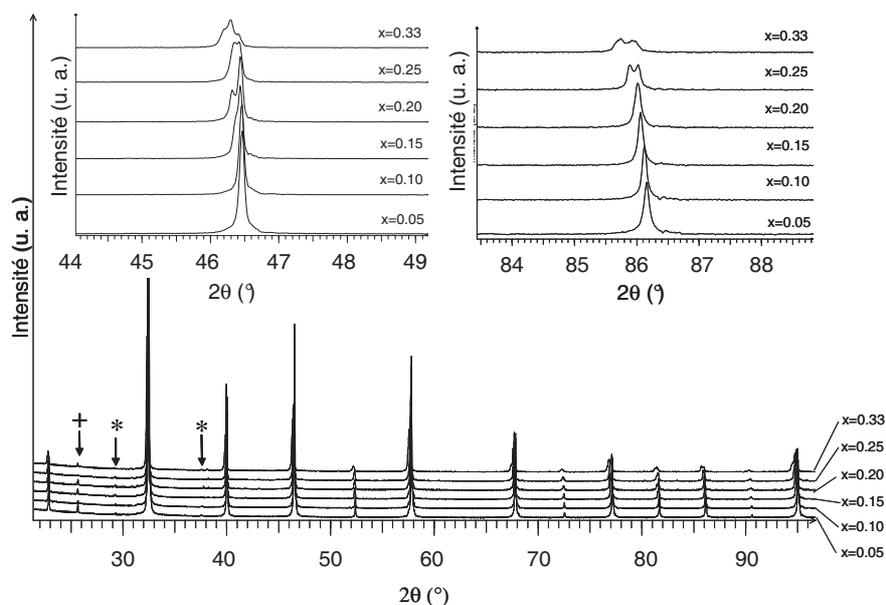


Figure II.11 : diagrammes de DRX sur poudre des composés $0.05 \leq x \leq 0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse sous air et réduction à 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$. La contribution de la raie $K\alpha_2$ de Cu a été soustraite. Le pic marqué d'un astérisque (*) et ceux marqué d'une croix (+) sont la signature de la raie k_β du cuivre et du support en corindon, respectivement. Les zooms mettent en valeur les dédoublements de pics témoignant d'un abaissement de la symétrie cubique de la pérovskite idéale.

Alors que le dédoublement observé pour $0.15 \leq x \leq 0.20$ est caractéristique d'un abaissement de la symétrie d'un système cubique vers un système quadratique, la présence d'un troisième épaulement pour $0.25 \leq x \leq 0.33$ semblerait quant à lui témoigner d'une transition quadratique-orthorhombique. Cette dernière hypothèse est confirmée par le dédoublement du pic observé à $\sim 86^\circ$ pour les composés $x \geq 0.25$.

Aussi, les composés $x=0.05$ et $x=0.10$ ont été affinés dans une maille $Pm-3m$ de paramètre $a \sim a_p$, les composés $x=0.15$ et $x=0.20$ dans une maille quadratique $I4/mcm$ de paramètres $a \sim b \sim \sqrt{2} a_p$, $c \sim 2a_p$, et les composés $x=0.25$ et $x=0.33$ dans une maille orthorhombique $Ibmm$ de paramètres $a \sim \sqrt{2} a_p$, $b \sim \sqrt{2} a_p$, $c \sim 2a_p$. Comme précédemment la surstoéchiométrie en oxygène n'a pas été prise en compte dans l'affinement. Un bon accord entre les profils calculés et les points expérimentaux est obtenu (cf. Figure II.12, Figure II.13 et Figure II.14).

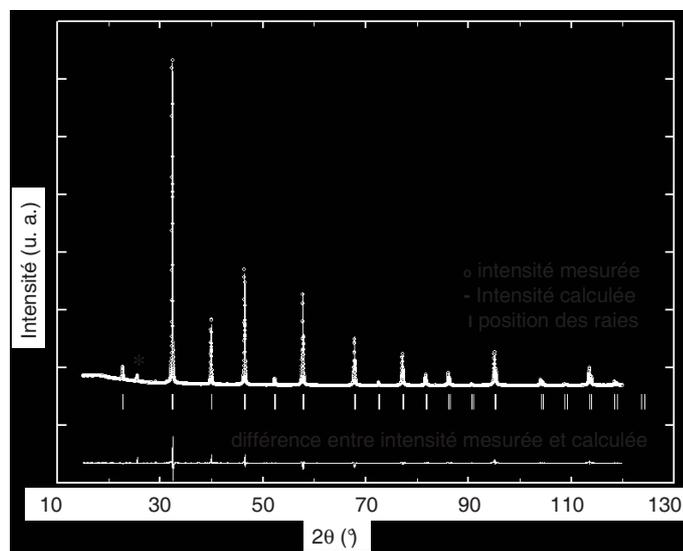


Figure II.12 : affinement Rietveld selon la symétrie cubique $Pm-3m$ du diagramme de DRX sur poudre du composés $x=0.10$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse à 1773/24h sous air et réduction à 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$. Le pic marqué d'un astérisque (*) est la signature du support en corindon.

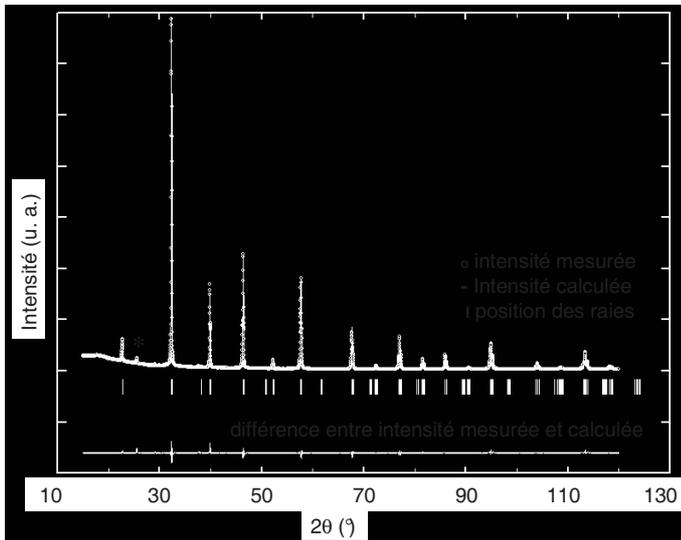


Figure II.13 : affinement Rietveld selon la symétrie quadratique $I4/mcm$ du diagramme de DRX sur poudre des composés $x=0.20$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse à 1773/24h sous air et réduction à 1673K/24h sous $Ar/H_2(2\%)$. Le pic marqué d'un astérisque (*) est la signature du support en corindon.

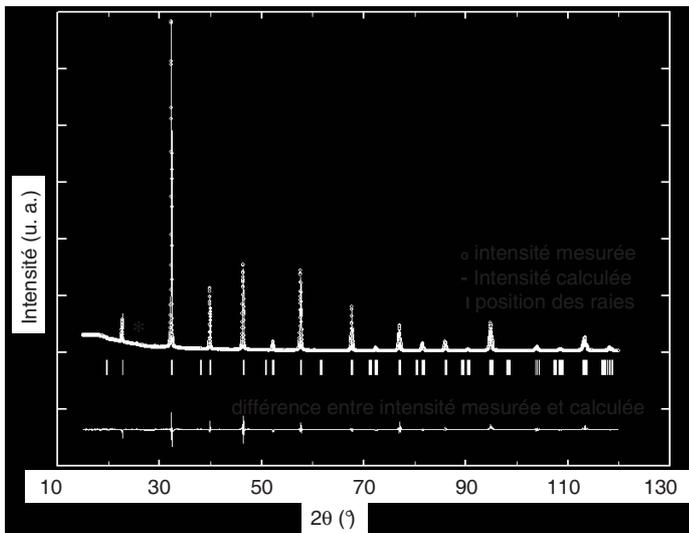


Figure II.14 : affinement Rietveld selon la symétrie orthorhombique $Ibmm$ du diagramme de DRX sur poudre des composés $x=0.25$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse à 1773/24h sous air et réduction à 1673K/24h sous $Ar/H_2(2\%)$. Le pic marqué d'un astérisque (*) est la signature du support en corindon.

Les caractéristiques de chaque affinement sont regroupées dans le Tableau II.3.

	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.15$	$x=0.20$	$x=0.25$	$x=0.33$
symétrie	$Pm-3m$	$Pm-3m$	$I4/mcm$	$I4/mcm$	$Ibmm$	$Ibmm$
a (Å)	3.90736(5)	3.90906(4)	5.52780(7)	5.52874(6)	5.5453(3)	5.5553(3)
b (Å)	-	-	-	-	5.5344(3)	5.5377(3)
c (Å)	-	-	7.8294(2)	7.8386(2)	7.8209(4)	7.8227(5)
V (Å ³)	59.655(2)	59.733(2)	239.241(7)	239.601(6)	240.03(2)	240.66(3)
a_p (Å)	-	-	3.9107	3.9127	3.9150	3.9184
R_p	4.03	4.05	3.71	3.31	4.59	4.10
R_{wp}	5.51	5.71	5.16	4.57	6.84	5.75
χ^2	6.73	6.64	5.40	4.15	8.63	5.48
R_{Bragg}	4.09	4.55	4.42	3.71	6.06	5.16

Tableau II.3 : résultats de l'affinement Rietveld des données de DRX sur poudre des composés $0 < x \leq 0.33$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1673K/24H sous $Ar/H_2(2\%)$. Les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe.

II. 2. 1. 3. b) Discussion

Peu d'évolution est observée après réduction pour les composés $x \leq 0.10$. Alors que la symétrie cubique est maintenue sur tout le domaine de solution solide après réduction à 1173K/48h, un abaissement de

symétrie est observé pour les compositions $x \geq 0.15$ après réduction à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%). Les composés $x=0.15$ et $x=0.20$ conservent la symétrie quadratique de leurs phases oxydées, alors que pour des taux supérieurs, la symétrie devient orthorhombique. Des phases de symétrie orthorhombique ont également été obtenues par J. E. Sunstrom IV *et al.* par fusion à arc sous Ar [20]. Dans leur étude, une solution solide est observée jusqu'à $x=0.70$, la structure est décrite dans le groupe d'espace $Pm-3m$ pour $x \leq 0.20$ et dans $Ibmm$ pour $0.20 < x < 0.70$.

La notation de Glazer $a^0b^-b^-$ correspondant à la symétrie orthorhombique $Ibmm$ caractérise une structure plus distordue que celle liée à la notation $a^0a^0c^-$ de la structure quadratique $I4/mcm$ [15] (cf. Figure II.15). En effet, les octaèdres des couches adjacentes de la structure $Ibmm$ subissent deux rotations en opposition de phases suivant leurs axes d'ordre quatre, contre une seulement pour la structure $I4/mcm$. Cet abaissement de symétrie en fonction de la teneur en lanthane pourrait être la répercussion de l'effet Jahn-Teller lié à la présence des électrons $3d^1$ de Ti^{3+} [20].

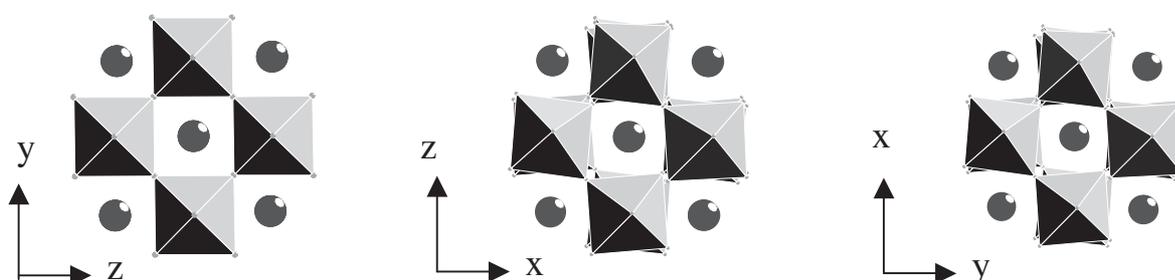


Figure II.15 : illustration de la notation de Glazer $a^0b^-b^-$ associée à la symétrie orthorhombique $Ibmm$ et illustrant la rotation en opposition de phases des octaèdres des différentes couches consécutives suivant deux des trois axes d'ordre quatre.

En revanche, l'augmentation linéaire du volume normalisé V' témoigne de l'influence de la teneur en Ti^{3+} (cf. Figure II.5). Notons néanmoins que l'évolution de V' n'est pas conforme à la loi de Vegard entre $SrTiO_3$ et $LaTiO_3$. En effet, par extrapolation de nos données, l'hypothèse d'un tel cas impliquerait un volume normalisé réel $V'=61.40\text{\AA}^3$ pour $LaTiO_3$, alors qu'il est en réalité de 62.50\AA^3 ($V=250.0\text{\AA}^3$ pour une symétrie orthorhombique $Pbnm$ avec $Z=4$ [14,20]). Restant néanmoins cohérent avec les résultats de la littérature [20], le volume de la maille demeure donc inférieur au volume théorique qui se déduirait de la loi de Vegard entre $SrTiO_3$ et $LaTiO_3$. Cette observation pourrait témoigner encore une fois de l'influence de la structure électronique sur la structure cristallographique via son effet sur les liaisons Ti-O-Ti, similairement au comportement observé après réduction à 1173K. Les interactions entre les différents cations ne sont donc pas uniquement d'ordre stérique mais également d'ordre électronique.

Les composés réduits se différencient aussi des composés oxydés à travers l'évolution de leurs paramètres de maille. En effet, pour les composés $I4/mcm$ $x=0.15$ et $x=0.20$, l'augmentation de volume avant et après réduction est liée à l'augmentation du paramètre c (cf. Tableau II.1 et Tableau II.3). En revanche, pour les composés $x=0.25$ et $x=0.33$, une contraction suivant l'axe z a lieu après réduction, typique de l'effet Jahn-Teller lié à la présence des électrons $3d^1$ de Ti^{3+} [20]. Cette contraction a pour conséquence une

dilatation selon les axes x et y (cf. Tableau II.1 et Tableau II.3). Suite à l'éclatement des orbitales sous l'action du champ cristallin octaédrique (deux orbitales de symétrie E_g et trois de symétrie T_{2g}), les électrons $3d^1$ de Ti^{3+} occupent une des orbitales de plus basse symétrie T_{2g} . Bien que le théorème de Jahn-Teller ne prédise pas la façon dont se déforme un octaèdre, un unique électron par couche 3d imposera la contraction de l'orbitale dz^2 afin de permettre de lever la dégénérescence des orbitales T_{2g} et d'occuper celle de plus basse énergie d_{xy} . En effet, une élongation suivant l'axe z ne permettrait pas à l'électron $3d^1$ de différencier l'une des deux orbitales iso-énergétique dxz et dyz , imposant une distorsion supplémentaire afin d'en lever la dégénérescence [21].

II. 2. 1. 3. c) Conclusions

Après 1673K/24h sous $Ar/H_2(2\%)$, alors que les composés $0 < x \leq 0.20$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ conservent une symétrie identique à celle de leur état oxydé ($Pm-3m$ et $I4/mcm$ pour $0 < x \leq 0.10$ et $0.15 \leq x \leq 0.20$, respectivement), un abaissement de la symétrie des composés $0.25 \leq x \leq 0.33$ est observée : ceux-ci adoptent maintenant une symétrie orthorhombique $Ibmm$. La présence de Ti^{3+} , probablement plus importante qu'après un traitement à 1173K/48h, semble être la raison de la perte de symétrie observée.

II. 2. 1. 4 Suivi de la réoxydation par ATG sous air des composés réduits

II. 2. 1. 4. a) Résultats

Les suivis de l'oxydation par ATG des composés $0 < x \leq 0.33$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ réduits à 1173K/48h ou à 1673K/24h sous $Ar/H_2(2\%)$ sont représentés sur la Figure II.16.

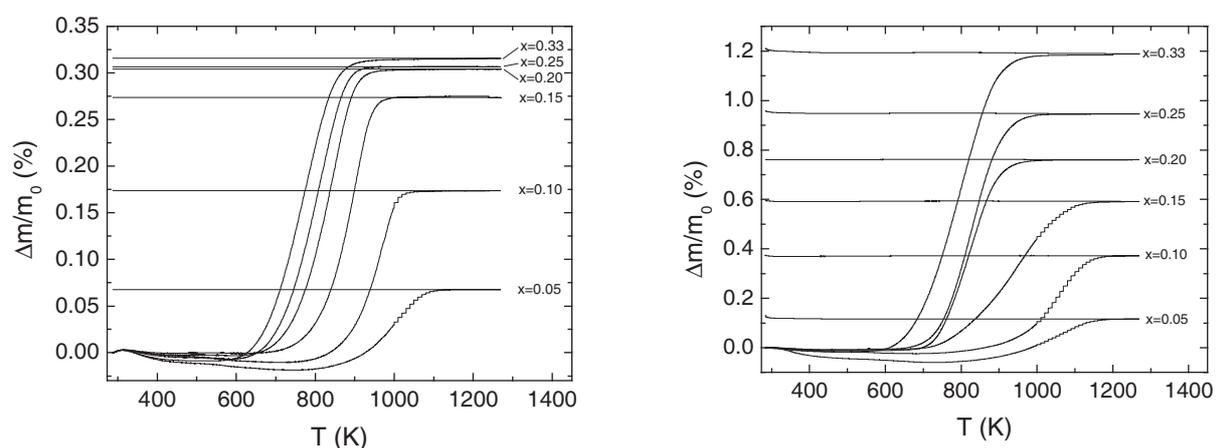


Figure II.16 : suivi par ATG sous air de l'oxydation des composés $x=0.05-0.10-0.15-0.20-0.25-0.33$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air (à gauche) et réduction à 1173K/48h sous $Ar/H_2(2\%)$ (à droite).

Ces composés sont soumis à la relation d'équilibre $Ti_{Ti}^x + \frac{1}{2}O_O^x \leftrightarrow Ti_{Ti}' + \frac{1}{2}V_O^{\bullet\bullet}$. Les concentrations

initiales en Ti^{3+} des composés réduits, déduites des prises de masse relatives $\frac{\Delta m}{m_0}$ via l'équation $[Ti'] = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$,

sont présentées dans le Tableau II.4.

x	1173K-Ar/H ₂ (2%)	1673K-Ar/H ₂ (2%)
0.05	2.0	4.5
0.10	4.3	10.0
0.15	6.6	15.0
0.20	7.4	19.6
0.25	7.8	24.2
0.33	8.2	30.8

Tableau II.4 : récapitulatif de la concentration $[Ti^{3+}]$ (en %) en fonction de x après réduction à 1173K/24h ou 1673K/24h sous Ar/H₂(2%).

Après réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%), la concentration maximale en Ti^{3+} atteinte est de 8.2% pour le composé x=0.33. Au-delà de la composition x=0.20, l'évolution de la concentration $[Ti^{3+}]$ avec x montre un plateau. Par contre, un traitement de réduction à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%) permet aux composés de la série d'afficher une concentration en Ti^{3+} supérieure à celle obtenue après réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%), évoluant linéairement en fonction de x, et quasiment égale à la concentration x en La^{3+} (cf. Figure II.17). La concentration maximale en Ti^{3+} atteinte est de 30.8% pour le composé x=0.33.

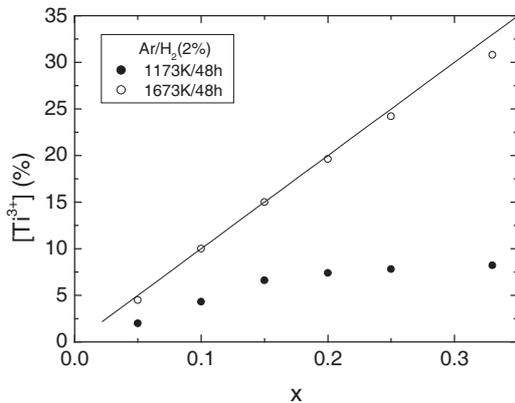


Figure II.17 : évolution de la concentration $[Ti^{3+}]$ en fonction de x pour les composés de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ obtenus après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) (cercles pleins), et après réduction à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%) (cercles vides). La droite représente la concentration $[Ti^{3+}]$ attendue pour une réduction totale.

A noter que, dans les deux cas, plus la concentration x est importante, plus la réoxydation est précoce. De plus, à concentration x égale, le début de la réoxydation du composé semble indépendant de la température du prétraitement. Par exemple, celle-ci débute à approximativement 600K pour le composé x=0.33, quelque soit le traitement de réduction (cf. Figure II.18).

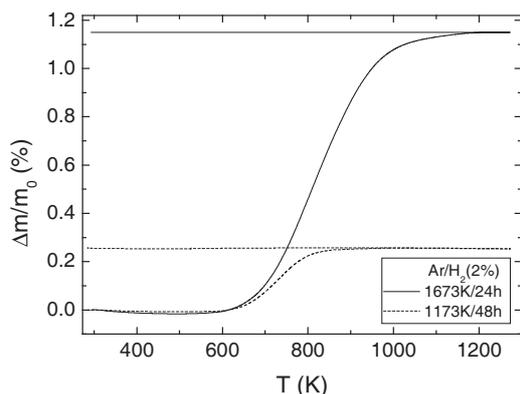


Figure II.18 : suivi par ATG sous air de l'oxydation du composé x=0.33 de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après réduction à 1173K/48h ou 1673K/24h sous Ar/H₂(2%).

Afin de vérifier un possible « effet mémoire » de la réduction à très haute température, qui permettrait de conserver un bon niveau de conductivité électrique lors de l'application, la composition, initialement réduite à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%) puis réoxydée après analyse thermique, a été retraitée à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%). Après ce traitement, la quantité de Ti³⁺ obtenue demeure inférieure à 8%.

II. 2. 1. 4. b) Discussion

La concentration [Ti³⁺] de 5.6% tirée de l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction du temps du composé x=0.33 réduit à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) s'avère inférieure à celle de 8.2% déterminée via le suivi de la réoxydation du composé par ATG. Cette dernière est cohérente avec la valeur de 8-10% obtenue par J. Canales-Vasquez *et al.* pour un traitement identique sur le même composé [8]. La présence d'un paramagnétisme de Pauli lié au caractère partiellement métallique du composé x=0.33 à basse température pourrait expliquer cette différence [20,22,23] : étant donné que le spin des électrons libres qui se trouvent dans la bande de conduction ne participe pas à l'activité paramagnétique, la quantité de cations Ti³⁺ effectivement présente a donc été sous-estimée. Pour les matériaux possédant un caractère métallique, l'ATG s'avère donc être un moyen de quantification de [Ti³⁺] plus précis que l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Après réduction à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%), l'obtention d'un niveau de réduction proche de l'état de réduction maximal théorique pour 0<x≤0.33 souligne l'activation thermique des phénomènes rédox (cf. Figure II.18). Lors de la réduction, la compensation électronique remplaçant la compensation anionique, les défauts d'oxygène surstœchiométrique apparus lors de la synthèse sous air, qu'ils soient détectables ou non par DRX, sont alors résorbés. Cette hypothèse est confirmée par Q. X. Fu *et al.* qui parviennent à obtenir le composé La_{0,4}Sr_{0,6}TiO₃ (x=0.40) à l'état monophasé via un cycle à 1593K/20h sous Ar/H₂(4%) après une synthèse sous atmosphère oxydante [24].

Cependant, l'intérêt de traitements de réduction à température élevée est limité. En effet, tout matériau d'anode allant subir des cycles rédox inhérents au fonctionnement d'une SOFC, de tels prétraitements de réduction ne s'avèrent intéressants que s'ils permettent l'atteinte d'un état métastable résistant à plusieurs cycles rédox successifs, comme il semble que ce soit le cas pour certains composés de la série Sr_{1-x}Y_xTiO_{3+δ} [25]. Un tel phénomène ne semble cependant pas régir le comportement des composés de la série La_xSr_{1-x}TiO_{3+δ} : bien que permettant d'atteindre une conductivité qui soit supérieure d'un ordre de grandeur à celle du même composé préparé sous air, l'effet du traitement à 1773K sous N₂/H₂(9%) n'est pas irréversible et ne résiste pas à la réoxydation [10]. La mesure de la quantité de Ti³⁺ obtenue suite à la réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) du composé x=0.33 réoxydé après avoir été préparé à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%) atteste des résultats de la littérature. Pour l'application, il semble donc plus intéressant de se focaliser sur l'effet d'un traitement de réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%).

A 1173K, J. C. Ruiz Morales *et al.* évoquent l'effet néfaste d'une organisation à longue distance de l'oxygène surstœchiométrique sur le niveau de réduction atteint [26]. On remarque en effet un plateau dans l'évolution du taux de réduction pour les compositions avec x>0.20 pour lesquelles l'existence de défauts étendus ou de phases lamellaires secondaires est clairement démontrée. Afin de faciliter la réduction, une

distribution aléatoire de défauts locaux d'oxygène surstœchiométrique telle qu'elle est présente pour les termes $0 < x \leq 0.20$ de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ serait à privilégier [8,9,26].

Concernant les mécanismes de réduction, l'oxygène surstœchiométrique en tant que tel ne semble pas être le moteur principal de la réduction. En effet, rappelons que, pour ce type de matériaux comme pour une grande partie des titanates, la conductivité électronique est directement liée à la concentration en porteurs de charge et donc à l'aptitude des composés à se réduire via le passage de Ti^{4+} à Ti^{3+} suivant la relation $\text{Ti}_{\text{Ti}}^x + \frac{1}{2}\text{O}_{\text{O}}^x \rightarrow \text{Ti}_{\text{Ti}}^{x/2} + \frac{1}{2}\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Selon le protocole de préparation des composés de la famille surstœchiométrique en oxygène $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ ($0 < x \leq 0.40$), cela se traduit par une conductivité et une concentration $[\text{Ti}^{3+}]$ pouvant respectivement évoluer de 1 à $\sim 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ et de 8-10% à $\sim 40\%$ [8,10,24,27]. Pour des conditions de réduction identiques, la conductivité des composés de la famille stœchiométrique en oxygène $\text{La}_x\text{Sr}_{1-3/2x}\text{TiO}_3$ ($0.20 \leq x \leq 0.60$) demeure du même ordre de grandeur [28,29]. Ces similitudes amènent à considérer l'implication d'une quantité de porteurs de charge électronique voisine pour les deux familles. Elles souligneraient donc l'importance de la quantité x de La^{3+} plutôt que de la quantité d'oxygène surstœchiométrique sur la réductibilité de la structure. Ce comportement pourrait s'expliquer par l'effet des interactions électrostatiques dérivées du champ cristallin entre réseau cationique et anions O^{2-} sur la ionocovalence de la liaison B-O. En effet, les cations de site A et de site B exercent une attraction électrostatique envers O^{2-} , attraction susceptible de modifier la réductibilité des composés en modifiant le degré de covalence des liaisons B-O et A-O. Dans notre cas, nos composés peuvent se décrire sous la forme $\text{A}_1^{+\text{II}}\text{A}_2^{+\text{III}}\text{B}_x^{+\text{III}}\text{B}_y^{+\text{IV}}\text{O}_{3+\delta}$ avec $0 \leq y \leq x$ et $\delta = \frac{x-y}{2}$. Les ions La^{3+} étant plus chargés que les ions Sr^{2+} pour un rayon ionique légèrement inférieur ($r_{\text{Sr}^{2+}}^{Z=12} = 1.44 \text{ \AA}$ et $r_{\text{La}^{3+}}^{Z=12} = 1.36 \text{ \AA}$ [30]), la substitution de La^{3+} par Sr^{2+} augmente l'attraction électrostatique des cations du site A envers O^{2-} ($|\vec{E}| \propto \frac{q}{r^2}$) (la substitution de La^{3+} par Sr^{2+} diminue la covalence de la liaison B-O au profit de A-O). S'ajoute à cela le changement d'environnement chimique ramenant la coordinence du site A à $Z=10$ au niveau d'un plan ou d'un défaut local d'oxygène surstœchiométrique. Les rayons ioniques de La^{3+} et Sr^{2+} diminuant sous ces conditions ($r_{\text{Sr}^{2+}}^{Z=10} = 1.36 \text{ \AA}$ et $r_{\text{La}^{3+}}^{Z=10} = 1.27 \text{ \AA}$ [30]), l'attraction électrostatique du site A envers O^{2-} est encore augmentée. En parallèle, la réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} s'accompagnant d'une augmentation du rayon ionique ($r_{\text{Ti}^{4+}}^{Z=6} = 0.605 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ti}^{3+}}^{Z=6} = 0.67 \text{ \AA}$ [30]), l'attraction du site B vis-à-vis de O^{2-} a quant à elle tendance à diminuer au profit de l'attraction du site A. Le déplacement du barycentre des forces électrostatiques de B vers A (la diminution du degré de covalence de la liaison B-O au profit de l'augmentation de celui de A-O) entraînerait une diminution de la cohésion de l'octaèdre BO_6 et aurait ainsi tendance à favoriser la création de lacunes $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ et donc la réduction des composés. Ces observations sont en phase avec la littérature qui relève de manière similaire une meilleure mobilité ionique des structures de type pérovskite $\text{A}^{+\text{III}}\text{B}^{+\text{III}}\text{O}_3$ par rapport aux structures $\text{A}^{+\text{II}}\text{B}^{+\text{IV}}\text{O}_3$ [31,32].

En résumé, si l'on ramène cette discussion à notre situation, il semble effectivement important de substituer une quantité importante de Sr^{2+} par La^{3+} afin d'améliorer la mobilité ionique via la diminution de la covalence des liaisons Ti-O et l'affaiblissement de la cohésion de l'octaèdre TiO_6 . Par contre, l'effet de la concentration en La^{3+} sur la réductibilité est entravée par une population de défauts trop importante. Etant donné l'interaction entre le mécanisme d'accommodation de La^{3+} et la création de défauts associée, un compromis est à trouver.

Concernant l'évolution de la température de réoxydation des composés en fonction de la concentration x en La^{3+} , plus celle-ci est importante, plus le matériau se réoxyde à basse température. L'état de distorsion croissant des octaèdres d'oxygène avec la teneur en lanthane pourrait expliquer le phénomène observé : un octaèdre déformé serait moins stable et une plus faible quantité d'énergie lui suffirait donc à se rapprocher de son état initial. Autant dans le cas de la réoxydation que de celui de la réduction, une teneur croissante en lanthane faciliterait donc la mobilité de l'oxygène.

II. 2. 1. 4. c) Conclusions

Alors que synthétisée sous air à 1773K/24h, la solution solide $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ semble se limiter à $x=0.20$, le domaine d'existence des phases réduites sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$, que ce soit à 1173K/48h ou 1673K/24h, est plus étendu. Pour de faibles taux de substitution ($x=0.05$ et $x=0.10$), des phases cubiques sont obtenues dans tous les cas. Après synthèse sous air à 1773K/24h ou réduction à haute température (1673K/24h), les compositions $x=0.15$ et $x=0.20$ présentent une symétrie quadratique. Alors qu'après réduction à 1173K/48h des phases de symétrie cubique sont obtenues sur tout le domaine de composition, les compositions $x=0.25$ et $x=0.33$ sont orthorhombiques après réduction à 1673K/24h. Alors que les analyses thermogravimétriques confirment un taux de réduction proche du taux maximal attendu pour les phases traitées sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ à 1673K/24h, il est limité à 8% de Ti^{3+} pour les phases réduites à 1173K/48h. Pour ces derniers composés, une évolution anormale du volume normalisé V' est à noter. Il augmente d'abord, tout en restant proche des valeurs obtenues pour les phases oxydées et complètement réduites pour les taux $x < 0.15$, puis diminue au-delà, parallèlement à la diminution de la réductibilité de la structure.

Qualitativement, cette étude nous permet de trancher définitivement en faveur de l'accommodation d'une surstœchiométrie en oxygène au sein des titanates de strontium de type pérovskite 3D via la présence de défauts locaux répartis aléatoirement dans la structure, et précurseurs des structures lamellaires observées pour des taux $x > 0.20$ sur les phases oxydées. Cette étude permet également d'éclaircir les mécanismes de la réductibilité des phases : la modification du degré de covalence des liaisons B-O et A-O via la substitution de Sr^{2+} par La^{3+} diminuerait la cohésion des octaèdres TiO_6 et faciliterait donc la formation de lacunes d'oxygène. Néanmoins, un compromis est à trouver, la population de défauts locaux engendrée par une quantité trop importante de La^{3+} s'avérant préjudiciable aux performances.

Bien que permettant d'atteindre un niveau de réduction proche de l'état maximal théorique, la réversibilité de l'effet d'une température de réduction élevée lors d'un cycle rédox en limite fortement l'intérêt, et pour l'application seul le comportement en réduction à 1173K/48h est donc à retenir.

II. 2. 2 Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 3D substituées au manganèse

La caractérisation approfondie de certains composés de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ a été réalisée. Plusieurs raisons nous ont poussé à prolonger les études de P. Singh *et al.* sur le composé $x=0.05$ (LSTM ($x=0.05$)) [33] et de A. Ovalle *et al.* sur le composé $x=0.33$ (LSTM ($x=0.33$)) [34] : la première est bien évidemment l'effet positif apporté par le manganèse sur les propriétés électrochimiques des composés en vue d'une application pour anode SOFC [34,35,36]. Une deuxième raison est motivée par l'étude de l'effet de la dimensionnalité sur le comportement catalytique et électrochimique des matériaux via la comparaison de composés 3D et 2D d'une même famille. Similairement à la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ substituée à 5% de manganèse répond à ces attentes. Néanmoins, le chapitre II.2.1. relatif aux composés 3D de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ conclut quant à la présence d'une « pseudo » solution solide justifiée par le fait que l'accommodation du lanthane est accompagnée de l'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique aléatoirement distribué sous forme de défauts locaux. Cette partie se destine donc à l'étude de l'effet du manganèse sur les mécanismes d'accommodation de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$, l'objectif étant de définir la limite de solution solide 3D « réelle » afin de s'affranchir d'une potentielle interaction entre défauts locaux et dimensionnalité lors de l'étude comparative du comportement catalytique et électrochimique.

Le comportement des composés pouvant potentiellement être imputable à la réduction en conditions de fonctionnement de deux éléments (Ti et Mn), la troisième raison de cette étude est l'approfondissement de l'influence en température d'une faible $p\text{O}_2$ sur la réduction de la structure.

Afin d'étudier l'influence de Mn sur les mécanismes d'accommodation de La^{3+} ainsi que sur la symétrie de la structure 3D, les composés LSTM ($x=0.05$) et LSTM ($x=0.33$) ont été synthétisés à 1773K/24h sous air. Un traitement de réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ a ensuite pu être réalisé.

II. 2. 2. 1 Caractérisation structurale par DRX des composés $x=0.05$ et $x=0.33$ de la série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air

II. 2. 2. 1. a) Résultats

Les diffractogrammes de DRX sur poudre des composés $x=0.05$ et $x=0.33$ substitués par Mn après synthèse à 1773K/24h sous air sont présentés sur la Figure II.19. Le composé $x=0.05$ présente une structure cubique. L'élargissement de nombreux pics (dont celui à 95°) du diagramme du composé $x=0.33$ semble quant à lui indiquer la présence de plusieurs épaulements. Une réflexion n'appartenant pas à la symétrie cubique est également présente à 38.3° . Conformément aux composés de la même famille exposés dans la littérature, une symétrie rhomboédrique $R-3c$ lui est attribuée [34].

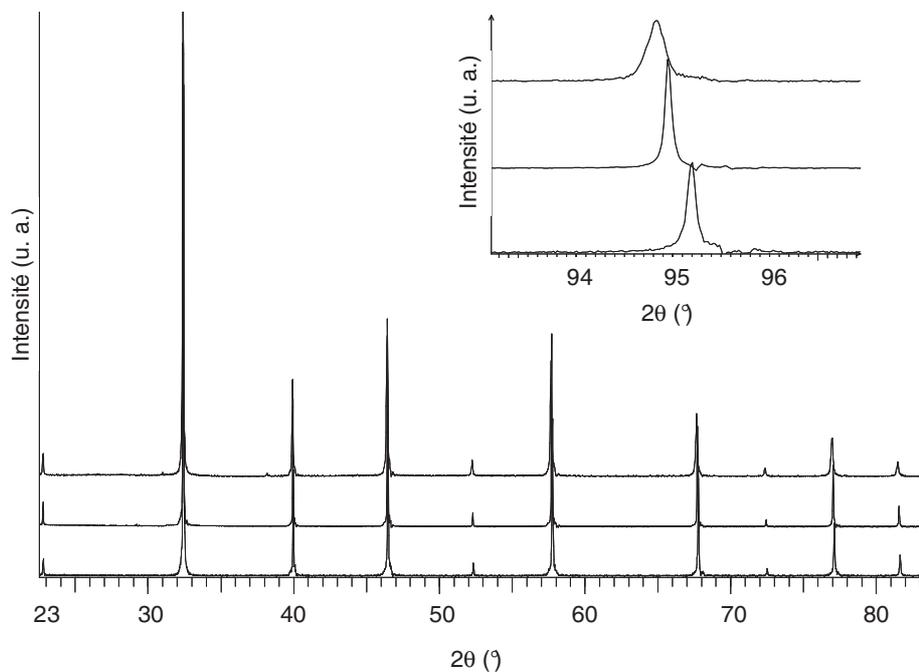


Figure II.19 : diagrammes de DRX sur poudre de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ avec $x=0.05$ après synthèse sous air à 1773K/24h (en bas), après réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ (au milieu), et diagramme de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ avec $x=0.33$ après synthèse sous air à 1773K/24h (en haut). La contribution de la raie $\text{K}\alpha_2$ de Cu a été soustraite.

L'affinement Rietveld des données structurales du composé $x=0.05$ selon la symétrie cubique $Pm-3m$ donne un paramètre de maille $a=3.9070(1)\text{\AA}$. Pour le composé $x=0.33$, l'affinement Rietveld se fait selon la symétrie rhomboédrique $R-3c$ et aboutit quant à lui aux paramètres de maille $a=5.5382(6)\text{\AA}$, $c=13.559(3)\text{\AA}$. Les caractéristiques de chaque affinement sont regroupées dans le Tableau II.5.

LSTM	$x=0.05$		$x=0.33$
	synthèse air	1173K-Ar/H ₂ (2%)	synthèse air
symétrie	cubique	cubique	rhomboédrique
GE	$Pm-3m$	$Pm-3m$	$R-3c$
a (Å)	3.9070(1)	3.91069(4)	5.5382(6)
b (Å)	-	-	-
c (Å)	-	-	13.559(3)
V (Å ³)	59.637(2)	59.808(1)	360.16(9)
R _p	11.2	3.18	8.30
R _{wp}	15.7	4.70	11.7
χ^2	1.54	10.8	3.32
R _{Bragg}	4.26	3.96	4.42

Tableau II.5 : résultats de l'affinement Rietveld des diagrammes de DRX sur poudre de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ avec $x=0.05$ après synthèse sous air et après réduction ultérieure à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ et de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ avec $x=0.33$ après synthèse sous air. Les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe.

II. 2. 2. 1. b) Discussion

Dans le cas des composés de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ synthétisés sous air et étudiés précédemment, la compensation de l'excès de charge lié à la substitution de Sr^{2+} par La^{3+} est réalisée via l'accommodation d'oxygène surstœchiométrique, aléatoirement réparti ou organisé à grande distance au sein de la structure selon la teneur x en lanthane. En effet, l'incapacité de Ti à revêtir un degré d'oxydation inférieur à (+IV) sous air empêche toute compensation électronique de l'excès de charge. Mn est quant à lui plus versatile. Possédant la capacité d'adopter un degré d'oxydation inférieur à (+IV) même sous air, l'éventualité d'un

mécanisme d'accommodation par compensation électronique peut être envisagée pour les composés de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$, même lorsque la synthèse a lieu dans des conditions oxydantes.

Ainsi, comme évoqué par P. Singh *et al.*, l'insertion d'oxygène surstœchiométrique n'est pas nécessaire au maintien de l'électroneutralité de la structure lors de la synthèse des composés à substitution isomolaire en lanthane et manganèse $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [33]. En effet, l'excès de charge induit par la substitution de Sr^{2+} par La^{3+} est compensé électroniquement via la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} . Des mesures par RPE réalisées par C. B. Azzoni *et al.* sur les composés de cette série répondant à $x \leq 0.10$ viennent conforter cette hypothèse : mis à part la présence de faibles traces de Mn^{4+} et Mn^{2+} , les auteurs relèvent la présence majoritaire de Mn^{3+} dans sa configuration HS [37]. De ces résultats découle une intéressante remarque : bien que $r_{\text{Mn}^{3+}(\text{HS})}^{Z=6} = 0.645 \text{ \AA}$ soit supérieur à $r_{\text{Ti}^{4+}}^{Z=6} = 0.605 \text{ \AA}$, la substitution de Ti par Mn entraîne, après synthèse, une diminution du paramètre de maille du composé $x=0.05$ ($a=3.90694(9)\text{\AA}$) par rapport au même composé $x=0.05$ sans manganèse ($a=3.90819(6)\text{\AA}$). Rappelons que l'oxygène surstœchiométrique étant présent sous forme de défauts locaux « invisibles » aux rayons X dans le composé sans manganèse, celui-ci ne peut pas avoir d'influence sur les paramètres de maille déduits de l'affinement Rietveld des données de DRX. Seul le passage d'une population de défauts étendus à une distribution homogène du lanthane, le tout dans la limite des 5% présents, peut influencer les paramètres de maille de façon globale. Même si elle est remplie par le composé au manganèse, cette éventualité entraînerait cependant une augmentation des paramètres de maille, contrairement aux observations. Deux éventualités sont alors à mentionner : la configuration réelle de Mn^{3+} serait BS, contrairement à ce qu'affirme C. B. Azzoni *et al.* [37]. Dans ce cas, le fait que $r_{\text{Mn}^{3+}(\text{BS})}^{Z=6} = 0.58 \text{ \AA}$ soit inférieur à $r_{\text{Ti}^{4+}}^{Z=6}$ serait cohérent avec la contraction de la structure lorsque l'on introduit du manganèse dans la structure. L'autre hypothèse serait la création de « paires » de Mn^{3+} HS, similairement à la formation de « paires » de Ti^{3+} entraînant la contraction de la structure lors de la réduction de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ (cf. chapitre II. 2. 1). Cependant, au vu de la faible concentration en manganèse, cette dernière hypothèse semble écartée au profit de la première.

Le composé $x=0.33$ substitué au manganèse possède quant à lui un taux de lanthane plus de six fois supérieur au taux de manganèse. Le mode de compensation électronique via la réduction de Mn, que ce soit de Mn^{4+} à Mn^{3+} voire même de Mn^{4+} à Mn^{2+} , ne peut donc être le seul mécanisme de compensation envisagé. L'insertion d'oxygène surstœchiométrique dans la structure est donc fortement probable, bien qu'en proportion plus faible que pour le composé $x=0.33$ non substitué du fait de la coexistence des mécanismes de compensation électronique et ionique. D'ailleurs, signe de cette teneur en oxygène surstœchiométrique plus faible, aucune trace de phases lamellaires n'est observée par DRX contrairement au composé $x=0.33$ non substitué. Ajoutons également que la coexistence des deux mécanismes de compensation ne semble pas responsable en elle-même de la différence de structure entre les composés $x=0.33$ avec et sans manganèse. En effet, la structure du composé $x=0.33$ avec manganèse s'affine dans une maille de symétrie $R-3c$ alors qu'aucune distorsion de ce type n'a été mise en évidence dans le chapitre précédent. La symétrie $R-3c$ serait alors uniquement due à la présence du manganèse. Les résultats de DRX et DN de A. Ovalle *et al.* sur la série

$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12-n}\text{Mn}_n\text{O}_{38-\delta}$ ($n=1-6$) confortent cette interprétation : ces auteurs observent une distorsion rhomboédrique augmentant avec la teneur n en manganèse [34].

II. 2. 2. 1. c) Conclusions

Le composé $x=0.33$ adopte une symétrie rhomboédrique $R-3c$ différente de la symétrie $I4/mcm$ ou $Ibmm$ du composé à teneur en lanthane identique mais sans Mn. Le composé $x=0.05$ conserve quant à lui la symétrie cubique $Pm-3m$ de son homologue sans Mn, mais subit une contraction de volume.

Bien que présent en faible quantité (5%), l'influence de Mn sur la structure de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ n'est pas négligeable : contrairement à Ti et la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$, la versatilité de son degré d'oxydation permet l'implication du mécanisme de compensation électronique dans l'accommodation de l'excès de charge apporté par la substitution sous air du strontium par le lanthane. La réduction des 5% de Mn^{4+} en Mn^{3+} (BS) permettant la compensation de la totalité du lanthane contenue par le composé LSTM ($x=0.05$), aucun recours à la compensation ionique via l'insertion d'oxygène surstœchiométrique n'est nécessaire. LSTM ($x=0.05$) se situe donc dans la zone de solution solide de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$. Par contre, malgré la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} voire Mn^{2+} , le composé LSTM ($x=0.33$) nécessite l'accommodation d'oxygène surstœchiométrique afin de compenser 0.28 voire 0.23. La^{3+} , respectivement. LSTM ($x=0.33$) se situe donc dans la zone de « pseudo » solution solide, similairement aux composés $x\leq 0.20$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3\pm\delta}$.

Par la suite, afin de s'affranchir de l'effet des défauts locaux d'oxygène surstœchiométrique sur les propriétés des composés 3D, seul le cas du composé LSTM ($x=0.05$) (sans défauts locaux d'oxygène surstœchiométrique) sera approfondi.

II. 2. 2. 2 Caractérisation structurale par DRX et suivi de la réoxydation par ATG du composé $x=0.05$ de la série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$

II. 2. 2. 2. a) Résultats

Le diagramme de DRX sur poudre du composé $x=0.05$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ après synthèse sous air et réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ est présenté sur la Figure II.19. Conforme à une structure cubique, l'affinement Rietveld selon la symétrie $Pm-3m$ renseigne d'un paramètre de maille $a=3.91069(4)\text{\AA}$ (cf. Tableau II.5).

Le suivi de l'oxydation par ATG du composé réduit sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ à 1173K/48h est présenté à la Figure II.20.

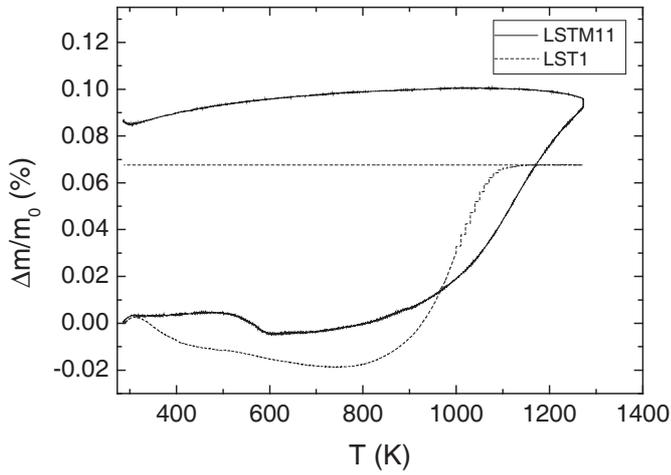


Figure II.20: suivi par ATG sous air de la réoxydation des composés $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3\pm\delta}$ et $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ après synthèse sous air et réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$.

Ce composé est soumis à la relation d'équilibre $B_B^x + \frac{1}{2}O_O^x \leftrightarrow B_B' + \frac{1}{2}V_O^{\bullet\bullet}$ avec $B=\text{Ti},\text{Mn}$. Après le départ de résidu d'humidité vers 500K, il se réoxyde entre 800 et 1200K, à hauteur de 0.09%.

II. 2. 2. 2. b) Discussion

A priori, lors de la réduction, la dilatation de la structure du composé substitué au manganèse peut être indistinctement imputable à la réduction de Mn ou de Ti. La première hypothèse semble cependant être écartée au profit de la seconde : le fait que la réoxydation des phases avec ou sans manganèse pré-réduites ait lieu dans la même gamme de température nous amène à privilégier l'implication de Ti dans le processus rédox lié au composé substitué. En terme de conséquences structurales, dans le cas de la réduction du composé $x=0.05$ sans Mn, la réduction de Ti n'a aucune influence sur la structure (le volume demeure identique à 3σ près). Ceci semblerait être dû à la trop faible teneur en Ti^{3+} (2.0%) résultant de la réduction (cf. chapitre II. 2. 1). Dans le cas du composé $x=0.05$ avec Mn, bien qu'après analyse du suivi par ATG de la réoxydation en température, la quantité d'élément réduit soit quasiment équivalente, la structure se dilate (cf. Tableau II.5). Sans toutefois privilégier la réduction du manganèse, on pourrait émettre l'hypothèse de la conséquence de la répulsion électrostatique entre Ti^{3+} issu de la réduction et Mn^{3+} initialement présent dans LSTM ($x=0.05$) suite à l'accommodation de La^{3+} par compensation électronique.

II. 2. 2. 2. c) Conclusions

Dans le composé LSTM ($x=0.05$), l'observation par thermogravimétrie de la réoxydation du composé pré-réduit privilégie la réduction du titane par rapport à celle du manganèse suite à un traitement à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$. Avec une concentration $[\text{Ti}^{3+}]=2.1\%$ identique à celle de son homologue sans manganèse LST ($x=0.05$), l'effet de la substitution se répercute principalement sur la structure via une dilatation de la maille lors de la réduction.

De plus, l'obtention d'un niveau de réduction similaire entre le composé sans manganèse (présence d'oxygène sur-stœchiométrique) et avec manganèse (sans oxygène sur-stœchiométrique) insisterait sur l'effet prioritaire du lanthane dans les mécanismes de réductibilité.

II. 2. 3 Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 3D substituées au cérium

Bien que l'insertion du cérium dans des titanates de strontium et de lanthane ait déjà été envisagée par O. A. Marina *et al.* sous la stoechiométrie $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Ti,Ce})\text{O}_3$ [38], l'obtention de matériaux monophasés n'a pas pu être atteinte. Dans notre cas, un traitement thermique à 1773K/24h sous air ou à 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ a été réalisé dans le but de synthétiser le composé $x=0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ substitué à 10% de cérium, $\text{La}_{0.23}\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.67}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ (LCST-ox ou LCST-R, respectivement), et de le comparer à son homologue non substitué $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ (LST-ox ou LST-R, respectivement).

Un matériau d'anode pour application SOFC allant être soumis à des cycles rédox en température, la stabilité en atmosphère des phases sera également évaluée.

II. 2. 3. 1 Caractérisation structurale par DRX du composé LCST-ox après synthèse à 1773K/24h sous air

II. 2. 3. 1. a) Résultats

Les diagrammes de DRX des composés LCST-ox et LST-ox (synthèse sous air) sont présentés sur la Figure II.21.

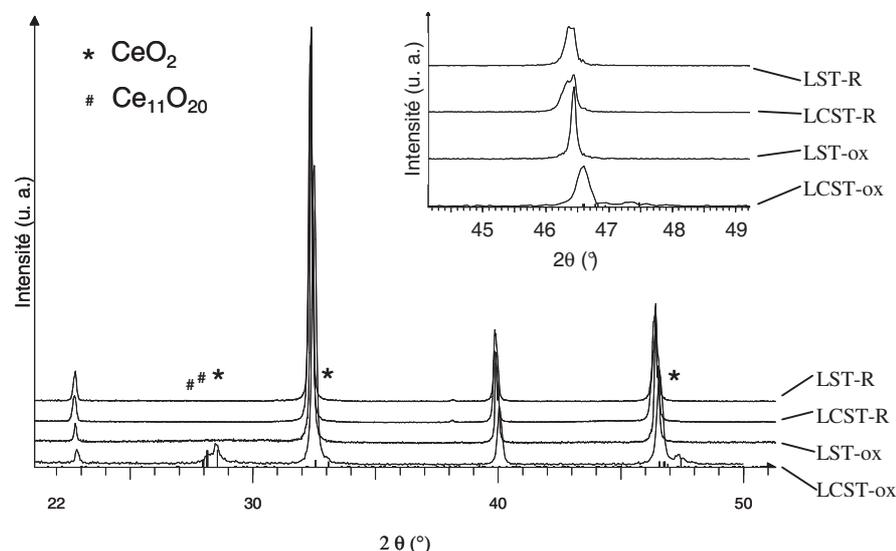


Figure II.21 : diagrammes de DRX sur poudre des composés LCST-ox, LST-ox, LCST-R, LST-R (de bas en haut). Le zoom a été réalisé en soustrayant la contribution de la raie $K\alpha_2$ de Cu. Le zoom témoigne du dédoublement des pics lié à l'abaissement de la symétrie cubique de la pérovskite idéale des composés LCST-R et LST-R.

Après synthèse sous air, le diagramme de DRX sur poudre du composé au Ce témoigne de la présence d'impuretés côtoyant une phase principale cubique, et pouvant être indexées par CeO_2 (code ICSD : 72155) et $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ (code ICSD : 88758). Celui du composé sans Ce a quant à lui été étudié auparavant (cf. chapitre II. 2. 1). L'affinement par contraintes de profil des données de DRX sur poudre de LCST-ox indique un paramètre de maille $a=3.8966(5)\text{\AA}$ dans la symétrie cubique $Pm-3m$.

II. 2. 3. 1. b) Discussion

La tentative de synthèse sous air du composé $x=0.33$ substitué au Ce n'a pu aboutir à l'obtention d'un matériau exempt d'impuretés. Parmi celles-ci, la cérine CeO_2 est clairement identifiable par DRX. La présence de CeO_2 semble confirmer la préférence du cérium à revêtir son état d'oxydation (+IV) sous atmosphère oxydante. De ce point de vue, il diffère d'autres Terres Rares telle que Pr qui revêt facilement un état d'oxydation (+III) en température sous air [39]. Elle semble aussi confirmer l'impossibilité d'insérer tout ou partie de Ce^{4+} en site La^{3+} . Cette observation serait en accord avec la littérature qui signale que les pérovskites à base de Ti n'ont jamais accueilli Ce^{4+} en site A, contrairement aux pérovskites à base de Co ou de Mn, par exemple [40,41,42]. Seul l'association du cation tétravalent Th^{4+} avec le cation monovalent Na^+ a été observé dans les pérovskites à base de Ti sous la forme du composé $\text{Na}_{2/3}\text{Th}_{1/3}\text{TiO}_3$ [43]. Les tentatives de synthèse de composés similaires incluant Ce^{4+} n'ont quant à elles pas pu aboutir. Sont mis en cause le faible rayon ionique relatif de Ce^{4+} par rapport à Th^{4+} , conduisant à un facteur de tolérance de Goldschmidt de la structure plus faible que celui associé à $\text{Na}_{2/3}\text{Th}_{1/3}\text{TiO}_3$ [43]. Le recensement de la phase $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ prône également en faveur de l'inexistence de Ce^{4+} en site A d'une pérovskite à base de Ti : l'unique présence de Na^+ et Ce^{3+} est confirmée par XPS et XANES après synthèse en milieu réducteur. Toute tentative de synthèse en milieu oxydant se solde par la présence additionnelle de CeO_2 [44].

En accord avec la stoechiométrie initiale, la seule indexation possible pour la seconde impureté identifiée correspond à la phase $\text{Ce}^{+III}_4\text{Ce}^{+IV}_7\text{O}_{20}$ [45]. Cependant, la présence de Ce^{3+} serait incohérente avec les observations précédentes concluant à l'absence de cérium à son état d'oxydation (+III) après traitement thermique sous air. La considération de la phase $\text{La}^{+III}_4\text{Ce}^{+IV}_7\text{O}_{20}$ serait donc la seule explication à la présence de cette phase. Cette hypothèse impliquerait alors l'exsolution d'une petite quantité de La^{3+} , dont la proportion correspondrait à 0.01 La^{3+} afin de former $\text{La}_{0.22}\text{Sr}_{0.67}\text{TiO}_3$, le composé $x=0.22$ de la famille voisine $\text{La}_x\text{Sr}_{1-1.5x}\text{TiO}_3$ [46]. Pour résumer, l'oxydation de LCST-R pourrait correspondre à la réaction suivante :



II. 2. 3. 1. c) Conclusions

Toute tentative de synthèse sous air aboutit à l'obtention de Ce^{4+} venant ségréger sous forme d'impuretés riche en cérium de type cérine $(\text{La,Ce})\text{O}_{2-\delta}$.

II. 2. 3. 2 Caractérisation structurale par DRX, diffraction électronique, XPS et suivi de la réoxydation par ATG, DRX-HT sous air et MEB/EDS du composé LCST-R après synthèse à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%)

II. 2. 3. 2. a) Résultats

Les diagrammes de DRX des composés LCST-R et LST-R sont présentés sur la Figure II.21. Contrairement à la synthèse sous air, la synthèse sous atmosphère réductrice permet l'obtention de matériaux monophasés pour chacun des composés. La présence de dédoublements de plusieurs pics de diffraction

témoigne d'une structure de symétrie d'ordre inférieur à la symétrie cubique. Une étude par diffraction électronique, dont le résultat est donné sur la Figure II.22, a alors été réalisée sur le composé LCST-R. Elle révèle une surstructure $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ et un réseau de Bravais F. Similairement aux résultats obtenus sur les composés LST synthétisés sous air, ce réseau peut également être décrit dans une maille centrée I de paramètres $(\sqrt{2} \cdot a_p \times \sqrt{2} \cdot a_p \times 2 \cdot a_p)$.

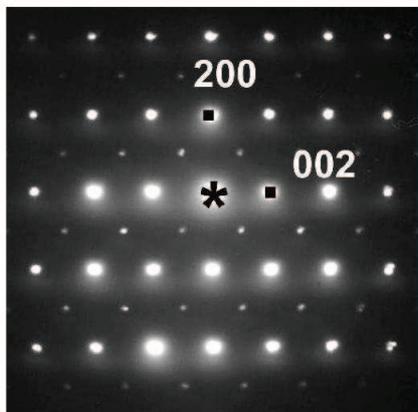


Figure II.22 : cliché de diffraction électronique de LCST-R indexé dans une maille centrée I de paramètres $a \sim 5.5 \text{Å}$, $b \sim 5.5 \text{Å}$, $c \sim 7.8 \text{Å}$. Le cliché a été réalisé selon l'axe de zone [010].

La grande similitude de ces résultats avec ceux issus des composés LST synthétisés sous air puis réduits à température élevée nous font opter pour un affinement des diagrammes de DRX sur poudre de ces deux composés dans une maille orthorhombique de groupe d'espace *Ibmm* et de paramètres de maille $a \sim b \sim \sqrt{2} \cdot a_p$, $c \sim a_p$ (cf. chapitre II. 2. 1 et Tableau II.6).

	LST-R	LCST-R
symétrie	orthorhombique	orthorhombique
GE	<i>Ibmm</i>	<i>Ibmm</i>
a (Å)	5.5420(4)	5.5431(4)
b (Å)	5.5300(4)	5.5284(4)
c (Å)	7.8136(5)	7.8090(5)
V (Å ³)	239.46(2)	239.31(3)
R _p	10.4	8.37
R _{wp}	14.6	11.3
χ^2	1.61	2.89
R _{Bragg}	2.99	2.65

Tableau II.6 : résultats de l'affinement Rietveld selon le modèle *Ibmm* des données de DRX sur poudre des composés LST-R et LCST-R après synthèse à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%). Les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe.

Les paramètres de maille de LST-R et LCST-R sont identiques à 3σ près.

Afin de relier les observations structurales aux degrés d'oxydation des éléments composant chacune des phases, une étude par XPS a été menée sur le composé LCST-R. Les spectres XPS relatifs aux niveaux d'énergie Ti_{2p} et Ce_{3d} sont donnés en Figure II.23.

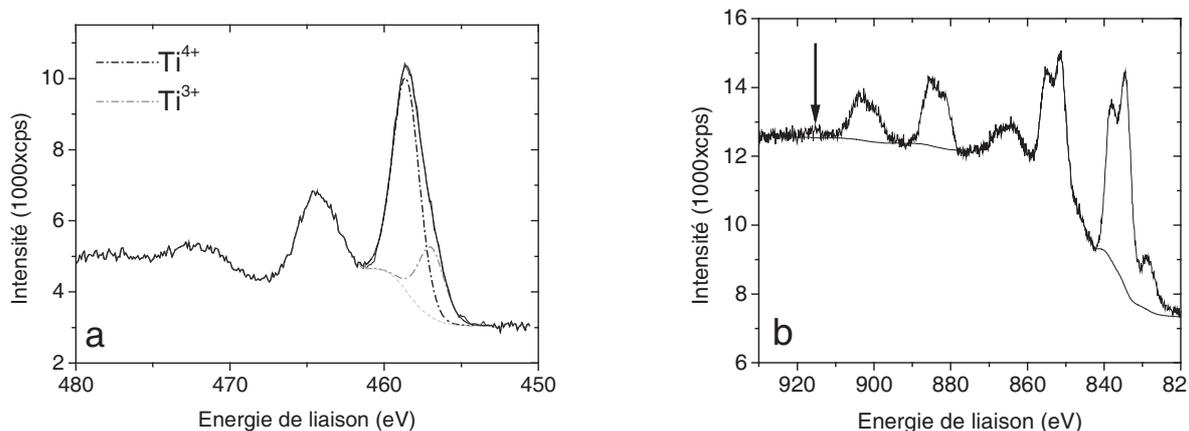


Figure II.23 : spectre XPS réalisé sur LCST-R et relatif au niveau Ti_{2p} du titane (a) et relatif au niveau Ce_{3d} du cérium (b). Les contributions de Ti^{4+} et Ti^{3+} au pic à 458 eV sont représentées. La flèche à 915 eV indique la position où une éventuelle manifestation de Ce^{4+} apparaîtrait.

Le spectre XPS relatif au niveau Ti_{2p} ne permet pas de différencier visuellement Ti^{4+} et Ti^{3+} , tous deux contribuant au pic à ~ 458 eV (cf. Figure II.23a). En revanche, la dissociation de la contribution quantitative de chaque élément au profil total permet quand même d'en déduire un ratio $Ti^{4+}/Ti^{3+}=3/1$ [47]. Le spectre relatif à Ce_{3d} témoigne quant à lui de l'absence de Ce^{4+} (cf. Figure II.23b). En effet, les pics à 885 et 908 eV sont caractéristiques de Ce^{3+} [48]. Ce^{4+} se manifesterait quant à lui principalement par la présence d'un pic à 915 eV [48,49].

Les analyses XPS étant des analyses attenantes à la composition chimique de surface uniquement, elles ont été complétées par le suivi par ATG sous air de la réoxydation de LST-R et LCST-R, analyses qui peut permettre de remonter au degré d'oxydation « global » (volume + surface) des éléments (cf. Figure II.24).

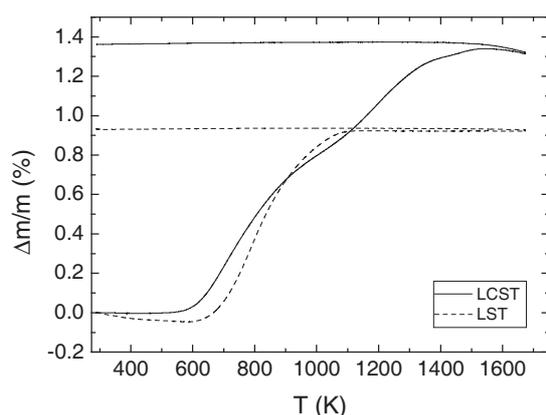


Figure II.24 : suivi par ATG sous air de l'oxydation de LCST-R (trait plein) et LST-R (trait pointillé) après synthèse à 1673K/24h sous $Ar/H_2(2\%)$.

Le gain de masse relatif à LST-R est de 0.98%. Celui de LCST-R est de 1.36%. Il est intéressant de remarquer le processus d'oxydation en deux étapes de LCST-R : la première étape, située entre 623 et 973K, correspond à un gain de $\sim 0.9\%$, très proche du gain observé pour LST-R traité dans les mêmes conditions. Elle est aussitôt suivie par un deuxième gain de masse de $\sim 0.4\%$ entre 1123 et 1373K.

Après réoxydation par ATG, l'état structural du composé au cérium a été étudié par DRX (cf. Figure II.4) et MEB/EDS (cf. Figure II.5).

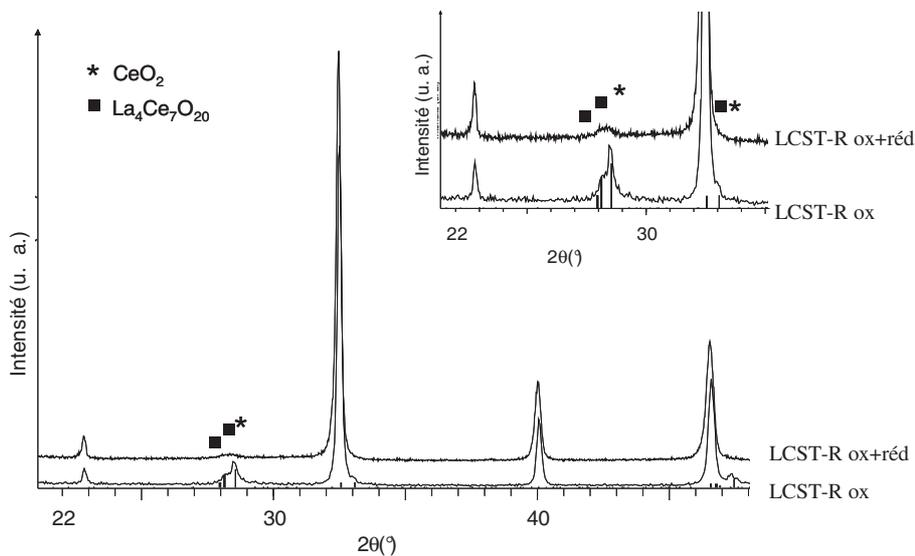


Figure II.25 : diagrammes de DRX sur poudre de LCST-R après réoxydation lors de l'ATG sous air ainsi qu'après réduction ultérieure à 1123K/48h sous Ar/H₂(2%). Indexées, les phases du type CeO₂ et La₄Ce₇O₂₀. Le zoom se focalise sur la zone où ressortent les impuretés détectées sur LCST-R après réoxydation ainsi qu'après réduction ultérieure, comme en témoigne la perturbation dans le bruit de fond.

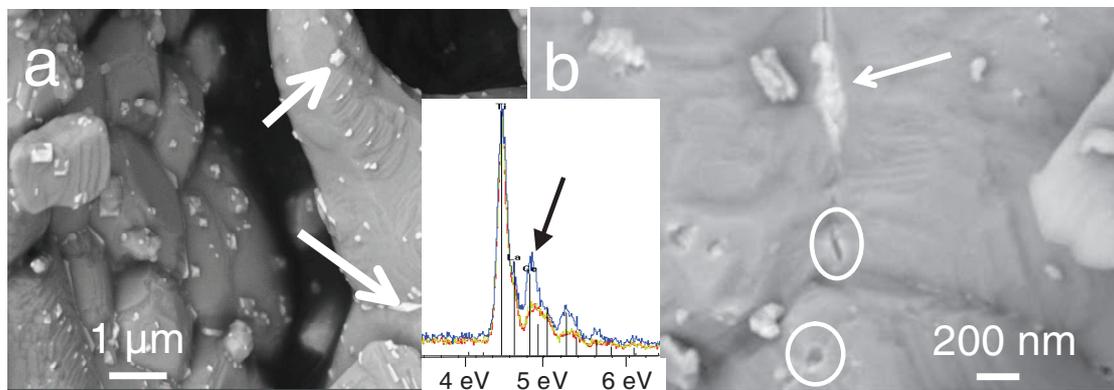


Figure II.26 : clichés de MEBFEG en mode « électrons rétrodiffusés » de LCST-R après réoxydation à 1473K/3h sous air (a) suivie d'une réduction ultérieure à 1123K/48h sous Ar/H₂(2%) (b). Les flèches pointent sur les phases ayant ségrégué aux joints de grain tandis que les zones entourées signalent les cavités vacantes suite à la réinsertion au sein de la structure de ces phases. L'analyse EDS insérée compare les spectres réalisés sur la phase principale (jaune-rouge) et en pointant le canon à électrons sur l'une de ces zones riches en électrons (bleu). La flèche noire pointe un des pics relatifs au cérium.

La présence d'impuretés, pouvant être indexées par CeO₂ et La₄Ce₇O₂₀, montrent la décomposition de LCST-R après réoxydation. Après affinement des données de DRX sur poudre par contraintes de profil, la phase principale affiche une symétrie cubique *Pm-3m* de paramètre $a=3.8960(8)\text{\AA}$ ($V=59.147(5)\text{\AA}^3$). Le cliché de microscopie enregistré en mode « électrons rétrodiffusés » souligne quant à lui le contraste chimique existant entre la phase principale et la phase riche en électrons qui est ségréguée aux joints de grain. De plus, les analyses EDS confirment l'enrichissement en Ce des phases ségréguées. En effet, le pic relatif au cérium s'avère plus intense lorsque l'analyse se focalise sur les phases exsolues plutôt que sur le corps du matériau. Ces analyses confirment donc la coexistence d'une phase principale de symétrie cubique avec des phases riches en cérium du type (La,Ce)O_{2-δ}.

A noter que l'analyse XPS après réoxydation par ATG atteste également de l'absence de Ce³⁺, et donc de l'unique présence de Ce⁴⁺.

Afin de tenter d'élucider les mécanismes d'oxydation régissant le comportement de LCST-R, le suivi de la réoxydation par ATG a été complété par le suivi de la réoxydation par DRX-HT, sous air également. L'évolution des diagrammes en fonction de la température est donnée sur la Figure II.27.

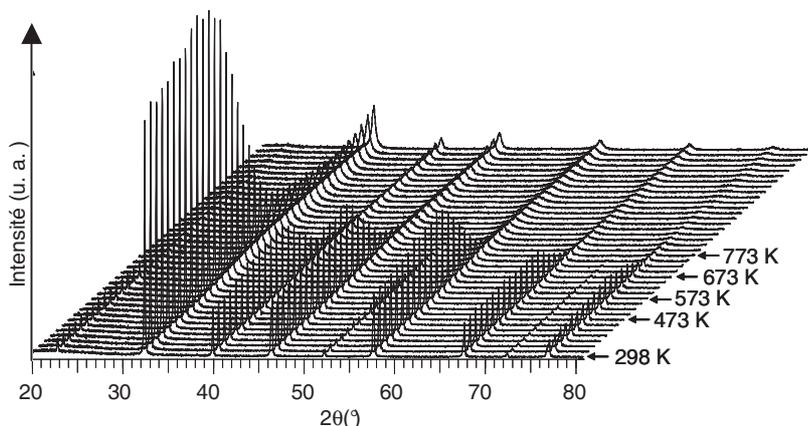


Figure II.27 : évolution des diagrammes de DRX-HT sur poudre de LCST-R sous air.

Entre 573 et 773K, un brusque changement de profil affecte les diagrammes de DRX-HT : leur intensité apparente s'effondre. Le tracé de l'évolution en fonction de la température du volume de maille « normalisé » V' obtenu après affinement cyclique des données de DRX-HT à l'aide du logiciel Fullprof [2] est présenté sur la Figure II.28. Lors de l'affinement, les composantes gaussiennes et lorentziennes du profil ont été affinées en tenant compte de la résolution instrumentale en θ du diffractomètre utilisé, obtenue à partir de l'enregistrement de la DRX du composé LaB_6 parfaitement cristallisé (NIST SRM 660a). La taille apparente des cristallites a été déduite de la largeur intégrale β des différentes réflexions, calculées à partir de la formule de T. H. De Keijser *et al.* [50] se basant sur l'évaluation des contributions gaussiennes et lorentziennes au profil de diffraction, tel qu'implémenté dans le logiciel Fullprof [2]. L'évolution en fonction de la température de la taille apparente moyenne des cristallites (qui représente la taille moyenne du domaine diffractant de la poudre analysée) a également été associée à la Figure II.28.

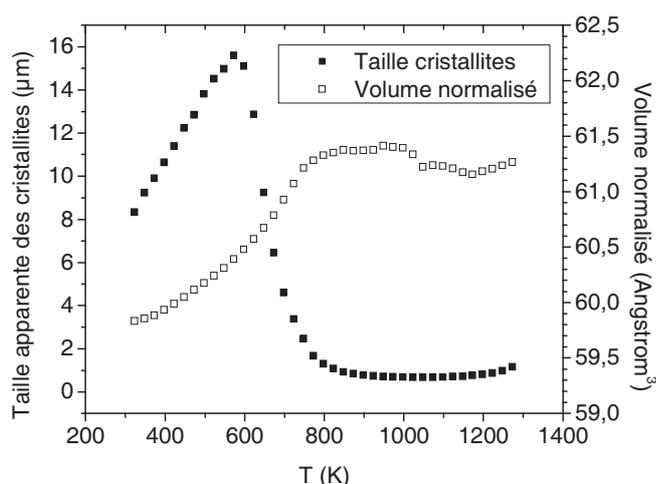


Figure II.28 : évolution combinée en fonction de la température de la taille apparente des cristallites (taille du domaine diffractant) et du volume normalisé de la maille orthorhombique $Ibmm$ 5.8x5.8x7.8 de LCST-R lors de la réoxydation sous air. Ce résultat a été obtenu par affinement cyclique des données de DRX-HT enregistrés lors de la montée en température sous air de l'ambiante à 1273K par pas de 25K.

De l'ambiante à 573K, l'évolution croissante de la taille apparente des cristallites avec la température est conforme avec l'augmentation de leur cristallisation. Entre 573 et 773K est observée une brusque chute de la taille des cristallites. Celle-ci stagne ensuite, avant de croître de nouveau à partir de 1200K. Cette "anomalie" sera discutée plus tard. De la même façon, l'évolution croissante du volume sous l'effet d'une

augmentation de la température est conforme à la dilatation de la structure. Ensuite, un plateau est atteint à 800K, puis une brusque décroissance après 1000K est observée.

Après oxydation, afin de confronter la structure du matériau à une simulation d'un cycle de fonctionnement d'une anode SOFC, la structure a de nouveau été réduite à 1123K/48h sous Ar/H₂(2%). De même qu'après réoxydation, le suivi par diffraction des rayons X (cf. Figure II.4) et microscopie électronique (cf. Figure II.5) a été mené. La détection de traces de phases riches en cérium dans le fond continu du diagramme de DRX ainsi que les clichés de MEB montrent la réversibilité partielle du processus d'exsolution, la réversibilité totale dépendant probablement de la cinétique de réduction. En termes de teneur en cérium, la phase principale résulterait donc d'un intermédiaire entre le composé *Ibmm* LCST-R totalement réduit et le composé *Pm-3m* totalement oxydé. Tenant compte du fait que l'élargissement du profil des pics ne facilite pas leur positionnement lors de l'affinement, des incertitudes demeurent quant à la symétrie réelle du composé partiellement réduit : celle-ci est-elle cubique *Pm-3m* ou orthorhombique *Ibmm* ? Néanmoins, quel que soit le modèle adopté, l'affinement de profil par contraintes de maille est en accord avec les observations précédentes : dans le groupe d'espace *Pm-3m*, le volume de maille est supérieur à la valeur affichée par le composé totalement oxydé ($V=59.428(4)\text{\AA}^3$ au lieu de $59.147(5)\text{\AA}^3$ pour le composé totalement oxydé), et dans le groupe d'espace *Ibmm*, le volume déterminé demeure quant à lui inférieur au composé totalement réduit LCST-R ($V=237.60(6)\text{\AA}^3$ au lieu de $V=239.31(3)\text{\AA}^3$ pour LCST-R). Les deux cas attestent donc de la réinsertion partielle du cérium au sein de la structure, et donc de la persistance de résidus de phases riches en Ce telles que CeO₂ aux joints de grain.

II. 2. 3. 2. b) Discussion

Les résultats obtenus sont en accord avec les données de la littérature : les familles La_{1-x}Sr_xTiO₃ et Ce_{1-x}Sr_xTiO₃, profondément étudiées par J. E. Sunstrom IV *et al.*, affichent la même symétrie orthorhombique de groupe d'espace *Ibmm* pour $0.3 < x < 0.8$ et $0.4 < x < 0.8$, respectivement [20,51]. Comme ces similitudes l'attestent, l'abaissement de la symétrie cubique initiale en symétrie orthorhombique est indépendant de la substitution. Seule la concentration Ti³⁺ semble en être responsable. Un rayon ionique plus important ainsi qu'un état d'oxydation plus faible du titane en site B génèreraient une légère rotation en opposition de phase des octaèdres d'oxygène selon les axes [110] et [1-10]. Les deux composés adoptent la notation de Glazer a⁰b⁰b⁻ [15]. L'effet du cérium se limite donc aux faibles variations affichées par les paramètres de maille et pouvant être expliquées par la faible différence entre les rayons ioniques de La³⁺ et Ce³⁺ en coordinence Z=12 ($r_{Ce^{3+}}^{Z=12} = 1.34 \text{ \AA}$ et $r_{La^{3+}}^{Z=12} = 1.36 \text{ \AA}$ [30]).

Concernant LST-R, lors de l'ATG sous air, seule l'oxydation de Ti³⁺ en Ti⁴⁺ via l'équation $Ti_{Ti}^X + \frac{1}{2}O_o^X \leftrightarrow Ti_{Ti}' + \frac{1}{2}V_o''$ est envisageable. Le gain de masse de 0.98% correspond donc à l'oxydation de 24.8% de Ti³⁺. Concernant LCST-R, le gain de masse total de 1.36% se divise en deux contributions distinctes, de ~1% et ~0.4% entre 600 et 900K et 1100 et 1500K, respectivement. Par comparaison, la première contribution semble être du même type que pour LST-R et serait imputable à l'oxydation de Ti³⁺.

Cette hypothèse serait cohérente avec l'observation du soudain changement du profil de diffraction des diagrammes de DRX-HT intervenant dans cette gamme de température : l'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique qui accompagne la réoxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} et qui apparaît sous forme de plans de cisaillement locaux, mène à « l'explosion » de la microstructure. Bien que l'exsolution du cérium entraînerait également l'explosion de la microstructure, elle est quant à elle écartée dans cette gamme de température. Aucun accident dans l'évolution continument croissante du volume de la maille ne laisse envisager d'autre phénomène que celui de la dilatation en température d'un composé monophasé. En effet, l'exsolution du cérium entraînerait en parallèle de l'éclatement des cristallites un brusque changement de volume du composé.

L'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} selon l'équation $Ce_{La}^X + \frac{1}{2}O_o^X \leftrightarrow Ce_{?}^I + \frac{1}{2}V_o^{\bullet\bullet}$ interviendrait quant à elle à température plus élevée. Elle correspondrait à la deuxième contribution observée lors de l'ATG, et concernerait l'intégralité de Ce^{3+} , comme en atteste une analyse XPS post-ATG. Dans l'hypothèse de cérium au degré (+III) dans la phase réduite, une prise de masse de 0.4% est attendue, ce qui est en parfait accord avec la valeur observée. De ces analyses peuvent être déduites et confirmées les formulations respectives des composés réduits LCST-R et LST-R :



Après réoxydation, l'indexation des phases riches en cérium ainsi que le paramètre de maille de la phase principale sont identiques au résultat obtenu après les tentatives de synthèse sous air. En revanche, une différence de « taille » concerne justement la taille des grains de type cérine ségrégués en surface : alors qu'il est fort probable que la température atteinte lors de la synthèse sous air mène à une croissance importante des grains, l'exsolution du cérium après réoxydation de la phase synthétisée sous atmosphère réductrice mène à la ségrégation de phases riches en cérium de taille nanométrique.

II. 2. 3. 2. c) Conclusions

Contrairement aux résultats de la littérature, l'insertion du cérium au sein d'un titanate de strontium et de lanthane a pu être réalisée dans LCST-R via la substitution du lanthane. Le fait que le cérium revête après synthèse sous atmosphère réductrice son degré d'oxydation (+III) semble être la raison de son insertion en site La^{3+} . D'un point de vue structural, cette substitution ne s'accompagne d'aucun changement majeur.

Par contre, LCST-R s'avère instable sous air, conduisant à des composés divisés. Néanmoins, en plus d'être un avantage catalytique certain pour un matériau d'anode fonctionnant directement sous méthane, la ségrégation aux joints de grain de phases de type nano-cérine est réversible.

II. 3 Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 2D

La recherche de propriétés catalytiques, électrocatalytiques et électrochimiques élevées ont attiré l'attention sur les pérovskites à structure 2D possédant un large excès d'oxygène. Ces composés affichent généralement une structure complexe.

Le membre $x=0.80$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ appartient au groupe des composés définis à haute teneur en lanthane du système $\text{SrTiO}_3\text{-LaTiO}_3$ et présente une structure lamellaire bidimensionnelle. Après avoir été synthétisé et étudié en détails, de la même manière que pour les composés à structure 3D, des tentatives de substitution par les éléments catalytiquement et électrochimiquement actifs Ce et Mn ont été réalisées sur ce composé 2D dans l'optique d'améliorer ses performances en vue d'une l'application comme matériau d'anode pour SOFC.

II. 3. 1 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ avec $x=0.80$

Après synthèse sous atmosphère oxydante, l'organisation sous forme de plans de l'oxygène surstœchiométrique des composés 2D situés dans la zone riche en lanthane du système $\text{SrTiO}_3\text{-LaTiO}_3$ semble aboutir à un consensus. Néanmoins, des divergences sur la symétrie de la structure répondant à la composition $x=0.80$ subsistent : J. Canales Vasquez *et al.* proposent une symétrie orthorhombique [11] différente de la symétrie monoclinique défendue par M. E. Bowden *et al.* [52]. Afin d'éclaircir ce point, sa caractérisation a été reprise. Puis son comportement sous atmosphère réductrice a été évalué.

II. 3. 1. 1 Caractérisation structurale par DRX, DN et diffraction électronique du composé $x=0.80$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air

L'obtention du composé $x=0.80$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ a nécessité quatre traitements thermiques successifs sous air à 1673K/24h, avec broyage intermédiaire.

II. 3. 1. 1. a) Résultats

Afin d'appréhender la structure du composé $x=0.80$, un diagramme de DRX sur poudre est d'abord enregistré. Son indexation est cohérente avec une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pmnn$, conformément à $\text{Sr}_3\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ [53]. L'affinement de la structure par la méthode de Rietveld dans ce groupe d'espace aboutit aux paramètres de maille suivant : $a=3.9133(1)\text{Å}$, $b=5.5363(2)\text{Å}$, $c=31.2348(9)\text{Å}$ ($V=678.24(4)\text{Å}^3$) (cf. Figure II.29 et Tableau II.7).

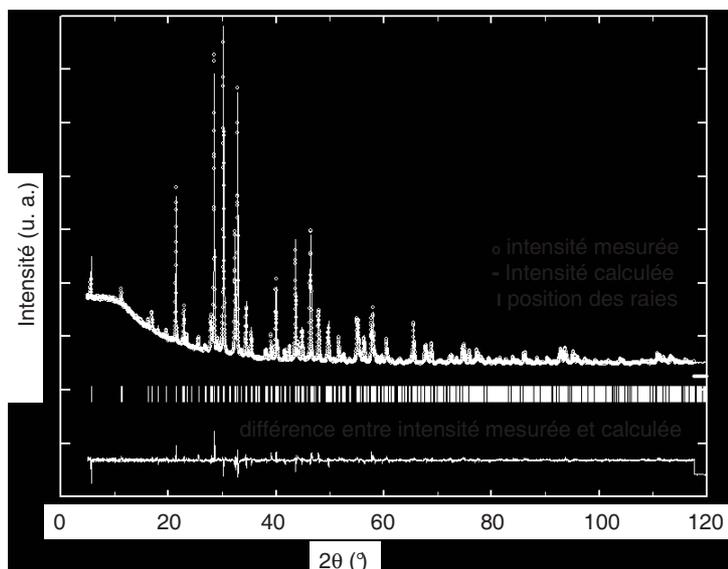


Figure II.29 : affinement Rietveld selon la symétrie orthorhombique $Pmnn$ du diagramme de DRX sur poudre du composé $x=0.80$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse sous air.

Tableau II.7 : paramètres de maille déterminés par affinement Rietveld (R) ou par contraintes de profil (CP) des diagrammes de DRX ou de DN sur poudre du composé $x=0.80$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air, ainsi qu'après réduction ultérieure à 1173K/48h ou à 1673K/24H sous $Ar/H_2(2\%)$. Les paramètres associés à * ont été fixés lors de l'affinement. Les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe.

x=0.80	synthèse air			1173K-Ar/H ₂ (2%)	1673K-Ar/H ₂ (2%)
caractérisation	DRX (R)	DRX (CP)	DN (R)	DRX (R)	DRX (CP)
symétrie	$Pmnn$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pmnn$	$P2_1/c$
a (Å)	3.9119(2)	7.8235(2)	7.8235*	3.9127(2)	7.8213(7)
b (Å)	5.5357(2)	5.5357(2)	5.5357*	5.5352(3)	5.5362(4)
c (Å)	31.3201(9)	31.564(1)	31.564*	31.3101(15)	31.571(2)
β (°)	-	97.078(3)	97.078*	-	96.969(6)
V (Å ³)	678.24(5)	1356.57(7)	1356.57*	678.10(7)	1356.9(2)
R _p	2.59	2.96	4.27	6.82	6.27
R _{wp}	3.70	2.72	5.53	8.98	8.57
χ^2	2.80	1.49	11.2	2.99	2.25
R _{Bragg}	6.21	0.899	5.12	7.06	1.54

Afin d'affiner avec plus de précision les positions atomiques des atomes d'oxygène, éléments légers auxquels les rayons X sont peu sensibles, de la diffraction neutronique (DN) a été réalisée. Cependant, l'affinement Rietveld des données enregistrées n'est pas convaincant : d'importants écarts d'intensité sont à signaler entre le profil de diffraction expérimental et le profil calculé. Dans le but d'éclaircir l'origine ce décalage, nous avons eu recours à la diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED). Les clichés obtenus sur plusieurs cristallites sont affichés à la Figure II.30.

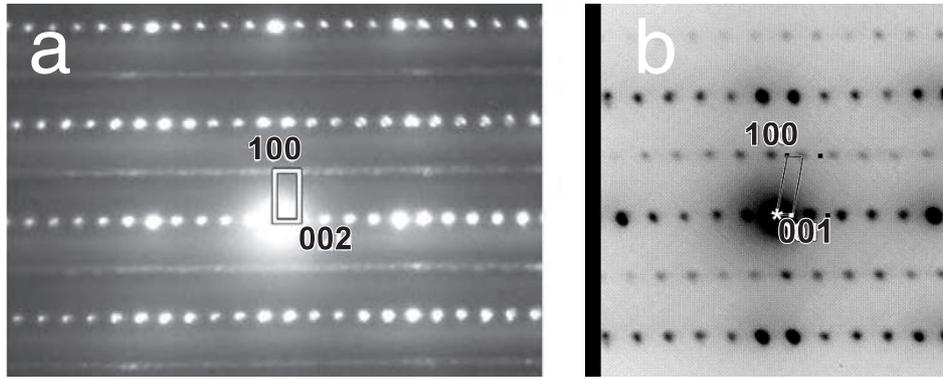


Figure II.30 : clichés de diffraction électronique du composé $x=0.80$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse sous air selon la direction $[010]$. Le cliché a), réalisé sur une cristallite non ordonnée (existence de traînées diffuses) et indexé dans une maille approximativement orthorhombique de paramètres $a\sim 7.8\text{\AA}$ $b\sim 5.8\text{\AA}$ $c\sim 32\text{\AA}$, met en évidence l'existence d'un doublement du paramètre de maille $a=2.a_p$ par rapport à la symétrie $Pmnn$ initialement adoptée. Le cliché b), réalisé sur une cristallite ordonnée, confirme le doublement du paramètre a et atteste également d'un angle $\beta\neq 90^\circ$, entraînant une symétrie réelle monoclinique $P2_1/c$.

Quelque soient les cristallites observées, les clichés SAED suggèrent une maille deux fois plus grande suivant a . Malgré la présence de traînées diffuses, témoignant d'un désordre, sur la majorité des cristallites, gênant l'interprétation des clichés de diffraction électronique (cf. Figure II.30a), quelques unes permettent néanmoins de conclure quant à la présence d'une symétrie monoclinique $P2_1/c$ de paramètres $a\sim 7.8\text{\AA}$ $b\sim 5.8\text{\AA}$ $c\sim 32\text{\AA}$ $\beta\sim 97^\circ$ (cf. Figure II.30b). Cette maille primitive peut également se décrire par une maille centrée pseudo-orthorhombique $C2_1/d$ de paramètres $a\sim 7.8\text{\AA}$ $b\sim 5.8\text{\AA}$ $c\sim 64\text{\AA}$ $\beta\sim 90^\circ$. Cependant, l'orthogonalité n'étant pas parfaite, il lui sera préféré la maille monoclinique. Ces mailles sont représentées sur la Figure II.31 ci-dessous.

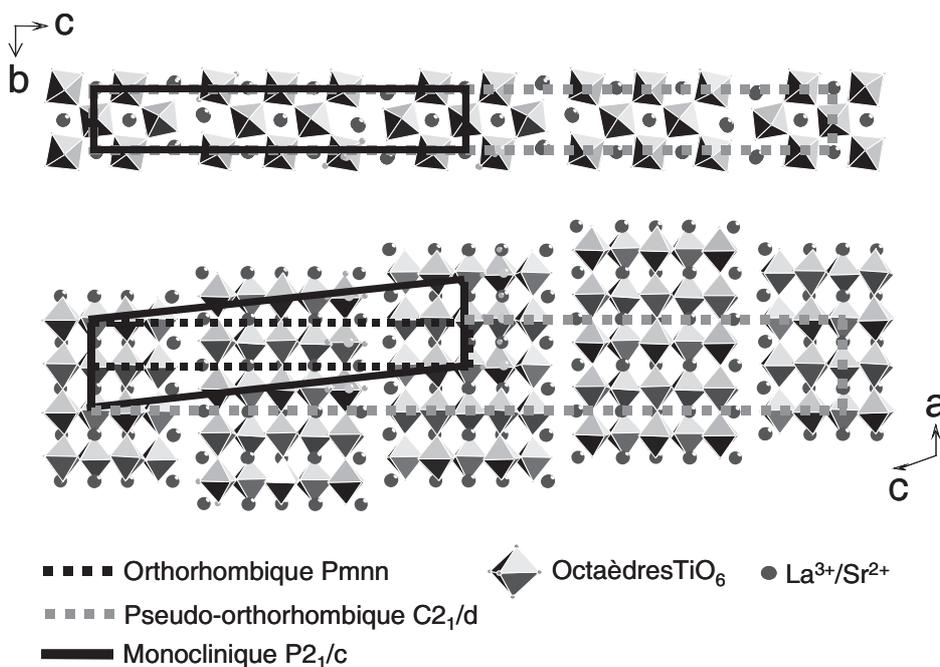


Figure II.31 : représentation des mailles orthorhombique $Pmnn$, pseudo-orthorhombique $C2_1/d$ et monoclinique $P2_1/c$ du composé $x=0.80$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$. Le système d'axe est celui de la symétrie monoclinique.

Comme le révèle les images haute-résolution présentées en Figure II.32, l'origine des traînées diffuses observées pour la majorité des cristallites provient d'inhomogénéités liées à l'intercroissance mêlée de blocs de cinq couches d'octaèdres avec des blocs présentant un nombre de couches inférieur.

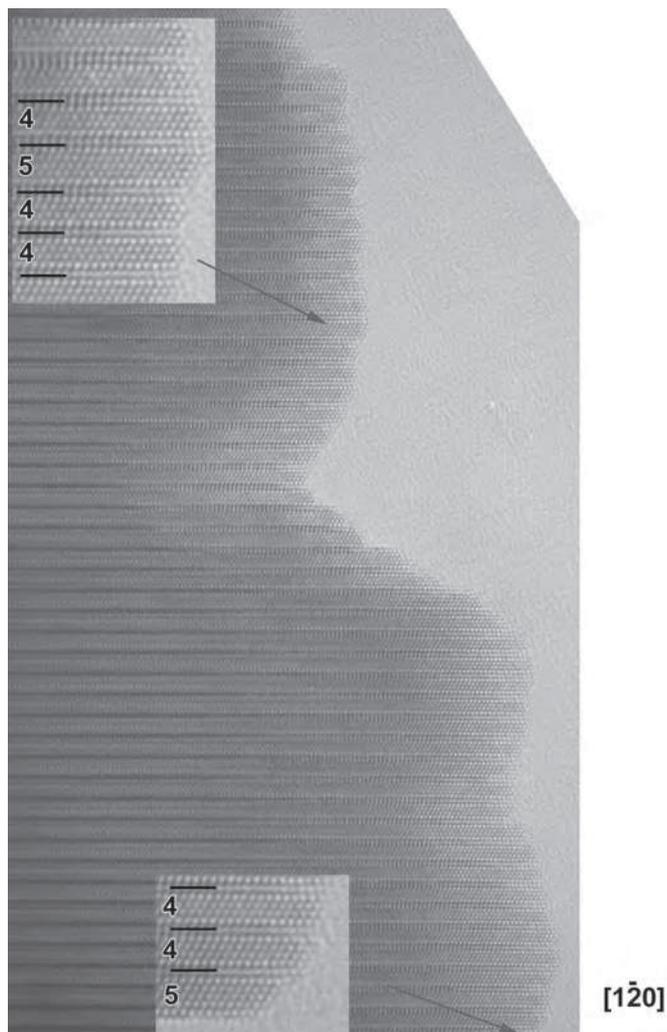


Figure II.32 : images haute-résolution de microscopie électronique en transmission, réalisées suivant l'axe de zone $[1\bar{2}0]$ de la symétrie orthorhombique $Pmnn$. Les zooms soulignent des intercroissances de blocs de n couches différentes.

L'affinement par contrainte de profil des données de DRX sur poudre selon la symétrie monoclinique $P2_1/c$ aboutit aux paramètres de maille suivants : $a=7.82483(9)\text{\AA}$, $b=5.53610(6)\text{\AA}$, $c=31.5656(4)\text{\AA}$, $\beta=97.099(3)^\circ$ ($V=1356.7(5)\text{\AA}^3$) (cf. Tableau II.7). Le résultat de l'affinement est présenté sur la Figure II.33.

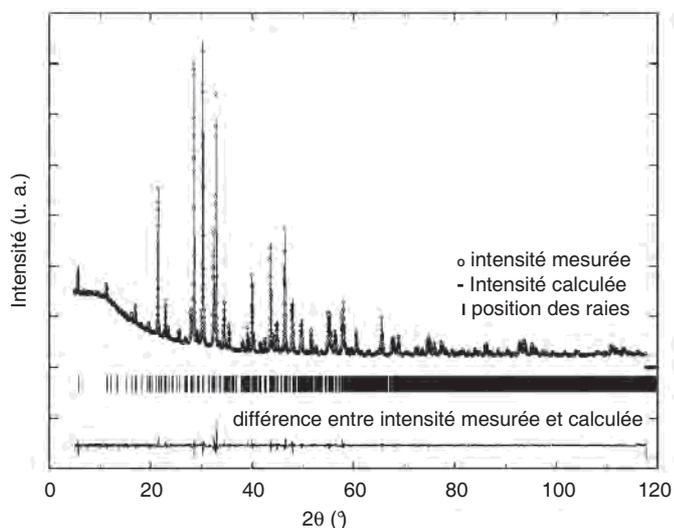


Figure II.33 : affinement par contraintes de profil selon la symétrie monoclinique $P2_1/c$ du diagramme de DRX sur poudre du composé $x=0.80$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$.

L'affinement Rietveld des données de DN, dont le résultat est affiché sur la Figure II.34, a ensuite été réalisé en fixant les paramètres de maille aux valeurs déterminées suite à l'affinement par contraintes de profil des données de DRX (cf. Tableau II.7).

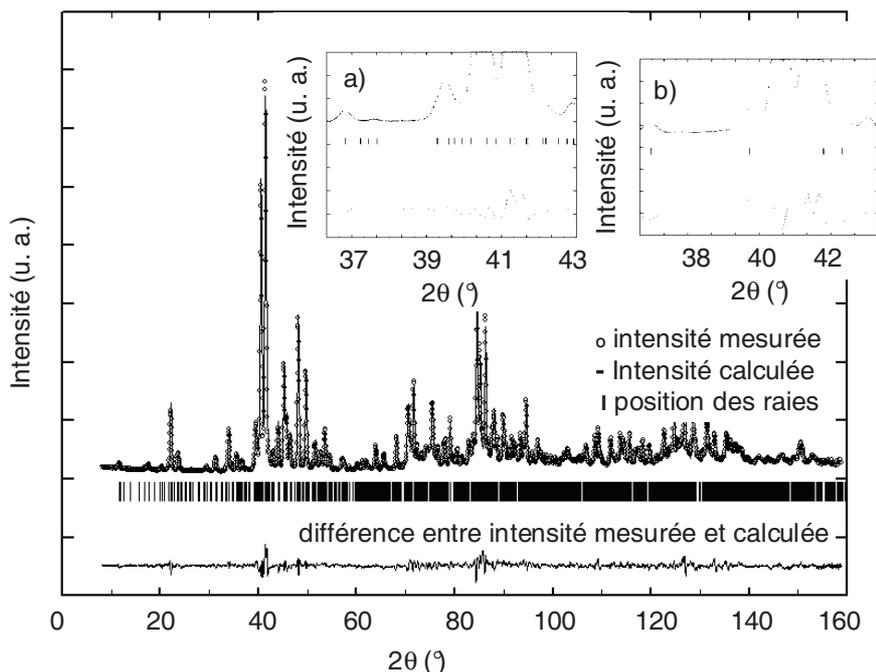


Figure II.34 : affinement Rietveld selon la symétrie monoclinique $P2_1/c$ du diagramme de DN sur poudre du composé $x=0.80$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$. Le zoom a) figurant en haut à gauche atteste de la cohérence des profils expérimental et calculé après affinement selon le groupe d'espace $P2_1/c$. A titre de comparaison, le zoom b) (en haut à droite) revient quant à lui sur le résultat de l'affinement précédent (selon la symétrie $Pmnn$) sur la même zone du diagramme.

L'amélioration des facteurs de confiance lors de l'affinement Rietveld des données de DN selon la symétrie monoclinique $P2_1/c$ témoigne de la pertinence du modèle choisi (cf. Tableau II.7).

II. 3. 1. 1. b) Discussion

L'accommodation des 80% de La^{3+} du membre $x=0.80$ de la famille $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ débouche sur l'obtention d'un composé défini à structure lamellaire, dans lequel l'oxygène surstoéchiométrique nécessaire au respect de l'électroneutralité se trouve organisé à longue distance. Contrairement aux composés $0 < x \leq 0.33$ de la série, cette organisation est plus « énergivore ». Elle nécessite plusieurs traitements thermiques successifs, entrecoupés du broyage des pastilles afin de casser les agrégats formés et ainsi faciliter les réactions ultérieures grâce à la régénération de surfaces actives propices à la réactivité.

En termes de formulation, à la traditionnelle forme $La_{0.80}Sr_{0.20}TiO_{3.4}$ est alors préférée la forme plus explicite $La_4SrTi_5O_{17}$ (LST415) correspondant au membre $n=5$ de la famille $La_4Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2}$. Celle-ci provient de la famille des pérovskites lamellaires de formule générale $A_nB_nO_{3n+2}$ ($B=Ti, Nb, Ta$), dérivées de ABO_3 suite à l'intercalation, entre des blocs de n couches d'octaèdres, de plans d'oxygène surstoéchiométrique perpendiculairement à la direction $[110]_{\text{pérovskite}}$ (cf. Figure II.35).

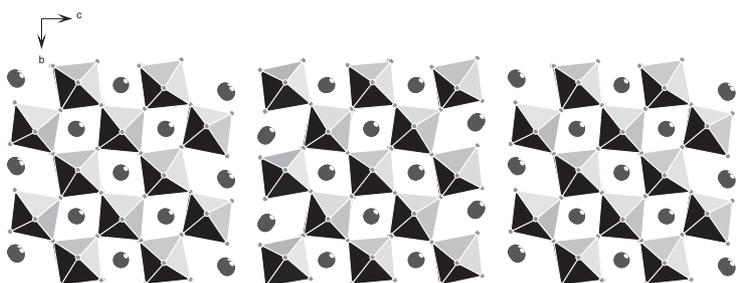


Figure II.35 : arrangement de blocs de pérovskite « distortus », séparés par des « plans de cisaillement cristallographiques » d' O^{2-} , pour le composé LST415 (les ions Ti^{4+} se situent au centre des octaèdres formés par les ions O^{2-} . Les ions Sr^{2+} ou La^{3+} complètent le motif).

Initialement mise en évidence et décrite par A. Carpy *et al.* et J. Galy *et al.* sur les systèmes oxydés non distordus Na-Ca-Nb-O et Ca-La-Ti-O, les paramètres de maille liés à la maille pérovskite cubique initiale a_p peuvent être approchés par les relations : $a \sim a_p$ $b \sim \sqrt{2} \cdot a_p$ $c \sim 2 \cdot s + n \cdot \sqrt{2} \cdot a_p$, avec $s \sim \frac{1}{2} \cdot a_p$ représentant la distance entre les blocs de n couches d'octaèdres [54,55,56]. Effectivement, l'affinement Rietveld des données de DRX sur poudre du composé $n=5$ de la famille $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$, c'est-à-dire LST415, nous renseigne d'une symétrie orthorhombique dont les paramètres de maille dans le groupe d'espace $Pmnn$ sont $a \sim a_p$ $b \sim \sqrt{2} \cdot a_p$ $c \sim 2 \cdot s + n \cdot \sqrt{2} \cdot a_p$. Ces observations sont donc conformes aux premiers modèles de la littérature établis à partir de systèmes lamellaires idéaux (i.e. non distordus) et totalement oxydés, c'est-à-dire contenant uniquement Ti^{4+} ($3d^0$) ou Nb^{5+} ($4d^0$). Elles sont également conformes à des composés à degré d'oxydation mixte légèrement distordus tels que $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ [53]. En termes de structure, cela se traduit plus explicitement par la notation de Glazer $a^0a^0b^+$ [57]. Cette notation témoigne de la présence d'un léger « tilting » en phase des octaèdres d'oxygène des couches voisines selon une seule de leurs trois directions d'axe quatre, contrairement aux composés 3D ($0.15 \leq x \leq 0.33$) pour lesquels ce même tilting était en opposition de phase (cf. Figure II.36).

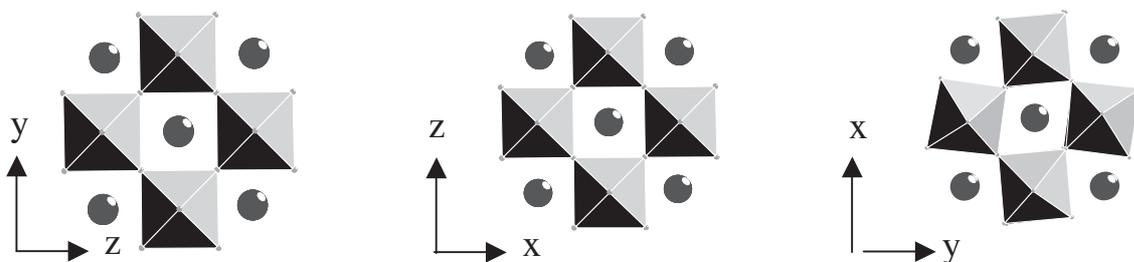


Figure II.36 : représentation schématique de la notation de Glazer $a^0a^0b^+$ relatif à la symétrie orthorhombique $Pmnn$ du composé LST415.

Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les octaèdres d'oxygène de cette famille de composés lamellaires sont généralement sujets à de nombreuses distorsions qui sont certes responsables d'intéressantes propriétés physiques et chimiques, mais qui complexifient considérablement la caractérisation structurale et amènent la plupart du temps à considérer un doublement de a et/ou de c . La diffraction des rayons X n'étant pas l'outil de caractérisation le plus approprié à l'affinement des éléments chimiques à cortège électronique léger tels que les atomes d'oxygène, il faut alors faire appel à la diffraction neutronique et/ou électronique. Ainsi, pour $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$, alors que l'affinement Rietveld des données de DRX sur poudre ne permet pas d'écarter une symétrie orthorhombique de type $Pmnn$, le caractère non-centrosymétrique initialement évoqué via le groupe d'espace $P2nn$ [53] est privilégié par le biais d'études complémentaires [58].

Après diffractions neutronique et électronique, il résulte que la structure de LST415 correspond réellement à la symétrie monoclinique $P2_1/c$, similairement aux composés oxydés $\text{La}_4\text{CaTi}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Nd}_4\text{CaTi}_5\text{O}_{17}$ [59], et similairement aux composés à degré d'oxydation mixte $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Nd}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [60,61]. Elle diffère néanmoins des composés $\text{Nd}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Pr}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{17}$ qui conserveraient quant à eux la symétrie orthorhombique précédente [62,63]. Au niveau structural, cela témoigne d'une augmentation des distorsions des octaèdres d'oxygène par rapport au système $Pmnn$, comme l'illustre la nouvelle configuration de la notation de Glazer du système correspondant à $a^+b^-c^-$ et attestant de la présence de deux types de « tilting »

différents des octaèdres des couches voisines : en phase selon la première direction, et en opposition de phases et d'amplitude différente selon les deux dernières directions (cf. Figure II.37). Ces observations confirment également le modèle de I. Levin *et al.* sur la filiation de la symétrie des pérovskites lamellaires vis-à-vis du tilting des octaèdres [64].

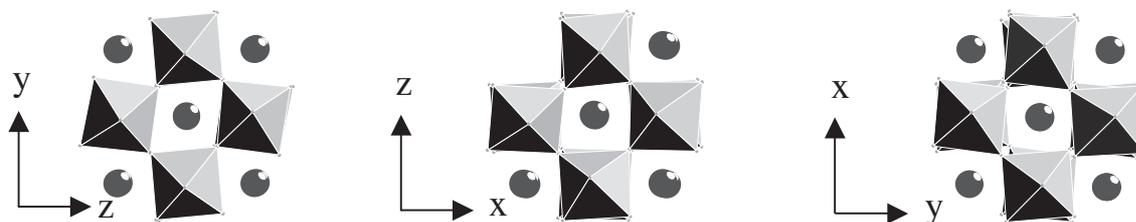


Figure II.37 : représentation schématique de la notation de Glazer a^+b^-c' relatif à la symétrie monoclinique $P2_1/c$ du composé LST415.

A noter que de $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ à $\text{Nd}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, la diminution du rayon ionique de l'élément en site A via l'effet de la contraction lanthanidique des terres rares due au remplissage de l'orbitale 4f amplifie la distorsion des octaèdres ($r_{\text{La}^{3+}}^{Z=12} = 1.36 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Nd}^{3+}}^{Z=12} = 1.27 \text{ \AA}$ [65]) [61]. Une comparaison similaire pourrait être réalisée entre LST415 et $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Le fait que $\beta_{\text{LST415}} < \beta_{\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}}$ ($97.099(3)^\circ$ et $97.166(16)^\circ$, respectivement), c'est-à-dire que la structure de LST415 soit légèrement moins distordue que celle de $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, pourrait être rapproché du fait qu'étant donné que $r_{\text{Sr}^{2+}}^{Z=12} > r_{\text{La}^{3+}}^{Z=12}$, le rayon ionique moyen du site A de LST415 est supérieur à celui de $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$.

Nos travaux, ainsi que ceux récemment publiés de F. Lichtenberg *et al.* [66], privilégient donc les résultats de M. E. Bowden *et al.* [52] à ceux de J. Canales *et al.* qui, bien qu'évoquant le doublement du paramètre a, ne mentionnent pas le changement de symétrie [11].

II. 3. 1. 1. c) Conclusions

Le composé défini $x=0.80$ adopte une symétrie monoclinique $P2_1/c$ de paramètre $a \sim 7.8 \text{ \AA}$, $b \sim 5.6 \text{ \AA}$, $c \sim 32 \text{ \AA}$, $\beta \sim 97^\circ$. Exception faite des composés $\text{Nd}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{17}$ et $\text{Pr}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{17}$ pour lesquelles les divergences pourraient être attribuées à des imprécisions liées au contexte de leur étude, une grande ressemblance existe au niveau structural entre tous les titanates, que ceux-ci soient totalement oxydés ou alors à degré d'oxydation mixte. Le facteur prépondérant dans l'origine des distorsions subies par les octaèdres semble donc être la distribution lamellaire de l'oxygène surstœchiométrique plus que l'élément chimique de site A ($\text{Nd}^{3+} \leftrightarrow \text{La}^{3+}$ ou $\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$) ou le degré d'oxydation de Ti ($\text{Ti}^{3+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$).

II. 3. 1. 2 Caractérisation structurale par DRX et susceptibilité magnétique du composé $x=0.80$ de la série $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ après réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$

II. 3. 1. 2. a) Résultats

Le diagramme de DRX sur poudre du composé $x=0.80$ après réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ est présenté sur la Figure II.38. La diffraction électronique nous renseigne d'une structure de type $P2_1/c$

identique à celle de l'état oxydé. Néanmoins, similairement à l'état oxydé avant réduction, le diagramme de DRX ne permet pas de retranscrire les distorsions des octaèdres d'oxygène à l'origine de cette symétrie et s'affine tout aussi bien par la symétrie orthorhombique $Pmnn$ dont l'affinement Rietveld donne les paramètres de maille suivants : $a=3.9127(2)\text{\AA}$, $b=5.5352(3)\text{\AA}$, $c=31.3101(15)\text{\AA}$ ($V=678.10(7)\text{\AA}^3$) (cf. Tableau II.7).

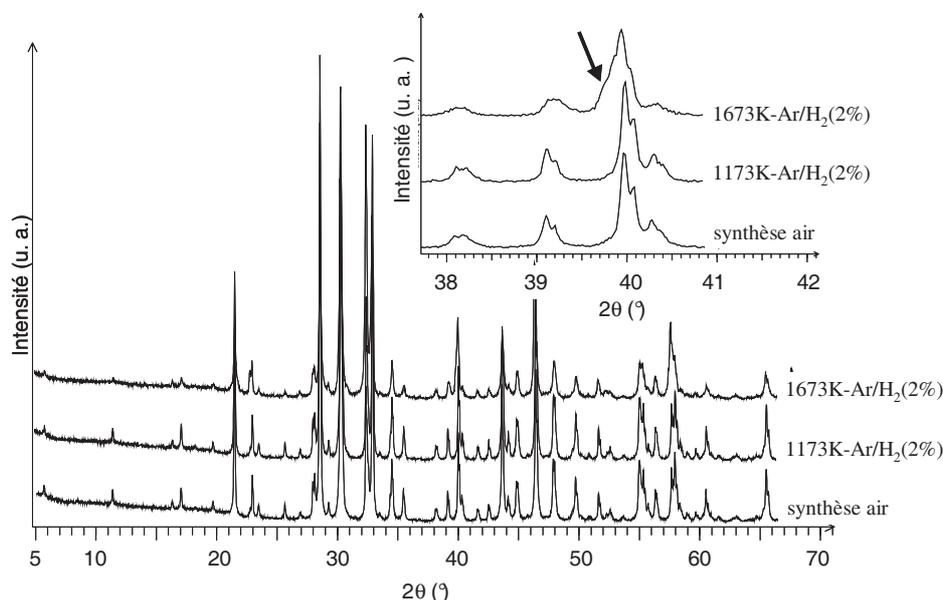


Figure II.38 : diagrammes de DRX sur poudre du composé $x=0.80$ après synthèse sous air, réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ et réduction à 1673K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$. Alors que les diagrammes de DRX des composés synthésés sous air et réduit à 1173K sont indexables par la symétrie orthorhombique $Pmnn$, la flèche sur le zoom indique la présence d'un épaulement imputable à la symétrie monoclinique $P2_1/c$ sur le composé réduite à 1673K.

L'évolution expérimentale et simulée de l'inverse de la susceptibilité magnétique $\chi^{-1}=f(T)$ est quant à elle représentée sur la Figure II.39. Similairement à $x=0.33$ (cf. chapitre II. 2. 1. 2. a), cette courbe peut être modélisée par une loi du type $\chi = \frac{C}{T - \theta} + k$ avec k et θ des constantes, et T la température. De la relation $C=n \cdot \mu_{\text{eff}}^2 / 8$, on en déduit $n=4.2\%$ de Ti^{3+} paramagnétique pour $x=0.80$. La valeur négative de k traduit un terme de Pauli moins important que pour le terme $x=0.33$ (cf. chapitre II. 2. 1. 2).

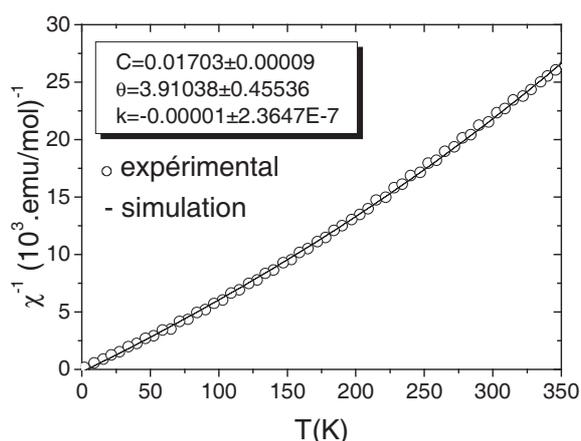


Figure II.39 : évolution de $\chi^{-1}=f(T)$ pour le composé $x=0.80$, modélisée par un comportement paramagnétique de Van Vleck.

II. 3. 1. 2. b) Discussion et conclusion

La réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ se répercute au niveau structural par la contraction uniaxiale selon l'axe perpendiculaire aux plans d'oxygène. Cette direction rendant principalement compte de l'« épaisseur » des plans d'oxygène surstoéchiométriques situés entre les blocs de cinq couches d'octaèdres,

cette contraction pourrait avoir pour origine le vide laissé suite à la création de lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$ au sein de ces plans.

II. 3. 1. 3 Caractérisation structurale par DRX du composé $x=0.80$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après réduction à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%)

II. 3. 1. 3. a) Résultats

Le diagramme de DRX sur poudre du composé $x=0.80$ après réduction à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%) est présenté sur la Figure II.38. Alors que l'indexation de l'intégralité du diagramme de DRX ne peut pas être réalisée à l'aide du modèle orthorhombique $Pmnn$, le modèle monoclinique $P2_1/c$ permet quant à lui l'affinement du diagramme. Bien qu'aucune étude par diffraction électronique n'ait été réalisée dans ce cas, la symétrie monoclinique $P2_1/c$ semble néanmoins confirmée. Les paramètres de maille résultant de l'affinement par contraintes de profil des données de DRX sur poudre selon la symétrie monoclinique $P2_1/c$ sont $a=7.8357(6)\text{\AA}$, $b=5.5388(3)\text{\AA}$, $c=31.563(2)\text{\AA}$, $\beta=96.879(6)^\circ$ ($V=1360.0(2)\text{\AA}^3$) (cf. Tableau II.7).

II. 3. 1. 3. b) Discussion et conclusions

L'effet de la réduction à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%) est amplifiée par rapport à la réduction à 1173K/48h. En plus d'entraîner un changement de symétrie détectable cette fois-ci par DRX, les conséquences sur les distorsions des octaèdres d'oxygène sont à rapprocher de celles des composés 3D $x=0.25$ et $x=0.33$: au-delà d'un certain niveau de réduction, les octaèdres d'oxygène de LST415 subiraient également une distorsion de type Jahn-Teller entraînant une contraction selon l'orbitale dz^2 (parallèle aux plans d'oxygène, i.e. suivant l'axe x , et se répercutant sur a) et une dilatation selon les orbitales dxy (se traduisant notamment par une augmentation de la distance $c'=c.\cos(\beta-90)$ relative à la direction perpendiculaire aux plans d'oxygène) (cf. Tableau II.7).

II. 3. 1. 4 Suivi de la réoxydation par ATG sous air du composé $x=0.80$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ après réduction à 1173K/48h ou 1673K/24h sous Ar/H₂(2%)

II. 3. 1. 4. a) Résultats

L'évolution en température de la prise de masse associée à l'insertion de O^{2-} au sein de la structure en parallèle de l'oxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} peut être suivie sur la Figure II.40.

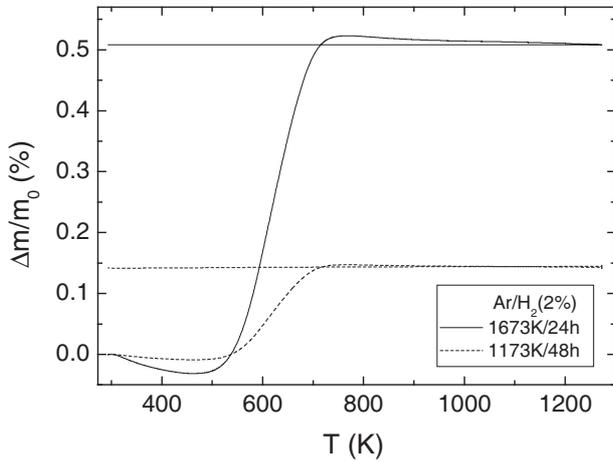


Figure II.40 : suivi par ATG sous air de l'oxydation du composé $x=0.80$ après réduction à 1173K/48h ou 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$.

Les conséquences de la température de réduction sur le composé $x=0.80$ sont semblables à celles observées sur les composés $0 < x \leq 0.33$: la concentration de Ti^{3+} obtenue après un cycle à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ est quatre fois inférieure à celle obtenue après un cycle à 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ (4.2 et 16.0%, respectivement). Ces quantités demeurent très en deçà des concentrations attribuées aux composés $0 < x \leq 0.33$ de la même famille.

A noter que la réoxydation de $x=0.80$ est également plus précoce que celle des composés $0 < x \leq 0.33$, débutant aux alentours de 500K alors qu'elle s'initiait à 600K pour le composé $x=0.33$ (cf. Figure II.41).

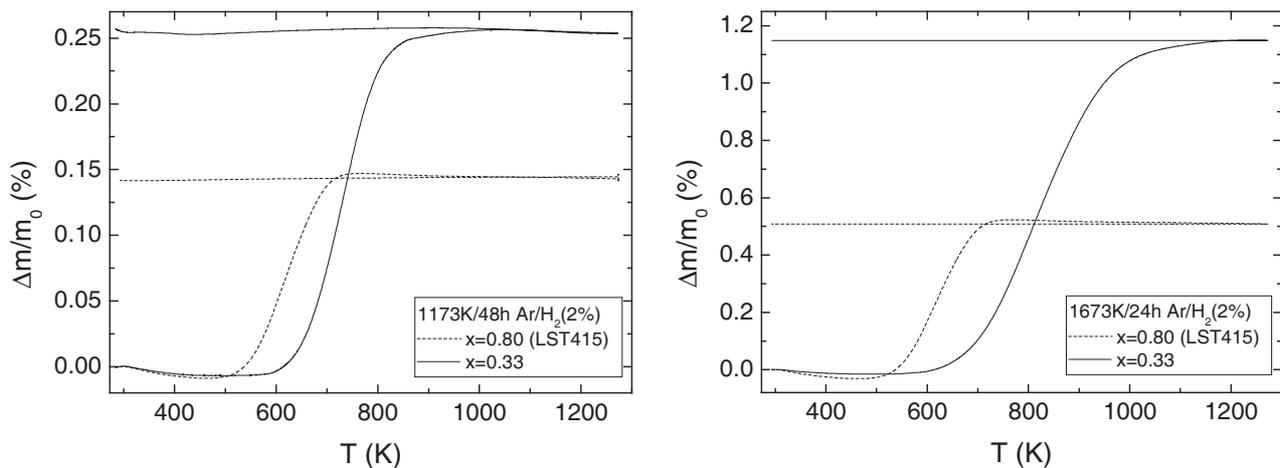


Figure II.41 : suivi par ATG sous air de l'oxydation des composés $x=0.33$ et $x=0.80$ après réduction à 1173K/48h ou 1673K/24h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$.

II. 3. 1. 4. b) Discussion

D'après le chapitre II. 2. 1, une quantité de La^{3+} importante favoriserait la délocalisation de la covalence des liaisons des atomes de site B vers ceux de site A, favorisant la réductibilité grâce à l'affaiblissement de la cohésion des octaèdres BO_6 . Le faible niveau de réduction atteint semble cependant accréditer la thèse de J. C. Ruiz Morales *et al.* sur l'effet de l'organisation à longue distance de l'oxygène surstoechiométrique des composés de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ qui générerait la formation de lacunes d'oxygène [67].

De plus, comme en témoigne la notation de Glazer, le niveau de distorsion des octaèdres d'oxygène des composés 2D plus important que celui des composés 3D pourrait éventuellement être à l'origine de leur réoxydation à plus basse température.

II. 3. 1. 4. c) Conclusions

En terme de comportement rédox, l'idée initiale de promouvoir la réductibilité des composés via l'augmentation de la teneur x en La^{3+} est entravée par l'organisation à longue distance de l'oxygène surstoéchiométrique qui entraverait la formation de lacunes $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$.

II. 3. 2. Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 2D substituées au manganèse

Alors qu'un traitement thermique à 1773K/24h sous air suffit à l'obtention de $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$, composé 3D LSTM ($x=0.05$), deux traitements identiques supplémentaires doivent être réalisés pour le composé LSTM ($x=0.80$) $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$.

II. 3. 2. 1 Caractérisation par DRX et DN du composé 2D lamellaire LSTM ($x=0.80$), après synthèse sous air

II. 3. 2. 1. a) Résultats

Le diagramme de DRX sur poudre de LSTM ($x=0.80$) après synthèse sous air est présenté sur la Figure II.42.

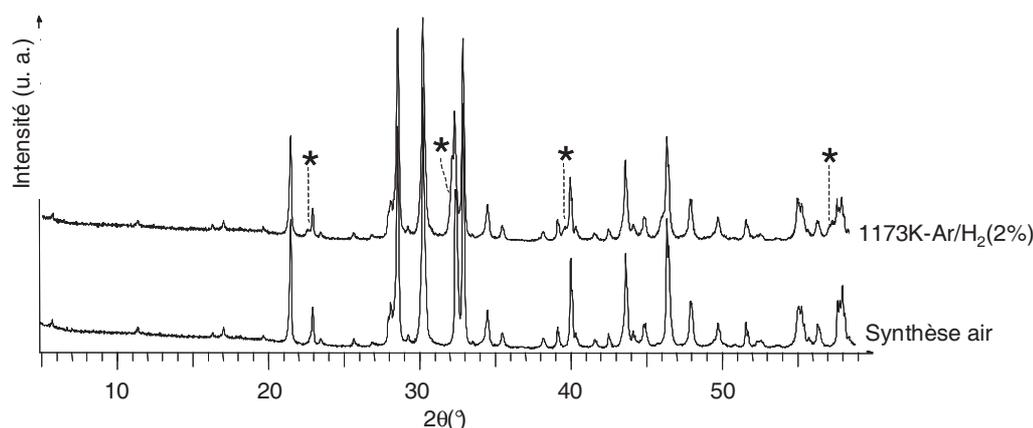


Figure II.42: diagrammes de DRX sur poudre de LSTM ($x=0.80$) après synthèse sous air et réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$. Les pics supplémentaires apparaissant après réduction sont signalés par *.

L'affinement Rietveld des données de DRX sur poudre du composé lamellaire LSTM ($x=0.80$) est cohérent avec une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pmnn$. Cependant, similairement à LST415, les tentatives d'affinement des données de DN sur poudre selon ce modèle ne sont pas satisfaisantes. Ces observations nous amènent finalement à considérer le même modèle structural que pour LST415, à savoir la symétrie monoclinique $P2_1/c$. L'affinement par contraintes de profil dans le groupe d'espace $P2_1/c$ des

données de DRX sur poudre aboutit aux paramètres de maille $a=7.8252(5)\text{\AA}$, $b=5.5321(5)\text{\AA}$, $c=31.536(2)\text{\AA}$, $\beta=97.022(7)^\circ$ ($V=1354.9(2)\text{\AA}^3$) (cf. Tableau II.8).

LSTM415	synthèse air		1173K-Ar/H ₂ (2%)
	DRX (CP)	DN (R)	DRX (CP)
symétrie	mono	mono	mono
GE	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	7.8252(5)	7.8252*	7.8263(6)
b (Å)	5.5321(5)	5.5321*	5.5438(5)
c (Å)	31.536(2)	31.536*	31.627(3)
β (°)	97.022(7)	97.022*	96.991(6)
V (Å ³)	1354.9(2)	1354.9*	1362.0(2)
R _p	-	6.54	7.24
R _{wp}	5.79	8.74	9.73
χ^2	8.25	27.7	3.24
R _{Bragg}	3.80	10.8	1.60

Tableau II.8 : résultats de l'affinement Rietveld (R) ou de l'affinement par contraintes de profil (CP) des diagrammes de DRX et DN sur poudre de LSTM (x=0.80) après synthèse sous air et après réduction ultérieure à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%). Les paramètres associés à * ont été fixés lors de l'affinement. Les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe.

L'affinement Rietveld des données de DN sur poudre, réalisé en fixant les paramètres de maille préalablement déterminés par l'affinement par contrainte de maille des données de DRX sur poudre, est présenté sur la Figure II.43. Etant donné les erreurs induites par la difficulté à pointer le bruit de fond sur l'intensité des pics, les valeurs des B_{iso} ont été fixées lors de l'affinement.

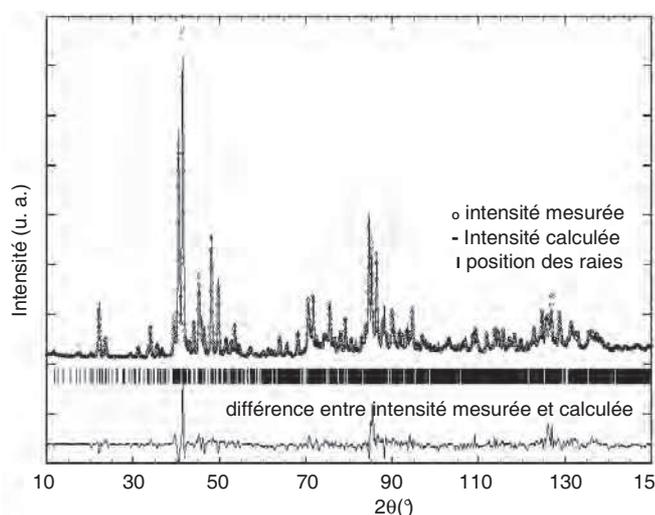


Figure II.43 : résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie monoclinique $P2_1/c$ du diagramme de DN sur poudre de LSTM (x=0.80) après synthèse sous air.

II. 3. 2. 1. b) Discussion et conclusions

Bien que n'étant pas influencée par la nécessité de compensation de l'excès de charge accompagnant l'accommodation de La³⁺, cette compensation étant réalisée par les plans d'oxygène surstœchiométrique, l'hypothèse de l'état de réduction partielle ou totale lors de la synthèse sous air des 5% de Mn contenus dans LSTM415 n'est *a priori* pas triviale.

Aucun changement structural significatif n'est à signaler entre LSTM ($x=0.80$) et LSTM415 : tous deux adoptent une symétrie monoclinique $P2_1/c$. Seule une légère variation de volume les distingue: LSTM ($x=0.80$) affiche un volume de $1354.9(2)\text{\AA}^3$ légèrement inférieur au volume de $1356.57(7)\text{\AA}^3$ de LSTM415. Cette différence de volume pourrait être imputable à la différence de rayon ionique existant entre $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}(\text{BS})$ et Ti^{4+} ($r_{\text{Mn}^{4+}}^{Z=6} = 0.53 \text{\AA}$, $r_{\text{Mn}^{3+}}^{Z=6}(\text{BS}) = 0.58 \text{\AA}$ et $r_{\text{Ti}^{4+}}^{Z=6} = 0.605 \text{\AA}$ [68]). L'hypothèse du degré (III) de Mn en configuration HS n'est pas non plus exclue : bien que de rayon ionique supérieur à celui de Ti ($r_{\text{Mn}^{3+}}^{Z=6}(\text{HS}) = 0.645 \text{\AA}$), une contraction de la maille liée à la présence de lacunes d'oxygène (dues à la réduction de Mn) pourrait être envisagée, similairement à l'effet de la réduction de Ti dans LSTM415 (cf. chapitre II. 3. 1. 2. b).

NB : par la suite, similairement à LSTM415, la notation LSTM415 sera adoptée pour le composé $x=0.80$ de la série LSTM.

II. 3. 2. 2. Caractérisation par DRX et suivi de la réoxydation par ATG sous air du composé 2D LSTM415 après réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%)

II. 3. 2. 2. a) Résultats

Le diagramme de DRX sur poudre de LSTM415 réduit à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) est présenté sur la Figure II.42. Contrairement à LSTM415, son indexation nécessite la considération du modèle monoclinique $P2_1/c$. L'affinement par contraintes de profil du diagramme de DRX sur poudre selon la symétrie monoclinique $P2_1/c$ renseigne des paramètres $a=7.8263(6)\text{\AA}$, $b=5.5438(5)\text{\AA}$, $c=31.627(3)\text{\AA}$, $\beta=96.991(6)^\circ$ ($V=1362.0(2)\text{\AA}^3$) (cf. Figure II.44 et Tableau II.8).

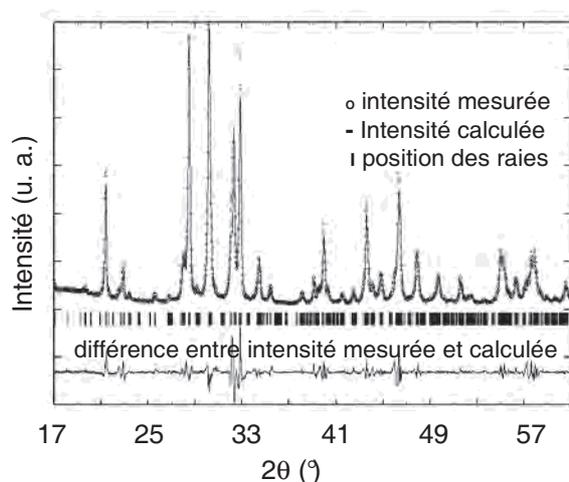


Figure II.44 : affinement par contraintes de profil selon la symétrie monoclinique $P2_1/c$ du diagramme de DRX sur poudre de LSTM415 après réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%).

Le suivi de l'oxydation par ATG du composé LSTM415 réduit sous Ar/H₂(2%) à 1173K/48h est représenté Figure II.45.

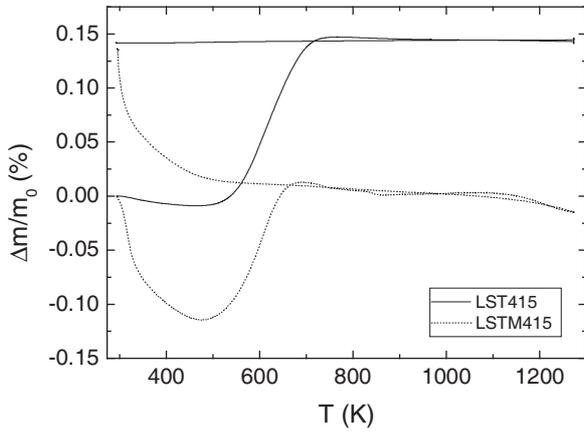


Figure II.45: suivi par ATG sous air de la réoxydation des composés LST415 et LSTM415 après synthèse sous air et réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%).

Une première perte a lieu entre 300 et 500K. De l'ordre de 0.115%, elle pourrait être attribuée au départ d'humidité résiduelle en surface du composé, voire « d'eau de structure » similairement aux conducteurs protoniques (formation de groupes 2OH⁻ en remplacement de O²⁻ selon l'équation $H_2O + V_o^{\bullet\bullet} + O_o^x \rightarrow OH^{\bullet}$). S'en suit un gain de masse de 0.125% entre 500 et 700K. Il pourrait être lié à la prise d'oxygène dépendant de la relation d'équilibre $B_B^x + \frac{1}{2}O_o^x \leftrightarrow B_B' + \frac{1}{2}V_o^{\bullet\bullet}$ (B=Ti,Mn) et correspondant à une concentration $[Ti^{3+}/Mn^{3+}] = 3.6\%$. A noter la prise de masse lors de la descente en température entre 500 et 300K, prise de masse probablement imputable à l'adsorption d'eau par le matériau.

II. 3. 2. 2. b) Discussion

Alors que la réduction n'occasionnait aucun changement structural visible par DRX pour LST415, elle entraîne l'apparition de réflexions supplémentaires imputables à la symétrie monoclinique $P2_1/c$ dans le diagramme de DRX sur poudre de LSTM415. Contrairement à LST415 réduit dans les mêmes conditions, LSTM415 se caractériserait par des distorsions plus importantes des octaèdres d'oxygène, visibles par diffraction des rayons X.

Qualitativement, par analogie avec le profil de LST415, la réoxydation semble également privilégier la réduction de Ti⁴⁺ en Ti³⁺ aux dépens de celle du manganèse. Les perte et prise de masse durant, respectivement, la montée et la descente en température entre 300 et 500K souligneraient quant à elles l'affinité existant entre H₂O et la structure. Ne s'observant pas pour LST415, ce comportement pourrait être lié à la présence, sous air, de Mn³⁺ et des lacunes d'oxygène associées, entraînant l'accommodation « d'eau de structure ». Quantitativement, l'effet de la réduction serait par contre légèrement plus faible que pour LST415, avec seulement $[Ti^{3+}]_{LSTM415} = 3.6\%$ d'élément réduit contre $[Ti^{3+}]_{LST415} = 4.5\%$. La substitution de 5% de Ti⁴⁺ par Mn³⁺ pourrait diminuer le degré de covalence des liaisons Mn-O, rendant les liaisons voisines (qui sont, d'un point de vue statistique, essentiellement des liaisons Ti-O) plus covalentes, d'où une diminution générale de la réductibilité.

II. 3. 2. 2. c) Conclusions

Contre toute attente, malgré une versatilité chimique reconnue, le manganèse n'améliore pas la réductibilité du composé lamellaire 2D LSTM415. Un degré de covalence des liaisons Mn-O supérieur à celui des liaisons Ti-O pourrait en être la cause.

II. 3. 3 Les pérovskites de lanthane et de strontium de structure 2D substituées au cérium

Des tentatives de traitements thermiques à 1773K/24h sous air ou à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%) ont été réalisées dans le but de synthétiser le composé n=5 de la série La₄Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2} substitué au Ce à 10% en site A, i.e. La_{3,5}Ce_{0,5}SrTi₅O_{17±δ} qui, si l'on choisit la même logique que pour ses homologues 2D substitués ou non, adopterait la notation LCST415.

II. 3. 3. 1. Caractérisation par DRX du composé LCST415

II. 3. 3. 1. a) Résultats

Quelque soit l'atmosphère de synthèse, aucun composé monophasé n'a pu être obtenu. Après tentatives de synthèse sous air sont présents une phase cubique de paramètre a~3.889Å, CeO₂, Sr₃La₂Ti₂O₁₀ ainsi que quelques autres pics non indexés (cf. Figure II.46).

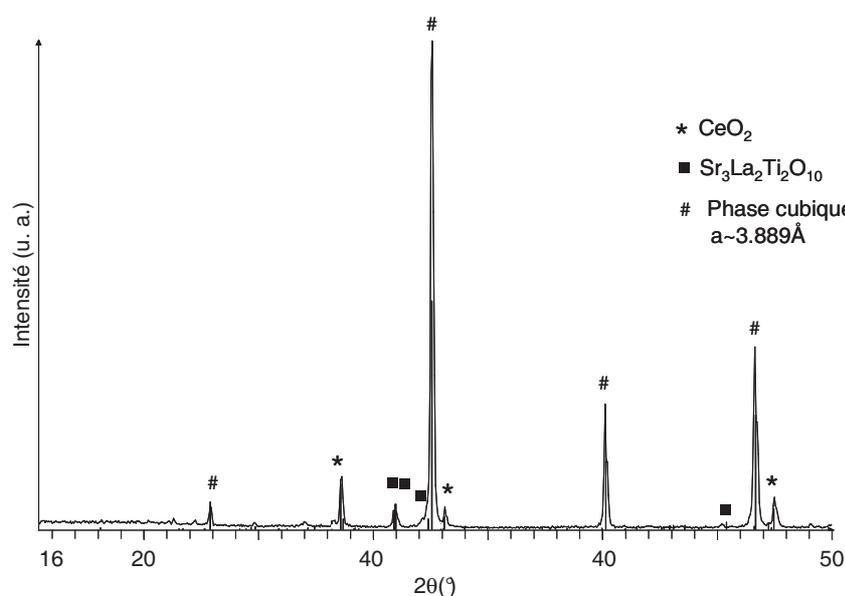


Figure II.46 : diagramme de DRX sur poudre de LCST415 après traitements thermiques sous air.

Après tentatives de synthèse sous Ar/H₂(2%) coexistent trois phases : La₄SrTi₄O₁₅, une phase cubique de paramètre a~3.920Å et une phase lamellaire du type LSTM415 (cf. Figure II.47).

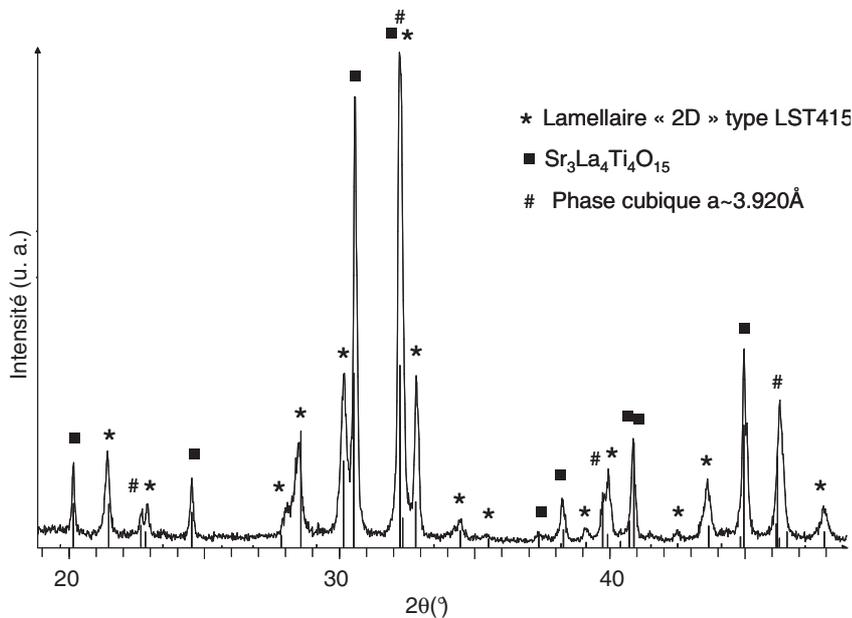


Figure II.47 : diagramme de DRX sur poudre de LCST415 après traitements thermiques sous Ar/H₂(2%).

II. 3. 3. 1. b) Discussion et conclusions

Quelque soit l'atmosphère de synthèse choisie, le composé $x=0.80$ substitué au cérium n'a pas pu être obtenu. Le fait que la structure lamellaire provienne de l'accommodation d'oxygène sur-stœchiométrique lié au mécanisme de compensation d'un donneur d'électrons sous atmosphère oxydante pourrait expliquer l'échec des tentatives d'obtention d'un matériau à oxygène excédentaire sous atmosphère réductrice. Dans l'espoir d'arriver à nos fins, il resterait l'éventualité d'une réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} qui soit telle que le mécanisme par compensation électronique soit effectif. La synthèse de ce genre de composé n'a néanmoins jamais été réussie à partir de précurseur de $Ti(IV)$, et encore moins via des méthodes de synthèse conventionnelles [69,70].

II. 4 Les titanates de baryum substitués au lanthane, de structure 3D

Dans le but d'étudier et de comparer l'influence de certains éléments chimiques vis-à-vis des propriétés catalytiques et électrochimiques, les recherches se sont orientées vers l'insertion de Ce et Mn en site B de titanates de baryum à structure pérovskite 3D stœchiométrique ou sous-stœchiométrique. Ont ainsi été synthétisés à 1673K/24h sous air les composés suivants : les membres $x=0.05-0.10-0.15$ de la série stœchiométrique $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, les membres $x=y=0.05$ des familles sous-stœchiométriques $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x/4}\text{Mn}_y\text{O}_3$ et $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x/4}\text{Ce}_y\text{O}_3$ (respectivement LBTss, LBTMss et LBTCss), ainsi que les composés stœchiométriques $x=0.05$ de la série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (LBTM) et $x=y=0.05$ de la série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-y-x}\text{Ce}_y\text{Mn}_x\text{O}_3$ (LBTCM).

Leur comportement face à un traitement de réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ a ensuite été évalué.

II. 4. 1 Caractérisation structurale par DRX des différents titanates de baryum après synthèse sous air

II. 4. 1. a) Résultats

Les diagrammes de DRX sur poudre des composés stœchiométriques $\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{TiO}_{3+\delta}$, $\text{La}_{0.10}\text{Ba}_{0.90}\text{TiO}_{3+\delta}$ et $\text{La}_{0.15}\text{Ba}_{0.85}\text{TiO}_{3+\delta}$ (membres $x=0.05-0.10-0.15$ de la série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$) sont présentés sur la Figure II.48. Ils témoignent de l'obtention d'un mélange biphasique comprenant une phase principale de symétrie cubique et une phase secondaire riche en Ti, identifiée comme étant $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ [71,72].

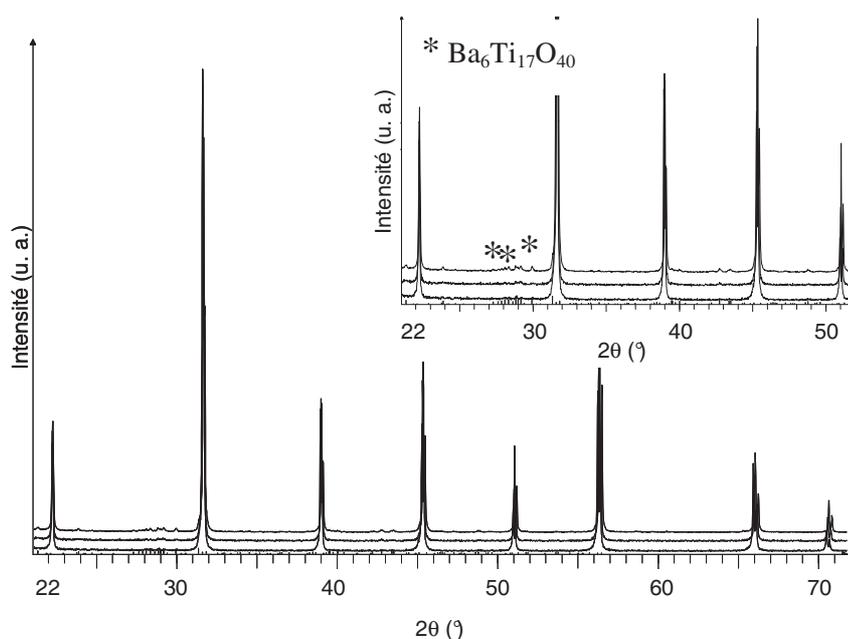


Figure II.48 : diagrammes de DRX sur poudre des composés (de bas en haut) $x=0.05-0.10-0.15$ de la série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse à 1673K/24h sous air. Indexé, la seconde phase $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Le zoom met en valeur l'impureté apparaissant dans le fond continu.

Les diagrammes de DRX sur poudre des composés stœchiométrique LBTM et LBTCM sont présentés sur la Figure II.49, avec ceux des composés sous-stœchiométriques LBTss, LBTMss et LBTCss.

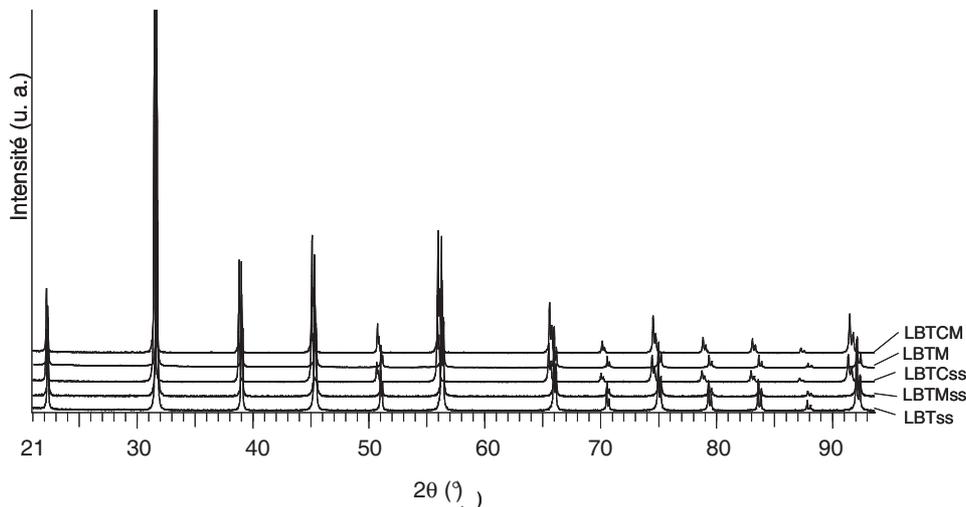


Figure II.49 : diagrammes de DRX sur poudre des composés LBTss, LBTMss, LBTCss, LBTM, LBTCM (de bas en haut) après synthèse à 1673K/24h sous air.

Contrairement aux composés stœchiométriques de la famille $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, le composé stœchiométrique LBTM est monophasé au vu de la DRX. Il en est de même pour son homologue LBTCM. Tous deux présentent une structure cubique. Les composés sous-stœchiométriques LBTss, LBTMss et LBTCss sont également exempts d'impuretés et affichent également une symétrie cubique. Les diagrammes de DRX sur poudre de l'ensemble de ces composés peuvent être affinés selon la symétrie d'une pérovskite cubique classique de groupe d'espace $Pm-3m$. Les valeurs des paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld de ces diagrammes sont présentés dans le Tableau II.9 ci-dessous.

	Symétrie	GE	1673K-air	1173K-Ar/H ₂ (2%)
LBTss	Cubique	$Pm-3m$	$a=4.0020(1)\text{Å}$	$a=4.0006(1)\text{Å}$
LBTMss	Cubique	$Pm-3m$	$a=4.0006(1)\text{Å}$	$a=4.0071(1)\text{Å}$
LBTCss	Cubique	$Pm-3m$	$a=4.0261(1)\text{Å}$	$a=4.0250(1)\text{Å}$
LBTM	Cubique	$Pm-3m$	$a=3.9999(1)\text{Å}$	$a=4.0095(1)\text{Å}$
LBTCM	Cubique	$Pm-3m$	$a=4.0215(1)\text{Å}$	$a=4.0254(1)\text{Å}$

Tableau II.9 : résultats de l'affinement Rietveld des diagrammes de DRX sur poudre des titanates de baryum substitués. Les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe.

II. 4. 1. b) Discussion

De nombreuses études ont porté sur les mécanismes d'accommodation des structures de type pérovskite ABO_3 vis-à-vis des donneurs ou des accepteurs de charge insérés en site A comme en site B. SrTiO_3 et BaTiO_3 font partie des systèmes les plus largement étudiés. En ce qui concerne ce dernier, sous air, le mécanisme d'accommodation par création de lacunes cationiques prime. De la même manière que pour SrTiO_3 , l'incorporation de terres rares trivalentes telles que La^{3+} , Nd^{3+} sur le site A ou d'éléments de transition tel que Nb^{5+} sur le site B, joue le rôle de donneur d'électrons. Les donneurs d'électrons possèdent une valence plus importante que l'ion qu'ils substituent, et leur incorporation nécessite donc la formation de charges négatives permettant de respecter l'électronéutralité globale de la structure, telles que la présence de lacunes cationiques ($V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}$, $V_{\text{Ti}}^{\prime\prime\prime}$), d'anions interstitiels ($O_i^{\prime\prime}$), d'électrons (e'), ou la présence d'accepteurs de charge à degré d'oxydation plus faible.

Dans le cas de la substitution par La^{3+} , le mécanisme de formation de lacunes cationiques en site Ba menant à la formation de la solution solide décrite par la formulation $\text{La}_x\text{Ba}_{2/3x}\text{TiO}_3$ est accepté uniquement pour un très faible pourcentage atomique $x < 0.3\%$ [73,74,75,76,77]. Pour $0.003 < x < 0.25$, l'hypothèse de la création de lacunes cationiques en site Ti suivant la formulation $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, en accord avec les travaux de C. R. A. Catlow *et al.*, est privilégiée [78,79]. Les mêmes difficultés au sujet du type de mécanisme de compensation se rencontrent lors de la substitution de Ba^{2+} par Nd^{3+} [80,81]. Les composés BaTiO_3 substitués au Nb ont quant à eux été sujets à moins de polémique. Ils entraînent, sous air, la formation de lacunes cationiques $V_{\text{Ti}}^{///}$ [82,83].

Dans chacun de ces cas, l'excès de donneur entraîne la ségrégation d'une seconde phase riche en Ti. Confirmée par nos expériences, celle-ci semblerait être, dans le cas de la substitution par La^{3+} , identique à la phase apparaissant lors de l'ajout d'un excès de BaO [84] ou de TiO_2 [85] dans BaTiO_3 , c'est-à-dire $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Il en est de même dans le cas des composés BaTiO_3 substitués au Nb [86]. A noter cependant que la relative rare apparition de cette phase dans de nombreuses études mentionnant les systèmes BaO-TiO₂ [87] et ternaires BaO-TiO₂-La₂O₃ [88] n'est en rien due à la malveillance de leurs auteurs mais au fait que ceux-ci font abstraction des domaines de température favorisant des états métastables de certaines phases riches en Ti, domaines auxquels BaTi_2O_5 et $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ appartiennent, et ayant lieu à basse température [89].

A noter cependant que l'accommodation de La^{3+} par compensation électronique semble permise même sous air, via Mn, dans les matériaux à substitution isomolaire en lanthane et manganèse de la série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ étudiée par O. Parkash *et al.* pour $x \leq 0,1$ [90]. L'obtention du composé monophasé correspondant à $x=0.05$ (LBTM) semble en attester. De plus, l'obtention du composé $x=y=0.05$ de la série $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ce}_y\text{O}_3$ (LBTCM) semble attester de l'élargissement de ce phénomène à l'ensemble des composés isomolaires en lanthane et manganèse. Cependant, Mn pouvant adopter potentiellement les états d'oxydation (+II), (+III), (+IV) et (+VI), la question de son degré d'oxydation au sein des composés de type BaTiO_3 n'est pas triviale [91]. Alors que C. J. Ting *et al.* attestent de la présence de Mn^{2+} pour le composé $x=0.15$ de la série $\text{La}_{2x}\text{Ba}_{1-2x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [92], la série isomolaire $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ privilégierait quant à elle majoritairement la présence de Mn^{3+} , selon O. Parkash *et al.* [90].

L'obtention des composés sous-stœchiométriques LBTss, LBTMss et LBTCss ne pose quant à elle aucune difficulté particulière, la sous-stœchiométrie en Ti nécessaire à l'accommodation d'un excès de charge étant initialement prise en compte par une formulation du type $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ dans la composition du matériau. A noter que la répartition des différents cations au sein de la structure dépend fortement des conditions de synthèse, tant au niveau du mode de préparation des précurseurs que du traitement thermique visant à l'obtention de la phase. Certaines études ont relevé des inhomogénéités dans certains titanates de baryum substitués au lanthane à cause de traitements thermiques insuffisants : ainsi, il est mentionné que l'incorporation de l'intégralité de La dans la structure pérovskite de base n'est pas atteinte via un traitement thermique de quelques heures à 1573K [93,94]. Il en est de même en ce qui concerne la réalisation de la solution solide BaTiO_3 - BaCeO_3 lorsque la température de synthèse demeure inférieure à 1673K [95]. Ces difficultés d'homogénéisation des composés dépendraient de la méthode de synthèse par voie solide traditionnelle ainsi que de diverses contraintes induites par la substitution. De plus, ces dernières dépendraient

autant du site vers lequel est destiné l'élément de substitution que de l'élément lui-même, via, entre autres, son rayon ionique et son électronégativité. En ce qui nous concerne, les traitements thermiques de 1673K/24h réalisés suite à une méthode de synthèse par voie sol-gel peuvent être considérés comme suffisamment élevés pour aboutir à une répartition homogène et aléatoire des divers cations constituant nos compositions. Il peut être ajouté que, concernant LBTCss, une étude approfondie par RPE sur la composition voisine correspondant à $x=0.03$ et $y=0.05$ confirme la distribution des cations selon la stœchiométrie initiale en excluant toute présence éventuelle de Ce^{3+} en site Ba^{2+}/La^{3+} [96].

Grâce à la versatilité de leur degré d'oxydation et leur attirance pour un environnement octaédrique, le site Ti est le plus à même d'accueillir Mn et Ce. Alors qu'à température ambiante, $BaTiO_3$ adopte sa forme quadratique $P4mm$, l'accommodation de manière aléatoire de défauts tels que La^{3+} en site Ba ou $Mn^{4+/3+/2+}/Ce^{4+}$ en site Ti « brise » la tétragonalité de la structure de base en y installant un désordre qui résulte en une structure moyenne cubique. A cela s'additionnent les caractéristiques structurales (rayon ionique et facteur de tolérance de Goldschmidt concernant les pérovskites distordues) et électroniques de chaque cation, ajoutant d'autres contraintes internes à la structure, ce qui en fait autant de raisons pouvant permettre de justifier la structure cubique « moyenne » de LBTss, LBTCss, LBTMss, LBTM et LBTCM. Une conséquence similaire est observée lorsque Ga^{3+} est substitué à Mn dans $La_4Sr_8Ti_{12-x}Mn_xO_{38-\delta}$: la structure évolue alors de rhomboédrique $R-3c$ à cubique $Pm-3m$ lorsqu'on lui ajoute Ga^{3+} [97,98].

Concernant l'évolution de la structure, l'augmentation de x entraîne la décroissance des paramètres de maille de la solution solide $La_xBa_{1-x}Ti_{1-x/4}O_3$, conformément à la création croissante de lacunes $V_{Ti}^{''''}$ [99,100]. Ainsi, d'après la littérature, les composés correspondant à $x=0.05$, $x = 0.0964$ et $x = 0.186$ affichent, après affinement Rietveld des données de DN et DRX sur poudre dans la symétrie cubique classique $Pm-3m$, des paramètres de maille $a=4.0022(4)\text{Å}$, $a=4.00093(2)\text{Å}$ et $a=3.99332(1)\text{Å}$, respectivement [99,100]. Pour comparaison, le paramètre de maille obtenu après affinement des données de DRX sur poudre du composé synthétisé par nos soins, et correspondant à $x = 0.05$ (LBTss, $a = 4.0020(1)\text{Å}$), est en accord avec la littérature (cf. Figure II.50).

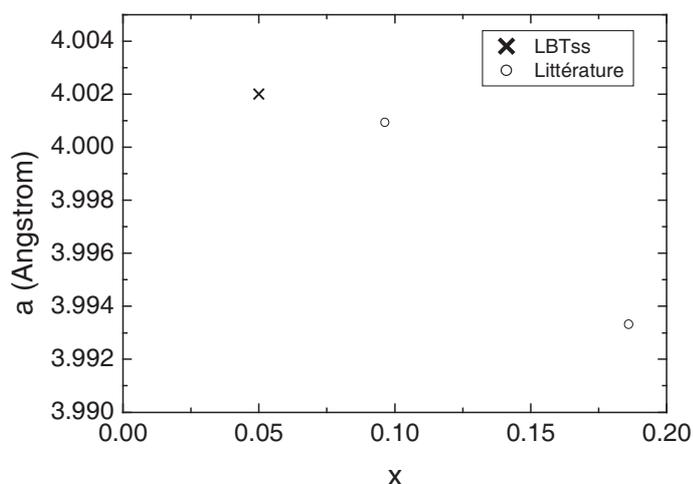


Figure II.50 : évolution des paramètres de maille de la solution solide $La_xBa_{1-x}Ti_{1-x/4}O_3$.

L'effet de la substitution se ressent directement sur les dimensions de la structure. Alors que l'incorporation de Mn diminue la taille de la maille, l'incorporation de Ce l'augmente. La considération

logique des tailles respectives de chaque élément suffit à justifier une telle évolution [101]. Cependant, bien qu'apparemment aléatoirement répartis au vu des diffractogrammes de DRX, l'évolution non-linéaire des paramètres de maille en fonction du rayon moyen du site B ($r_{moyen} = x.r_B + y.r_{B'} + (1-x-y).r_{Ti^{4+}}$ avec B=Ce et B'=Mn) témoigne d'un effet de la substitution qui n'est pas seulement lié à l'aspect géométrique mais aussi aux interactions entre les cortèges électroniques de chaque cation (cf. Figure II.51).

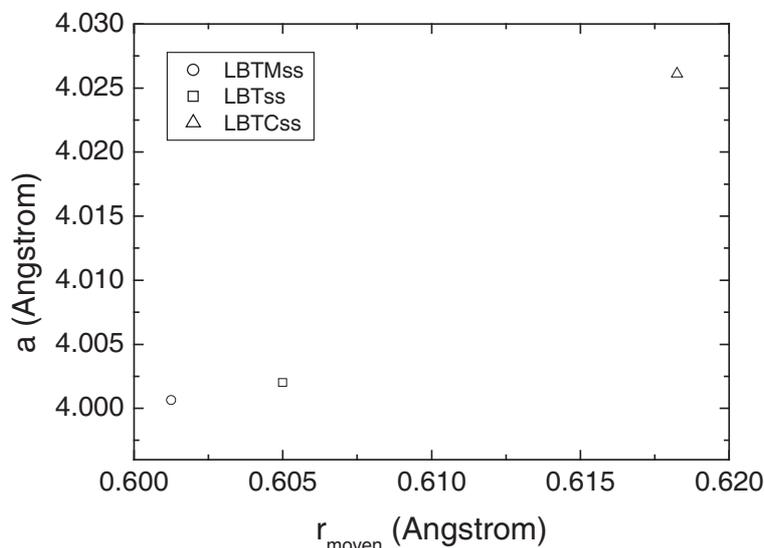


Figure II.51 : évolution des paramètres de maille selon la symétrie cubique $Pm-3m$ de LBTss, LBTCss, LBTMss en fonction du rayon moyen du site B.

II. 4. 1. c) Conclusions

Sous air, BaTiO₃ ne peut ni faire appel au mécanisme de compensation électronique via la réduction de Ti⁴⁺ en Ti³⁺, ni faire appel au mécanisme d'insertion d'oxygène surstœchiométrique sous forme de défaut pour faire face à l'accommodation de donneurs d'électrons tels que La³⁺ en site Sr²⁺. L'accommodation de l'excès de charge apporté par La³⁺ est réalisée via la création de lacunes cationiques $V_{Ti}^{///}$, donnant alors naissance à la famille des pérovskites sous-stœchiométriques de type La_xBa_{1-x}Ti_{1-x/4}O₃. Seul la substitution isomolaire en lanthane et en manganèse permet l'accommodation de La³⁺ au sein d'une structure stœchiométrique grâce au mécanisme de compensation électronique alors supporté par Mn.

En terme de symétrie, l'ensemble des composés synthétisés adopte la structure cubique $Pm-3m$ d'une pérovskite 3D classique.

II. 4. 2 Caractérisation structurale par DRX des différents titanates de baryum après réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%)

II. 4. 2. a) Résultats

Les diagrammes de DRX sur poudre des composés LBTss, LBTMss, LBTCss, LBTM et LBTCM ayant subi une réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) sont présentés sur la Figure II.52. Aucune

décomposition des composés n'est à signaler, tous conservant la structure cubique initialement obtenue après synthèse sous air.

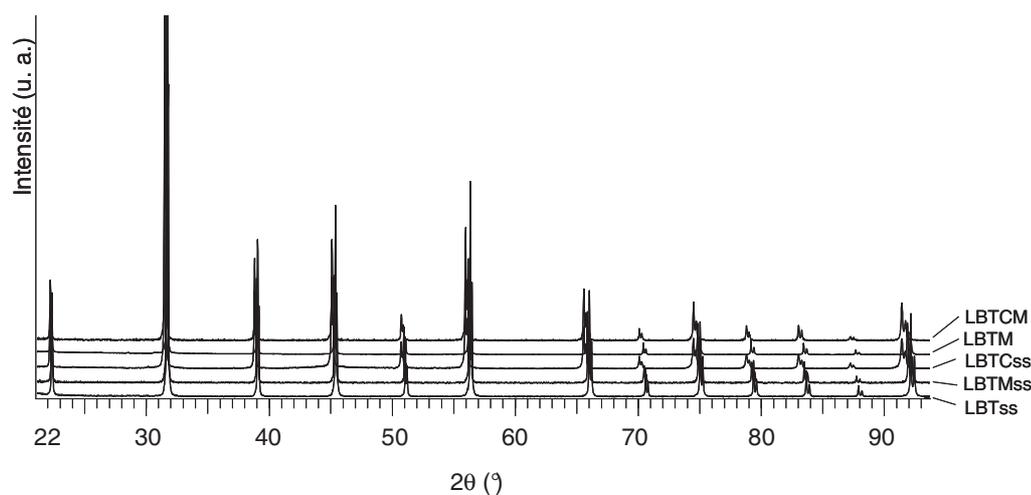


Figure II.52 : diagrammes de DRX sur poudre des composés LBTCM, LBTM, LBTCss, LBTMss, LBTss (de bas en haut) après synthèse sous air à 1673K/24h et réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%).

Les paramètres de maille déduits de l'affinement Rietveld selon la symétrie $Pm-3m$ des données de DRX sur poudre sont affichés dans le Tableau II.9. Alors qu'un traitement à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) entraîne une dilatation de la maille pour LBTMss (4.0006(1)Å et 4.0071(1)Å à l'état oxydé et à l'état réduit, respectivement), il entraîne en revanche une contraction de celles de LBTCss (4.0261(1)Å et 4.0250(1)Å à l'état oxydé et à l'état réduit, respectivement). Le comportement de LBTCss se rapproche de celui de LBTss qui voit aussi sa maille se contracter lors de la réduction (4.0020(1)Å et 4.0006(1)Å à l'état oxydé et à l'état réduit, respectivement). En ce qui concerne les composés stœchiométriques, que ce soit LBTM ou LBTCM, tous deux subissent une dilatation, passant de 3.9999(1)Å et 4.0215(1)Å à 4.0095(1)Å et 4.0254(1)Å à l'état oxydé et à l'état réduit, respectivement.

II. 4. 2. b) Discussion

Face à la réduction, le comportement de LBTCss se rapproche de celui de LBTss. Cependant, alors qu'il est évident d'imputer la contraction de LBTss à la réduction de Ti⁴⁺ en Ti³⁺ car c'est dans ce cas le seul phénomène rédox susceptible de se produire, il est plus difficile de se prononcer quant à la responsabilité de Ti ou de Ce dans la contraction de LBTCss, les deux éléments pouvant se réduire sous ces conditions. La dilatation de LBTMss lors de la réduction, contraire à la contraction de LBTss, permet en revanche de privilégier la réduction de Mn. En ce qui concerne les composés stœchiométriques, que ce soit LBTM ou LBTCM, tous deux subissent une dilatation. L'effet de Mn semble donc également prépondérant sur celui de Ce et/ou Ti, bien qu'il ne faille pas négliger dans ce cas là l'influence éventuelle de la stœchiométrie de la structure liée à la présence de Mn³⁺ (qui, rappelons-le, permet l'accommodation par compensation électronique de l'excès de charge apporté par le lanthane). Etant donné la versatilité de Mn, l'appréhension des étapes du mécanisme de réduction de Mn reste cependant difficile, contrairement à Ti. Peut intervenir la réduction de Mn⁴⁺ en Mn³⁺ voire Mn²⁺, ainsi que la réduction de Mn³⁺ en Mn²⁺ dans le cas des composés

stœchiométriques pour lesquels l'insertion de La^{3+} est initialement compensée par la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} lors de la synthèse sous air.

II. 4. 2. c) Conclusions

Bien qu'ils ne permettent que la formulation d'hypothèses, les changements structuraux relevés lors de la réduction permettent de mettre en avant l'influence de la substitution par le manganèse et le cérium au sein des titanates de baryum à structure 3D. Ces observations pourraient être un premier pas vers l'interprétation des propriétés catalytiques et électrochimiques de ces matériaux.

II. 4. 3 Suivi de la réoxydation par ATG des différents titanates de baryum réduits à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$

II. 4. 3. a) Résultats

Le suivi par ATG de la réoxydation sous air des composés LBTss, LBTCss, LBTMss, LBTM et LBTCM initialement préréduits à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ est présenté sur la Figure II.53.

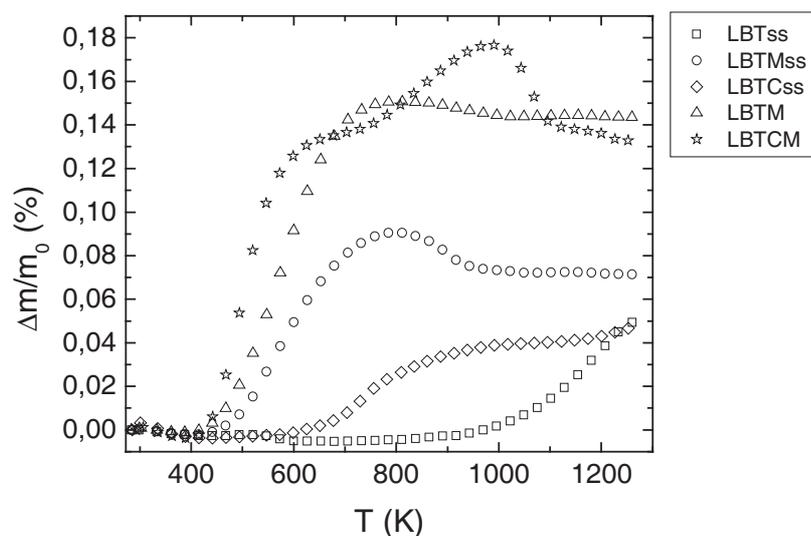


Figure II.53 : suivi par ATG de la réoxydation sous air des composés LBTss, LBTCss, LBTMss, LBTM, LBTCM après synthèse à 1673K/24h sous air et réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$. La descente en température n'apportant aucun renseignement supplémentaire, elle a été volontairement enlevée afin d'alléger la figure.

LBTss, LBTCss, LBTMss, LBTM et LBTCM subissent un gain de masse relatif maximal de 0.059%, 0.044%, 0.093%, 0.150% et 0.177%, respectivement. LBTMss et LBTM s'oxydent entre 400 et 700K, LBTCss entre 600 et 1000K, tandis que LBTss ne commence à s'oxyder qu'à $T > 1000\text{K}$. L'oxydation de LBTCM suit quant à elle deux étapes : la première située entre 400 et 600K, relative à une perte de 0.14%, et la deuxième située entre 800 et 1000K. A signaler également pour LBTMss, LBTM et LBTCM une perte de masse relative ultérieure de 0.02%, 0.01% et 0.03% entre 800 et 1100K, respectivement.

La réoxydation des composés suit la relation d'équilibre $B_{Ti}^X + \frac{1}{2}O_O^X \leftrightarrow B_{Ti}^I + \frac{1}{2}V_O^{\bullet\bullet}$ avec $B = \text{Ti, Mn, Ce}$.

II. 4. 3. b) Discussion

Les différences de comportement des phases réduites LBTss, LBTMss et LBTCss face à leur réoxydation concernent autant la température que l'importance de l'oxydation. L'oxydation de Ti^{4+} en Ti^{3+} étant le seul phénomène rédox susceptible de se produire lors de l'oxydation de LBTss, l'identification de sa signature est évidente. Celle-ci commence à température relativement élevée (~1000K). Par comparaison, l'assignation de l'oxydation de LBTMss et LBTM à celle de Mn semble évidente. Débutant à ~400K, cette observation souligne la réductibilité accrue de Mn par rapport à Ti au sein de ces deux composés. De plus, si l'on considère les niveaux de réduction atteints par chacun des composés, on remarque qu'en plus d'être prioritaire sur Ti, la réduction-oxydation de Mn est plus importante. La gamme de température de réoxydation du composé réduit LBTCss, différente de LBTss, privilégie quant à elle la réduction de Ce. Concernant LBTM, la présence de deux étapes dans le comportement de la phase pré-réduite vis-à-vis de l'oxydation peut être facilement interprétée à l'aide d'une comparaison avec l'ensemble des résultats précédents. Ainsi, par analogie, la première étape semble attribuable à l'oxydation de Mn, la seconde à l'oxydation de Ce.

A noter pour LBTMss, LBTM et LBTM la réduction suivie de la réduction sous air à $T > 800K$ d'une partie de Mn. En effet, contrairement à Ti, Mn est reconnu capable de se réduire à haute température même sous air. Les synthèses sous air de LBTM et LBTM, pérovskites stœchiométriques pour lesquelles l'accommodation de La^{3+} est compensée par la réduction de Mn, en sont la preuve. Il est également intéressant de noter la présence de Mn réduit (degré d'oxydation inférieur à (+IV)) dans LBTMss, composé sous-stœchiométrique ne nécessitant pas forcément la présence de Mn^{3+} en son sein afin d'accommoder La^{3+} . Ainsi, les prises de masse relatives de LBTss, LBTCss, LBTMss, LBTM et LBTM correspondent, respectivement, à des concentrations $[Ti^{3+}]_{LBTss}=1.7\%$, $[Ce^{3+}]_{LBTCss}=1.3\%$, $[Mn^{z+}]_{LBTMss}=2.7\%$, $[Mn^{z+}]_{LBTM}=4.4\%$, $[Mn^{z+}]_{LBTM}=4.2\%$ et $[Ce^{3+}]_{LBTM}=1.1\%$ avec $z=3$ dans le cas de la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} , et $z=2$ dans le cas de la réduction de Mn^{3+} en Mn^{2+} . Ces valeurs soulignent l'apport positif du caractère stœchiométrique de la structure qui permet d'augmenter de plus de 150% le niveau de réductibilité de LBTM par rapport au composé isomolaire en Mn mais sous-stœchiométrique, LBTMss. Une des explications de ce comportement pourrait résider dans le fait que la réduction en Mn^{2+} de Mn^{3+} initialement présent dans LBTM soit plus facile que la réduction en Mn^{3+} de Mn^{4+} qui serait majoritairement présent dans LBTMss. Cette hypothèse est renforcée par le fait que Mn^{2+} ait déjà été observé en site Ti [92]. Une conclusion similaire pourrait être tirée de l'observation du comportement du composé LBTM pour lequel l'accommodation de La^{3+} est également due au mécanisme de compensation électronique via la réduction de Mn.

II. 4. 3. c) Conclusions

Les titanates de baryum substitués au manganèse s'avèrent plus facilement réductibles que ceux contenant uniquement du titane et/ou du cérium. L'importance de la stœchiométrie de la structure est également soulignée : les titanates de baryum à structure 3D stœchiométrique se réduisent plus facilement que leurs homologues à structure 3D sous-stœchiométriques.

II. 5 Les phases 2D de Ruddlesden-Popper

Affichant de bons résultats en tant que matériau de cathode pour les compositions $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$, aucune phase de Ruddlesden-Popper n'a cependant été étudiée en vue d'une application anodique. Afin d'étudier l'effet de la dimensionnalité de leur structure et de la substitution sur leurs propriétés catalytiques et électrochimiques dans des conditions anodiques, le membre $n=2$ de la famille $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ a été étudié sous plusieurs formes via les compositions $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RRPP), $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Ti}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ (RRPPL) et $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Ti}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{7\pm\delta}$ (RRPPLM) synthétisées par un traitement thermique à 1773K/24h sous air.

NB : contrairement aux composés précédemment synthétisés, le système de notation est quelque peu différent : les initiales « **R** » et « **P** » identifient la structure de type **R**uddlesden-**P**opper. Chacune est répétée afin de différencier implicitement le terme $n=2$ du terme $n=1$ de la série $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$. Les initiales « **L** » et « **M** » reprennent la notation initiale, signalant la présence de **L**anthane et de **M**anganèse au sein des phases de Ruddlesden-Popper.

II. 5. 1 Caractérisation structurale par DRX des composés RRPP, RRPPL et RRPPLM obtenus après synthèse à 1773K/24h sous air

II. 5. 1. a) Résultats

Les diagrammes de DRX sur poudre de RRPP, RRPPL et RRPPLM après synthèse à 1773K/24h sous air sont présentés sur la Figure II.54.

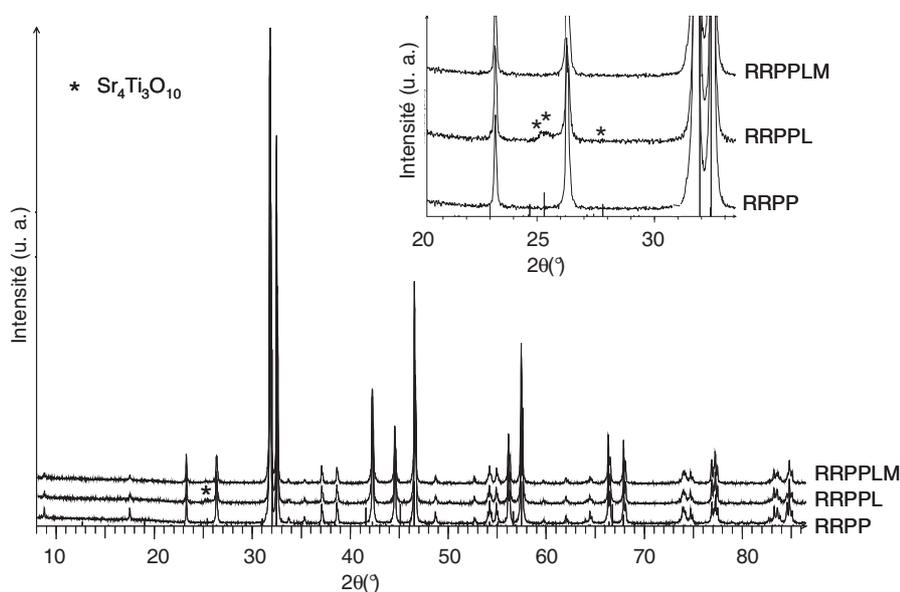


Figure II.54 : diagrammes de DRX sur poudre de RRPP, RRPPL et RRPPLM après synthèse à 1773K/24h sous air. L'impureté de $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, indexée par l'astérisque, est mise en relief par le zoom.

Alors que l'intégralité des réflexions de RRPP et RRPPLM s'explique par une symétrie quadratique de groupe d'espace $I4/mmm$, une impureté apparaît à $\sim 25.2^\circ$ pour RRPPL. Etant donné la stoechiométrie initiale, les seules indexations possibles seraient TiO_2 anatase (code ICSD : 171970), $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [102] ou Ti_6O_{11} (code ICSD : 90958). Cependant, TiO_2 anatase est à écarter étant donné le domaine de stabilité en température de cette phase, inférieur à $T=973\text{K}$ [103]. La phase Ti_6O_{11} , phase correspondant au membre $n=6$

de la série Ti_nO_{2n-1} [18,19], n'est pas non plus envisageable lors de traitements thermiques sous air, Ti^{4+} prédominant sous ces conditions. Conformément à la littérature et aux recherches de M. E. Bowden *et al.*, même pour de faibles taux de substitution, les tentatives de substitution de La^{3+} dans $Sr_3Ti_2O_7$ aboutiraient effectivement à la ségrégation des phases parasites $Sr_4Ti_3O_{10}$ et $Sr_3La_2Ti_2O_{10}$ [104]. Alors que cette dernière n'est pas visible par DRX, $Sr_4Ti_3O_{10}$ se manifeste principalement par les réflexions situées à $\sim 25.2^\circ$.

Les résultats des affinements Rietveld selon la symétrie quadratique $I4/mmm$ des données de DRX sur poudre de RRPP et RRPPLM sont présentés sur la Figure II.55. Ils aboutissent aux paramètres de maille suivant : $a=3.8997(1)\text{\AA}$, $c=20.3523(7)\text{\AA}$ ($V=309.51(2)\text{\AA}^3$) et $a=3.9010(1)\text{\AA}$, $c=20.3401(5)\text{\AA}$ ($V=309.53(2)\text{\AA}^3$), respectivement (cf. Tableau II.10).

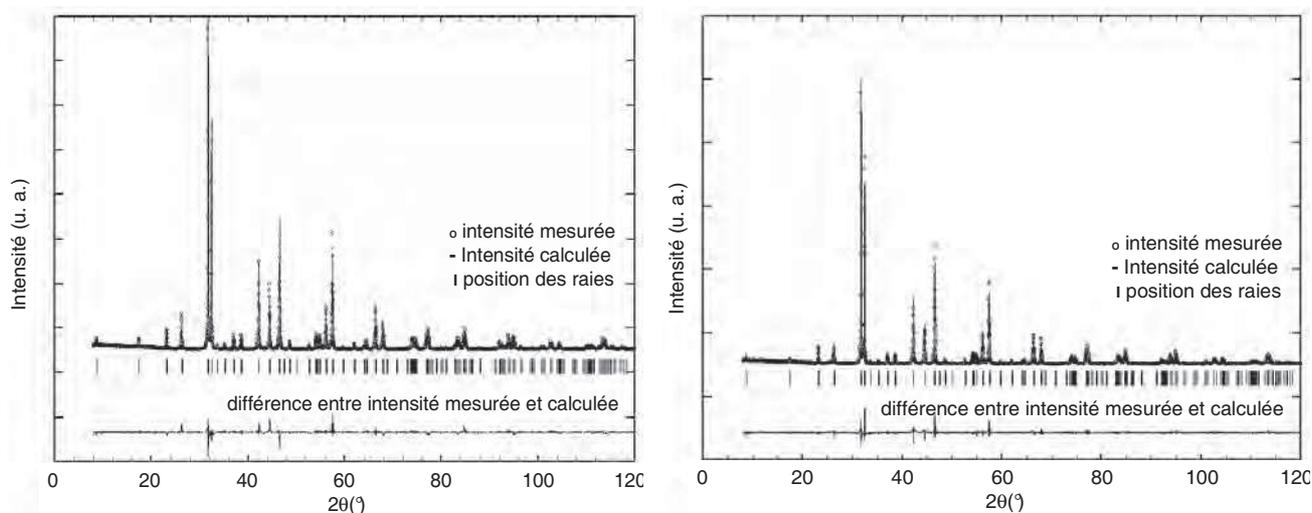


Figure II.55: résultat de l'affinement Rietveld selon la symétrie $I4/mmm$ des diagrammes de DRX sur poudre de RRPP (à gauche) et RRPPLM (à droite) après synthèse à 1773K/24h sous air.

	RRPP		RRPPLM	
	Synthèse air	1173K-Ar/H ₂ (2%)	Synthèse air	1173K-Ar/H ₂ (2%)
Symétrie	Quadra	Quadra	Quadra	Quadra
GE	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a (Å)	3.8997(1)	3.8997(1)	3.9010(1)	3.9033(2)
b (Å)	-	-	-	-
c (Å)	20.3523(7)	20.3505(8)	20.3401(5)	20.3430(8)
V (Å ³)	309.51(2)	309.48(2)	309.53(2)	309.95(2)
R _p	9.13	8.95	10.7	4.35
R _{wp}	11.8	12.9	14.0	6.83
χ^2	2.66	2.92	2.14	17.5
R _{Bragg}	7.01	7.06	4.94	6.33

Tableau II.10: résultats des affinements Rietveld des diagrammes de DRX sur poudre des composés RRPP et RRPPLM. Les modèles structuraux utilisés sont donnés en annexe.

II. 5. 1. b) Discussion

Les phases de RP se décrivent plus généralement sous la forme $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Elles découlent de l'intercalation de plans d'oxygène surstœchiométrique perpendiculairement à la direction $[001]_p$ (cf. Figure

II.56). Les phases $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ existent pour un grand nombre de cations B différents, à la différence des phases de type $A_nB_nO_{3n+2}$ qui sont seulement connues pour B=Ti, Nb ou Ta [105]. Concernant la série $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, seuls les membres $n \leq 2$ peuvent être obtenus purs, c'est-à-dire sans intercroissance de membres à n supérieur, sur une large gamme de température [106,107]. Les paramètres de maille de $Sr_3Ti_2O_7$, membre $n=2$ de la série précédente, sont cohérents avec ceux de la littérature ($a=3.9007(6)\text{\AA}$, $c=20.356(3)\text{\AA}$ [108]).

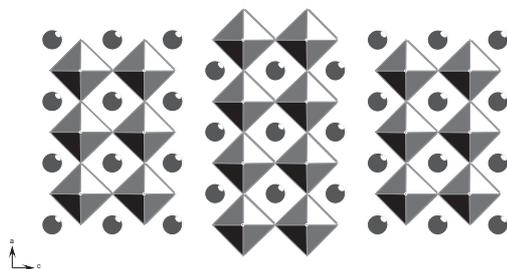


Figure II.56 : représentation de la structure de $A_3B_2O_7$. Les ions A^{2+} sont représentés en gris, les ions B^{4+} sont contenus dans les octaèdres formés par les ions O^{2-} .

Dans les conditions de synthèse sous air, les phases de type $Sr_3Ti_2O_7$ ne permettent pas l'accommodation d'un excès de charge relatif à la substitution de Sr^{2+} par La^{3+} . Même le mécanisme d'insertion d'oxygène surstœchiométrique qui régit le comportement de la famille chimiquement voisine $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ n'est pas présent. Suite aux tentatives de substitution de Sr^{2+} par La^{3+} , notre étude témoigne effectivement de la présence d'impureté(s).

En revanche, la substitution de Sr^{2+} par La^{3+} semble possible lors de la substitution isomolaire La/Mn en site A/B. L'excès de charge lié à La^{3+} serait alors compensé électriquement par la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} , similairement aux phases $Sr_{3-x}La_xTi_{2-x}Cr_xO_7$ [109]. L'observation de manganites $Sr_3Mn_2^{+III/+IV}O_{6+\delta}$ appuie également l'hypothèse de la présence de Mn exhibant son degré d'oxydation (+III) dans des phases de type RP [110,111].

II. 5. 1. c) Conclusions

La compensation de l'excès de charge apporté par l'accommodation en site Sr^{2+} d'un donneur d'électrons tel que La^{3+} est rendue possible grâce au mécanisme de compensation électronique supporté par la réduction de Mn. Par contre, notre étude confirme l'impossibilité de la structure $Sr_3Ti_2O_7$ à accommoder La^{3+} via l'insertion d'oxygène stœchiométrique, et cela même pour des taux de substitution relativement faible, conformément aux observations de M. E. Bowden *et al.* [112]. La suite de l'étude se focalisera uniquement sur les composés exempts d'impuretés RRPP et RRPPLM.

II. 5. 2 Caractérisation structurale par DRX et suivi de la réoxydation par ATG sous air des composés RRPP et RRPPLM réduits à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%)

II. 5. 2. a) Résultats

Les diagrammes de DRX sur poudre de RRPP et RRPPLM après réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) sont présentés sur la Figure II.57.

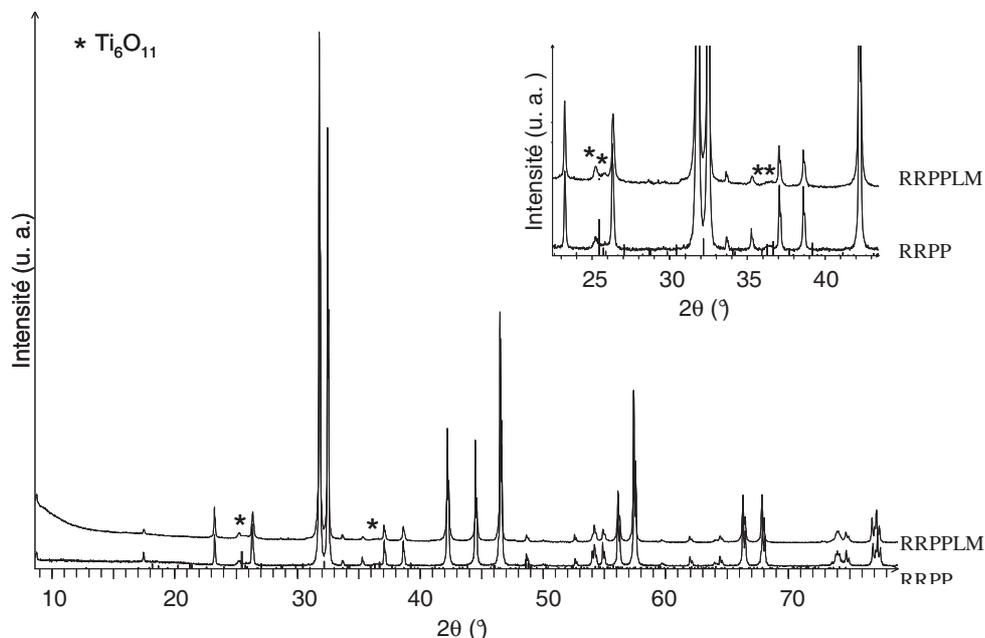


Figure II.57 : diagrammes de DRX sur poudre de RRPP et RRPLM après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%). La présence d'une impureté de type Ti₆O₁₁ est signalée par l'astérisque et est également mise en valeur par le zoom.

Notons un léger changement sur les profils des diagrammes de diffraction des deux composés RRPP et RRPLM à travers l'apparition de pics à ~25.2° pouvant être indexés par Ti₆O₁₁ (code ICSD : 90958), phase de Magnéli provenant de la réduction de TiO₂ rutile [113].

Les résultats des affinements Rietveld selon la symétrie quadratique *I4/mmm*, obtenus en faisant abstraction de l'impureté, sont présentés sur la Figure II.58. Les paramètres de maille de RRPP et RRPLM sont a=3.8997(1)Å, c=20.3505(8)Å (V=309.48(2)Å³) et a=3.9033(2)Å, c=20.3430(8)Å (V=309.95(2)Å³), respectivement. (cf. Tableau II.10).

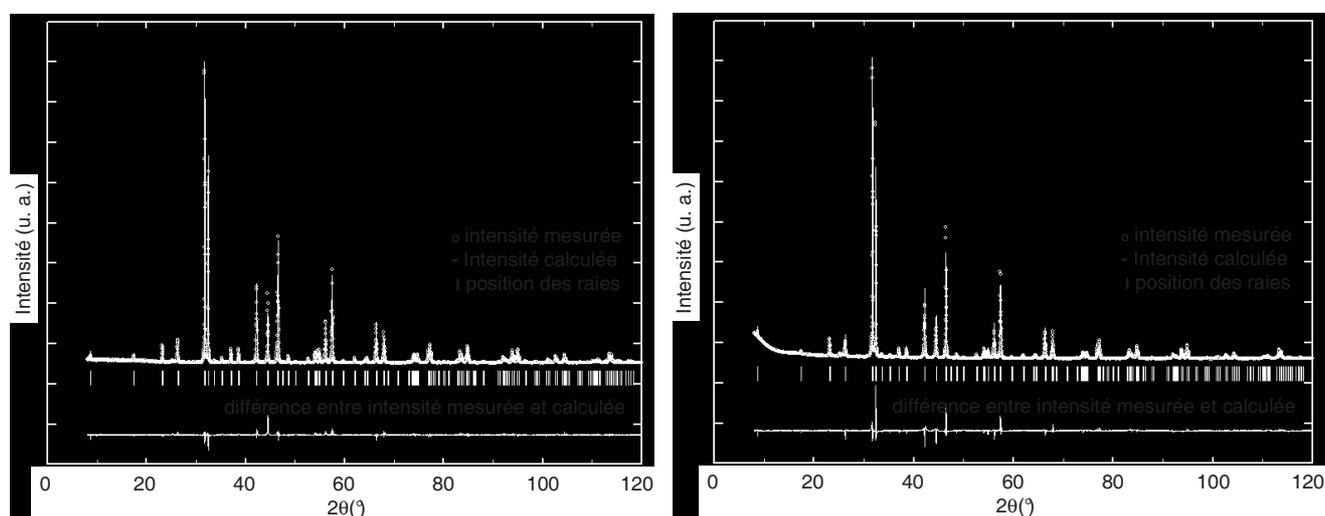


Figure II.58: résultat des affinements Rietveld selon la symétrie *I4/mmm* des diagrammes de DRX sur poudre de RRPP (à gauche) et RRPLM (à droite) après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%).

Les suivis par ATG de la réoxydation des composés RRPP et RRPLM sont affichés sur la Figure II.59. Ils attestent d'une perte de masse totale de 1.61% et de 1.02% pour RRPP et RRPLM, respectivement.

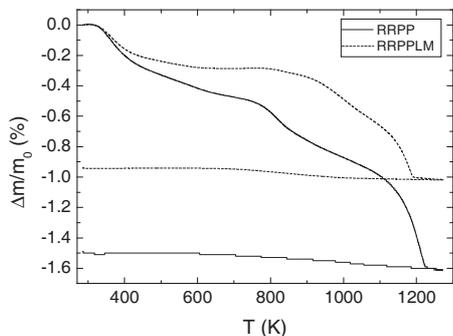


Figure II.59: suivi par ATG sous air de la réoxydation des composés RRPP et RRPPLM après réduction à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) .

Une première perte de masse de, respectivement, 0.50% et 0.29% a lieu entre la température ambiante et 700K, et semble relative au départ de résidu d'humidité adsorbée et/ou de groupes (OH). Plus importante, la seconde perte de masse se produisant entre 800 et 1223K pourrait quant à elle être attribuée à un processus de réduction et/ou de décomposition partielle.

II. 5. 2. b) Discussion

L'observation des variations du volume des mailles de RRPP et RRPPLM engendrées par le traitement de réduction permet de mettre en évidence l'implication de Mn dans la structure RRPPLM. En effet, alors que RRPP ne subit aucune variation de volume significative, RRPPLM se dilate lors de la réduction.

En termes de mécanismes impliqués, les pertes de masse observées lors du suivi de la réoxydation des composés ne correspondent pas à l'insertion d'oxygène qui serait la conséquence logique d'une réduction via la création de lacunes d'oxygène. L'hypothèse d'une réduction de la structure via la formation d'ions OH[•], semblablement aux phases de RP à base de Co ou de Fe, est privilégiée [114,115,116]. De plus, cette réduction n'est pas sans effet sur la structure, engendrant la ségrégation d'une seconde phase. Cette décomposition témoignerait de l'incapacité de Ti⁴⁺ à se réduire en site octaédrique suite à l'accommodation de groupes (OH). Le respect de l'électroneutralité de la structure suite à cette accommodation passerait alors par la création de lacunes cationiques $V_{Ti}^{''''}$ suivant l'équation $Ti_{Ti}^X + O_O^X + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow \frac{1}{4}V_{Ti}^{''''} + OH_O^\bullet$ et la ségrégation de TiO₂ associée. Lors de la réoxydation par ATG, on assisterait au départ d'eau selon l'équation : $OH_O^\bullet + Ti_{Ti}' + \frac{1}{4}O_2 \rightarrow Ti_{Ti}^X + O_O^X + \frac{1}{2}H_2O$.

Quantitativement, l'analyse de la perte de masse observée lors de la réoxydation atteste d'un niveau de réduction de RRPPLM inférieur à celui de RRPP. Bien que Mn soit *a priori* plus facilement réductible que Ti, similairement au comportement des composés 2D LST415 et LSTM415, une distorsion légèrement plus importante des structures substituées au Mn pourrait perturber la réduction de RRPPLM.

II. 5. 2. c) Conclusions

Bien que l'effet de la réduction Mn sur la structure 2D de type RP ne soit pas aussi flagrant que sur la structure 2D de type A_nB_nO_{3n+2}, aucun changement apparent de symétrie n'ayant lieu, il se manifeste toutefois à travers l'affectation du niveau de réduction.

II. 6 Conclusions

Un résumé des composés synthétisés lors de ce chapitre et de leurs caractéristiques est affiché en annexe.

Bien qu'ils appartiennent tous les deux à la même famille des alcalino-terreux, les différences induites par le strontium et le baryum sur le comportement des titanates à structure pérovskite sont de taille : l'accommodation du lanthane en site strontium des structures BaTiO_3 et SrTiO_3 est réalisée soit grâce à la création de lacunes cationiques en site titane, soit grâce à l'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique, respectivement. Dans le cas de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ ($\delta=x/2$), l'accommodation de cet oxygène sur-stœchiométrique δ s'explique par l'apparition de plans de cisaillement locaux (cf. Figure II.60).

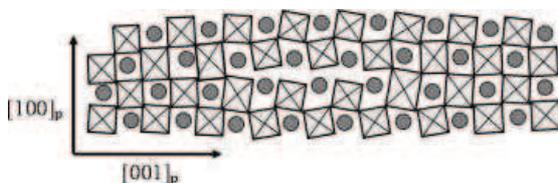


Figure II.60 : schéma du modèle structural proposé pour les composés à faible teneur en lanthane de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ suite à l'apparition des plans de cisaillement cristallographique à l'origine de la sur-stoechiométrie en oxygène d'une pérovskite compacte classique (projection selon $[010]_{\text{perovskite}}$) [117].

Aléatoirement répartis pour les composés 3D à faible teneur en lanthane ($x \leq 0.20$), leur organisation à longue distance sous forme de plans entraîne la formation de composés lamellaires « 2D » pour les composés définis $x=0.80-0.89-1$ (cf. Figure II.61), pour lesquels on espère une amélioration de l'activité catalytique et électrochimique importante par rapport aux composés 3D.

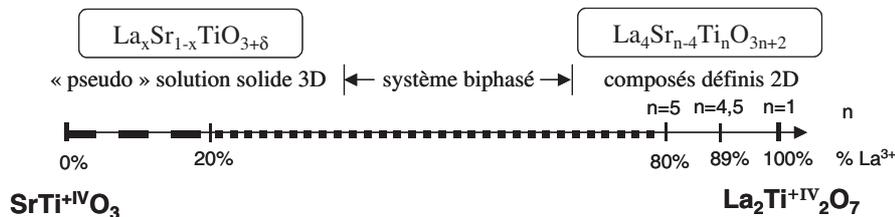


Figure II.61 : caractéristiques structurales sous air du système SrTiO_3 - $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, décrit par les formulations $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ ($\delta=x/2$) ou $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$.

Après synthèse sous air, les composés de la « pseudo » solution solide sont cubiques $Pm-3m$ pour $x \leq 0.10$ et quadratiques $I4/mcm$ pour $x \leq 0.20$. Au-delà, l'oxygène surstœchiométrique commence à s'organiser sous forme de défauts étendus. Le composé $x=0.80$ est quant à lui monoclinique $P2_1/c$ de paramètres $a \sim 7.8 \text{ \AA}$ $b \sim 5.8 \text{ \AA}$ $c \sim 32 \text{ \AA}$ $\beta \sim 97^\circ$ (cf. Figure II.62).

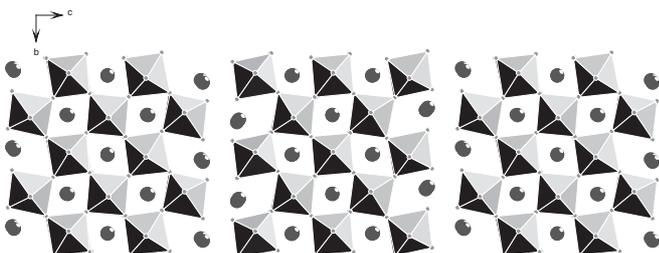


Figure II.62 : représentation de l'arrangement des octaèdres d'oxygène constituant le composé LST415. Les ions Ti^{4+} se situent au centre des octaèdres formés par les ions O^{2-} . Les ions Sr^{2+} ou La^{3+} complètent le motif.

Lors de la réduction, l'insertion de lanthane en site A de la pérovskite ABO_3 favorise la délocalisation du barycentre des forces électrostatiques du site B vers le site A, diminuant la covalence des liaisons B-O et donc la cohésion des octaèdres BO_6 , ce qui favorise la création de lacunes d'oxygène. Néanmoins, l'organisation de l'oxygène sur-stœchiométrique entrave la réductibilité des composés lamellaires par rapport à leurs homologues 3D.

Dans le cas des composés 3D, la présence de cérium au sein de la structure n'est pas stable en température sous air. Néanmoins, en plus d'être un avantage catalytique certain pour un matériau d'anode fonctionnant directement sous méthane, la ségrégation aux joints de grain de phases de type nano-cérine est réversible. La substitution du titane par le manganèse permet quant à elle de remplacer le mécanisme d'accommodation du lanthane par insertion d'oxygène surstœchiométrique par celui de compensation électronique via la réduction du manganèse. Lors de la réduction, excepté au niveau structural, le manganèse induit peu de différences sur la création de lacunes, et permet surtout de s'affranchir de l'effet de la formation de plans de cisaillement locaux affectant la réductibilité des composés 3D à teneur en lanthane plus importante.

Les titanates de baryum conservant la structure cubique $Pm-3m$ de la pérovskite classique quelque soit la stœchiométrie ou la substitution testée, l'intérêt de l'influence structurale et chimique des différentes configurations sur les propriétés catalytiques et électrochimiques est grand.

Une amélioration de l'activité catalytique et électrochimique importante est également attendue des membres $n=2$ de la famille lamellaire de Ruddlesden-Popper $(La,Sr)_{n+1}(Ti,Mn)_nO_{3n+1}$, dont la symétrie quadratique $I4/mmm$ est conservée après substitution (cf. Figure II.63). Cependant, leur décomposition partielle est observée sous atmosphère réductrice.

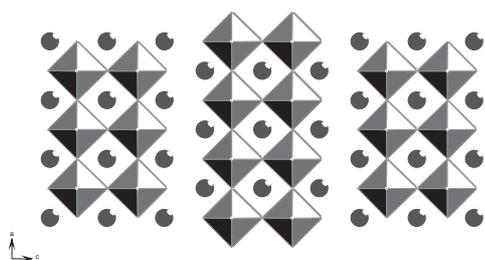


Figure II.63 : représentation de la structure de $(La,Sr)_3(Ti,Mn)_2O_7$. Les ions Sr^{2+}/La^{3+} sont représentés en gris, les ions $(Ti,Mn)^{4+}$ sont contenus dans les octaèdres formés par les ions O^{2-} .

Après avoir étudié les principales caractéristiques structurales des composés, le chapitre III s'intéressera à l'évaluation des propriétés relatives au fonctionnement d'un matériau d'anode pour application SOFC. Des tests catalytiques d'activation du méthane dans des conditions de vaporeformage favorables au craquage (mélange fortement déficitaire en eau) vont être menés. Des mesures de conductivité et le suivi par spectroscopie d'impédance du comportement électrochimique de cellules symétriques et de cellules complètes sous atmosphère réductrice seront ensuite réalisés.

NB : partiellement instable sous atmosphère réductrice, les résultats de caractérisation obtenus sur la famille de Ruddlesden-Popper ne seront pas présentés par la suite.

Références

- [1] C. Mao, X. Dong, T. Zeng, *Materials Letters* 61 (2007) 1633.
- [2] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55; J. Rodríguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter 26 (2001) 12.
- [3] J. F. Béar, G. Baldinozzi, *Journal of Applied Crystallography* 26 (1993) 128.
- [4] P. M. Woodward, *Acta Crystallographica B* 53 (1997) 32-43.
- [5] A. Varez, M. T. Fernandez-Diaz, J. A. Alonso, J. Sanz, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 2404-2412.
- [6] J. P. Morniroli, J. W. Steeds, *Ultramicroscopy* 45 (1992) 219.
- [7] V. Vashook, L. Vasylechko, M. Knapp, H. Ullmann, U. Guth, *Journal of Alloys and Compounds* 354 (2003) 13.
- [8] J. Canales Vasquez, S. Tao, M. Patrakeevev, J. T. S. Irvine, W. Zhou, J. Frade, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 801 (2004) 211.
- [9] J. Canales Vasquez, M. J. Smith, J. T. S. Irvine, W. Z. Zhou, *Advanced Functional Materials* 15 (2005) 1000.
- [10] S. Hashimoto, L. Kindermann, F. W. Poulsen, M. Mogensen, *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 245.
- [11] J. Canales Vasquez, J. T. S. Irvine, W. Z. Zhou, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 2039.
- [12] S. A. Howard, J. K. Hau, H. U. Anderson, *Journal of Applied Physics* 65 (1989) 1492.
- [13] F. Lichtenberg, D. Widmer, J. G. Bednorz, T. Williams, A. Reller, *Zeitung of Physics B-Condensed Matter* 82 (1991) 211.
- [14] M. J. MacEachern, H. Dabkowska, J. D. Garrett, G. Amow, W. Gong, G. Liu, J. E. Greedan, *Chemistry of Materials* 6 (1994) 2092.
- [15] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica B* 28 (1972) 3384.
- [16] J. Canales Vasquez, J. C. Ruiz Morles, J. T. S. Irvine, W. Zhou, *Journal of the Electrochemical Society* 152, (2005) A1458.
- [17] M. Marezio, D. Tranqui, S. Lakkis, C. Schlenker, *Physical Review B* 16 (1977) 2811.
- [18] Y. Le Page, P. Strobel, *Journal of Solid State Chemistry* 43 (1982) 314.
- [19] Y. Le Page, P. Strobel, *Journal of Solid State Chemistry* 44 (1982) 273.
- [20] J. E. Sunstrom IV, S. M. Kauzlarich, P. Klavins, *Chemistry of Materials* 4, 346 (1992).
- [21] J. B. Goodenough, *Progress in Solid State Chemistry* 5 (1975) 145.
- [22] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai, K. Iye, *Physical Review Letters* 70 (1993) 2126.
- [23] J. Canales Vasquez, S. W. Tao, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 159 (2003) 159.
- [24] Q. X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) D74.
- [25] Q. X. Fu, S. B. Mi, E. Wessel, F. Tietz, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 811.
- [26] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 439 (2006) 568.
- [27] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Solid State Ionics* 149 (2002) 21.
- [28] P. R. Slater, D. P. Fagg, J. T. S. Irvine, *Journal of Material Chemistry* 7 (1997) 2495.
- [29] C. D. Savaniu, J. T. S. Irvine, travaux non publiés.
- [30] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A* 32 (1976) 751.
- [31] H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N. G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa, *Solid State Ionics* 122 (1999) 1.
- [32] M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P. V. Hendriksen, F. W. Poulsen, *Solid State Ionics* 174 (2004) 279.
- [33] P. Singh, O. Parkash, D. Kumar, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 123704.
- [34] A. Ovalle, J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vasquez, D. Marrero-Lopez, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1997.
- [35] J. T. S. Irvine, P. R. Slater, A. Kaiser, J. L. Bradley, P. Holtappels, M. Mogensens, in *Ligerne SOFC Fourn* (2000) 471.
- [36] Q. X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) D74.
- [37] C. B. Azzoni, M. C. Mozzati, P. Galinetto, A. Paleari, V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni, *Solid State Communications* 116 (2000) 303.
- [38] O. A. Marina, L. R. Pederson, in *5th European SOFC Forum* (2002) 481.
- [39] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, *Progress in Solid State Chemistry* 36 (2008) 253.
- [40] D. Fuchs, P. Schweiss, P. Adelmann, T. Schwarz, R. Schneider, *Physical Review B* 72 (2005) 014466.
- [41] Z. Zeng, M. Greenblatt, M. Croft, *Physical Review B* 63 (2001) 224410.
- [42] J.-S. Kang, Y. J. Kim, B. W. Lee, C. G. Olson, B. I. Min, *Journal of Physics : Condensed Matter* 13 (2001) 3779.
- [43] W. J. Zhu, P. H. Hor, *Journal of Solid State Chemistry* 120 (1995) 208.
- [44] C. S. Wright, R. I. Walton, D. Thompsett, J. Fisher, *Inorganic Chemistry* 43 (2004) 2189.
- [45] E. A. Kümmerle, G. Heger, *Journal of Solid State Chemistry* 147 (1999) 485.
- [46] R. Moos, T. Bischoff, W. Mensklou, K. H. Härdtl, *Journal of Material Sciences* 32 (1997) 4247.
- [47] J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madley, E. Garfunkel, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 73 (1995) 1.
- [48] D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley, *Surface Science* 409 (1998) 307.

-
- [49] J. M. Nédélec, L. Gengembre, S. Turell, M. Bouzaoui, J. Grimblot, *Applied Surface Science* 142 (1999) 243.
- [50] T. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, *Journal of Applied Crystallography* 15 (1982) 308.
- [51] J. E. Sunstrom IV, S. M. Kauzlarich, M. R. Antonio, *Chemistry of Materials* 5 (1993) 182.
- [52] M. E. Bowden, D. A. Jefferson, I. W. M. Brown, *Journal of Solid State Chemistry* 117 (1995) 88.
- [53] H. W. Schmalle, T. Williams, A. Reller, F. Lichtenberg, D. Widmer, J. G. Bednorz, *Acta Crystallographica* C51 (1995) 1243.
- [54] A. Carpy, P. Amestoy, J. Galy, *Compte Rendu Hebdomadaire de Séance de l'Académie Scientifique de Paris* 275 (1972) 833.
- [55] A. Carpy, P. Amestoy, J. Galy, *Compte Rendu Hebdomadaire de Séance de l'Académie Scientifique de Paris* 277 (1973) 501.
- [56] J. Galy, A. Carpy, *Philosophical Magazine* 29 (1974) 1207.
- [57] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica* B28 (1972) 3384.
- [58] S. C. Abrahams, H. W. Schmalle, T. Williams, A. Reller, F. Lichtenberg, D. Widmer, J. G. Bednorz, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Günter, *Acta Crystallographica* B54 (1998) 399.
- [59] M. Nanot, F. Queyroux, J. C. Gilles, *Journal of Solid State Chemistry* 28 (1979) 137.
- [60] P. Daniels, F. Lichtenberg, S. van Smaalen, *Acta Crystallographica* C59 (2003) i15.
- [61] M. Sayagués, K. Titmuss, R. Meyer, A. Kirkland, J. Sloan, J. Hutchison, R. Tilley, *Acta Crystallographica* B59 (2003) 449.
- [62] M. German, L. M. Kovba, K. Shturm, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 29 (1984) 1257.
- [63] J. Sloan, R. J. D. Tilley, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 31 (1994) 673.
- [64] I. Levin, L. A. Bendersky, *Acta Crystallographica* B55 (1999) 853.
- [65] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* A32 (1976) 751.
- [66] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, *Progress in Solid State Chemistry* 36 (2008) 253.
- [67] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 439 (2006) 568.
- [68] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* A32 (1976) 751.
- [69] J. E. Sunstrom IV, S. M. Kauzlarich, P. Klavins, *Chemistry of Materials* 4 (1992) 346.
- [70] J. E. Sunstrom IV, S. M. Kauzlarich, M. R. Antonio, *Chemistry of Materials* 5 (1993) 182.
- [71] National Bureau of Standards (U.S.), *Monograph* 25, 21 (1985) 36.
- [72] W. Hofmeister, E. Tillmanns, W. H. Baur, *Acta Crystallographica* C40 (1984) 1510.
- [73] G. H. Jonker, *Solid State Electronics* 7 (1964) 895.
- [74] O. Saburi, *Journal of the Physic Society of Japan* 14 (1959) 1159.
- [75] V. J. Tennery, R. L. Cook, *Journal of the American Ceramic Society* 44 (1961) 187.
- [76] J. Daniels, K. H. Hardtl, D. Hennings, R. Wernicke, *Philips Res. Rep.* 31 (1976) 487.
- [77] M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, A. K. Agarwal, B. F. Flandermeyer, *Journal of Material Sciences* 19 (1984) 3159.
- [78] G. H. Jonker, E. E. Havinga, *Materials Research Bulletins* 17 (1982) 345.
- [79] C. R. A. Catlow, G. W. Lewis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 47 (1986) 89.
- [80] T. R. N. Kutty, P. Murugaraj, *Journal of Material Sciences* 22 (1987) 3652.
- [81] A. S. Shaikh, R. W. Vest, *Journal of the American Ceramic Society* 69 (1986) 689.
- [82] H. M. Chan, M. P. Harmer, D. M. Smyth, *Journal of the American Ceramic Society* 69 (1986) 507.
- [83] J. M. Millet, R. S. Roth, E. T. Ettliger, H. S. Parker, *Journal of Solid State Chemistry* 67 (1987) 257.
- [84] Y. H. Hu, M. P. Harmer, D. M. Smyth, *Journal of the American Ceramic Society* 68 (1985) 372.
- [85] S. Sreekantan, A. Fauzi Mohd Noor, Z. Arifin Ahmad, R. Othman, A. West, *Journal of Materials Processing Technology* 195 (2008) 171.
- [86] X. Xu, G. E. Hilmas, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 2496.
- [87] K. W. Kirby, B. A. Wechsler, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 1841.
- [88] D. Markovec, Z. Samardzija, U. Delalut, D. Kolar, *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995) 2193.
- [89] H. Beltran, B. Gomez, N. Maso, E. Condorcillo, P. Escribano, A. R. West, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 084104.
- [90] O. Parkash, D. Kumar, R. K. Dwivedi, K. K. Srivastava, P. Singh, S. Singh, *Journal of Material Science* 42 (2007) 5490.
- [91] H. J. Hagemann, H. Ihring, *Physical Review B: Condensed Matter* 20 (1979) 3871.
- [92] C. J. Ting, C. J. Peng, H. Y. Lu, S. T. Wu, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990) 329.
- [93] S. B. Desu, D. A. Payne, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990) 3407.
- [94] N. Kuruta, M. Kuwabara, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 1605.
- [95] A. Chen, Y. Zhi, J. Zhi, V. M. Ferreira, P. M. Vilarinho, J. L. Baptista, *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997) 1217.
- [96] D. Y. Lu, X. Y. Sun, M. Toda, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 650.
- [97] A. Ovalle, J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vasquez, D. Marrero-Lopez, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1997.

-
- [98] M. J. Escudero, J. T. S. Irvine, L. Daza, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 43.
- [99] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, J. M. S. Skakle, A. R. West, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 1957.
- [100] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 6355.
- [101] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A* 32 (1976) 751.
- [102] G. J. McCarthy, W. B. White, R. Roy, *Journal of the American Ceramic Society* 52 (1969) 463.
- [103] S. Ouhenia, M. A. Belkhir, M. Samah, *Communication privée* 1 (2006) 1.
- [104] M. E. Bowden, D. A. Jefferson, I. W. M. Brown, *Journal of Solid State Chemistry* 119 (1995) 412.
- [105] F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, *Progress in Solid State Chemistry* 36 (2008) 253.
- [106] J. C. Grivel, *Journal of Alloys and Compounds* 464 (2008) 457.
- [107] M. Drys, W. Trzebiatowski, *Rocz. Chemistry* 31 (1957) 489.
- [108] W. Sugimoto, M. Shirata, M. Takemoto, S. Hayami, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Solid State Ionics* 108 (1998) 315.
- [109] I. Zvereva, I. German, Y. R. Smirnov, J. Choisnet, *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) 127.
- [110] J. F. Mitchell, J. E. Millburn, M. Medarde, S. Short, J. D. Jorgensen, *Journal of Solid State Chemistry* 141 (1998) 599.
- [111] L. J. Gillie, A. J. Wright, J. Hadermann, G. Van Tendeloo, C. Greaves, *Journal of Solid State Chemistry* 175 (2003) 188.
- [112] M. E. Bowden, D. A. Jefferson, I. W. M. Brown, *Journal of Solid State Chemistry* 119 (1995) 412.
- [113] C. C. Allen, G. G. Bond, D. S. McKay, *Engineering, Construction, and Operations in Space IV*, American Society of Civil Engineers (1994) 1157.
- [114] D. Pelloquin, J. Hadermann, M. Giot, V. Caignaert, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 1715.
- [115] D. Pelloquin, N. Barrier, A. Maignan, V. Caignaert, *Solid State Sciences* 7 (2005) 853.
- [116] D. Pelloquin, N. Barrier, D. Flahaut, V. Caignaert, A. Maignan, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 773.
- [117] J. Canales Vasquez, M. J. Smith, J. T. S. Irvine, W. Z. Zhou, *Advanced Functional Materials* 15 (2005) 1000.

Chapitre III

Caractérisation catalytique et électrochimique de titanates à structures 3D et 2D

III. 1 Tests catalytiques en conditions simulées de vaporeformage du méthane

L'intérêt des piles à combustible haute température de type SOFC réside principalement dans la possibilité théorique (thermodynamique) d'utiliser directement des combustibles complexes tels que les hydrocarbures et notamment le méthane en lieu et place de l'hydrogène (sans passer par une étape de reformage amont). En effet, la température de la pile est suffisamment élevée pour permettre la production d'hydrogène à partir de méthane par la réaction de craquage $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ au niveau de l'anode, l'hydrogène formé étant alors oxydé électrochimiquement pour produire du courant. Cette réaction produit également un dépôt de carbone, ce qui conduit rapidement à détériorer irréversiblement les performances de l'anode. C'est pourquoi un autre gaz tel que la vapeur d'eau est souvent préalablement mélangé au méthane afin de privilégier la réaction de vaporeformage $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ à la réaction de craquage en entrée de pile. Pour cela il est nécessaire d'introduire, avec le méthane, un excès de vapeur d'eau, ce qui pénalise le rendement énergétique globale de la pile et surtout conduit à la création d'importants gradients thermiques au sein de l'anode. En effet, la réaction de vaporeformage, très fortement endothermique, se produit essentiellement en entrée de pile alors que l'oxydation électrochimique de l'hydrogène, exothermique, se produit quant à elle plus loin sur l'anode. Il en résulte des contraintes thermiques très fortes sur l'assemblage anode électrolyte qui peuvent limiter la durée de vie de l'ensemble.

Une solution consisterait à délocaliser la réaction de vaporeformage tout au long de l'anode au lieu de la concentrer en entrée de pile. Ce concept est aussi appelé Reformage Interne Progressif (RIP) [1,2]. Il s'appuie sur le fait que l'eau nécessaire à la réaction de vaporeformage peut être produite par la réaction électrochimique. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur de vaporeformage d'activité modérée. Toutefois, les conditions thermodynamiques sont alors favorables à la formation d'un dépôt de carbone. Le catalyseur doit donc cinétiquement favoriser la réaction de vaporeformage par rapport à celle du craquage. De tels systèmes doivent être recherchés [3,4,5]. L'étude de nos matériaux s'inscrit dans ce contexte de développement de nouveaux systèmes catalytiques pouvant rentrer dans la composition d'anodes de piles SOFC intégrant un principe de Reformage Interne Progressif.

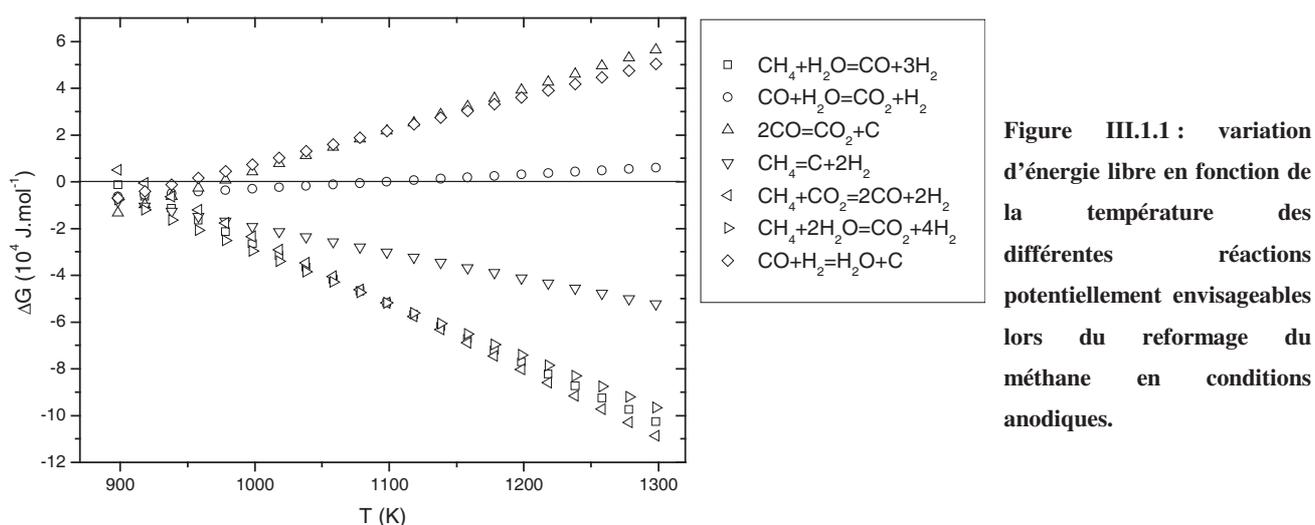
Les tests catalytiques réalisés ont donc pour but d'étudier le comportement catalytique des différents matériaux en vaporeformage du méthane en très large excès de méthane par rapport à la vapeur d'eau introduite. Un rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=10$ est choisi pour simuler un fonctionnement en conditions RIP. L'effet de la dimensionnalité, de la substitution et du degré de réduction des structures a été évalué à travers le test des titanates de lanthane et de strontium à structure 3D, substitués au cérium ou non, synthétisés sous air ou sous atmosphère réductrice, auxquels ont été opposés les titanates de lanthane et de strontium 2D, substitués ou non. L'effet de la substitution et de la basicité du baryum a également été observé lors de l'étude des titanates de baryum 3D.

III. 1. 1 Démarche expérimentale

Les différentes compositions testées ont été exposées à un mélange réactionnel de composition $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2=10:1:9$, c'est-à-dire un mélange fortement déficitaire en vapeur d'eau censé simuler les conditions de RIP telles qu'elles sont rencontrées lors du fonctionnement d'une anode SOFC alimentée sous méthane sec. Les différentes réactions potentiellement envisageables sous ces conditions sont premièrement exposées et analysées. Les protocoles expérimentaux d'analyse par chromatographie en phase gazeuse et de suivi par spectrométrie de masse de la réoxydation en température sont ensuite décrits.

III. 1. 1. 1 Analyses réactionnelles

Les variations en température des enthalpies libres des différentes réactions susceptibles de se produire en conditions anodiques lors de la présence de méthane et de vapeur d'eau sont rappelées sur la Figure III.1.1.



A 1173K, les réactions favorisées sont les suivantes :

- la réaction de vaporeformage du méthane : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)
- la réaction inverse de Sabatier : $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ (2)
- le craquage du méthane : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ (3)

Notons que le dioxyde de carbone produit par la réaction (2) peut de nouveau réagir avec l'hydrogène ou le méthane pour donner, respectivement :

- la réaction inverse de gaz à l'eau : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (4)
- la réaction de reformage à sec du méthane: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (5)

En cas de dépôt de carbone suite à la réaction (3), notons également sa possible réoxydation par l'eau et le dioxyde de carbone selon :

- la réaction de gazéification du carbone : $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (6)

- la réaction inverse de Boudouard : $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (7)

L'activité catalytique des matériaux vis-à-vis du vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP sera évaluée via les concentrations en hydrogène, monoxyde et dioxyde de carbone détectées dans le mélange gazeux après réaction avec les matériaux (en %). Le débit du mélange gazeux et la masse de composé testé étant connus, il est alors possible de remonter à la vitesse de production d'hydrogène ramenée à la quantité de catalyseur (en $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$). Néanmoins, cette vitesse ne pourra être mesurée de manière rigoureuse que si la composition du mélange gazeux avant et après réaction demeure quasiment identique, i.e. le taux de conversion du réactif limitant (c'est-à-dire la vapeur d'eau) demeure inférieure à 10-15% (conditions différentielles). D'après la teneur en vapeur d'eau (5% du mélange gazeux initial), une concentration maximale d'hydrogène de 15 et 20% peut être espérée via les réactions (1) et (2), respectivement. Seule une détection d'hydrogène inférieure à 1.5-2% permettra donc de respecter des conditions différentielles. Dans la majorité des expériences, la quantité de catalyseur a été ajustée pour respecter ces conditions.

Au niveau de l'analyse des produits de la réaction, la présence de CO_2 renseigne de la présence de la réaction inverse de Sabatier (2). La présence de CO indique la réaction de vaporeformage (1), mais peut également indiquer la présence de nombreuses équations réactionnelles : parmi celles-ci, mentionnons :

- soit les combinaisons de la réaction inverse de Sabatier (2) et de reformage à sec du méthane (5)
- soit les combinaisons de la réaction inverse de Sabatier (2) et de la réaction inverse de gaz à l'eau (4)
- soit les combinaisons des réactions de craquage du méthane (3) et de gazéification du carbone (6)
- soit l'association des réactions inverse de Sabatier (2) et de craquage du méthane (3) suivie de la réaction inverse de Boudouard (7).

Malgré la présence potentielle de la réaction de craquage du méthane (3), un bilan complet des produits, à savoir $3CO + 4CO_2 = H_2$, atteste de l'absence de carbone résiduel, celui-ci se trouvant réoxydé soit par le dioxyde de carbone (7) soit par la vapeur d'eau (6). Par contre, un bilan incomplet ($3CO + 4CO_2 < H_2$) n'écarte pas la présence d'un éventuel dépôt de carbone. Le suivi par spectrométrie de masse de la réoxydation en température (TPO, de l'anglais Temperature Programmed Oxidation) de la poudre ayant réagi avec le mélange réactionnel permet alors de se prononcer sur ce point via la détection, et éventuellement quantification, de traces de carbone déposé. En effet, un palier à 1173K/30min sous $He:O_2=99:1$ permettra de brûler l'intégralité du carbone éventuellement présent grâce à sa combustion via :

- la réaction d'oxydation partielle du carbone : $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$ (8)

- la réaction d'oxydation totale du carbone : $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (9)

Suite à la réaction (8) pourra également avoir lieu :

- la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone : $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ (10)

La quantification du CO_2 et CO formés permettra alors de remonter à la quantité de carbone préalablement déposé. La normalisation par rapport au nombre de sites octaédriques des structure de type pérovskite de nos matériaux permettra quant à elle de mieux rendre compte de la quantité réelle de carbone présent.

III. 1. 1. 2 Présentation du montage expérimental

III. 1. 1. 2. a) Mesure de l'activité catalytique du vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP, avec suivi par chromatographie en phase gazeuse

Les matériaux à tester sont placés sur un lit de laine de quartz inerte, dans un réacteur en quartz en forme de U balayé par le flux de mélange réactionnel de composition $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2=10:1:9$. Le schéma du montage expérimental est reproduit sur la Figure III.1.2 ci-dessous.

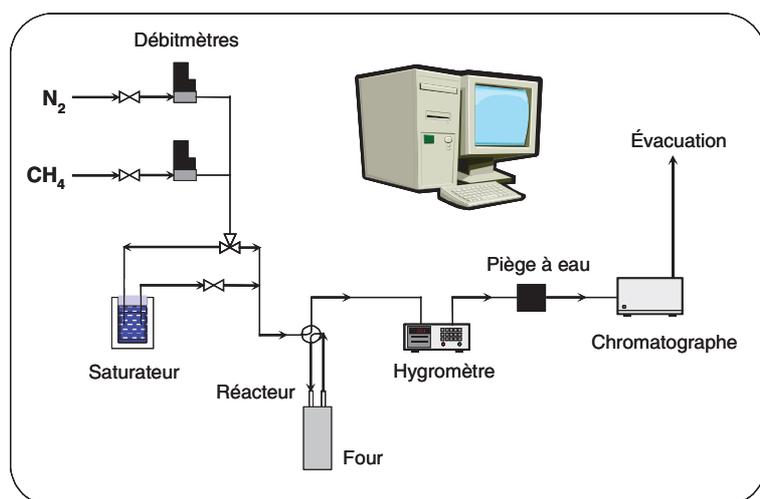


Figure III.1.2: schéma du montage de mesure de l'activité catalytique de vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP.

Afin de conférer à l'ensemble des matériaux des caractéristiques géométriques similaires en vue de la reproductibilité des tests, les différentes poudres ont été soumises à une préparation préliminaire : après synthèse, un cycle de broyage vibrant dans un outillage en carbure de tungstène a été réalisé. Dans le but de s'affranchir d'un hypothétique effet de la taille de particule dans l'interprétation des résultats, la poudre broyée a ensuite été tamisée afin de ne sélectionner que les agglomérats compris entre 40 et 50 μm . Environ 20 mg de cette poudre a ensuite été placée dans le réacteur en quartz. Une fois celui-ci mis en place dans le banc, un prétraitement de 1173K/2h sous N_2 (lorsque la synthèse a eu lieu sous air) ou $\text{N}_2/\text{H}_2(1\%)$ (lorsque la synthèse a eu lieu sous atmosphère réductrice) avec une rampe de montée à 10K/min a été réalisé. A la fin du cycle de prétraitement, le mélange réactionnel $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2=10:1:9$ a été injecté dans le réacteur, maintenu à 1173K (lorsque le gaz de prétraitement contient de l'hydrogène, une étape de purge a été préalablement réalisée afin d'évacuer toute trace d'hydrogène avant le début de l'analyse). L'analyse des produits de la réaction recueillis en sortie de réacteur a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un micro-GC disposant de quatre canaux, équipé de colonnes appropriées et d'un système d'injection qui assure une analyse toutes les quatre minutes. La composition du mélange réactionnel est analysée par un by pass du réacteur quelques minutes avant la fin du prétraitement.

III. 1. 1. 2. b) Suivi de la TPO par spectrométrie de masse

Le suivi par spectrométrie de masse de la TPO des poudres précédemment analysées a parfois été réalisé. De même que pour les tests de mesure de l'activité catalytique de vaporeformage en conditions

simulées de RIP, environ 20 mg des poudres en question ont été placés sur un lit de laine de quartz, dans un réacteur en quartz en forme de U. Le réacteur mis en place sur le banc de test est ensuite balayé pendant 30 min par un mélange He/O₂(1%) (débit de 1.8 L.h⁻¹). Le schéma du banc en question est reproduit sur la Figure III.1.3. Le flux de gaz étant maintenu, un palier de 1173K/30min est ensuite atteint via une montée à 20K/min. L'analyse du mélange gazeux en sortie de réacteur est effectuée par l'intermédiaire d'un spectromètre de masse (SM). Le suivi des masses 28 et 44 relatives à CO et CO₂ permettra de détecter et quantifier l'éventuelle présence de dépôt de carbone après vaporeformage en conditions simulées de RIP. Bien que pouvant être *a priori* écartée dans le cas des composés étudiés après réduction sous hydrogène (cf. chapitre II), gardons à l'esprit que cette technique ne permet cependant pas de distinguer entre la décomposition du carbone réellement déposé et celle d'éventuelles espèces carbonatées pouvant provenir de la réduction du matériau sous méthane.

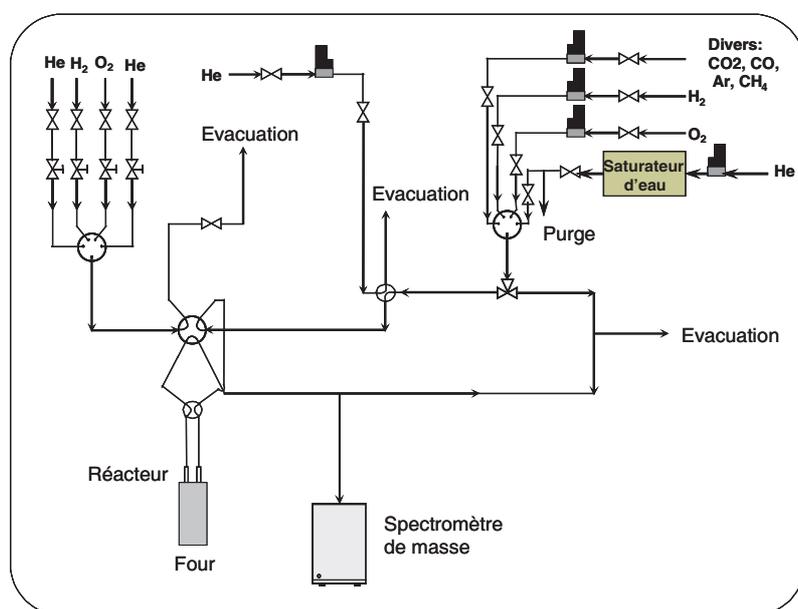


Figure III.1.3 : schéma du montage de réactivité transitoire avec détection par spectromètre de masse.

III. 1. 2 Les titanates de lanthane et de strontium 3D

La littérature a déjà mis en avant la faible activité catalytique des titanates de lanthane et de strontium 3D non substitués vis-à-vis du vaporeformage du méthane [6]. Cependant, alors que l'importance de la substitution au lanthane et de l'état de réduction de la structure a déjà été soulevée au niveau des propriétés électriques et électrochimiques [7], aucun lien n'a été tissé avec les propriétés catalytiques. Ce sera le premier point de cette partie avec l'étude des composés $x=0.05$ et $x=0.33$ de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, synthétisés sous air (ox) ou sous atmosphère réductrice (red, i.e. LST-R).

Nous nous tournerons ensuite vers l'effet du cérium. Déjà appréhendé en cohabitation avec les cermets Ni/YSZ [8,9] ainsi que sur le même type de titanates à structure pérovskite par O. A. Marina *et al.* avec un apport certain [10], les performances électriques de ces derniers se voient néanmoins entachées par le fait que leur composé reste multiphasé après synthèse. Dans notre cas, le cérium a pu être inséré dans la structure $\text{La}_{0.23}\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.67}\text{TiO}_{3.04}$ (LCST-R) après synthèse sous atmosphère réductrice. Cependant, l'exposition

à une atmosphère oxydante mène à sa décomposition et à la ségrégation de phases riches en cérium aux joints de grain d'une matrice à structure pérovskite $\text{La}_{0.23}\text{Sr}_{0.67}\text{TiO}_{3.04}$ (LCST-ox). L'effet du cérium au sein d'un matériau monophasé ou sous forme de phases ségréguées sera alors évalué et comparé. Ce dernier, contenant seulement 10% de phases riches en cérium de type CeO_2 , sera également comparé à la cérine gadolinée $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO).

III. 1. 2. 1 Résultats obtenus sur les titanates de strontium 3D de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$

Les caractéristiques se rapportant aux tests des matériaux $x=0.05$ et $x=0.33$ de la famille LST, synthétisés sous air ou sous atmosphère réductrice, sont affichées dans le Tableau III.1.1 ci-dessous.

Tableau III.1.1 : récapitulatif des compositions $x=0.05$ et $x=0.33$ de la famille LST, synthétisés sous air ou sous atmosphère réductrice, testées en vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP (NB : les résultats de surface spécifiques proviennent des poudres broyées mécaniquement après synthèse afin d'améliorer leur morphologie).

références	stoechiométrie	synthèse	masse (mg)	Débit (L/h)	BET (m^2/g)	prétraitement
$x=0.05\text{-ox}$	$\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{TiO}_{3+\delta}$	air	19.9	6.2	12.8	N_2
$x=0.33\text{-ox}$	$\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{TiO}_{3+\delta}$	air	19.9	6.2	12.8	N_2
$x=0.33\text{-red (LST-R)}$	$\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{TiO}_{3.04}$	$\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$	21.5	6.2	10.5	$\text{N}_2/\text{H}_2(1\%)$

Les évolutions des concentrations des produits H_2 , CO et CO_2 issus de la réactivité entre le mélange réactionnel et les composés 3D $x=0.05$ et $x=0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, synthétisés sous air, sont présentées Figure III.1.4, ainsi que celles du composé $x=0.33$ synthétisé sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$.

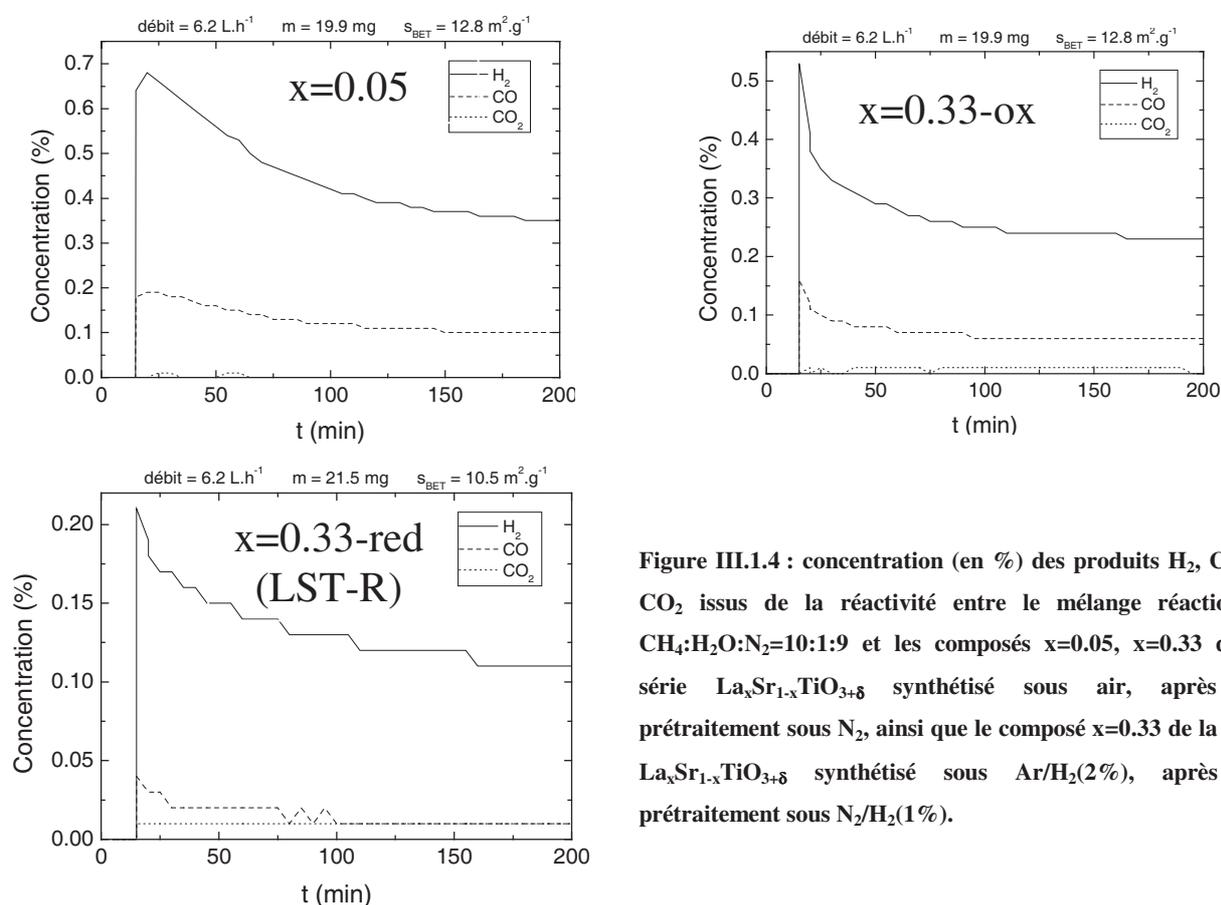


Figure III.1.4 : concentration (en %) des produits H_2 , CO et CO_2 issus de la réactivité entre le mélange réactionnel $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{O}:\text{N}_2=10:1:9$ et les composés $x=0.05$, $x=0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ synthétisé sous air, après un prétraitement sous N_2 , ainsi que le composé $x=0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ synthétisé sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$, après un prétraitement sous $\text{N}_2/\text{H}_2(1\%)$.

Les composés de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ subissent une très forte désactivation dès les premiers instants d'exposition au mélange réactionnel, atteignant des concentrations en H_2 après pseudo-stabilisation de 0.35, 0.23 et 0.12% pour $x=0.05$ et $x=0.33$ synthétisés sous air et $x=0.33$ synthétisé sous atmosphère réductrice (LST-R), respectivement. Etant donné que $\text{H}_2 < 1.5-2\%$, les conditions différentielles sont donc respectées.

Les déficits en CO et/ou CO_2 mis en avant par les bilans $3\text{CO} + 4\text{CO}_2 < \text{H}_2$ laissent supposer la présence d'un dépôt résiduel de carbone, estimé à $95 \mu\text{mol}$ pour LST ($x=0.33$). Précisons cependant que les concentrations étant très faibles, un problème d'étalonnage de CO et CO_2 n'est pas à exclure. Les concentrations en H_2 , CO, CO_2 sont résumées dans le Tableau III.1.2.

Tableau III.1.2 : concentrations (en %) de H_2 , CO, CO_2 et dosage du carbone des composés $x=0.05$ et $x=0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ synthétisé soit sous air, soit sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$.

références	prétraitement	% H_2	% CO	% CO_2	C (at./site octaédrique)	commentaires
$x=0.05$	N_2	0.35	0.1	-	non testé	désactivation lente
$x=0.33$ (air)	N_2	0.23	0.06	0.01	0.19	désactivation lente
$x=0.33$ ($\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$)	$\text{N}_2/\text{H}_2(1\%)$	0.11	0.01	0.01	non testé	désactivation lente

Le suivi par spectrométrie de masse de la TPO du composé $x=0.33$ après test de vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP est affiché Figure III.1.5.

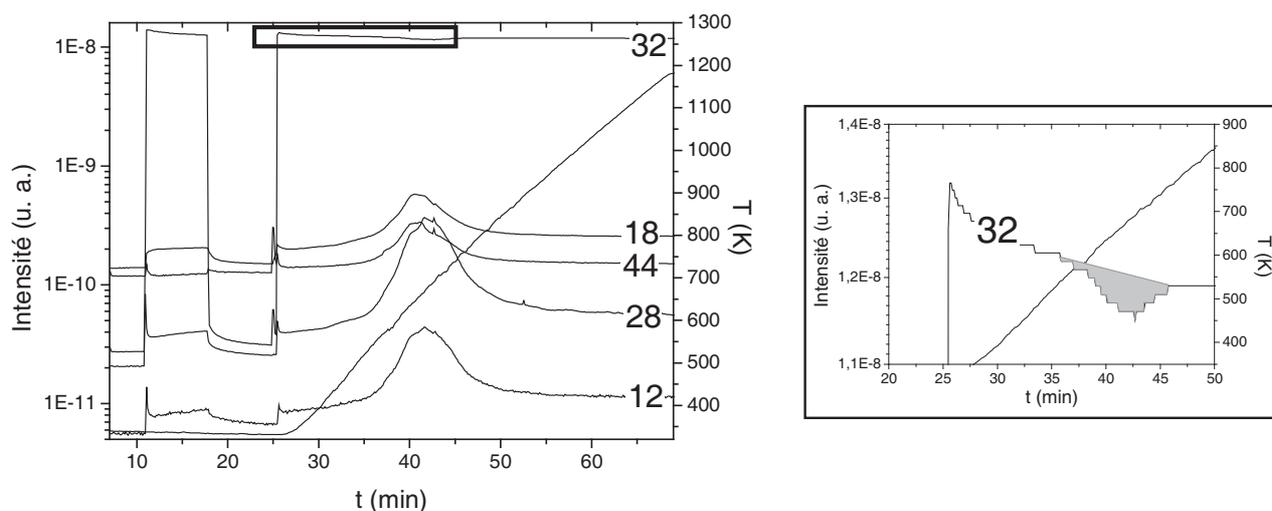


Figure III.1.5 : suivi par spectrométrie de masse de la TPO du composé $x=0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ synthétisé sous air, après réduction préalable lors du vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP. La zone grisée correspond à la quantité d'oxygène consommée lors de l'oxydation du carbone.

Les fluctuations des signaux correspondant à $m/e=12$, 28 et 44 sont observées, signalant la détection des produits C, CO et CO_2 qui sont effectivement liés à l'oxydation de carbone résiduel. Le suivi du signal $m/e=32$ témoigne quant à lui de la part d'oxygène consommée lors de la réoxydation. La quantification de CO et CO_2 atteste de la réoxydation de $19 \mu\text{mol}$ de carbone, soit 0.19 atome de carbone par motif pérovskite sur le composé $x=0.33$ synthétisé sous air. Cette quantité, qui demeure très inférieure à celle estimée d'après le

déficit du bilan des produits après réaction de vaporeformage (95 μmol), nous conduit à considérer un problème d'étalonnage de CO et CO₂ lors de la mesure.

Une faible quantité d'eau résiduelle est également détectée (i.e. variation de m/e=18).

III. 1. 2. 2 Résultats obtenus sur les titanates de strontium substitués au cérium

Les caractéristiques se rapportant aux tests des matériaux LCST-R et LCST-ox sont affichées dans le Tableau III.1.3 ci-dessous.

Tableau III.1.3 : récapitulatif des compositions LCST-R et LCST-ox testées en vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP (NB : les résultats de surface spécifiques proviennent des poudres broyées mécaniquement après synthèse afin d'améliorer leur morphologie).

références	stoechiométrie	synthèse	Masse (mg)	Débit (L/h)	BET(m ² /g)	prétraitement
LCST-R	La _{0.23} Ce _{0.1} Sr _{0.67} TiO _{3+δ}	Ar/H ₂ (2%)	21.7	6.3	9.7	N ₂ /H ₂ (1%)
LCST-ox	La _{0.23} □ _{0.1} Sr _{0.67} TiO ₃ -CeO ₂	Ar/H ₂ (2%) + air	22.2	6.2	10.6	N ₂

Les évolutions des concentrations des produits H₂, CO et CO₂ issus de la réactivité entre le mélange réactionnel et les composés LCST-R et LCST-ox sont affichées sur la Figure III.1.6.

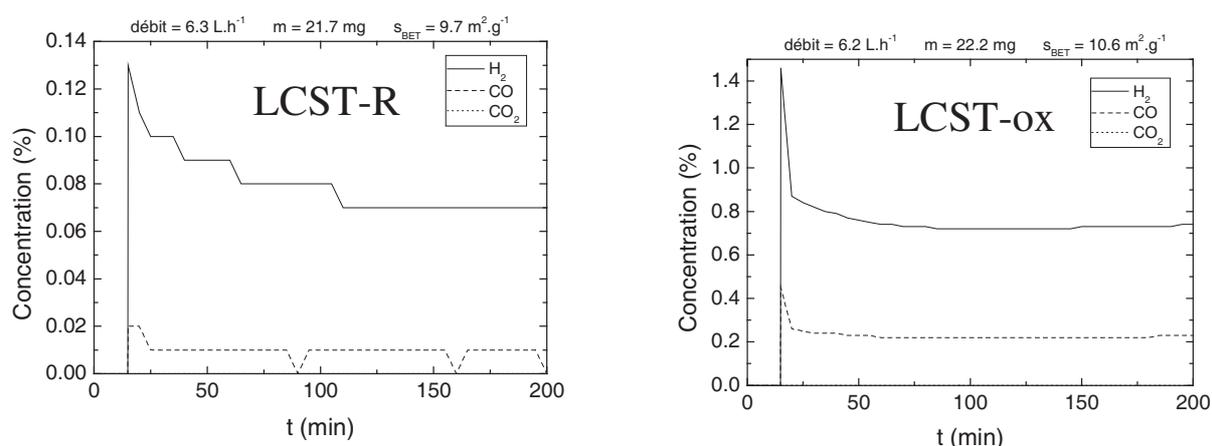


Figure III.1.6 : concentration (en %) des produits H₂, CO et CO₂ issus de la réactivité entre le mélange réactionnel CH₄:H₂O:N₂=10:1:9 et LCST-R et LCST-ox, après un prétraitement sous N₂/H₂(1%) ou N₂, respectivement.

Après une lente désactivation, la concentration en H₂ de LCST-R se stabilise à 0.07%. Malgré une désactivation plus brusque, le composé LCST-ox affiche quant à lui de meilleures performances catalytiques, se stabilisant à 0.75%. Que ce soit pour LCST-R ou LCST-ox, CO₂ est absent des produits de la réaction, seul CO étant détecté. Au niveau des bilans des produits, un rapport H₂/CO>3 dans les deux cas laisse présager d'un probable dépôt de carbone suite à la réaction de craquage du méthane. Le carbone résiduel serait *a priori* plus important pour LCST-R (H₂/CO=7) que LCST-ox (H₂/CO=3.1), sans cependant exclure pour ce premier une erreur importante sur les quantités de CO et CO₂ mesurées, similairement à LST (x=0.33), leur concentration étant très faible. Les concentrations en H₂, CO, CO₂ et C sont reportées dans le Tableau III.1.4. A titre de comparaison, l'oxydation de LCST-R en LCST-ox menant à la ségrégation de phases riches en

cérium du type CeO_2 aux joints de grain, nous avons également fait figurer $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) dans le Tableau III.1.4.

Tableau III.1.4 : concentrations (en %) de H_2 , CO , CO_2 et dosage du carbone de LCST-R et LCST-ox.

références	prétraitement	% H_2	% CO	% CO_2	C (at./site octaédrique)	commentaires
LCST-R	$\text{N}_2/\text{H}_2(1\%)$	0.07	0.01	-	non testé	désactivation lente
LCST-ox	N_2	0.75	0.24	-	traces	stabilisation après désactivation
CGO	N_2	0.65	0.14	0.06	non testé	désactivation lente

Le suivi par spectrométrie de masse de la TPO du composé LCST-ox après test de vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP est quant à lui affiché Figure III.1.7.

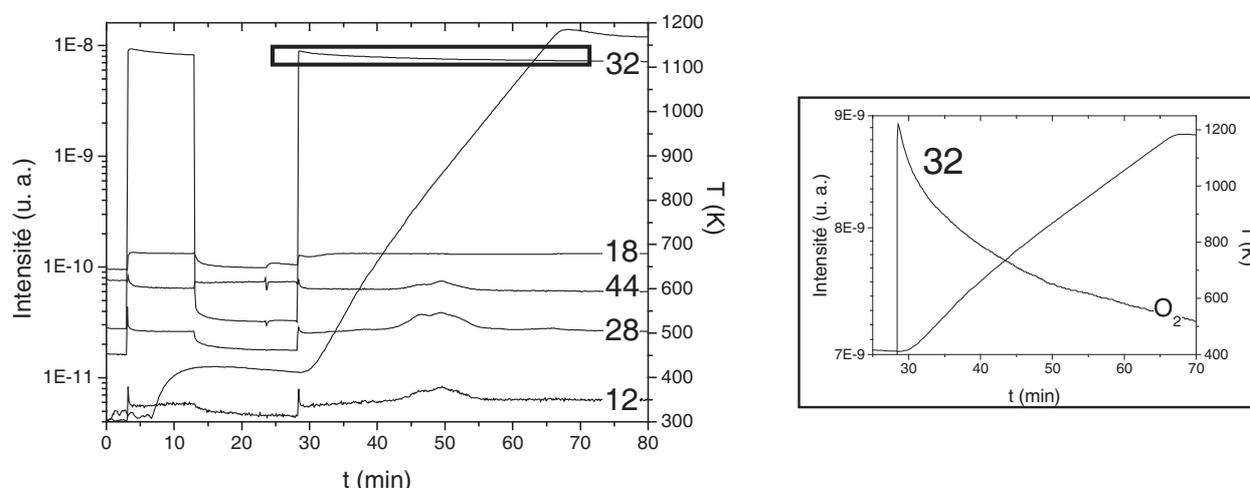


Figure III.1.7 : suivi par spectrométrie de masse de la TPO du composé LCST-ox, après réduction préalable lors du vaporeformage du méthane en condition simulée de RIP.

La faible fluctuation des signaux correspondant à $m/e=12$, 28 et 44 parallèlement à une consommation d'oxygène nulle (cf. variation de $m/e=32$) nous conduit à affirmer la quasi-absence de présence de carbone sur LCST-ox à l'issue du test.

III. 1. 2. 3 Discussion

La meilleure activité catalytique en vaporeformage du méthane dans les conditions de l'étude revient à LCST-ox. A noter également que LCST-ox est plus actif que CGO pur, alors qu'il ne possède que 10% de phase de type CeO_2 , les 90% de la phase principale étant un titanate à structure pérovskite sous-stœchiométrique de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-3x/2}\text{TiO}_3$ dont aucune propriété catalytique notable n'a été relevée [11,12]. Ce niveau de performance pourrait alors être imputé à l'effet de la taille nanométrique des particules de cérium ségréguées aux joints de grain (cf. chapitre II. 2. 3) [13,14,15,16]. La quantité de carbone déposée restant très faible, le comportement de LCST-ox peut être rapproché de celui affiché par SYT- CeO_2 , et pour lequel l'hypothèse de vaporeformage du méthane était privilégiée [17]. Bien que répertoriée comme mécanisme favorable par A. Trovarelli [18], la rupture des liaisons C-H par la cérium n'est cependant pas

reconnue par M. Mogensen [19]. Ce dernier privilégierait plutôt la combustion du carbone déposé suite au craquage du méthane [19]. Parmi d'autres, le premier mécanisme potentiel est celui de la gazéification du carbone grâce à la vapeur d'eau contenue dans le mélange réactionnel. Ce carbone pourrait également être oxydé par la structure elle-même grâce à sa capacité à accepter de nombreuses lacunes d'oxygène. La vapeur d'eau du mélange réactionnel serait alors adsorbée par la structure afin de réapprovisionner le déficit en oxygène suite à la réoxydation du carbone.

Cette étude souligne également l'effet de l'environnement du cérium. Afin de promouvoir l'activité catalytique, la présence du couple rédox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ est nécessaire. Dans le cas du composé LCST-R, sous atmosphère réductrice et en site de coordinence 12, le cérium ne peut pas prendre le degré d'oxydation (+IV) (cf. chapitre II. 2). Qu'aucune amélioration ne soit apportée par LCST-R par rapport au composé sans cérium LST-R ne semble donc pas illogique. Notons également que le cérium affecte les performances catalytiques de LST-R. Bien que les mécanismes catalytiques à proprement parler ne soient pas connus, l'explication pourrait résider dans l'effet de la baisse de la basicité de Lewis des lanthanides en fonction de leur position dans la période sur l'adsorption des gaz ainsi que sur le degré de covalence des liaisons : suite à la contraction lanthanidique de leur rayon ionique, à charge (+III) constante, l'électropositivité des éléments, et donc leur basicité, diminue lorsque l'on passe de La à Ce. L'influence catalytique de la basicité des éléments sur la diminution du cokage est effectivement reconnue [20,21]. L'effet du caractère basique des lanthanides en particulier a quant à lui été évoqué lors de l'étude de l'activité catalytique du reformage du méthane par les matériaux à structure pérovskite $\text{LnCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (Ln=La,Pr,Nd,Gd) : à activité catalytique identique, $\text{LaCr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ affiche un dépôt de carbone inférieur [20].

Excepté pour LCST-ox où elle pourrait être associée à la réinsertion partielle de la cérine au sein de la matrice principale, la désactivation progressive de l'ensemble des composés conformément à la durée d'exposition au mélange réactionnel pourrait découler de la formation d'un dépôt de carbone résiduel venant progressivement recouvrir la surface des matériaux, diminuant ainsi l'accessibilité aux sites actifs.

Concernant le faible niveau de performance globale, ces observations sont conformes à celles rapportées par l'état de l'art, qui stipule que les composés $x \leq 0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ ne présentent qu'une très faible activité vis-à-vis du méthane [10]. L'opposition de deux matériaux à structure pérovskite 3D et teneur en Ti^{4+} identique, mais à teneur en La^{3+} différente, à savoir les composés $x=0.05$ et $x=0.33$ synthétisés sous air, permet quant à elle de souligner l'influence chimique des éléments. Ainsi, l'activité catalytique de Sr^{2+} vis-à-vis de La^{3+} semble privilégier. Cette observation rejoint celle faite par J. R. Mawdsley *et al.* qui ont constaté la meilleure activité du composé $\text{LaNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ substitué à 20% de Sr en site La [20]. Néanmoins, l'effet intrinsèque de Sr est à relativiser, le comportement de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ s'inversant lorsque $\text{M}=\text{Mn}$ est remplacé par $\text{M}=\text{Cr,Fe,Ga}$ [20].

En plus de l'influence de la nature chimique du cation occupant le site B, la considération de son degré d'oxydation s'impose. En effet, la comparaison de deux matériaux de structure et de composition

chimique identique, mais de degrés d'oxydation différents, à savoir les composés $x=0.33$ synthétisés sous air ou sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ ($[\text{Ti}^{3+}] = 8$ et 25% , respectivement), permet de mettre en évidence l'effet bénéfique d'une structure oxydée (riche en Ti^{4+}) sur l'activation du méthane.

III. 1. 3 Les titanates de lanthane et de strontium 2D

Bien que peu actifs catalytiquement sous la forme 3D, la capacité des composés de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ à adopter une structure lamellaire lors de l'augmentation de la teneur en lanthane rend cette famille potentiellement intéressante. Jamais étudié dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux d'anode catalytiquement actifs pour pile à combustible de type SOFC, cet axe de la thèse s'avère particulièrement innovant. La mesure de l'activité catalytique de vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP a donc été réalisée sur le composé 2D $x=0.80$ (LST415). L'effet de la substitution par le manganèse a également été étudié sur le même composé $x=0.80$ substitué à 5% en site titane (LSTM415).

III. 1. 3. 1 Résultats

Les caractéristiques se rapportant aux tests des matériaux LST415 et LSTM415 sont affichées dans le Tableau III.1.5 ci-dessous.

Tableau III.1.5 : récapitulatif des compositions LST415 et LSTM415 testées en vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP (NB : les résultats de surface spécifiques proviennent des poudres broyées mécaniquement après synthèse afin d'améliorer leur morphologie).

références	stoechiométrie	synthèse	masse (mg)	Débit (L/h)	BET (m^2/g)	prétraitement
LST415	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{3+\delta}$	air	19.9	6.2	6.5	N_2
LSTM415	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$	air	20.1	6.2	5.6	N_2

Les évolutions des concentrations des produits H_2 , CO et CO_2 issus de la réactivité entre le mélange réactionnel et les composés 2D LST415 et LSTM415 sont présentées sur la Figure III.1.8.

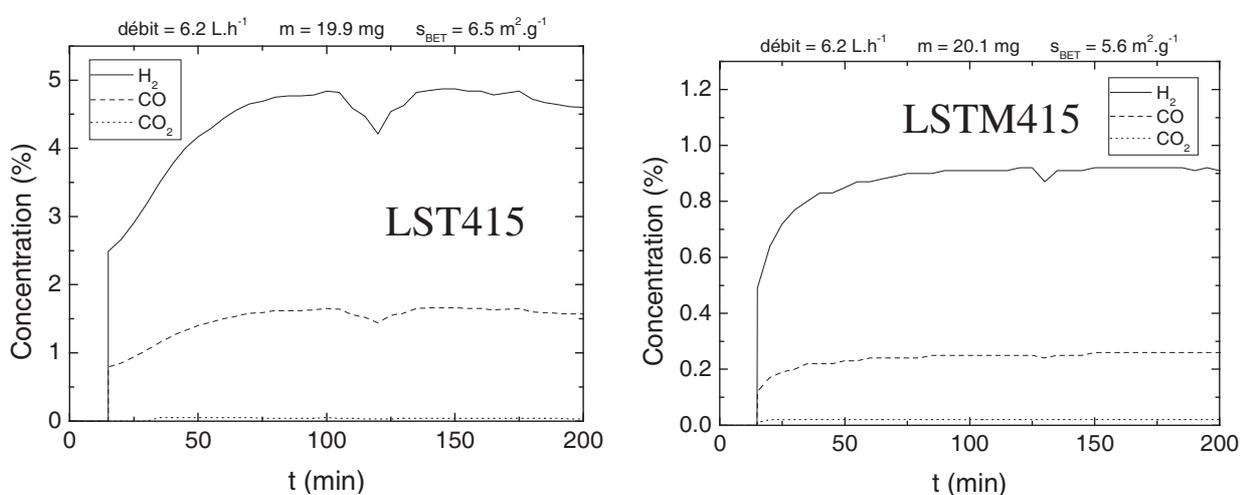


Figure III.1.8 : concentration (en %) des produits H_2 , CO et CO_2 issus de la réactivité entre le mélange réactionnel $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2=10:1:9$ et LST415 et LSTM415, après un prétraitement sous N_2 .

Après activation progressive sur environ une heure, LST415 affiche une concentration en H₂ de 4.58%. Malgré un profil d'activation semblable, le composé lamellaire LSTM415 s'avère moins performant, avec une concentration en H₂ de seulement 0.92%. Après test, aucune décomposition structurale n'est identifiée par DRX. Pour les deux matériaux CO n'est pas (ou très peu) produit. Les concentrations en H₂, CO et CO₂ sont reportées dans le Tableau III.1.6.

Tableau III.1.6 : concentrations (en %) de H₂, CO, CO₂ et dosage du carbone de LST415 et LSTM415.

références	prétraitement	% H ₂	% CO	% CO ₂	C (at./site octaédrique)	commentaires
LST415	N ₂	4.58	1.56	0.03	-	stabilisation après activation
LSTM415	N ₂	0.92	0.26	0.02	non testé	stabilisation après activation

Le suivi par spectrométrie de masse de la TPO du composé LST415 après test de vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP est affiché sur la Figure III.1.9.

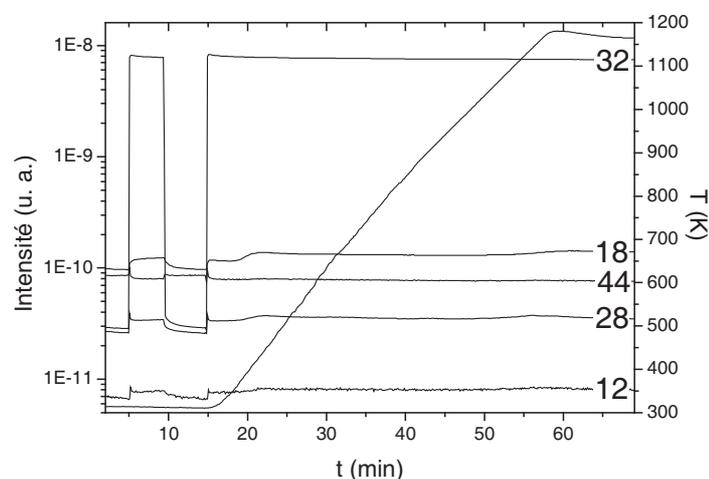


Figure III.1.9 : suivi par spectrométrie de masse de la TPO du composé LST415, après réduction préalable lors du vaporeformage du méthane en condition simulée de RIP.

L'absence de formation de CO₂ (CO) au cours de la TPO de LST415 atteste de l'absence de dépôt carboné à l'issue du test catalytique.

III. 1. 3. 2 Discussion

S'activant au cours du temps alors que ses homologues 3D se désactivaient, le composé 2D LST415 affiche un pouvoir catalytique vingt fois supérieur à celui du composé de la même famille x=0.33. Bien que l'augmentation de la teneur en lanthane affecte l'activité de conversion du méthane des composés 3D, l'amélioration d'activité catalytique de LST415 (80% de lanthane) souligne l'effet positif et prépondérant du caractère lamellaire de la structure vis-à-vis de l'activation du méthane, similairement à ce qui a déjà pu être observé concernant l'activation de la réaction de dissociation de l'eau [22]. LST415 se montre également particulièrement résistant à la formation de carbone.

Bien qu'également supérieure aux concentrations des composés 3D, la substitution de 5% de Ti par Mn s'avère préjudiciable à l'activité catalytique. Cette baisse des performances pourrait se rapprocher de la faible activité de La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃, composé correspondant à la stoechiométrie de LST415 avec l'intégralité de

Ti substituée par Mn [23]. Néanmoins, malgré une composition voisine, contrairement à Ti, l'aptitude de Mn à se réduire de Mn^{4+} en Mn^{3+} en température sous atmosphère oxydante permet le respect de l'électronéutralité via la mise en place du mécanisme d'accommodation du lanthane par compensation électronique. Dans ce cas, l'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique, et donc la structure lamellaire qui en découle, n'est pas requise et le caractère 2D de LST415 laisse place à une structure pérovskite 3D classique à faible conductivité ionique pour $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ [23]. Une fois de plus, cette constatation souligne donc l'importance du caractère lamellaire 2D sur le niveau d'activité catalytique.

III. 1. 4 Les titanates de baryum 3D

Bien qu'uniquement étudiés sous leur forme 3D, les titanates de baryum présentent un double intérêt. L'influence de la basicité du baryum sur l'adsorption de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone pourrait s'avérer positive vis-à-vis des phénomènes de catalyse du vaporeformage ou du reformage à sec [24]. De plus, contrairement aux titanates de strontium et de lanthane [10], le baryum induit le gonflement du site octaédrique de la structure pérovskite et permet de comparer l'effet, à environnement chimique identique, de la substitution du titane par le manganèse ou le cérium, indépendamment d'un quelconque problème d'encombrement stérique. Par la suite, les performances catalytiques du composé sous-stœchiométrique et non substitué $La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9875}O_3$ (LBTss) ont été opposées à celles de ses homologues substitués $La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9375}Ce_{0.05}O_3$ (LBTCss) et $La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9375}Mn_{0.05}O_3$ (LBTMss). L'effet de la structure stœchiométrique $La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9375}Ce_{0.05}Mn_{0.05}O_3$ (LBTCM) a également été étudié.

III. 1. 4. 1 Résultats

Les caractéristiques se rapportant aux tests des matériaux LBTss, LBTCss, LBTMss et LBTCM sont affichées dans le Tableau III.1.7 ci-dessous.

Tableau III.1.7 : récapitulatif des compositions LBTss, LBTCss, LBTMss et LBTCM testées en vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP (NB : les résultats de surface spécifiques proviennent des poudres broyées mécaniquement après synthèse afin d'améliorer leur morphologie).

références	stoechiométrie	synthèse	masse (mg)	Débit (L/h)	BET (m^2/g)	prétraitement
LBTss	$La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9875}O_3$	air	23.3	6.4	15.7	N_2
LBTCss	$La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9375}Ce_{0.05}O_3$	air	20.1	6.0	11.8	N_2
LBTCM	$La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9}Ce_{0.05}Mn_{0.05}O_3$	air	22.2	6.2	12.5	N_2
LBTMss	$La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9375}Mn_{0.05}O_3$	air	21.3	6.2	9.9	N_2

Les évolutions des concentrations des produits H_2 , CO et CO_2 issus de la réactivité entre le mélange réactionnel et les composés LBTss, LBTCss, LBTMss et LBTCM sont présentées sur la Figure III.1.10.

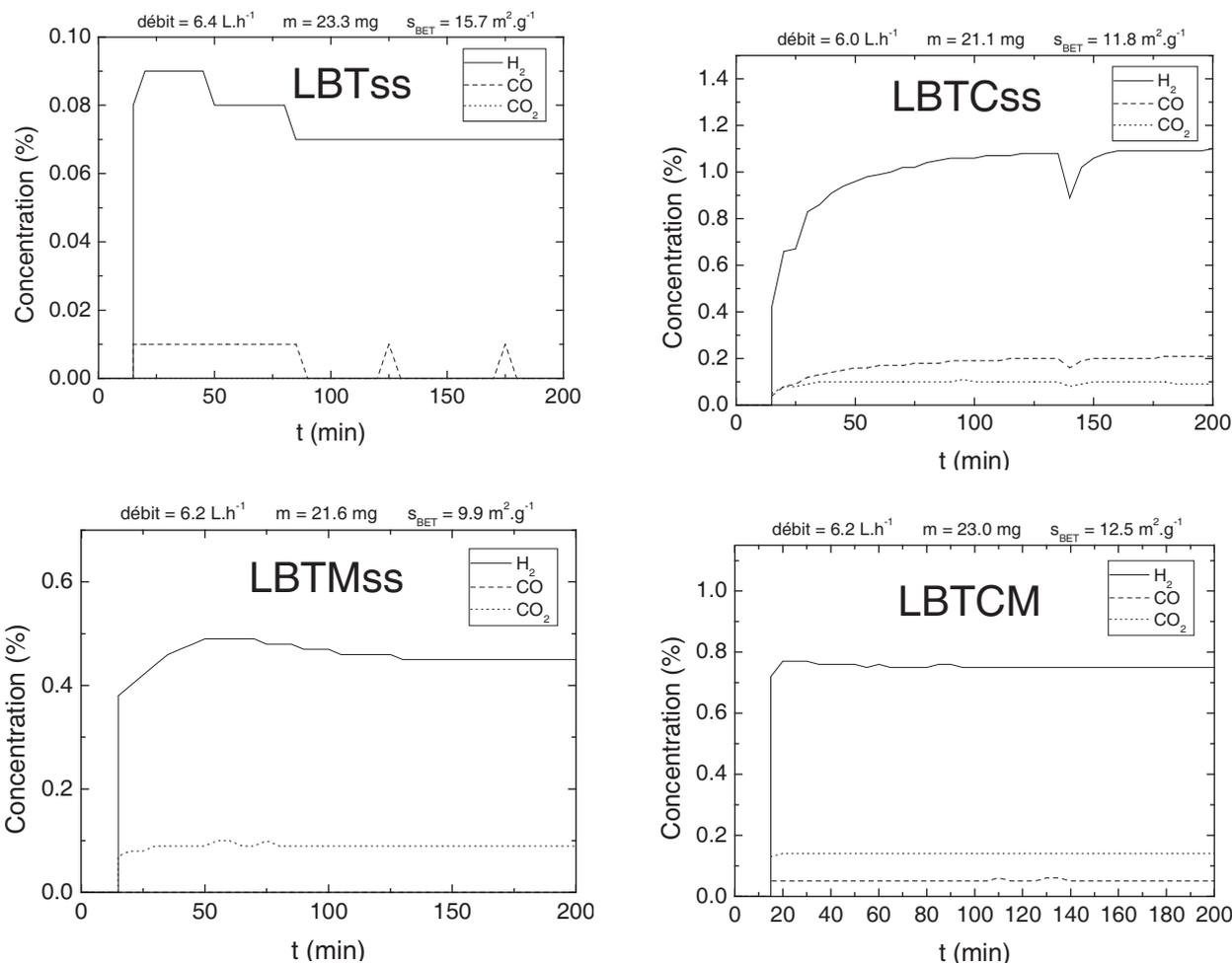


Figure III.1.10 : concentration (en %) des produits H₂, CO et CO₂ issus de la réactivité entre le mélange réactionnel CH₄:H₂O:N₂=10:1:9 et LBTss, LBTCss, LBTMss et LBTCM après un prétraitement sous N₂.

Les concentrations en H₂ obtenues sur LBTss, LBTCss, LBTMss et LBTCM après stabilisation sont de 0.07, 1.1, 0.67 et 0.80%, respectivement. Alors que le composé LBTss se désactive au cours du temps, les composés LBTCss et LBTMss s'activent. Le comportement du composé LBTCM diffère légèrement de celui de ses homologues substitués : la concentration en H₂ subit une légère activation suivie d'une faible désactivation, avant de se stabiliser rapidement. Alors que le bilan des produits de LBTCM est complet, ceux des composés LBTCss, LBTMss et LBTss ne le sont pas ($3\text{CO}+4\text{CO}_2 < \text{H}_2$). Les concentrations en H₂, CO et CO₂ sont résumées dans le Tableau III.1.8.

Tableau III.1.8 : concentrations (en %) de H₂, CO, CO₂ et dosage du carbone de LBTss, LBTMss, LBTCss et LBTCM.

références	prétraitement	% H ₂	% CO	% CO ₂	C (at./site octaédrique)	commentaires
LBTss	N ₂	0.07	-	-	non testé	stabilisation après désactivation
LBTMss	N ₂	0.45	0	0.09	non testé	stabilisation après activation
LBTCM	N ₂	0.75	0.06	0.14	non testé	stabilisation après activation
LBTCss	N ₂	1.10	0.21	0.1	traces	stabilisation après activation

Le suivi par spectrométrie de masse de la TPO du composé LBTCss après test de vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP est affiché sur la Figure III.1.11.

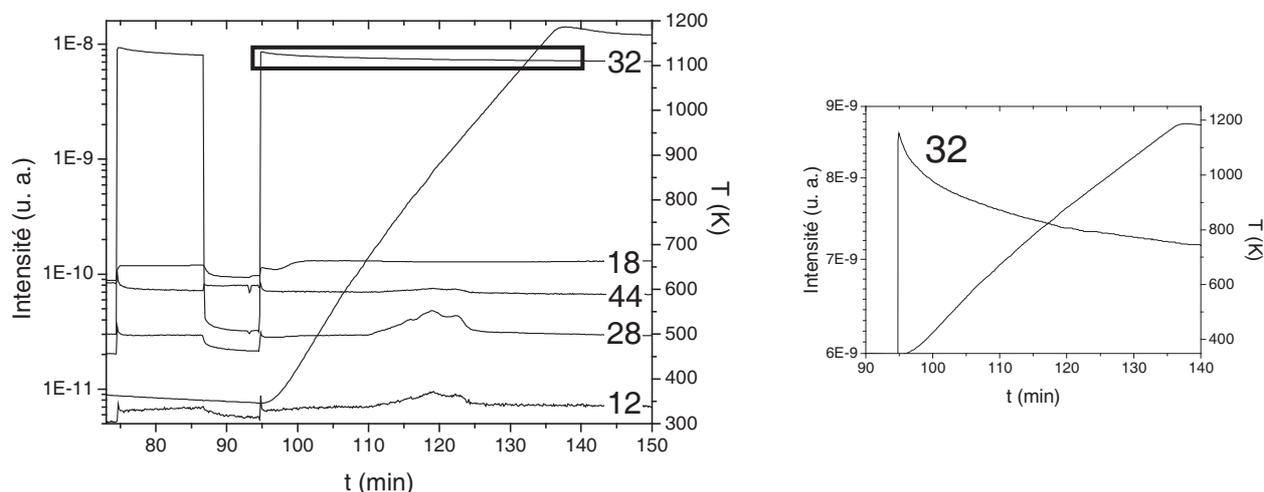


Figure III.1.11 : suivi par spectrométrie de masse de la TPO du composé LBTCss, après réduction préalable lors du vaporeformage du méthane en condition simulée de RIP.

Comme le souligne le zoom de la Figure III.1.11, similairement à LCST-ox, bien qu'une faible variation de $m/e=12$ et 28 signale la détection de C et CO, aucune consommation d' O_2 n'est détectée, ce qui montre l'absence de dépôt carboné à l'issue du test.

III. 1. 4. 2 Discussion

Inséré au sein de la structure, le manganèse et le cérium permettent de multiplier par dix et par quinze l'activité catalytique de LBTMs et LBTCss par rapport à celle de LBTss, respectivement. Pourtant moins souvent étudié que le manganèse [20,25], à environnement identique, le cérium confère une activité catalytique accrue à la structure. Le composé substitué au Mn et au Ce, LBTCM, affiche quant à lui une concentration en hydrogène inférieure à celle de LBTCss mais supérieure à celle de LBTMs, soulignant l'effet préjudiciable soit de l'association cérium-manganèse, soit de la structure stœchiométrique.

Pour LBTCss, comme en atteste la TPO et le bilan des produits, aucun dépôt de carbone n'est à signaler. Pour LBTMs, un bilan incomplet laisse supposer un dépôt de carbone au cours du test. Notons que l'introduction de Mn dans la structure contribue à favoriser la formation de CO_2 au dépens de celle de CO, ce qui témoigne de la faculté de Mn à favoriser l'oxydation de CO [26,27,28,29]. En faisant abstraction de l'influence potentielle du caractère stœchiométrique de la structure, la double substitution Ce/Mn donne quant à elle lieu à un comportement intermédiaire, comme en atteste le rapport H_2/CO_2 compris entre celui de LBTMs et LBTCss.

Par contre, la substitution du strontium par le baryum affecte les performances du composé non substitué LBTss par rapport à LST. Peut être invoqué soit l'effet du baryum, soit l'effet de la sous-stœchiométrie, l'un comme l'autre pouvant modifier le degré de covalence des différentes liaisons, et donc les capacités rédox de la structure.

III. 1. 5 Conclusions

L'effet de la dimensionnalité des structures de type pérovskite sur l'activité catalytique vis-à-vis du vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP a été évalué. Les concentrations en H₂ de l'ensemble des composés sont représentées sur la Figure III.1.12.

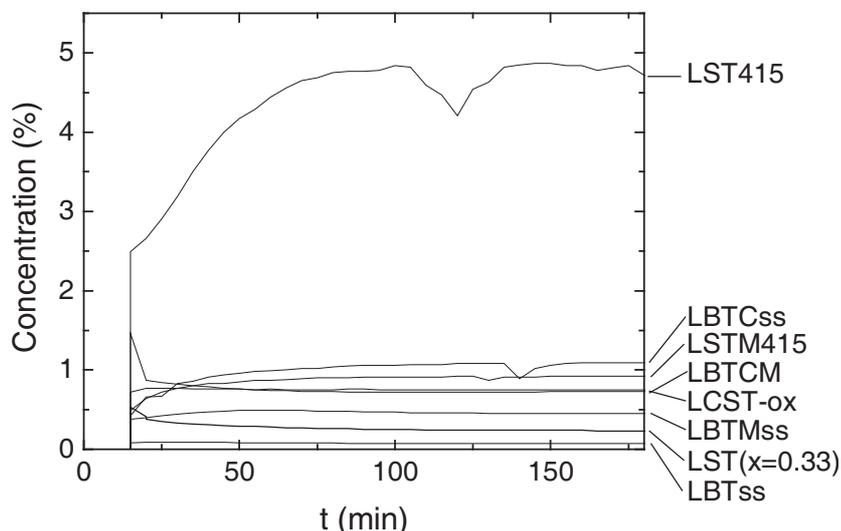


Figure III.1.12 : concentration (en %) de H₂ issu du vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP par les différents catalyseurs, après prétraitement sous N₂ ou N₂/H₂(1%). La liste affiche les composés de haut en bas selon leur activité catalytique vis-à-vis du méthane.

Bien que faibles, les performances des composés à structure classique 3D sont fortement améliorées via la substitution par des éléments catalytiquement actifs tels que le cérium et le manganèse. Comme les tests menés sur les titanates de baryum l'ont démontré, le pouvoir catalytique du cérium est supérieur à celui du manganèse. Cependant, les tests menés sur les titanates de strontium soulignent également l'importance de la présence du couple rédox Ce³⁺/Ce⁴⁺, les performances catalytiques pouvant sinon en être affectées.

L'activité du composé 2D de type pérovskite lamellaire LST415 surpasse largement celle des composés 3D, tout en n'occasionnant aucun dépôt de carbone. Par contre, l'effet de la substitution est ici mitigé : l'ajout de manganèse dans LSTM415 diminue grandement les performances de la structure lamellaire.

Néanmoins, ces résultats soulignent l'importance d'une structure de dimensionnalité 2D en vue de l'augmentation de l'activité catalytique vis-à-vis du vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP des anodes SOFC fonctionnant directement sous méthane.

Références

- [1] J. M. Klein, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 1636.
- [2] J. M. Klein, M. Hénault, C. Roux, Y. Bultel, S. Georges, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 331.
- [3] P. Vernoux, Thèse INPG Grenoble (1998).
- [4] P. Vernoux, J. Guindet, M. Kleitz, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 3487.
- [5] P. Vernoux, M. Guillodo, J. Fouletier, A. Hammou, *Solid State Ionics* 135 (2000) 424.
- [6] J. Canales Vasquez, S. W. Tao, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 159 (2003) 159.
- [7] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 439 (2006) 568.
- [8] E. Perry Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Nature* 400 (1999) 649.
- [9] J. Liu, B. D. Madsen, Z. Ji, S. A. Barnett, *Electrochem. Solid State Letters* 5 (2002) A122.
- [10] O. A. Marina, J. W. Stevenson, *Electrochemical Society Proceedings* 26 (2002) 91.
- [11] P. R. Slater, D. P. Fagg, J. T. S. Irvine, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 2495.
- [12] C. D. Savaniu, J. T. S. Irvine, communication privée.
- [13] E. Ntainjua Ndifor, T. Garcia, B. Solsona, S. H. Taylor, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 248.
- [14] N. Hosseinpour, A. Ali Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Bazyari, *Applied Catalysis A: General* 353 (2009) 271.
- [15] T. Garcia, B. Solsona, S. H. Taylor, *Catalysis Letters* 105 (2005) 183.
- [16] N. Laosiripojanaa, S. Assabumrungrat, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 2540.
- [17] S. Koutcheiko, Y. Yoo, A. Petric, I. Davidson, *Ceramics International* 32 (2006) 67.
- [18] A. Trovarelli, *Catalysis Review: Sciences Engineering* 38 (1996) 439.
- [19] M. Mogensen, in *Proceedings of the 26th Riso International Symposium on Materials Science*, ed. S. Linderoth *et al.*, Roskilde, Denmark (2005) 51.
- [20] J. R. Mawdsley, T. R. Krause, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 311.
- [21] S. Frani, G. Calogero, S. Cavallaro, *Journal of Power Sources* 87 (2000) 28.
- [22] G. Centi, S. Perathoner, *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008) 3.
- [23] R. Doshi, C. B. Alcock, N. Gunasekaran, J. J. Carberry, *Journal of Catalysis* 140 (1993) 557.
- [24] D. La Rosa, A. Sin, M. Lo Faro, G. Montforte, V. Antonucci, A. S. Arico, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 160.
- [25] J. Sfeir, P. A. Buffat, P. Möckli, N. Xanthopoulos, R. Vasquez, H. J. Mathieu, J. Van herle, K. Ravindranathan Thampi, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 229.
- [26] B. W. Krupay, R. A. Ross, *Canadian Journal of Chemistry* 51 (1973) 3520.
- [27] D. Mehandjiev, I. Spassova, R. Kvatchkov, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 44 (1991) 337.
- [28] N. D. Ivanova, S. V. Ivanov, E. I. Boldyrev, G. V. Sokol'skii, I. S. Makeeva, *Russian Journal of Applied Chemistry* 75 (2002) 1420.
- [29] M. Wojciechowska, W. Przystajko, M. Zielinski, *Catalysis Today* 119 (2007) 338.

III. 2 Conductivité électrique des phases 3D vs. 2D

Il est important de différencier un bon catalyseur d'une bonne électrode. En plus d'être catalytiquement active vis-à-vis du méthane, une anode doit également posséder des qualités de conducteur mixte afin d'assurer le transfert des charges ioniques, de l'anode aux zones réactionnelles, dites « de points triples », et d'acheminer les électrons produits vers le collecteur de courant et le circuit extérieur. Dans le but d'évaluer les performances électriques en température et sous atmosphère des différentes familles de composés étudiés, des mesures de conductivité quatre points ont été réalisées sous air et sous atmosphère réductrice. Ces mesures permettent d'évaluer le niveau de conduction électronique dans ces phases. Pour une caractérisation complète des propriétés de transport, ces mesures devraient être complétées par des analyses par échange isotopique de l'oxygène. Néanmoins, étant longues à mettre en œuvre, ces dernières n'ont pu être réalisées dans le cadre de cette thèse.

Afin d'identifier l'effet de la dimensionnalité de la structure sur les propriétés électriques, plusieurs compositions ont été caractérisées. L'étude s'est tout d'abord portée sur les titanates de strontium et de lanthane de la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, de structure 2D et 3D. La composition $x=0.33$ s'avérant la plus conductrice d'après J. Canales Vasquez *et al.* [1], ses propriétés ont été comparées à celles du composé lamellaire $x=0.80$ (LST415) puis à celles des composés substitués au manganèse et au cérium. L'étude a ensuite été étendue à la caractérisation des titanates de baryum substitués, stœchiométriques ou non.

III. 2. 1 Démarche expérimentale

Des cylindres de céramiques frittés de 5 mm de diamètre et 5-6 mm de haut ont été préparés par densification des poudres pressées uniaxialement à 50 MPa. Les pastilles ainsi obtenues ont été frittées sous air ou sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ à des températures comprises entre 1823 et 1923 K, pendant une durée de 15h. Les deux faces et le diamètre \varnothing des pastilles, ainsi que deux gorges séparées d'une distance L (cf. Figure III.2.1), ont ensuite été usinés à l'aide d'un outil en diamant. Les conditions de frittage ainsi que les caractéristiques géométriques obtenues pour chaque barreau sont répertoriées dans le Tableau III.2.1.

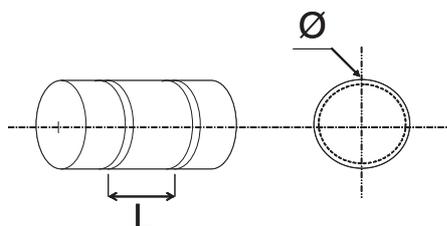


Figure III.2.1 : schéma des échantillons étudiés en conductivité 4 points.

	atmosphère	température (K)	densité (%)
LST (x=0.33)	Ar/H ₂ (2%)	1823	77
LST415	air	1923	95
LSTM415	air	1873	78
LSTM (x=0.05)	air	1923	95
LCST-R	Ar/H ₂ (2%)	1823	88
LBTM	air	1873	90
LBTMss	air	1873	95
LBTCss	air	1873	96
RRPP	air	1923	97
RRPPLM	air	1923	80

Tableau III.2.1 : conditions de frittage et caractéristiques géométriques des barreaux utilisés pour les mesures de conductivité.

Les mesures ont été réalisées sur le dispositif disponible à l'UCCS (cf. Figure III.2.2). La cellule est constituée de tubes porteurs en alumine dans lesquels passent des collecteurs en or. Un thermocouple est placé à côté de l'échantillon afin de mesurer sa température. La cellule est étanche de manière à pouvoir fonctionner sous pression partielle d'oxygène variable et notamment sous H₂ ($10^{-28} < p_{O_2} < 1$ atm).

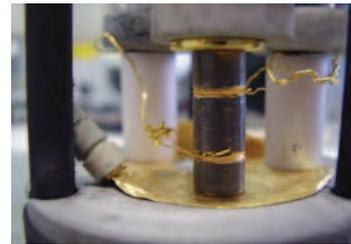


Figure III.2.2 : schéma du dispositif expérimental de mesure de conductivité 4 pointes.

Pour permettre le passage du courant, une laque d'or (Metalor®) est déposée sur les deux faces du cylindre. Deux fils d'or (0.2 mm de diamètre) sont enroulés dans les deux gorges usinées pour permettre la mesure du potentiel. Ces fils sont maintenus à l'aide d'une laque d'or afin d'améliorer la qualité du contact. Pour sécher la laque, l'échantillon est recuit à 873K/1h dans le but d'évacuer les éléments organiques contenus dans l'encre. Les premières mesures ont été réalisées avec une source de courant Tacussel Electronique de type PGS201T et un multimètre digital Hewlett Packard 34401A pour la mesure de potentiel (LST (x=0.33), LST415, LSTM415, et LCST-R). Un Solartron 1280 (Shlumberger) a été utilisé par la suite. Ce montage permet de réaliser des mesures dans un intervalle de température allant de l'ambiante à 1123K avec des courants imposés allant de 10^{-3} à 10^{-2} A et une durée de mesure de 2 min pour chaque courant imposé. Les mesures ont été réalisées en descente et montée en température afin de vérifier la reproductibilité et la réversibilité du comportement des composés. Pour chaque échantillon, les mesures ont été réalisées sous air puis sous Ar/H₂(2%) ou N₂/H₂(3%). Une jauge électrochimique d'oxygène à membrane en zircone (SETNAG) est placée à la sortie de la cellule afin de mesurer la pression partielle d'oxygène. Le mélange

Ar/H₂(2%) correspond à une pression partielle d'oxygène comprise entre 10⁻²⁸ à 10⁻²⁷ atm et le mélange N₂/H₂(3%) à une pression partielle d'oxygène de 10⁻²⁷ atm.

Une correction liée à la porosité a été prise en compte dans la présentation des résultats via la formule $\sigma_{\text{corrigée}} = \sigma_{\text{mesurée}} / (1 - (\Pi_{\text{total}}/100))^2$, où Π_{total} représente la porosité en % [2].

L'expression utilisée pour exprimer la dépendance en température de la conductivité électrique est une loi

d'Arrhénius $\sigma = \left(\frac{A}{T}\right) \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{k.T}\right)}$ avec A une constante, T la température, k la constante de Boltzmann et E_a

l'énergie d'activation.

III. 2. 2 Les titanates de strontium substitués au lanthane, de structure 2D et 3D

Dans les phases de type La_xSr_{1-x}TiO_{3+δ}, la conductivité, de type n, est directement liée à la concentration en porteurs de charge, fonction assurée par les électrons célibataires des couches 3d¹ de Ti³⁺. Dans les conditions de fonctionnement usuelles d'une anode SOFC, en première approche, une teneur en La³⁺ croissante favorise l'augmentation de la concentration [Ti³⁺] (cf. chapitre II.2). L'idée initiale a donc été de promouvoir [Ti³⁺] via l'augmentation de la teneur x en lanthane. Néanmoins, bien qu'effective pour les composés 3D tels que x=0.33, la concentration en porteurs de charge résultant de la réduction du composé 2D LST415 (x=0.80) demeure très inférieure aux espérances, avec un maximum de 4.2% après un cycle à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) (cf. chapitre II.3). Au vu de ces principes, la conductivité électrique totale de LST415 s'apprêterait à être plus faible que celle de la phase cubique de composition x=0.33, et ce sans tenir compte d'une quelconque influence structurale.

III. 2. 2. 1 Résultats

Les évolutions en température de la conductivité sous air et sous N₂/H₂(3%) des compositions x=0.33 et LST415 sont affichées sur la Figure III.2.3. La Figure III.2.4 juxtapose les données de conductivité en température sous N₂/H₂(3%) des deux composés.

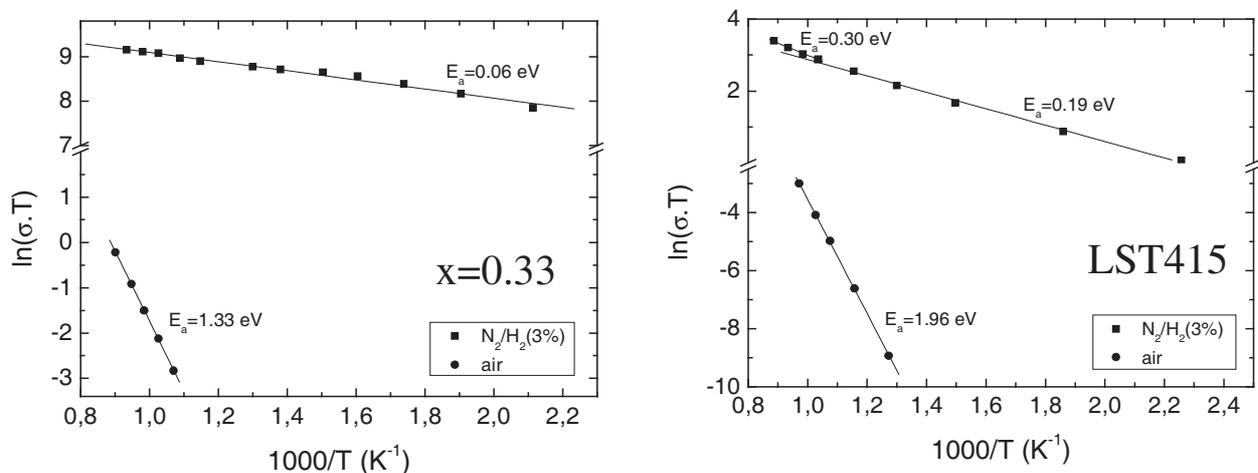


Figure III.2.3 : évolution en température de la conductivité sous air et sous N₂/H₂(3%) du composé x=0.33 et LST415.

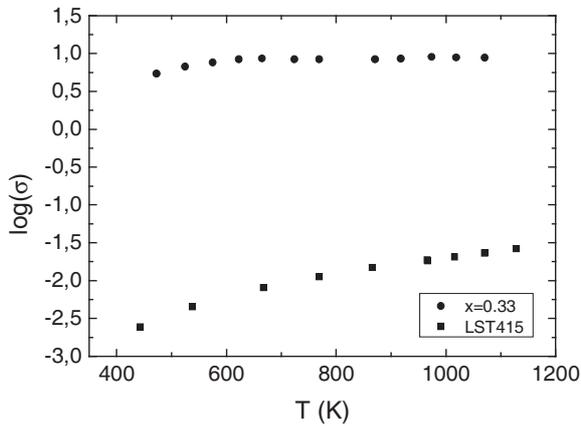


Figure III.2.4 : évolution en température de la conductivité sous $N_2/H_2(3\%)$ des composés $x=0.33$ et LST415.

Sous air, le composé $x=0.33$ affiche une conductivité de $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1073K ($E_a=1.33 \text{ eV}$). Elle augmente de quatre ordres de grandeur sous $N_2/H_2(3\%)$ en atteignant 8.0 S.cm^{-1} ($E_a=0.06 \text{ eV}$), dépassant son homologue 2D lamellaire LST415 de plus de deux ordres de grandeur (soit $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1073K sous $N_2/H_2(3\%)$).

Concernant LST415, d'importants changements de conductivité ont lieu entre les performances sous atmosphère oxydante et celles sous atmosphère réductrice. Le passage de l'air à $N_2/H_2(3\%)$ à 1123K permet de gagner deux ordres de grandeur, de $2.1 \cdot 10^{-4}$ à $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivement. Aucune transition n'est observée sous air, avec une énergie d'activation égale à 1.96 eV . Par contre, sous $N_2/H_2(3\%)$, le comportement de type semi-conducteur est dépendant de la température, l'énergie d'activation passant de 0.19 à 0.30 eV de l'ambiante à 923K et de 923K à 1123K, respectivement.

Une analyse par diffraction X en fonction de la température ne révèle aucune modification apparente de la structure sous air (cf. Figure III.2.5). En revanche sous $N_2/H_2(3\%)$, un léger changement, réversible en température, est observé vers 923K : un pic apparaît à 37.8° (cf. Figure III.2.6).

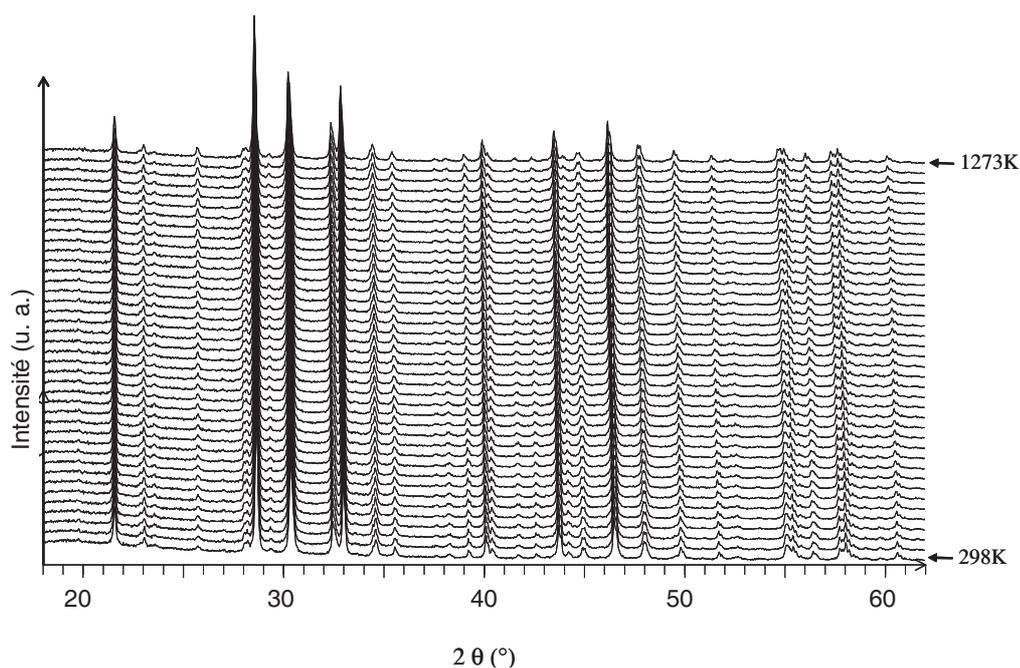


Figure III.2.5 : évolution en température des diagrammes de DRX-HT sous air du composé $x=0.80$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ (LST415).

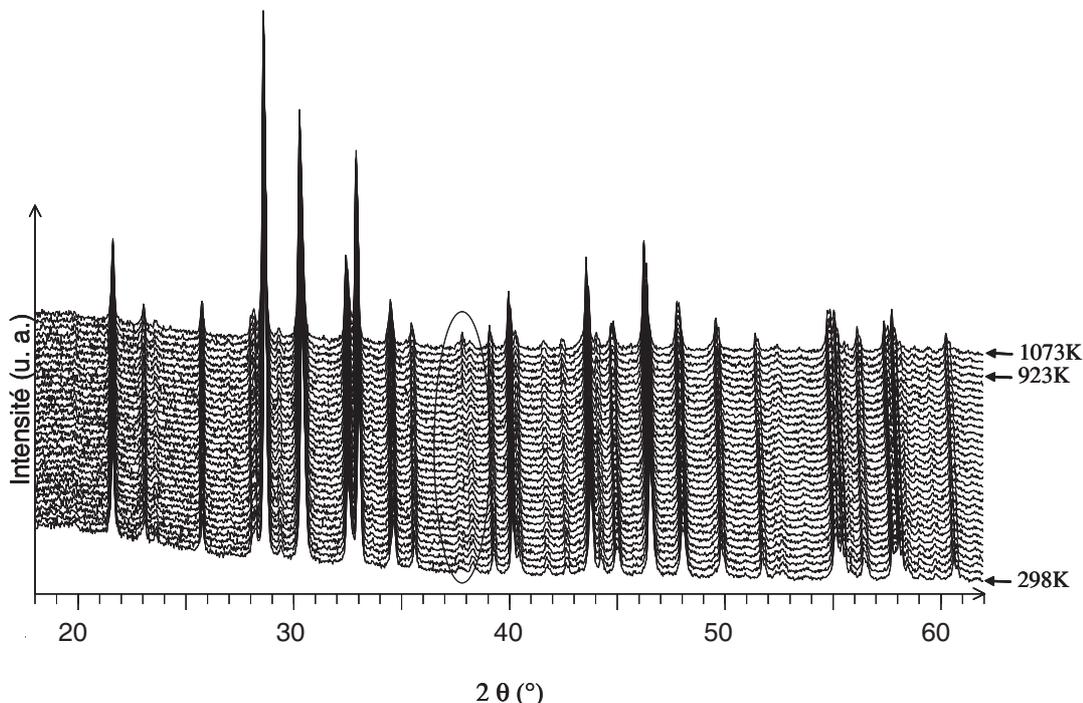


Figure III.2.6 : évolution en température des diagrammes de DRX-HT sous $N_2/H_2(3\%)$ du composé $x=0.80$ de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ (LST415). La partie entourée correspond à la zone où des modifications du profil de diffraction s'opèrent.

III. 2. 2. 2 Discussion

Le comportement des membres de la série $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$ dépend fortement de leur histoire thermique. Selon le mode de préparation, la conductivité électrique sous atmosphère réductrice des composés de la littérature proches de $x=0.33$ est comprise entre 10^{-1} et $\sim 4.10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ [3,4,5,6]. Après synthèse sous air, le matériau présentant les meilleures performances sous air [1] ou sous $Ar/H_2(5\%)$ [4] parmi les compositions testées par J. Canales Vasquez *et al.* se révèle être le composé correspondant à $x=0.33$. Après réduction de ce matériau sous $Ar/H_2(5\%)$ à 1273K/48h, ces auteurs notent un comportement métallique avec une conductivité de l'ordre de 60 S.cm^{-1} et 40 S.cm^{-1} à 1223K sous $Ar/H_2(5\%)$ sec et humide, respectivement : en effet, l'augmentation de la pression partielle pO_2 avec la présence de H_2O provoquerait une oxydation partielle, ramenant à la baisse la concentration de Ti^{3+} vis-à-vis de Ti^{4+} , ce qui entraîne une diminution du caractère conducteur du matériau [4]. O. A. Marina *et al.* ont quant à eux observé un comportement de type semi-conducteur avec une conductivité maximale de 16 S.cm^{-1} à 1273K et $pO_2=10^{-18}$ atm pour le composé $x=0.40$. Ces auteurs soulignent également l'importance du traitement de réduction à 1823K/8h sous $Ar/H_2(4\%)$ qui permet d'atteindre pour les composés $0.10 \leq x \leq 0.40$ des valeurs comprises entre 80 et 360 S.cm^{-1} à 1273K sous $Ar/H_2(4\%)$ [3]. Se focalisant aussi sur le composé $La_{0.4}Sr_{0.6}TiO_{3.2}$, Q. X. Fu *et al.* signalent des valeurs de 1.8 S.cm^{-1} et 50 S.cm^{-1} à 1183K sous $Ar/H_2(4\%)$ humide pour les matériaux préalablement réduits à 1183K/15h ou 1593K/20h sous $Ar/H_2(4\%)$ sec, respectivement [6], tandis que le composé $x=0.30$ préparé sous air par S. Hashimoto *et al.* possède également un comportement de type semi-conducteur et une conductivité de l'ordre de 1 S.cm^{-1} dans des conditions similaires [5].

Lors de notre étude, le comportement semi-conducteur du composé $x=0.33$ rapproche nos travaux des observations de O. A. Marina *et al.*, Q. X. Fu *et al.* et S. Hashimoto *et al.* [3,5,6]. Cependant, en termes de performance, l'étape de densification de poudre pour la préparation de l'échantillon de conductivité ayant eu lieu à 1823K sous $Ar/H_2(2\%)$, nous aurions pu nous attendre à une conductivité électrique supérieure à la

valeur de 8.0 S.cm^{-1} affichée à 1073K sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$. La cause de ce faible niveau de conductivité pourrait être imputable à l'effet oxydant du prétraitement à 873K/1h sous air, nécessaire à l'évacuation des composants organiques contenus dans la laque d'or préalablement appliquée sur chaque contact de l'échantillon mais néfaste aux performances électriques. Cette observation rejoint celles faites par O. A. Marina *et al.* et S. Hashimoto *et al.* après réoxydation à 1273K sous air de composés également pré-réduits à température élevée sous atmosphère réductrice [3,7].

Par opposition aux composés de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ à faible teneur en lanthane et donc à faible potentiel réducteur, l'augmentation de la teneur en La^{3+} visait initialement l'obtention, sous conditions réductrices, d'un comportement métallique hautement conducteur semblable à celui de LaTiO_3 synthétisé sous vide (conductivité de 1250 S.cm^{-1} à 290K) [8]. Cependant, les conditions de synthèse sous air du composé lamellaire LST415 ne permettent pas l'obtention d'une concentration en cations Ti^{3+} élevée après une réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ (cf. chapitre II.2), engendrant un comportement de type semi-conducteur dont la conductivité électrique ne dépasse pas $2.6.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1123K sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$. Néanmoins, le passage de l'air à $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$ permet de diminuer drastiquement l'énergie d'activation associée à la conduction, passant de 1.69 eV à $\sim 0.2-0.3$ eV, respectivement. Similairement au composé $x=0.33$ pour lequel l'énergie d'activation passe de 1.33 sous air à 0.06 eV sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$, un tel changement confirme l'importance du remplissage de la couche électronique $3d^1$ du titane sur le niveau de la bande de conduction et la diminution de l'énergie de Fermi du gap électronique associé.

Au niveau du comportement électrique sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$, la rupture de pente dans l'évolution de $\ln(\sigma.T)$ en fonction de $1000/T$ témoigne d'une augmentation, à $\sim 900\text{K}$, de l'énergie d'activation en fonction de la température. Ce changement semble correspondre à une réorganisation structurale du composé LST415 (typiquement, un abaissement de symétrie), qui engendrerait en parallèle la modification du profil du diagramme de DRX-HT enregistré à 1073K sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$.

III. 2. 2. 3 Conclusions

Outre l'effet de la dimensionnalité, défavorables aux composés 2D, l'histoire thermique de chaque composé se répercute de façon importante sur le comportement électrique des composés de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, les valeurs de conductivité pouvant varier de deux ordres de grandeur pour un même composé sous les mêmes conditions. Dans chacun des cas, comme cela a été précédemment étudié (cf. chapitre II.2 et II.3), la concentration en porteurs de charge $[\text{Ti}^{3+}]$ permettrait d'expliquer directement ces différences de comportement. Bien qu'une pré-réduction à température plus élevée permettrait alors de rehausser le niveau de conductivité en augmentant la concentration de porteurs de charge, son intérêt semble limité au regard de l'inexistence d'état réellement métastable après réoxydation.

Cependant, précisons que ces résultats ne condamnent pas l'utilisation des composés lamellaires en tant que couche fonctionnelle pour anode SOFC : selon M. D. Gross *et al.*, une conductivité minimale de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ est suffisante dans la configuration associant une couche fonctionnelle de faible épaisseur avec une couche collectrice quant à elle fortement conductrice [9,10]. Il apparaît donc plus important de se focaliser sur la recherche de matériaux catalytiquement et électrochimiquement actifs.

III. 2. 3 Les titanates de strontium et de lanthane substitués au manganèse, de structure 2D et 3D

L'aptitude du manganèse à changer plus facilement de degré d'oxydation que le titane pourrait lui conférer d'intéressantes propriétés électrochimiques et rédox en vue d'une utilisation en tant que matériau d'anode pour application SOFC. Préalablement étudiés dans le cadre des composés à structure pérovskite 3D [11,12,13,14], ses effets restent cependant à évaluer en ce qui concerne les composés à structure pérovskite 2D. La comparaison entre les propriétés électriques et la dimensionnalité de structures substituées au manganèse a donc été réalisée sur deux membres de la famille LSTM ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$) : le composé 3D $x=0.05$ et le composé lamellaire $x=0.80$ (LSTM415).

III. 2. 3. 1 Résultats

Les évolutions de la conductivité sous air et sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$ du composé $x=0.05$ de la famille LSTM sont présentées sur la Figure III.2.7.

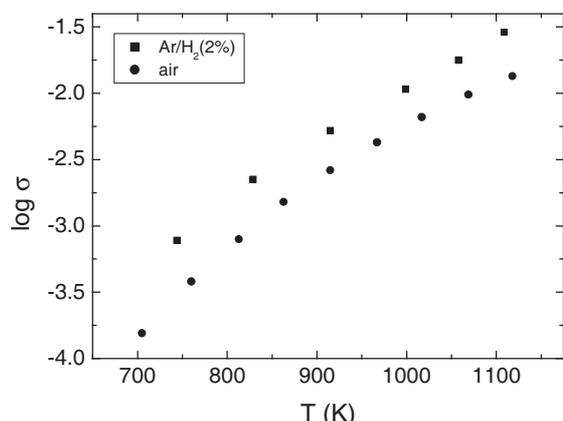


Figure III.2.7 : évolution en température de la conductivité sous air et sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ du composé $x=0.05$ de la famille LSTM.

Un léger décalage est observé entre les valeurs sous air et celles sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$. A 1113K, elles atteignent $\sigma=1.36 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ($E_a=0.70 \text{ eV}$) et $1.93 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ($E_a=0.80 \text{ eV}$), respectivement.

Les évolutions de la conductivité sous air et sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$ de LSTM415, auxquelles ont été juxtaposées celles de LST415, sont affichées sur la Figure III.2.8.

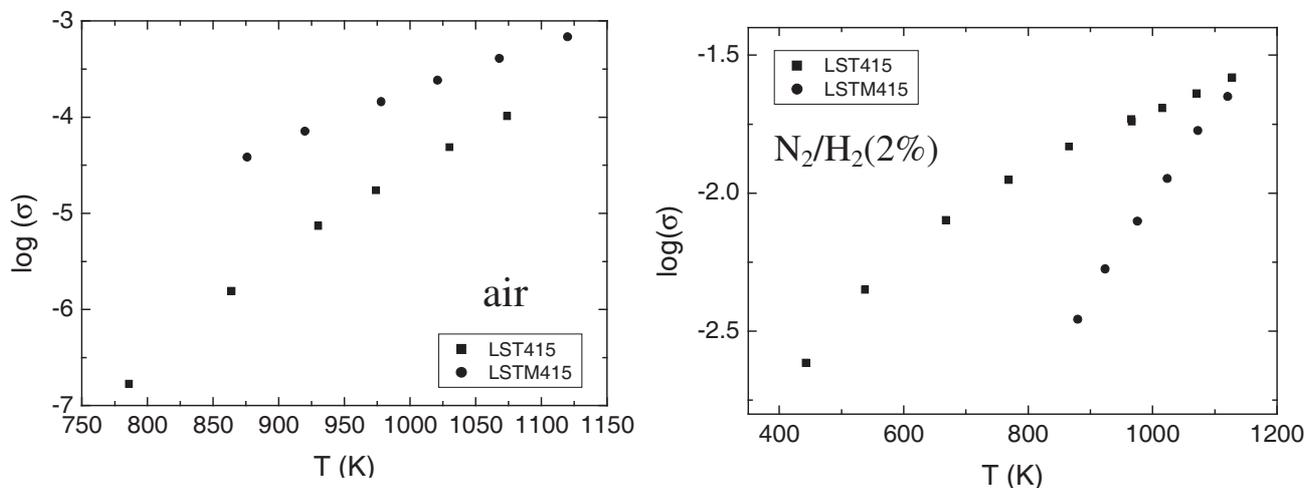


Figure III.2.8 : évolution en température de la conductivité sous air et sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$ de LST415 et LSTM415.

Alors que sous air, LSTM415 affiche de meilleures performances que LST415, le contraire se produit sous N₂/H₂(3%). A 1073 K sous air, LST415 et LSTM415 affichent une conductivité de 1.0.10⁻⁴ S.cm⁻¹ et 4.1.10⁻⁴ S.cm⁻¹, respectivement. Leurs énergies d'activation respectives sont de 1.69 et 1.08 eV, respectivement. En revanche, l'effet du manganèse est préjudiciable sous atmosphère réductrice. Légèrement inférieure à 1073 K sous N₂/H₂(3%) (1.69.10⁻² S.cm⁻¹ pour LSTM415 contre 2.30.10⁻² S.cm⁻¹ pour LST415), la décroissance de la conductivité avec la température est plus importante pour LSTM415 (E_a=0.74 eV) que pour LST415 (E_a comprise entre 0.19 et 0.30 eV).

III. 2. 3. 2 Discussion

L'énergie d'activation variant d'un composé à l'autre, les différences de comportement observées entre les composés 2D LST415 et LSTM415 sont imputées à l'effet de Mn sur la structure. Sous air, l'augmentation de la conductivité ainsi que la diminution de l'énergie d'activation de LSTM415 par rapport à LST415 peuvent être directement attribuées à la présence de Mn, bien qu'uniquement présent en faible proportion (5%). Des interrogations quant au type de conductivité (électronique ou ionique) peuvent d'ailleurs se poser. En effet, la réduction de Ti sous air est extrêmement difficile, voire impossible. La valeur élevée de l'énergie d'activation de LST415 (1.69 eV) témoigne de l'importance de l'énergie à fournir pour permettre d'initier le phénomène de conduction. La présence d'une faible quantité de manganèse (vraisemblablement réduite au degré +III) intervient sûrement sous forme de niveaux localisés dans le gap, le diminuant de 1.7 eV pour le composé sans manganèse à 1 eV.

Sous N₂/H₂(3%), la quantité de porteurs de charge de LSTM415 inférieure à [Ti³⁺]_{LST415} pourrait expliquer la faible différence de conductivité électrique observée à 1073K. La décroissance de la conductivité avec la température, plus importante pour LSTM415 (E_a=0.74 eV) que pour LST415 (E_a comprise entre 0.19 et 0.30 eV), semble quant à elle indiquer l'implication de porteurs de charge différents dans les deux cas. Alors que la réduction de LST415 remplit les niveaux 3d¹ du titane, les électrons de LSTM415 pourraient passer du niveau 3d⁴ à 3d⁵ du manganèse (de Mn⁴⁺ et Mn³⁺) lors de la réduction de LSTM415. Or le niveau 3d⁵ du manganèse étant plus éloigné de la bande de conduction que le niveau 3d¹ du titane (qui est d'ailleurs de ce fait plus difficile à créer), une quantité d'énergie plus importante est nécessaire à LSTM415 pour faire sauter un électron de ces niveaux Mn-3d⁵ remplis vers la bande de conduction. L'énergie d'activation nécessaire pour initier la conduction de LSTM415 est donc supérieure à celle de LST415.

Concernant le composé LSTM 3D, bien que les performances sous N₂/H₂(3%) soient meilleures que celles sous air, l'écart demeure relativement faible. En effet, de même que pour les composés 2D, sous air ou sous Ar/H₂(2%), la délocalisation des niveaux 3d du manganèse entre la bande de valence et la bande de conduction entraîne un comportement similaire. Le faible écart d'énergie d'activation relevé entre les deux atmosphères serait lié aux différents niveaux électroniques occupés par les électrons lors de la réduction du manganèse : probablement majoritairement Mn³⁺ sous air, une quantité plus importante de porteurs de charge (+2% d'après l'analyse thermogravimétrique réalisée dans le chapitre II. 2) avec une éventuelle proportion de Mn²⁺ sous Ar/H₂(2%) n'est pas exclue.

Le composé LSTM 3D affiche néanmoins une conductivité équivalente à celle de son homologue lamellaire LSTM415, bien que ce dernier possède une concentration en porteurs de charge déterminée par thermogravimétrie qui soit supérieure ($[Mn^{z+}] = 3.6\%$). Cette observation semble témoigner d'une plus faible mobilité électronique des structures 2D, ce qui est somme toute logique étant donné le caractère bidimensionnel de la structure.

Concernant le niveau de conductivité sous air, il s'avère supérieur de deux ordres de grandeur à celui relevé par P. Singh *et al.* avec une valeur de résistivité de $2.04 \cdot 10^3 \Omega \cdot cm$ à 1000K ($\sigma = 4.9 \cdot 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$) [15]. Bien que les méthodes de synthèse employées soient identiques, la température de synthèse demeure relativement faible dans leur cas (1373K/12h sous air). La présence d'inhomogénéités peu cristallisées, résidus de synthèse qui n'apparaîtraient pas sur les diagrammes de DRX, pourrait expliquer cette différence de résultats.

III. 2. 3. 3 Conclusions

Le niveau de conductivité dépend principalement de la concentration en porteurs de charge. A concentration en porteurs de charge égale voire supérieure, la baisse de la dimensionnalité affecte les performances.

Remarquons cependant que la présence de manganèse semble « effacer » les effets de la réduction ainsi que de la dimensionnalité de la structure, des valeurs proches étant obtenues quelque soit l'atmosphère pour les composés LSTM 3D et 2D.

III. 2. 4 Les titanates de strontium et de lanthane de structure 3D substitués au cérium

L'importance du couple rédox Ce^{4+}/Ce^{3+} sur les propriétés catalytiques des matériaux composés de cérium est primordiale. Déjà évaluée sous la forme de cériine substituée ou non, l'effet du cérium inséré dans un matériau monphasé à structure pérovskite n'a pas été évalué, d'où l'intérêt du composé $La_{0.23}Ce_{0.1}Sr_{0.67}TiO_{3.04}$ (LCST-R), auquel sera comparé son homologue sans cérium, le composé $x=0.33$ de la famille $La_xSr_{1-x}TiO_{3\pm\delta}$ synthétisé et fritté dans les mêmes conditions de température et d'atmosphère.

III. 2. 4. 1 Résultats

L'évolution en température des valeurs de conductivité sous $N_2/H_2(3\%)$ de LCST-R et du composé $x=0.33$ est reproduite sur la Figure III.2.9.

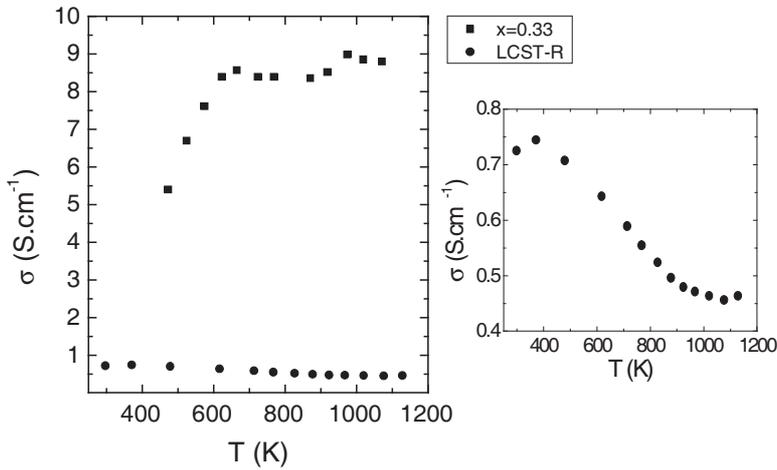


Figure III.2.9 : évolution en température de la conductivité sous $N_2/H_2(3\%)$ des composés $x=0.33$ et LCST-R.

Etonnament, les composés LCST-R et $x=0.33$ possèdent un comportement totalement différent : alors que la conductivité du composé $x=0.33$ sous $N_2/H_2(3\%)$ augmente avec la température, atteignant 8.0 S.cm^{-1} à 1073 K , celle de LCST-R affiche un caractère métallique. La représentation de la conductivité en fonction de la température révèle l'existence, à basse et haute température, de deux plateaux de conductivité quasi constante : le premier, de l'ambiante à 523 K , plafonne à $7.1 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ et le deuxième, au-delà de 600 K , affiche une valeur de $4.6 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$.

Une analyse par diffraction X en fonction de la température sous $N_2/H_2(3\%)$ a été réalisée. L'évolution des diagrammes est présentée sur les Figure III.2.10 et Figure III.2.11, respectivement.

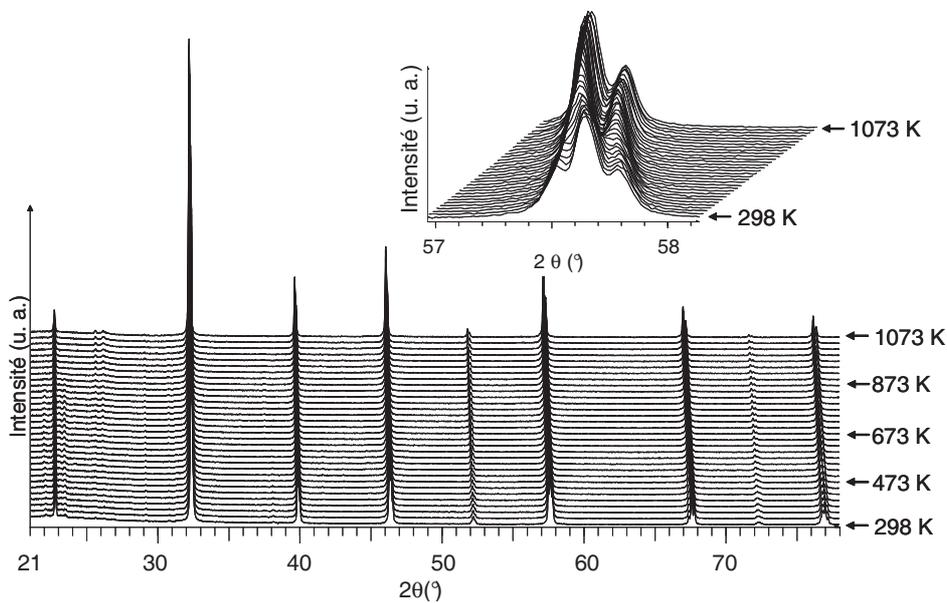


Figure III.2.10 : évolution en température sous $N_2/H_2(3\%)$ des diagrammes de DRX sur poudre du composé $x=0.33$.

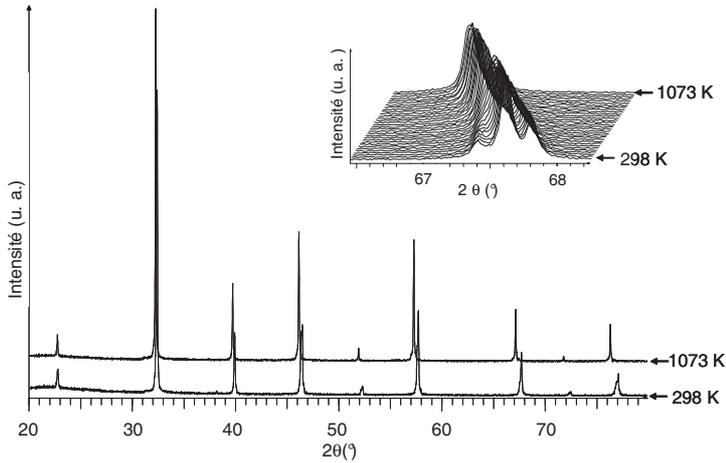


Figure III.2.11 : évolution en température sous $N_2/H_2(3\%)$ des diagrammes de DRX sur poudre de LCST-R.

Les clichés de diffraction électronique en température de LCST-R sont quant à eux affichés sur la Figure III.2.12.

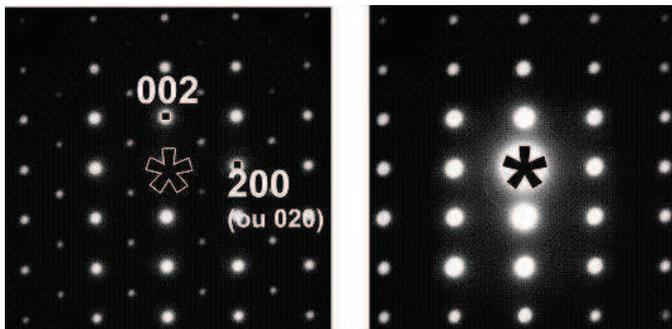


Figure III.2.12 : clichés de diffraction électronique en température réalisés sur LCST-R, selon l'axe de zone [010] (ou [100]) et indexés dans la maille $5.6 \times 5.6 \times 7.9 \text{ \AA}^3$. A gauche, le cliché enregistré à température ambiante. A droite, celui enregistré à 773K.

Les diagrammes de DRX-HT ainsi que les clichés de diffraction électronique en température soulignent l'évolution d'une structure de symétrie orthorhombique $Ibmm$ à une structure de symétrie cubique $Pm-3m$ lorsque la température augmente. L'évolution des paramètres de maille issue de l'affinement cyclique par contraintes de profil des diagrammes de DRX-HT sur poudre des deux composés est représentée sur la Figure III.2.13 ci-dessous (la barre d'erreur correspond à une incertitude de $\pm 3\sigma$).

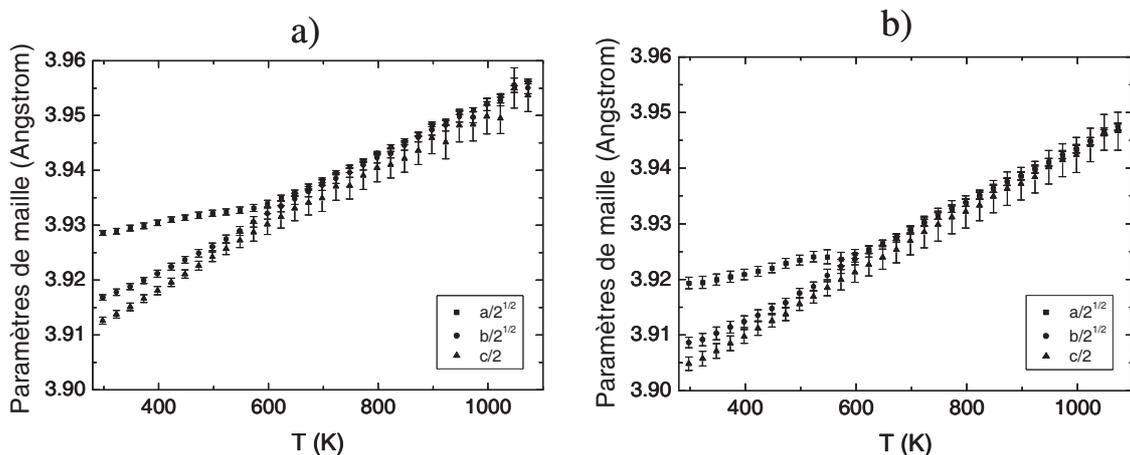


Figure III.2.13 : évolution en température sous $N_2/H_2(3\%)$ des paramètres de maille des composés $x=0.33$ (a) et LCST-R (b) déterminés par affinement cyclique par contrainte de profil dans la symétrie orthorhombique de groupe d'espace $Ibmm$ des diagrammes de DRX-HT sur poudre, et normalisés au paramètre de maille cubique équivalent. Les barres d'erreur correspondent à une incertitude à 3σ .

D'après l'analyse des domaines de recouvrement des paramètres normalisés $a/\sqrt{2}$, $b/\sqrt{2}$ et $c/2$ de cette figure, la transition structurale semblerait se produire en deux étapes : à $T_1(LST)=600K$ et

$T_1(\text{LCST})=550\text{K}$, le recouvrement des deux pics diffractant à $\sim 40^\circ$ et relatifs aux réflexions (202) et (022) est cohérent avec la condition $a=b$ et illustre une transition t_1 d'une symétrie orthorhombique vers une symétrie quadratique. Ensuite, à $T_2(\text{LST})=700\text{K}$ et $T_2(\text{LCST})=650\text{K}$, une transition t_2 d'une symétrie quadratique vers une symétrie cubique se justifie par le recouvrement des trois pics relatifs aux réflexions (420), (332) et (116), et diffractant à $\sim 76^\circ$.

Après changement de gaz de $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$ à l'air, la valeur de la conductivité mesurée à 1073K chute de 8.0 S.cm^{-1} à $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ et de $4.6 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ à $4.7 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour les composés $x=0.33$ et LCST-R, respectivement.

III. 2. 4. 2 Discussion

Sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$, les valeurs de conductivité des composés $x=0.33$ et LCST-R diffèrent d'environ un ordre de grandeur. Afin d'élucider l'origine de cette différence, l'attention s'est premièrement portée sur les spécificités structurales induites par la légère différence existant entre les deux composés. En effet, dans les composés LnTiO_3 ($\text{Ln}=\text{lanthanides}$) ainsi que dans les pérovskites à base de métaux de transition, les angles Ti-O-Ti peuvent affecter la largeur de la bande électronique des structures (influant sur la mobilité des électrons), largeur qui est directement reliée au recouvrement des orbitales Ti-3d et O-2p [16,17]. Cependant, même si ces considérations pourraient permettre d'expliquer les différences de valeurs de conductivité relevées entre les composés $x=0.33$ et LCST-R, elles sont à réfuter au vu de la transition structurale s'opérant de la symétrie orthorhombique vers la symétrie cubique à haute température sous $\text{N}_2/\text{H}_2(3\%)$: l'angle de liaison Ti-O-Ti est alors rigoureusement identique (180°), ce qui devrait correspondre aux mêmes valeurs de conductivité.

La diminution conjointe du caractère ionique de la liaison Ln-O avec la taille de l'ion Ln^{3+} possède également une influence similaire sur les propriétés électriques de ce type de pérovskites [18]. Néanmoins, seulement 10% de La du site A a été substitué par Ce, ce qui semble raisonnablement insuffisant pour expliquer une différence de conductivité d'un ordre de grandeur (en guise de comparaison, les valeurs de résistivité des composés purs LaTiO_3 et CeTiO_3 synthétisés sous vide sont de $8 \cdot 10^{-4} \Omega.\text{cm}$ et $1 \cdot 10^{-2} \Omega.\text{cm}$ à 290 K, respectivement [8]).

Au premier abord, l'influence de la structure électronique ne semblerait pas être non plus responsable du comportement électrique des composés. En effet, ce dernier est largement gouverné par la concentration en porteurs de charge $[\text{Ti}^{3+}]$, concentration identique (initialement 25% de la teneur en Ti) pour chaque composé au vu de leur même « histoire thermique ». De même en ce qui concerne la présence d'oxygène surstœchiométrique, responsable de changements magnétiques et électroniques au sein des composés de type $\text{LnTiO}_{3+\delta}$ [19,20,21], mais dont la teneur est identique pour chaque composé.

La seule différence entre les composés $x=0.33$ et LCST-R s'avère finalement être la terre rare Ln en tant que telle. Plusieurs fois observée, l'influence de l'électron célibataire $4f^1$ de Ce^{3+} sur les propriétés électriques de LCST-R pourrait être la cause des phénomènes observés [8,22]. Les effets induits par le couplage du moment magnétique des électrons $4f^1$ de Ce avec celui des électrons $3d^1$ de la bande de conduction se rencontrent généralement à basse température [23]. Cependant, bien que rare pour des

températures aussi élevées que 600K, ce phénomène s'avère être la seule explication possible à la différence de niveau de conductivité observée. Des mesures de RPE et de susceptibilité magnétique à haute température sont prévues afin de vérifier l'hypothèse de l'existence d'interactions magnétiques entre les niveaux électroniques $4f^1$ et $3d^1$.

Des données de DRX-HT sur poudre et de diffraction électronique en température ont ensuite été enregistrées afin d'essayer de corréler comportement électrique et évolution structurale.

Dans le cas du composé $x=0.33$, étant donné que la conductivité demeure constante au-delà de 600K, l'augmentation de conductivité mesurée sous $N_2/H_2(3\%)$ semble être liée à la transition structurale t_1 . Ce ne semble pas être le cas de LCST-R étant donné que la conductivité chute plus lentement entre 400 et 1000K. Indépendamment des transitions structurales, une modification de l'interaction des niveaux $4f^1$ de Ce et $3d^1$ de Ti dans cette gamme de température pourrait expliquer un tel phénomène.

Lors du passage à 1123K de $N_2/H_2(3\%)$ vers l'air, la chute de conductivité d'un ordre de grandeur contractée par LCST-R semblerait uniquement imputable à l'oxydation de Ti^{3+} . En effet, comme en témoigne l'étude de la réoxydation de LCST-R réalisée dans le chapitre II, l'oxydation de Ce^{3+} n'apparaîtrait que pour $T > 1173K$. De plus, une analyse post-expérience par DRX atteste de l'absence de résidus contenant Ce^{4+} tels que CeO_2 .

III. 2. 4. 3 Conclusions

Malgré leurs ressemblances structurales, l'exposition des composés $x=0.33$ et LCST-R à un environnement réducteur engendre des phénomènes totalement différents. Contrairement au composé $x=0.33$, les transitions structurales en température sous $N_2/H_2(3\%)$ ne permettent pas d'expliquer le comportement électrique de LCST-R. Les perturbations induites par les électrons $4f^1$ de Ce sur la structure électronique seraient alors responsables de ce comportement pseudo-métallique.

III. 2. 5 Les titanates de baryum de structure 3D substitués au lanthane

Contrairement aux titanates de strontium, les titanates de baryum permettent indistinctement la substitution du titane par le manganèse ou par le cérium. Ils offrent alors l'avantage de pouvoir discriminer le pouvoir électrochimique de chaque cation, indifféremment de leur environnement chimique.

De plus, la substitution du titane par le manganèse permet aux titanates de baryum substitués au lanthane d'exister soit sous leur forme stœchiométrique (accommodation de l'excès de charge apporté par La^{3+} via le mécanisme de compensation électronique assuré par la réduction du manganèse) soit sous leur forme sous-stœchiométrique (accommodation de l'excès de charge apporté par La^{3+} via le mécanisme de compensation cationique à travers la création de lacunes de titane). Cette particularité offre alors l'opportunité de comparer l'effet de la stœchiométrie de la structure sur les propriétés électriques d'une structure pérovskite 3D.

III. 2. 5. 1 Résultats

Les évolutions en température des valeurs de conductivité sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ et sous air de $\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Ti}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ (LBTM), $\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Ti}_{0.9375}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ (LBTCss), $\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Ti}_{0.9375}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ (LBTMss) et $\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Ti}_{0.9}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ (LBTCM) sont reproduites sur la Figure III.2.14.

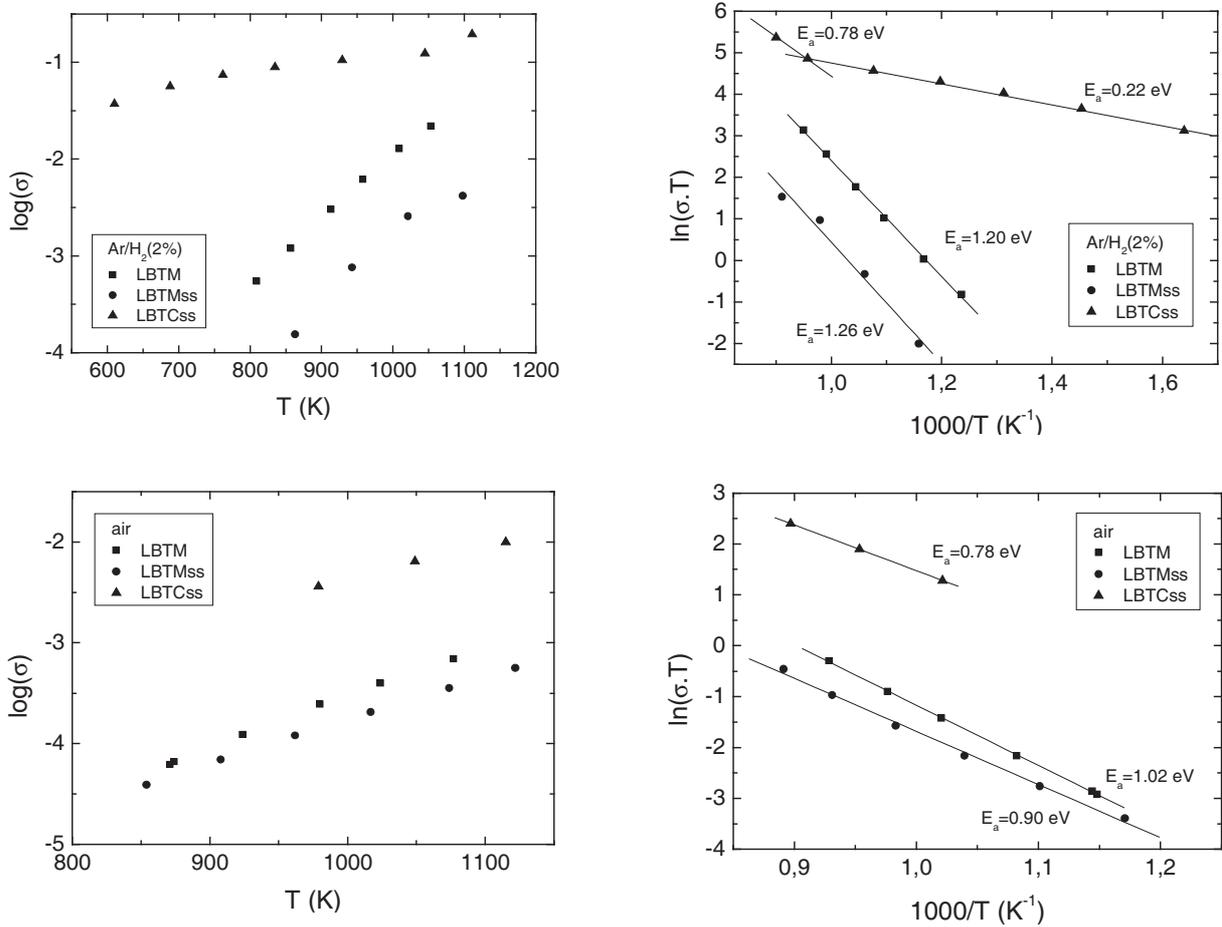


Figure III.2.14 : évolution en fonction de la température de la conductivité sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ et sous air de LBTM, LBTMss, LBTCss.

Parmi les compositions testées, sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ comme sous air, LBTCss se montre le plus performant ($1.94 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ et $9.9 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1115 K sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ et sous air, respectivement). Il est suivi de LBTM ($2.2 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et $6.9 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1053 K sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ et 1073 K sous air, respectivement), puis LBTMss ($4.2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et $3.9 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1098 K sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$ et 1073 K sous air, respectivement).

Sous air, les énergies d'activation de LBTM, LBTMss et LBTCss sont de 1.02, 0.90 et 0.78, respectivement. Sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$, celles de LBTM et LBTMss sont de 1.20 et 1.26 eV, respectivement. Celle de LBTCss évolue en fonction de la température, passant de ~ 0.8 eV à 1100K à ~ 0.2 eV à plus basse température.

III. 2. 5. 2 Discussion

Le comportement sous air du composé de la littérature $\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Ti}_{0.9875}\text{O}_3$ (correspondant à notre composé LBTss) dépend fortement du mode de préparation utilisé. La conductivité affichée à $\sim 850\text{K}$ varie de $\sim 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à $\sim 3.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ selon que la synthèse ait été réalisée par voie liquide suivie d'un traitement à $1373\text{K}/2\text{h}$ sous air [24] ou par voie solide suivie d'un traitement à 1623K durant trois jours sous flux d' O_2 [25]. Cette différence serait due à la présence d'inhomogénéités résiduelles liée à une température de synthèse trop faible [25]. Bien que notre mode de préparation s'appuie sur une synthèse par voie liquide de type Pechini, les conditions de traitements thermiques utilisées ($1673\text{K}/24\text{h}$) écartent la présence de telles inhomogénéités et nous rapprochent du cas de la synthèse par voie solide exposé dans la littérature [24]. Les valeurs de conductivité affichées dans les mêmes conditions ($\sim 850\text{K}$ sous air) par les composés substitués au manganèse LBTMss et LBTM, proches l'une de l'autre avec des valeurs de $\sim 3.9.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sim 6.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivement, demeurent inférieures à celle de $\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Ti}_{0.9875}\text{O}_3$ issue de la littérature. Similairement à $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.01$), ces observations pourraient être imputables à l'influence négative de la délocalisation des différents niveaux électroniques de Mn entre la bande de valence et la bande de conduction: se réduisant plus facilement que Ti et étant présent en faible quantité, il jouerait le rôle de « défaut local » venant « piéger » les électrons [26]. Notons que ce phénomène de piège à électrons semble absent dans le cas de la substitution du titane par le cérium, les niveaux de Ce^{3+} devant être proches de la bande de conduction, de même que ceux de Ti^{3+} . De plus, entre LBTss et LBTCss, la différence de type de porteur (respectivement $3d^1$ de Ti^{3+} et $4f^1$ de Ce^{3+}) semble avoir peu d'influence sur la valeur de la conductivité électrique : du même ordre de grandeur, le faible écart existant entre LBTss et LBTCss ($\sigma_{\text{LBTCss}} \sim 1.0.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 850K sous air, obtenue par extrapolation) semblerait directement imputable à la différence de concentration de porteurs de charge sous atmosphère réductrice ($[\text{Ti}^{3+}]_{\text{LBTss}} = 1.7\%$ et $[\text{Ce}^{3+}]_{\text{LBTCss}} = 1.3\%$ après réduction à $1173\text{K}/48\text{h}$ sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$) (cf. chapitre II.4).

L'énergie d'activation de LBTM sous air est cohérente avec la valeur de $1.02 \pm 0.05 \text{ eV}$ du composé $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ de la famille voisine, rencontrée dans la littérature et attribuée au mécanisme de semi-conduction [27]. Elle diffère de celle de LBTss issue de la littérature ($E_a(\text{LBTss})_{0 < x \leq 0.20} \sim 0.7 \text{ eV}$, quelque soit x [24]), ainsi que de celle des autres composés testés. Suite à la substitution, des différences structurales peuvent parfois entraîner l'obtention d'énergie d'activation différente en jouant sur la distance entre les différents niveaux d'énergie, comme c'est également le cas pour les formes tétragonale et hexagonale de BaTiO_3 [28]. Néanmoins, dans notre cas, cette hypothèse semble à exclure, les composés testés affichant déjà tous la même symétrie cubique à température ambiante. Les différences existant entre les énergies d'activation sembleraient donc imputables au type de porteur de charge lié à la substitution de Ti par Mn ou Ce.

Les performances en conductivité de LBTM s'avèrent légèrement supérieures à celles de LBTMss, attestant d'une mobilité électronique supérieure au sein de la structure stœchiométrique par rapport à la structure sous-stœchiométrique. Sous air, la présence de porteurs de charge Mn^{3+} au sein de la structure LBTM, contrairement à LBTMss, pourrait en être la raison (cf. chapitre II.4).

Sous Ar/H₂(2%), l'augmentation d'un à deux ordres de grandeur de la conductivité de LBTM et LBTMss semble être liée à l'augmentation de la concentration en porteurs de charge via la réduction de Mn (après réduction à 1173K sous Ar/H₂(2%), [Mn^{z+}]_{LBTM}=4.4% et [Mn^{z+}]_{LBTMss}=2.7%, avec z<4 (cf. chapitre II.4)). Les énergies d'activation voisines des deux composés semblent confirmer des mécanismes de conduction communs liés au même type de porteur de charge, en l'occurrence Mn^{2+/3+}.

Afin d'appréhender l'influence de la composition chimique sur deux structures stœchiométriques identiques, les résultats précédemment obtenus sur LSTM (x=0.05) sont comparés à ceux de LBTM. Sous Ar/H₂(2%) à 1113K, le niveau de performance électrique des composés LBTM et LSTM (x=0.05) est du même ordre de grandeur ($\sigma_{\text{LSTM}(x=0.05)}=1.93.10^{-2}$ S.cm⁻¹ et $\sigma_{\text{LBTM}}=4.40.10^{-2}$ S.cm⁻¹). La différence de concentration de porteurs de charge des structures réduites ([Mn^{z+}]_{LSTM}~2% et [Mn^{z+}]_{LBTM}=4.4%) pourrait suffire à expliquer la légère différence de conductivité (cf. chapitre II.2). Néanmoins, leur différence d'énergie d'activation pourrait être la conséquence de l'influence de la composition chimique sur la structure : le gonflement de la maille de LBTM vis-à-vis de LSTM, induit par le remplacement de Sr par Ba, limiterait le recouvrement des orbitales Ti-O-Ti, augmentant la largeur de la bande interdite et donc l'énergie d'activation (1.20 et 1.81 eV à 1073K sous Ar/H₂(2%) pour LBTM et LSTM (x=0.05), respectivement).

III. 2. 5. 3 Conclusions

La sous-stœchiométrie en site titane des titanates de baryum affecte les propriétés électriques. Ceci semble être la conséquence directe du niveau de réductibilité atteint (cf. chapitre II.4).

La substitution se répercute sur la structure électronique des composés, modifiant en conséquence leurs propriétés électriques. Alors que la substitution de 5% de Ti par Mn affecte les performances, la substitution par Ce s'avère quant à elle sans répercussion néfaste. Le gonflement de maille induit par la substitution s'avère également négatif.

III. 2. 6 Conclusions

Les énergies d'activation déduites du tracé de l'évolution de la conductivité suivant la loi d'Arrhénius et les valeurs de conductivités à 1073K sous atmosphère réductrice ($p_{O_2} \sim 10^{-27}$ atm) pour chaque famille de composés sont recensées dans le Tableau III.2.2 ci dessous.

	$E_a(\text{air})$	$E_a(p_{O_2} \sim 10^{-27} \text{ atm})$	$\sigma_{1073K} (p_{O_2} \sim 10^{-27} \text{ atm})$
LST($x=0.33$)	1.33 eV	0.09 eV	8.0 S.cm ⁻¹
LCST-R			4.6.10 ⁻¹ S.cm ⁻¹
LBTCss	0.78 eV	0.22/0.78 eV	1.3.10 ⁻¹ S.cm ⁻¹
LBTM	1.02 eV	1.20 eV	2.7.10 ⁻² S.cm ⁻¹
LST415	1.69 eV	0.19/0.30 eV	2.3.10 ⁻² S.cm ⁻¹
LSTM415	1.08 eV	0.74 eV	1.6.10 ⁻² S.cm ⁻¹
LSTM($x=0.05$)	0.70 eV	0.81 eV	1.5.10 ⁻² S.cm ⁻¹
LBTMss	0.90 eV	1.26 eV	5.5.10 ⁻³ S.cm ⁻¹

Tableau III.2.2 : énergies d'activation E_a (en eV) sous air ou sous atmosphère réductrice (Ar/H₂(2%) ou N₂/H₂(3%), i.e. $p_{O_2} \sim 10^{-27}$ atm), et conductivité électrique à 1073K sous atmosphère réductrice, de l'ensemble des composés étudiés. Les composés sont classés selon leur niveau de conductivité maximal à 1073K sous $p_{O_2} \sim 10^{-27}$ atm.

En termes de propriétés électriques, les structures de dimensionnalité 2D semblent désavantagées par rapport aux structures 3D. Peuvent être mis en cause une réductibilité qui semble entravée par les distorsions des octaèdres d'oxygène ainsi qu'un espace non isotrope défavorable à la création de chemins de percolation électronique. Néanmoins, les structures 2D de type $A_nB_nO_{3n+2}$ pourraient avoir une répercussion positive au niveau de la contribution ionique de la conductivité. Non caractérisé dans le cadre de ces travaux, cet aspect pourrait être primordial tant au niveau catalytique qu'électrocatalytique pour le respect, par un matériau monophasé, du cahier des charges d'une anode pour application SOFC.

L'apport de la substitution de Ti par des éléments électrochimiquement actifs tels que Mn et Ce est également limité par leur présence en des proportions *a fortiori* trop faibles. Il apparaîtrait donc intéressant d'explorer les propriétés électriques de composés à plus grand taux de substitution.

Références

- [1] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 439 (2006) 568.
- [2] M. Zahid, I. Arul Raj, F. Tietz, P. Lersch, D. Stöver In: S.C. Singhal, J. Mizusaki, Editors, *Proceedings of the 9th International Symposium of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX)*, The Electrochemical Society vol. 2, Pennington, NJ (2005) 1708.
- [3] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Solid State Ionics* 149 (2002) 21.
- [4] J. Canales Vasquéz, S. W. Tao, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 159 (2003) 159.
- [5] S. Hashimoto, L. Kindermann, F. W. Poulsen, M. Mogensen, *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 245.
- [6] Q. X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, *J. Electrochem. Society* 153 (2006) D74.
- [7] S. Hashimoto, L. Kindermann, P. H. Larsen, F. W. Poulsen, M. Mogensen, *Journal of Electroceramics* 16 (2006) 103.
- [8] G. V. Bazuev and G. P. Shveikin, *Neorganicheskie Materialy* 14 (1978) 267.
- [8] J. E. Greedan, *Journal of Less Common Metals* 111 (1985) 335.
- [8] G. V. Bazuev, G. P. Shveikin, *Neorganicheskie Materialy* 14 (1978) 267.
- [9] M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 3071.
- [10] M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) B694.
- [11] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 439 (2006) 568.
- [12] Q. X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) D74.
- [13] A. Ovalle, J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vasquéz, D. Marrero-Lopez, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1997.
- [14] M. J. Escudero, J. T. S. Irvine, L. Daza, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 43.
- [15] P. Singh, O. Parkash, D. Kumar, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 123704
- [16] J. B. Goodenough, *Progress in Solid State Chemistry* 5 (1971) 145-399.
- [17] D. A. Mc Lean, J. E. Greedan, *Inorganic Chemistry* 20 (1981) 1025.
- [18] A. Fujimori, I. Hase, M. Nakamura, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, M. Abbate, F. M. F. De Groot, M. T. Czyzyk, J. C. Fuggle, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, *Physical Review B* 46 (1992) 9841.
- [19] T. Katsufuji, Y. Tokura, *Physical Review B* 62 (2000) 10797.
- [20] M. Onoda, M. Yasumoto, *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1997) 5623.
- [21] T. Yokoya, T. Sato, H. Fujisawa, T. Takahashi, A. Chainani, M. Onoda, *Physical Review B* 59 (1999) 1815.
- [22] J. E. Greedan, *Journal of Less Common Metals* 111 (1985) 335.
- [23] J. E. Sunstrom IV, S. M. Kauzlarich, M. R. Antonio, *Chemistry of Materials* 5 (1993) 182.
- [24] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 6355.
- [25] H. Beltran, E. Condorcillo, P. Escribano, D. C. Sinclair, A. R. West, *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004) 2132.
- [26] X. Wang, M. Gu, B. Yang, S. Zhu, W. Cao, *Microelectronics Engineering* 66 (2003) 855.
- [27] G. M. Keith, Thèse, University of Sheffield (2003).
- [28] M. J. Rampling, Thèse, University of Sheffield (2003).

III. 3 Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance complexe des phases 3D vs. 2D

Afin d'approcher et/ou d'approfondir la compréhension de l'effet de la dimensionnalité de la structure sur les mécanismes électrochimiques accompagnant la réaction d'oxydation du combustible à l'électrode, les composés LST à structure 3D et 2D, substitués ou non, ont été mis en forme par sérigraphie sur un électrolyte en zircone yttriée à 8% (8YSZ) avant d'être caractérisés par spectroscopie d'impédance complexe. Suite aux résultats des tests préliminaires de réactivité destinés à s'affranchir d'éventuels problèmes d'incompatibilité chimique entre nos composés et le matériau d'électrolyte, les titanates de baryum ont quant à eux été écartés (les résultats relatifs aux tests de réactivité chimique sont présentés en annexe).

Les premières caractérisations ont ensuite été réalisées en température sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ ou $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ sur des cellules à électrodes symétriques. Une série d'optimisation a ensuite été menée sur le candidat le plus prometteur : la variation de la composition, de la microstructure et de l'épaisseur de la couche fonctionnelle a été entreprise.

Enfin, la configuration la plus prometteuse a été choisie pour être testée en tant que matériau d'anode sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$, en température et sous courant, sur une cellule complète à cathode LSM.

III. 3. 1 Spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques

La spectroscopie d'impédance complexe permet d'évaluer le comportement électrochimique du matériau d'électrode lorsque celui-ci est balayé en fréquence par une excitation sinusoïdale périodique. Des cellules symétriques à base des différents composés étudiés ont été réalisées. Le fait de travailler sur cellule symétrique offre l'avantage de pouvoir observer la contribution anodique uniquement. Les mesures ont été réalisées à l'OCV (c'est-à-dire au point de fonctionnement correspondant à un courant imposé nul).

III. 3. 1. 1 Démarche expérimentale

Avant caractérisation par spectroscopie d'impédance, la préparation des composés en vue de leur mise en forme, décrite ci-dessous, est nécessaire. Les tests par spectroscopie d'impédance à proprement parler font suite à cette étape préliminaire.

III. 3. 1. 1. a) Mise en forme

De même que pour la catalyse, il a été fait appel au broyage mécanique de type « vibrant » (*vibrating mill*) afin de réduire les tailles des particules obtenues après synthèse en vue de l'élaboration de cellules par sérigraphie. Les objectifs ont notamment été d'atteindre une surface spécifique voisine de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour de

bonnes propriétés rhéologiques de l'encre de sérigraphie, et une taille de particule voisine de 1 μm pour permettre l'obtention par sérigraphie d'un dépôt homogène et plan, autrement dit avec le minimum de rugosité ou d'imperfections de surface de façon à permettre un collectage optimal du courant par les grilles métalliques du dispositif expérimental. Nous avons essayé autant que faire se peut de viser des caractéristiques extrinsèques des poudres (surface spécifique et diamètre moyen des particules) les plus proches possibles les unes des autres de façon à permettre un minimum de comparaison entre les résultats, ce qui est bien évidemment le but final de l'opération.

L'encre de sérigraphie a ensuite été élaborée à partir du mélange entre la poudre de chaque matériau testé et un liant (terpinéol contenant 5% en masse d'éthyle cellulose) dans un ratio massique 1:1.

Par sérigraphie, deux couches de l'encre précédemment préparée ont été déposées sur chaque face d'un électrolyte dense de zircone yttrée à 8% (8YSZ) de 16 mm de diamètre, sous forme de disques concentriques de 10 mm de diamètre.

Le cycle de frittage des électrodes, d'une durée de 3h et avec une vitesse de montée et de descente en température de 300K/h, a été effectué sous air ou sous Ar/H₂(2%) à une température déterminée antérieurement par dilatométrie.

Le Tableau III.3.1 répertorie l'ensemble des caractéristiques des cellules symétriques testées.

	atmosphère	T (K)	durée (h)	électrolyte (μm)	électrodes (μm)
LSTMG	air	1573	3	135	13
LST ($x=0.33$)	air	1623	3	155	13
LCST-R	Ar/H ₂ (2%)	1473	3	110	6
LCST-ox	air	1473	3	110	6
LST415	air	1623	3	150	9
LSTM415	air	1623	3	130	7

Tableau III.3.1 :
conditions de frittage
et caractéristiques
structurales des
cellules symétriques
testées.

Le but de notre démarche étant de mettre en évidence un possible lien entre la structure/composition et les propriétés électrocatalytiques des différents matériaux étudiés, il fallait nous affranchir de toute différence de conductivité électrique qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre III. 2, existe entre tous ces composés. En effet, une différence de conductivité de même un ordre de grandeur entre deux matériaux peut complètement inverser les valeurs mesurées de résistance de polarisation, simplement car le collectage du courant, et notamment sa répartition de la grille vers la couche électrochimiquement active, ne se fait pas de manière optimale. Afin de s'affranchir au maximum de cet effet, nous avons donc choisi de déposer sur chacune des faces des cellules élaborées précédemment une même « couche collectrice » correspondant à une couche d'encre de NiO, portée ensuite à 973K/1h sous air puis 1273K/1h sous air ou sous Ar/H₂(2%) pour permettre une bonne adhésion de NiO sur le matériau. Puis l'ensemble a été pré-réduit à 1173K/48h sous Ar/H₂(2%) afin de conditionner l'électrode dans des conditions proches de celles de fonctionnement et de réduire la couche de NiO, isolante, en nickel métal, conducteur électronique.

III. 3. 1. 1. b) Spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques

Les cellules symétriques ont été testées sur un banc de type ProboStat de chez NorECs (cf. Figure III.3.1). La pO₂ est contrôlée par une jauge à oxygène SETNAG. Les mesures d'impédance complexe à courant imposé nul a été réalisée sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) et H₂(97%)/H₂O(3%) (débit de 10 L.h⁻¹), en descente en température de 1173K à 873K, par pas de 50K, sur la gamme de fréquence 10⁶-10⁻² Hz et avec ΔV=±30 mV, via un potentiostat Solartron 1260 piloté par le logiciel Zplot.

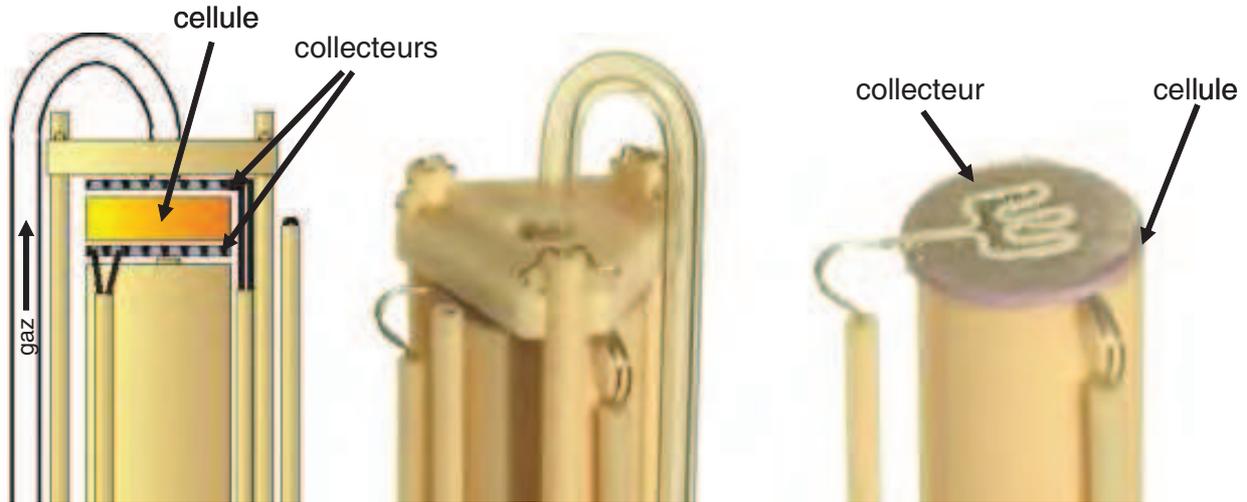


Figure III.3.1 : schéma et photos du montage utilisé pour la réalisation des tests électrochimiques sur cellules symétriques.

L'analyse des diagrammes d'impédance complexe a été réalisée à l'aide du programme ZView2. Elle nous renseigne sur la résistance de polarisation des électrodes R_p ainsi que sur la résistance série R_s de l'ensemble du système, pouvant être résumée par $R_s = R_{8YSZ} + 2.R_{\text{électrode}} + 2.R_{\text{contact}}$ (cf. Figure III.3.2). R_{contact} traduit la part résistive associée aux différentes interfaces située de chaque côté de l'électrolyte. Les valeurs R_p et R_s ont été normalisées par la surface géométrique active S et présentées en $\Omega.cm^2$. Précisons cependant que, la cellule étant symétrique, la résistance de polarisation d'une électrode équivaut à $R_{p-el} = \frac{R_p}{2}$.

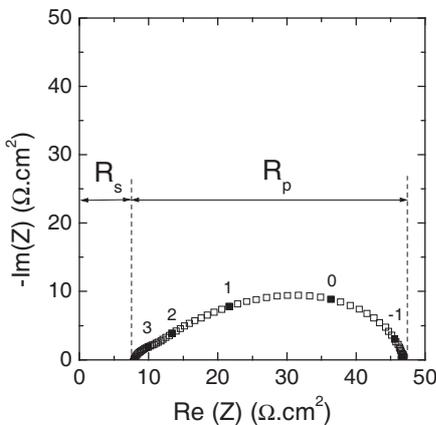


Figure III.3.2 : détermination de R_p et R_s à partir de l'étude d'une cellule symétrique par spectroscopie d'impédance. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

Connaissant la conductivité σ_{8YSZ} ($S.cm^{-1}$) de l'électrolyte 8YSZ en fonction de la température, R_{8YSZ} ($\Omega.cm^2$) est facilement déductible via la relation $R_{8YSZ} = \frac{e}{\sigma_{8YSZ}}$ avec e l'épaisseur de l'électrolyte (cm).

Ainsi, pour $e=140\pm 40 \mu\text{m}$, sachant que $\sigma_{8\text{YSZ}}=2.62.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1173K [1], $R_{8\text{YSZ}}=0.55\pm 0.13 \Omega.\text{cm}^2$. De plus, si R_s dépend uniquement de l'électrolyte, l'énergie d'activation associée à la conduction ionique de 8YSZ (calculée à partir de l'évolution de R_s en représentation d'Arrhénius) sera de 0.85 eV [2]. Si R_s est supérieure à la valeur théorique de $R_{8\text{YSZ}}$ tout en possédant une énergie d'activation de 0.85 eV, cela peut alors renseigner d'une surestimation de la surface active réelle (qui ne correspondrait pas forcément à la surface géométrique suite à la localisation de la réaction d'électrode à une faible portion de la surface géométrique, par exemple).

Notons que, connaissant la conductivité électrique $\sigma_{\text{électrode}}$ et l'épaisseur de l'électrode, la même relation peut également être utilisée pour déterminer la contribution résistive $R_{\text{électrode}}$ de la R_s moyennant une correction liée à la porosité de l'électrode, à la coalescence des grains ainsi qu'à la tortuosité des chemins de percolation électronique et/ou ionique. Pour une porosité $\%_{\text{porosité}} < 30\%$, la loi d'Archie $\sigma_{\text{apparente}} = \sigma_{\text{intrinsèque}} \cdot (1 - \%_{\text{porosité}})^n$ (avec n un réel positif) permet d'estimer la conductivité apparente à partir de la conductivité intrinsèque du matériau dense obtenue par mesure quatre pointes [3,4]. Dans le cas présent, le souci de simplification s'additionnant au fait que la porosité idéale d'une électrode (~40%) dépasse le seuil d'application de cette loi, cette correction sera simplement estimée via la relation $R_{\text{corr}_{\text{électrode}}} = R_{\text{électrode}} + R_{\text{électrode}} \cdot \%_{\text{porosité}}$ à partir de la porosité idéale d'une électrode.

Les valeurs de $R_{8\text{YSZ}}$ et $R_{\text{corr}_{\text{électrode}}}$ calculées pour chaque composé sont regroupées dans le Tableau III.3.1. Notons que $R_{\text{corr}_{\text{électrode}}}$ est négligeable par rapport à $R_{8\text{YSZ}}$.

1073K ($\text{pO}_2 \sim 10^{-27} \text{ atm}$)	$R_{8\text{YSZ}} (\Omega.\text{cm}^2)$	$\sigma (\text{S.cm}^{-1})$	$R_{\text{corr}_{\text{électrode}}} (\Omega.\text{cm}^2)$
LSTMG	0.64	7.9 [5]	0.00046
LST ($x=0.33$)	0.73	8.0	0.00023
LCST-R	0.52	$4.6.10^{-1}$	0.0018
LCST-ox	0.52	$4.7.10^{-2}$	0.018
LST415	0.71	$2.3.10^{-2}$	0.055
LSTM415	0.62	$1.6.10^{-2}$	0.061

Tableau III.3.2 : récapitulatif des $R_{8\text{YSZ}}$ calculées à 1073K à partir de l'épaisseur des électrolytes, et des $R_{\text{corr}_{\text{électrode}}}$ calculées à partir de l'épaisseur des électrodes et des valeurs de conductivité électrique obtenues à 1073K sous $\text{pO}_2 \sim 10^{-27} \text{ atm}$.

Les enregistrements d'impédance complexe réalisés sur les cellules symétriques testées sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ ou $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ comportent généralement deux ou trois arcs de cercle dans la représentation de Nyquist. Lorsque leur chevauchement devient trop important, la comparaison des indices de confiance de l'affinement ainsi que la sensibilité sur les résultats obtenus permettent de trancher entre l'un des deux modèles. Réalisé selon la méthode des moindres carrés, l'affinement est uniquement géométrique et ne contient aucun *a priori* concernant les phénomènes physiques ayant effectivement lieu. Chaque contribution peut être représentée par une résistance R_i associée en parallèle à un élément capacitif à phase constante CPE,

dénotée Q_i , décentré d'un angle (en degré) $\alpha_i = (1-n_i) \cdot 90$ et dont l'impédance complexe est $Z_i(w) = \frac{1}{Q_i(jw)^{n_i}}$

($0 < n_i < 1$). Les paramètres affinés (R_i , Q_i , n_i , calculés avec une erreur relative de 10% maximum) ainsi que les paramètres qui en sont déduits (fréquence caractéristique f_i (Hz) et capacité spécifique C_i (F.cm^{-2}), définis

par $f_i = \frac{1}{2\pi \cdot (RQ)^{\frac{1}{n}}}$ et $C_i = \frac{R^{\frac{1-n}{n}} \cdot Q^{\frac{1}{n}}}{S}$) aident à l'identification des processus correspondant. Dans les

conditions expérimentales adoptées, la contribution très haute fréquence (THF) désigne un phénomène dont la fréquence caractéristique est supérieure à 10 kHz, la contribution haute fréquence (HF) un phénomène dont la fréquence caractéristique est généralement supérieure à 100 Hz, tandis que les contributions moyennes et basses fréquences (MF et BF, respectivement), plus importantes, sont généralement associées aux phénomènes dont les fréquences caractéristiques sont comprises entre 100 et 1 Hz et entre 1 et 0.01 Hz.

III. 3. 1. 2 Premiers résultats discriminatoires

L'ensemble des spectres d'impédance complexe enregistrées a été modélisé par un circuit électrique équivalent $R_s \Sigma(R_i Q_i)$ ($i=2$ ou 3) impliquant une résistance R_s associée en série à un ensemble de i circuits RQ en parallèle (cf. Figure III.3.3).

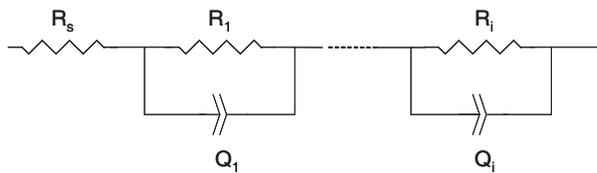


Figure III.3.3 : représentation schématique d'un circuit en série associant une résistance R_s et i circuits RQ en parallèle.

III. 3. 1. 2. a) Les titanates de strontium à structure 3D

Bien qu'affichant une conductivité électrique de l'ordre de 1 S.cm^{-1} à 1073K sous atmosphère réductrice, les composés 3D $x=0.33$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, substitués ou non au cérium (LST ($x=0.33$) et $(\text{La,Ce})_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, c'est-à-dire LCST-R), présentent une faible activation catalytique du méthane en conditions simulées de vaporeformage. Grâce à la présence de cérine ségréguée aux joints de grain et malgré de moins bonnes propriétés électriques, le composé LCST-R réoxydé ($(\text{La}_{0.22}\square_{0.1}\text{Sr}_{0.67}\text{TiO}_3-0.1.(\text{La,Ce})\text{O}_{2-\delta}$, i.e. LCST-ox) s'avère meilleur catalyseur vis-à-vis du méthane que LCST-R. Afin de compléter le recueil d'informations nécessaire à la compréhension des mécanismes régissant le comportement électrochimique de ces composés, la caractérisation par spectroscopie d'impédance a été réalisée. Afin de comparer les performances de nos matériaux, le titanate 3D de la littérature $\text{La}_4\text{Sr}_3\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{38+\delta}$ (LSTMG) [6,7], fourni par Saint-Gobain dans le cadre de projets financés par l'ANR, a servi de référence.

III. 3. 1. 2. a. a) Résultats

Similairement à LST ($x=0.33$), l'enregistrement des spectres d'impédance complexe de LSTMG entre 1173K et 1023K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$, présentés sur la Figure III.3.4, nous renseigne sur la présence de deux contributions. Une contribution de type BF, commune à chacun des cas, cohabite avec une contribution de type MF pour LSTMG et LCST-R, et HF pour LST ($x=0.33$).

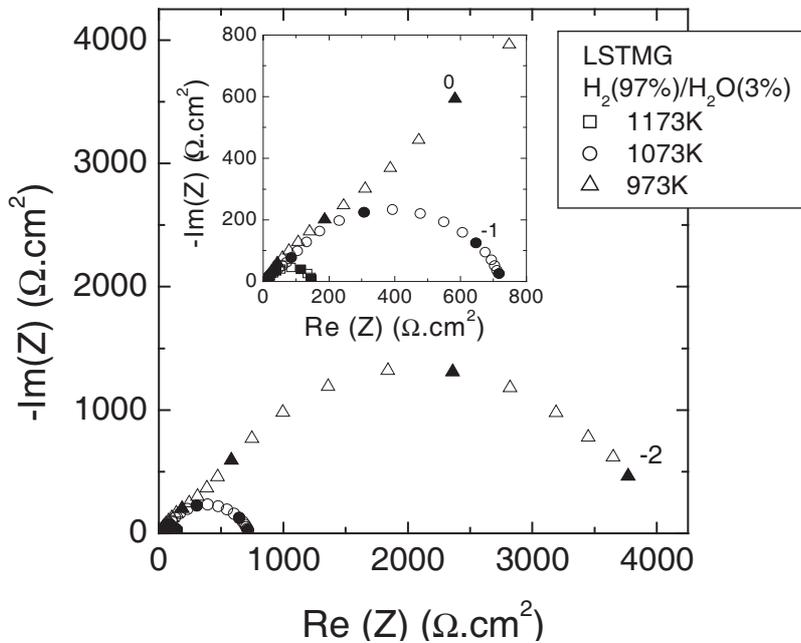


Figure III.3.4 : spectres d'impédance complexe à 973K, 1073K et 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%) de la cellule symétrique à électrode LSTMG. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

Pour $T < 1023\text{K}$, le changement d'énergie d'activation lié à la contribution HF témoignerait d'un phénomène électrochimique d'origine différente ($E_a(\text{LST}(x=0.33)) \sim 1.31\text{ eV}$ et $E_a(\text{LSTMG}) \sim 1.03\text{ eV}$).

A noter également l'apparition, à partir de 923K pour LST ($x=0.33$) et 973K pour LSTMG, d'une troisième contribution THF d'énergie d'activation $E_a(\text{LST}(x=0.33)) \sim 1.46\text{ eV}$ et $E_a(\text{LSTMG}) \sim 0.71\text{ eV}$.

La Figure III.3.5 témoigne du changement de comportement des spectres d'impédance complexe enregistrés sur LST ($x=0.33$) avec le changement de $p\text{H}_2$ à 1173K, lors du passage de H₂(97%)/H₂O(3%) à Ar/H₂(2%)/H₂O(3%).

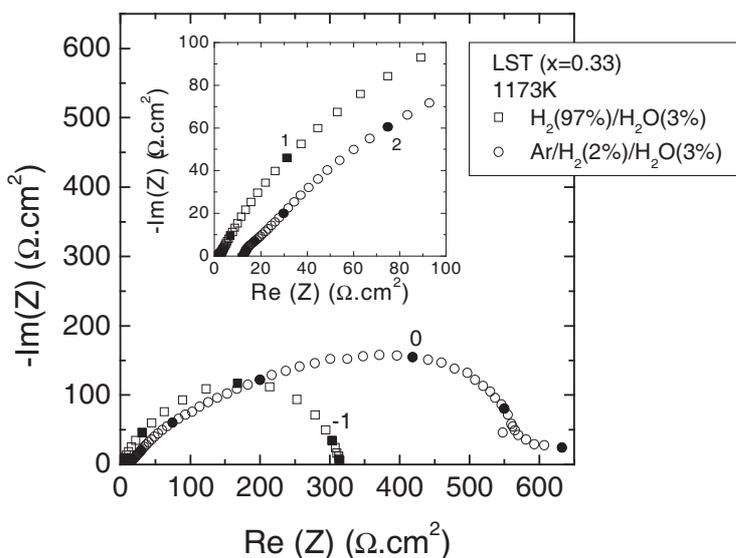


Figure III.3.5 : spectres d'impédance complexe à 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%) et sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) de la cellule symétrique à électrode LST ($x=0.33$). Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

A 1173K, excepté une augmentation des résistances, aucun changement des fréquences caractéristiques n'est relevé pour LSTMG lors du changement de $p\text{H}_2$, contrairement à LST ($x=0.33$) qui présente trois contributions : deux de type MF et une de type BF, ainsi que l'apparition d'une « traînée » à basse fréquence.

Les spectres d'impédance complexe de LCST-ox, enregistrés à 1173K sous différentes p_{H_2} , sont quant à eux affichés sur la Figure III.3.6.

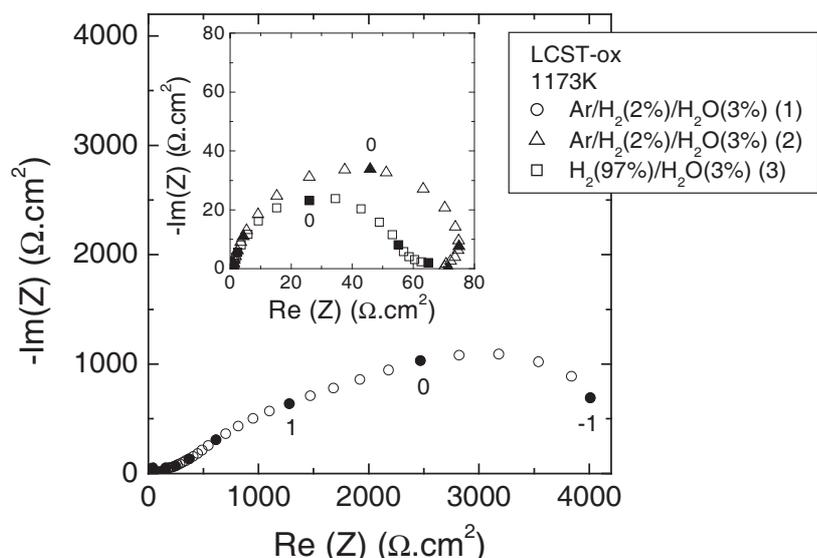


Figure III.3.6 : suivi de l'évolution de la réduction de LCST-ox lors de l'exposition à une atmosphère réductrice via l'étude des spectres d'impédance complexe enregistrés chronologiquement à 1173K sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ (étapes (1) et (2)), puis $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ (étape (3)) sur la cellule symétrique à électrode LCST-ox. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

L'importante évolution avant stabilisation des relevés de spectroscopie d'impédance en fonction du temps témoigne d'une réduction *in-situ* de LCST-ox. Alors que plusieurs contributions sont observées sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ à $t=0$ (étape 1), une contribution (voire deux si l'on inclut la traînée observée à BF) seulement est (sont) relevée(s) après stabilisation sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ (étape 2) puis enfin après passage sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ ou (étape 3). Excepté un doublement de R_{BF} , la contribution BF est indépendante de p_{H_2} ($0.1 \text{ Hz} < f_{BF} < 1 \text{ Hz}$, $C_{BF} \sim 3.10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}$).

Les caractéristiques des affinements correspondant aux spectres des différents composés sont données en annexe.

Les évolutions sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ en fonction de l'inverse de la température des R_i , C_i et f_i (en échelle d'Arrhénius) caractéristiques des différentes contributions de chaque composé 3D sont présentées sur, respectivement, les Figure III.3.7, Figure III.3.8 et Figure III.3.9.

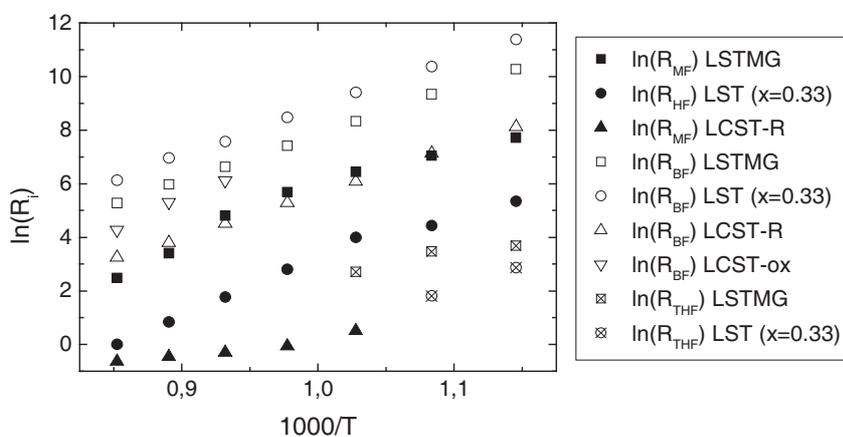


Figure III.3.7 : représentations d'Arrhénius des résistances spécifiques R_i des contributions HF, BF et éventuellement THF des composés LSTMG, LST ($x=0.33$), LCST-R et LCST-ox étudiés sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$.

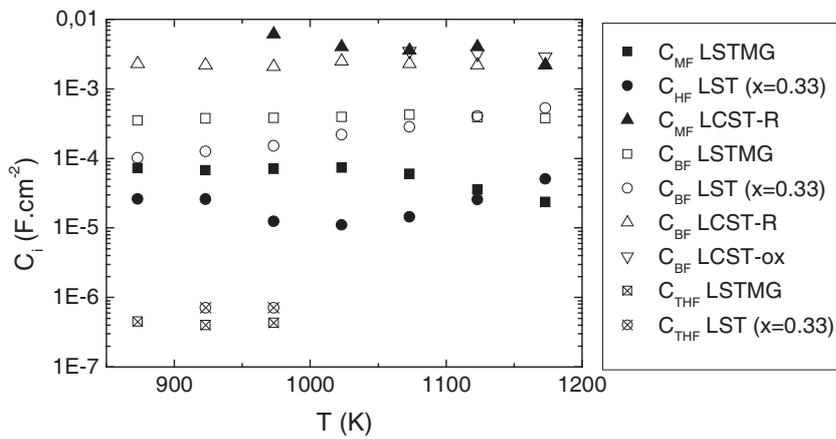


Figure III.3.8 : représentations d'Arrhénius des capacités spécifiques C_i des contributions HF, BF et éventuellement THF des composés LSTMG, LST ($x=0.33$), LCST-R et LCST-ox étudiés sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$

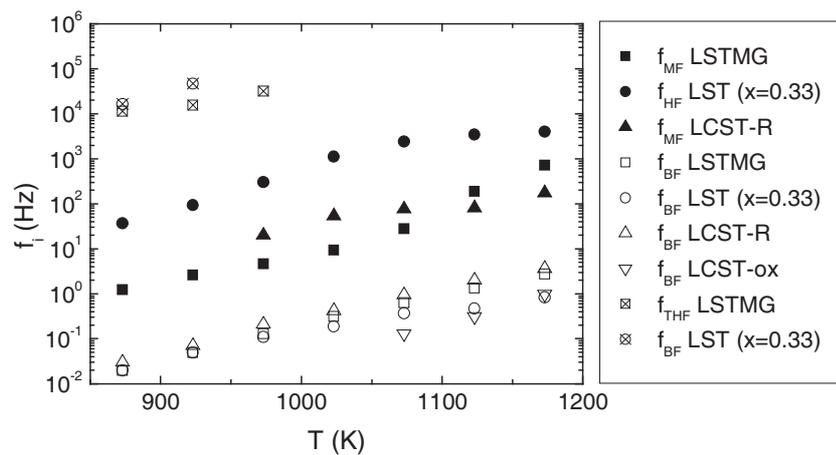


Figure III.3.9 : représentations d'Arrhénius des fréquences caractéristiques f_i des contributions HF, BF et éventuellement THF des composés LSTMG, LST6, LCST-R et LCST-ox étudiés sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$.

Les principales caractéristiques déduites des mesures d'impédance complexe sont affichées dans le Tableau III.3.3.

$H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ 1173K	R_s	E_a	HF		MF		BF		R_p
			R_{HF}	E_a	R_{MF}	E_a	R_{BF}	E_a	
LSTMG	1.58	0.54	-	-	9.34	1.48	153	2.53	163
LST ($x=0.33$)	1.51	0.40	0.79	1.09	-	-	361	1.54	362
LCST-R	0.62	0.53	-	-	0.42	0.76	20.1	1.45	20.5
LCST-ox	0.53	0.56	-	-	-	-	56	2.0	56

Tableau III.3.3 : principales caractéristiques déduites de l'affinement des spectres d'impédance complexe de LSTMG, LST ($x=0.33$), LCST-R et LCST-ox, après mesure à 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ (R en $\Omega.cm^2$ et E_a en eV).

Les clichés MEB de LST ($x=0.33$) et LSTMG, réalisés après test, sont affichés sur la Figure III.3.10. La microstructure de LSTMG s'avère nettement plus fine que celle de LST ($x=0.33$). A noter la faible adhésion entre la couche collectrice en nickel et la couche fonctionnelle entraînant une délamination partielle pour LST ($x=0.33$), ainsi que l'importante taille des grains de nickel par rapport à ceux de l'électrode.

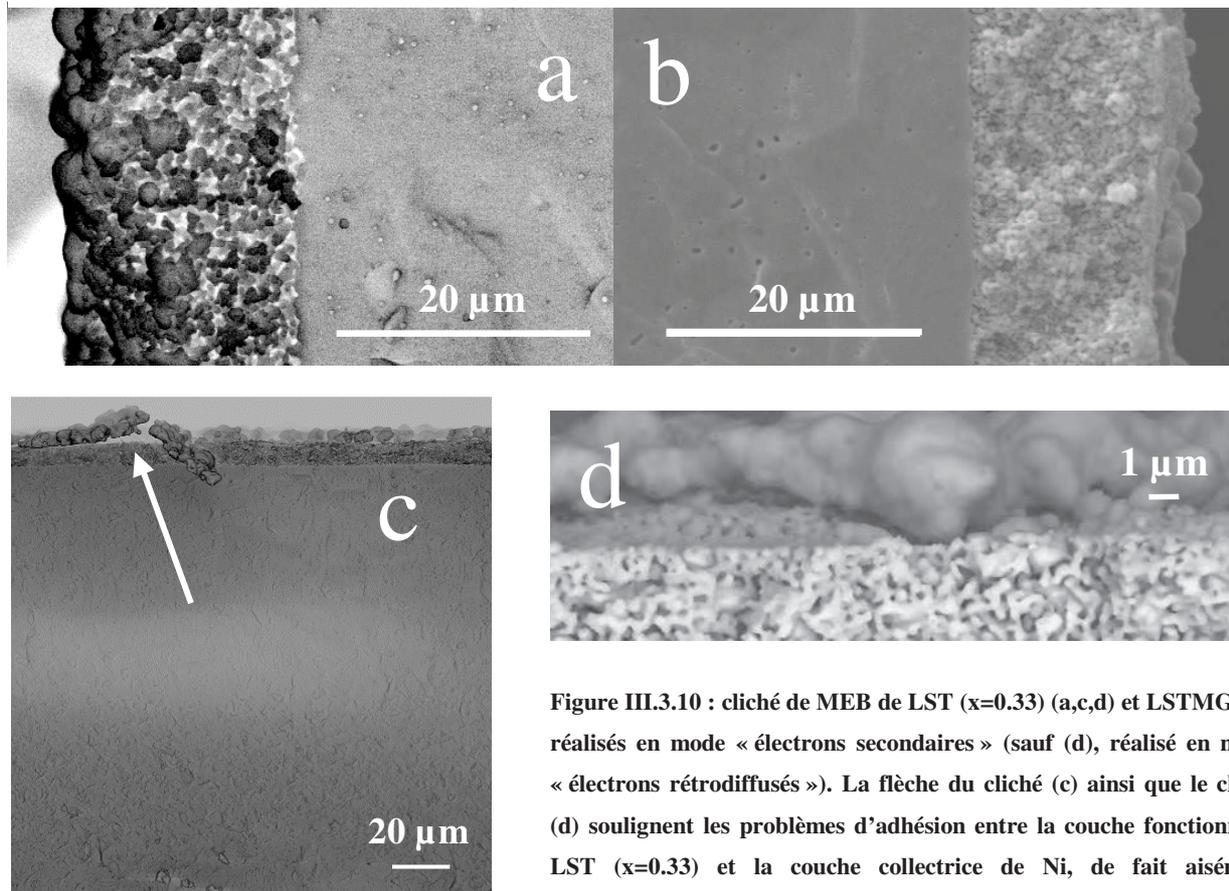


Figure III.3.10 : cliché de MEB de LST ($x=0.33$) (a,c,d) et LSTMG (b), réalisés en mode « électrons secondaires » (sauf (d), réalisé en mode « électrons rétrodiffusés »). La flèche du cliché (c) ainsi que le cliché (d) soulignent les problèmes d'adhésion entre la couche fonctionnelle LST ($x=0.33$) et la couche collectrice de Ni, de fait aisément détachable.

Les clichés MEB de LCST-R et LCST-ox sont présentés sur la Figure III.3.11. Bien qu'aucun effet apparent ne ressorte de ces images notamment la présence éventuelle d'un problème de délamination entre les différentes couches ou de réactivité à l'interface électrode/électrolyte, l'impact sur la microstructure du traitement de frittage sous air, peu visible sur cette figure, a été précédemment illustré au chapitre II.2. 3 : les clichés de microscopie y figurant montrent l'exsolution de phases riches en cérium après réoxydation sous air dans les conditions de frittage.

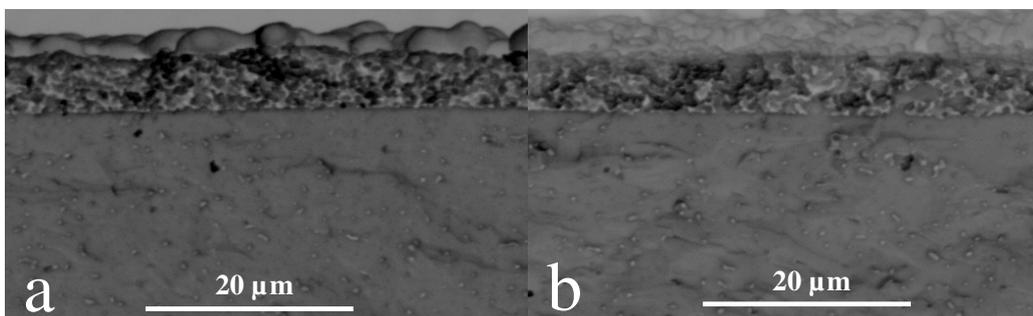


Figure III.3.11 : clichés MEB de LCST-R (a) et LCST-ox (b), réalisés en mode « électrons secondaires ».

III. 3. 1. 2. a. b) Discussion

Sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$, les R_s de LST ($x=0.33$) et LSTMG dépassent largement la valeur qui correspondrait uniquement à la résistance ohmique R_{8YSZ} affichée par l'électrolyte. Bien que se rapprochant de R_{8YSZ} , les R_s de LCST-R et LCST-ox sont également légèrement supérieures (cf. Tableau III.3.2).

L'énergie d'activation qui en est déduite ainsi que la dépendance en pH_2 indiquent en effet la participation d'autres phénomènes à la R_s (l'énergie d'activation de nos composés est comprise entre 0.4 et 0.6 eV (cf. Tableau III.3.3) alors que l'énergie d'activation affichée par 8YSZ est de l'ordre de 0.85 eV [2]). Au vu de l'estimation des valeurs de résistance attribuées aux électrodes, l'influence de leur seule conductivité électrique est à exclure (cf. Tableau III.3.2). Le fait que la R_s de LCST-ox soit inférieure à celle de LCST-R malgré une conductivité inférieure d'un ordre de grandeur ($4.7 \cdot 10^{-2}$ contre $4.6 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$) appuie également cette décision. L'effet des différents contacts (interfaces, joints de grain liés à la coalescence des grains, collectage) est alors pris en considération. La faible adhésion que l'on constate entre la couche collectrice de courant et la couche fonctionnelle pourrait alors s'ajouter aux contributions purement ohmiques de l'électrolyte et des électrodes et contribuer à la R_s de façon prépondérante (cf. Figure III.3.10).

Les spectres d'impédance complexe de LST ($x=0.33$) enregistrés à 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ présentent deux contributions. La contribution HF, de $C_{HF}=30 \mu\text{F.cm}^{-2}$ et $E_a(\text{HF})=1.1 \text{ eV}$, semble cohérente avec le phénomène de double couche habituellement relevé à l'interface 8YSZ/cermet Ni-8YSZ ($C \sim 10\text{-}15 \mu\text{F.cm}^{-2}$ et $E_a=1.12 \text{ eV}$) [8] ou 8YSZ/céramique conductrice ($C \sim 20\text{-}60 \mu\text{F.cm}^{-2}$) [9]. Des observations similaires faites sur $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ confirmeraient également cette hypothèse [10]. La R_p totale est cependant dominée par la contribution BF, contribution très largement majoritaire. Sa multiplication par deux lors de la diminution de pH_2 laisserait envisager la conséquence d'une faible activité envers l'adsorption et/ou la dissociation de H_2 en surface, similairement à $\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ testé dans des conditions identiques [8].

Comme le suggère la ressemblance des énergies d'activation ainsi que des évolutions en température des valeurs de f_{BF} et C_{BF} (cf. Figure III.3.7, Figure III.3.8 et Figure III.3.9), les contributions BF de LSTMG et LCST-R sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ semblent également liées au phénomène d'adsorption de H_2 en surface, similairement à LST ($x=0.33$). En revanche, les meilleures performances affichées pour ces deux composés souligneraient une activité envers l'adsorption de H_2 accrue, activité probablement favorisée par la présence de Mn et Ce.

A noter pour LST ($x=0.33$) l'apparition entre 923K et 973K d'une troisième contribution THF active thermiquement, semblable à celle apparaissant pour LSTMG dans les mêmes conditions, de capacité de l'ordre de $10^{-7} \text{ F.cm}^{-2}$. Etant donné le caractère semi-conducteur de LST ($x=0.33$) et LSTMG [5], cette contribution pourrait être liée à une difficulté de transfert de charges électroniques aux joints de grain suite à la diminution de la conductivité conformément à la baisse de la température. Cette contribution étant plus importante pour LSTMG que pour LST ($x=0.33$) malgré une conductivité électrique identique (cf. Tableau III.3.2), au vu des clichés de MEB témoignant d'une microstructure plus fine de ce premier, on peut également mettre en cause une percolation électronique déficiente suite à un traitement de frittage insuffisant.

Bien que stabilisée, la R_p de LCST-ox obtenue à 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ (définie par une seule contribution de type BF) demeure supérieure à celle de LCST-R obtenue dans les mêmes conditions. Comparativement aux observations réalisées par MEBFEG (cf. chapitre II.2.3), ce résultat pourrait témoigner d'une cinétique de réduction lente, aboutissant seulement à une réinsertion partielle du cérium au sein de la

structure d'une part, mais surtout à un ratio Ti^{3+}/Ti^{4+} inférieur (et une concentration $[V_O^{\bullet\bullet}]$ supérieure) d'autre part. L'influence de $[Ti^{3+}]$ ($[V_O^{\bullet\bullet}]$) sur la R_p a déjà été constatée : porteurs de charges électroniques (ioniques) impliqués dans les mécanismes de conduction, des cations Ti^{3+} (lacunes anioniques $V_O^{\bullet\bullet}$) en quantité importante facilitent la mobilité électronique (ionique) et permettent le renouvellement des charges à l'interface, renouvellement nécessaire à la diminution de la surtension de concentration liée à l'oxydation de l'hydrogène [8,11].

Parmi l'ensemble des composés 3D testé sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$, LCST-R affiche les meilleures performances. Son homologue oxydé LCST-ox est légèrement moins bon. Cependant, il devance également LSTMG et LST ($x=0.33$), ce qui ne peut être uniquement imputable à la différence d'épaisseur d'électrode correspondant aux deux types de cellules. Différentes valeurs de R_{p-el} de matériaux d'anode relevées dans la littérature sont regroupées dans le Tableau III.3.4.

Tableau III.3.4 : performances des cellules symétriques (CS) ou cellules complètes à cathode en Pt à l'OCV (CC-Pt), relevées dans la littérature. Grâce à un montage trois électrodes, la R_p des demi-cellules à cathode en Pt ne représente également que la contribution R_{p-el} de l'anode.

matériaux	cellule	références	T (K)	atmosphère	R_{p-el} ($\Omega.cm^2$)
Ni/YSZ	CS	S. Primdahl. [12]	1123	$H_2(97\%)/H_2O(3\%)$	0.11
$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$	CC-Pt	S. W. Tao <i>et al.</i> [13]	1173	$H_2(97\%)/H_2O(3\%)$	0.47
$La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.4}Mn_{0.6}O_3$	CS	Q. X. Fu <i>et al.</i> [10]	1083	$H_2(97\%)/H_2O(3\%)$	0.55
$La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.2}Ti_{0.8}O_{3-\delta}$	CC-Pt	M. Gonzales Cuenca <i>et al.</i> [14]	1123	$H_2(98.7\%)/H_2O(2.3\%)$	22
$La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-\delta}$	CC-Pt	M. Gonzales Cuenca <i>et al.</i> [14]	1123	$H_2(98.7\%)/H_2O(2.3\%)$	28
$Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_3$	CS	P. Blennow <i>et al.</i> [8]	1123	$H_2(97\%)/H_2O(3\%)$	50
$La_{0.35}Sr_{0.65}TiO_{3\pm\delta}$	CC-Pt	O. A. Marina <i>et al.</i> [15]	1123	$H_2(97\%)/H_2O(3\%)$	52
$La_{0.5}Sr_{0.2}TiO_{2.95}$	CS	S. Roudeau [16]	1073	$H_2(97\%)/H_2O(3\%)$	300
$La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$	CC-Pt	K. Yashiro <i>et al.</i> [17]	1073	$Ar/H_2(50\%)/H_2O(2.3\%)$	712
$La_{0.1}Sr_{0.9}TiO_3$	CC-Pt	K. Yashiro <i>et al.</i> [17]	1073	$Ar/H_2(50\%)/H_2O(2.3\%)$	1020

Les performances de LST ($x=0.33$) sont du même ordre de grandeur que celles correspondant à la littérature pour le composé $x=0.20$ de la même famille $La_xSr_{1-x}TiO_{3+\delta}$: après tests sous forme de demi-cellules avec une contre-électrode en Pt, K. Yashiro *et al.* présentent des valeurs de R_{p-el} de $700 \Omega.cm^2$ à 1073K sous $Ar/H_2(50\%)/H_2O(2.3\%)$ pour $La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ [17], contre $770 \Omega.cm^2$ à 1073K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ pour LST ($x=0.33$). Le composé $x=0.10$, $La_{0.1}Sr_{0.9}TiO_3$, affiche quant à lui une R_{p-el} supérieure [17]. Néanmoins, la R_{p-el} de LST ($x=0.33$) à 1123K ($=415 \Omega.cm^2$) demeure supérieure à celle du composé $x=0.35$ issu de la littérature, malgré des conditions de préparation similaires [15]. Une microstructure différente pourrait être à l'origine de cet écart.

En revanche, LCST-R s'avère meilleur candidat que $La_{0.35}Sr_{0.65}TiO_{3\pm\delta}$. Les raisons peuvent incomber à la présence de Ce^{3+} et/ou à un ratio Ti^{3+}/Ti^{4+} supérieur. Néanmoins, comme en témoignent les

moins bonnes performances de LCST-ox, le manque de stabilité rédox assombrit les perspectives de ce matériau. En effet, l'apport de la cérine CeO_2 sur le comportement électrochimique semble limité. Bien que meilleur que le composé sous-stœchiométrique $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_{2,95}$ [16], la R_p de LCST-ox (composé bi-phasé constitué du matériau sous-stœchiométrique $\text{La}_{0,23}\text{Sr}_{0,67}\text{TiO}_3$ et de CeO_2) demeure du même ordre de grandeur que celle de $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,65}\text{TiO}_{3\pm\delta}$ issu de la littérature [15] et inférieure à celle de LCST-R.

Malgré l'amélioration des performances apportée par la substitution, nos valeurs demeurent très supérieures à celles affichées par $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$ [10] et Ni/YSZ [12]. D'après les observations relevées dans la littérature [18,19,20], au vu de la configuration des cellules symétriques testées (couche fonctionnelle de faible épaisseur et couche collectrice de Ni fortement conductrice électronique) et du niveau de conductivité électrique de nos composés ($>1 \text{ S.cm}^{-1}$ pour LST ($x=0.33$) et LSTMG), ces écarts pourraient provenir d'un niveau de conductivité ionique inférieur aux réquisits, ce qui limiterait la délocalisation des zones de point triple, similairement à $\text{Sr}_{0,94}\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_3$ [8].

III. 3. 1. 2. a. c) Conclusions

Quelque soit la nature du substituant (Mn ou Ce), son effet sur les performances électrochimiques est positif. Par contre, une faible activité envers l'adsorption et/ou la dissociation de H_2 en surface ainsi qu'un faible niveau de conductivité ionique de la part de nos composés 3D pourraient affecter les performances électrochimiques globales. Au vu de cette remarque, notons que, bien que les composés 3D étudiés précédemment n'aient pas pu être tous testés, il n'en aurait pas été forcément ainsi. Il semble donc important de mettre l'accent sur la recherche de composés à conductivité ionique élevée.

III. 3. 1. 2. b) Les titanates de strontium à structure 2D

Les composés à structure 2D $\text{La}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{17}$ (LST415) et $\text{La}_4\text{SrTi}_{4,75}\text{Mn}_{0,25}\text{O}_{17}$ (LSTM415) sont moins bons conducteurs électroniques que leurs homologues 3D. En revanche, leur activité catalytique supérieure vis-à-vis de l'activation du méthane en condition de vaporeformage en fait de bons prétendants au poste de matériaux d'anode pour application SOFC fonctionnant directement sous méthane. De plus, cette position est renforcée par l'absence de dépôt de carbone après test catalytique sur poudre, malgré un mélange réactionnel $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=10:1$ favorable au cokage. La recherche d'informations complémentaires sur les mécanismes électrochimiques régissant leur comportement a été menée par spectroscopie d'impédance complexe sous hydrogène.

III. 3. 1. 2. b. a) Résultats

Les spectres d'impédance complexe du composé 2D LST415, enregistrés sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ et $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$, sont affichés sur les Figure III.3.12 et Figure III.3.13.

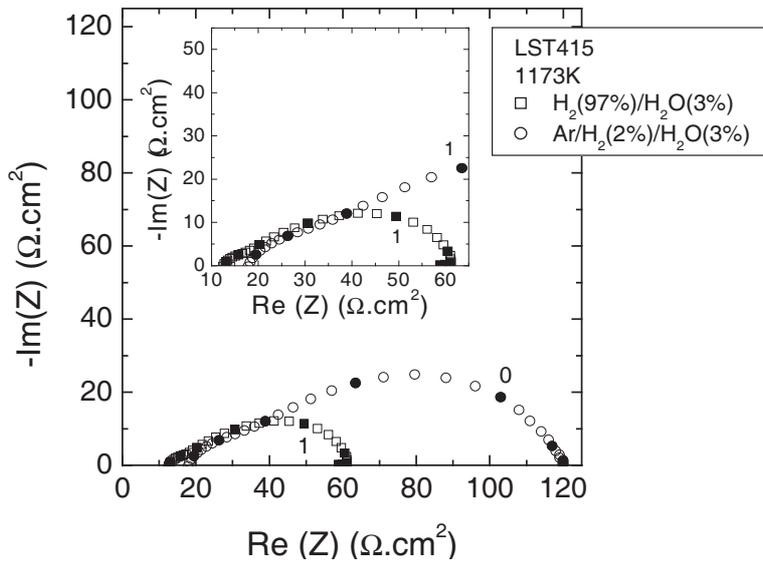


Figure III.3.12 : spectres d'impédance complexe à 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ et sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ de la cellule symétrique à électrode LST415. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

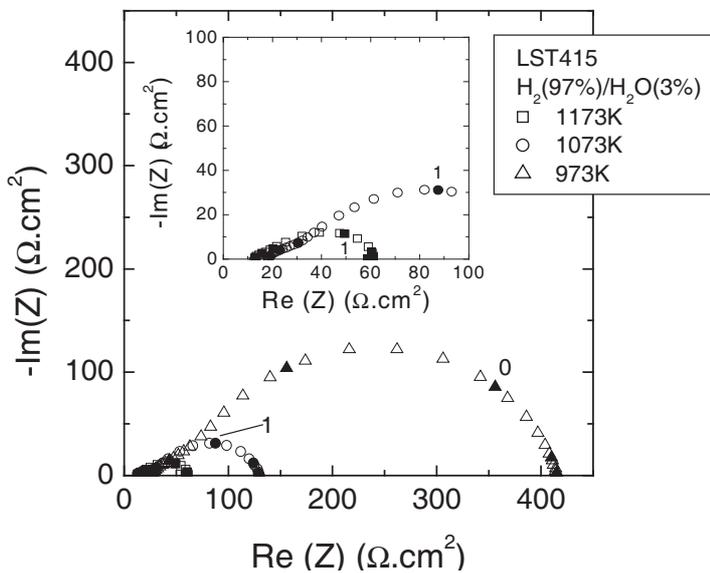


Figure III.3.13 : spectres d'impédance complexe à 973K, 1073K et 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ de la cellule symétrique à électrode LST415. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

Deux contributions sont observées sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$: une contribution HF et une contribution MF. Le comportement en température de LST415 est similaire à celui de LST415. Les caractéristiques des affinements de ces données sont données en annexe. Les principales caractéristiques déduites des mesures d'impédance complexe sont rapportées dans le Tableau III.3.5.

$H_2(97\%)/H_2O(3\%)$	R_s	E_a	HF		MF		R_p
			R_{HF}	E_a	R_{MF}	E_a	
1173K							
LST415	12.6	0.34	3.63	1.14	52.4	1.05	56.0
LSTM415	7.91	0.44	2.51	1.10	40.8	1.28	43.3

Tableau III.3.5 : principales caractéristiques déduites de l'affinement des spectres d'impédance complexe de LST415 et LSTM415, mesurés à 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ (R en $\Omega.cm^2$ et E_a en eV).

A 1173K sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$, la fréquence de chacune des deux contributions HF et MF demeure du même ordre de grandeur. L'énergie d'activation associée à R_s est quant à elle identique à celle sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ (~ 0.3 eV) ($R_p=104 \Omega.cm^2$ à 1173K). Les caractéristiques de ces affinements sont précisées en annexe.

Les représentations d'Arrhénus en fonction de la température des f_i , R_i et C_i sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ de LST415 et LSTM415 sont tracées sur les Figure III.3.14, Figure III.3.15 et Figure III.3.16. Elles traduisent graphiquement les grandes similitudes existant entre les contributions HF et MF de chaque composé.

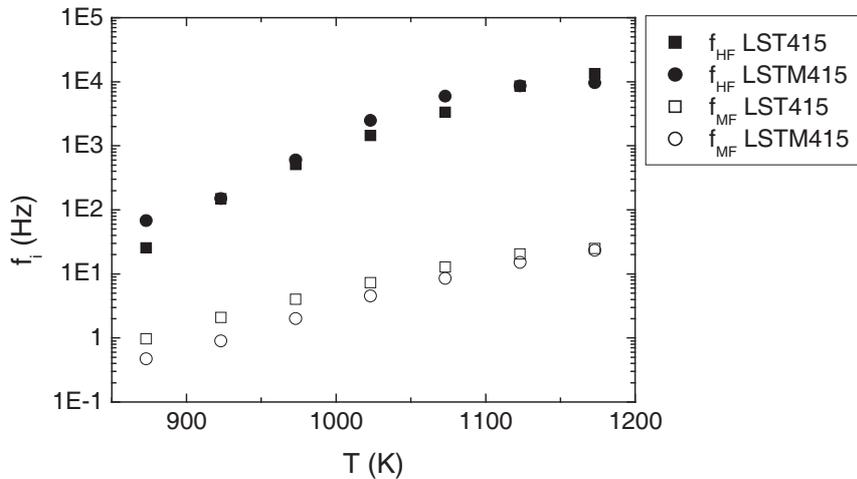


Figure III.3.14 : représentations d'Arrhénus des fréquences caractéristiques f_i des contributions HF et MF de LST415 et LSTM415 sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$.

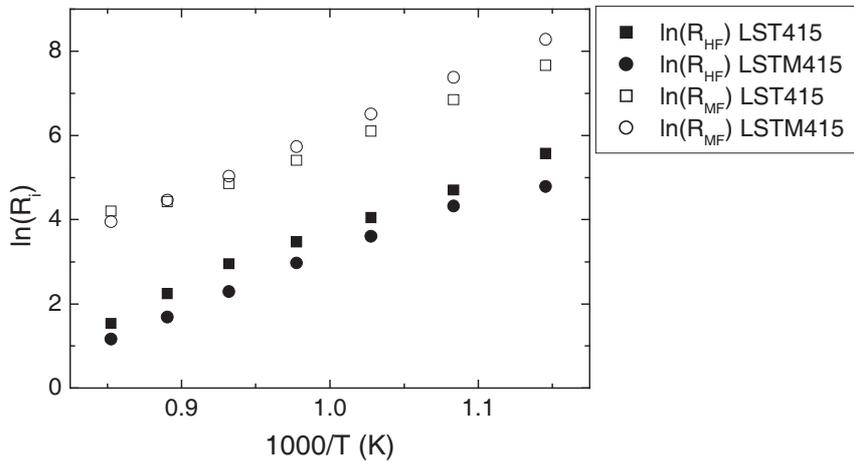


Figure III.3.15 : représentations d'Arrhénus des résistances spécifiques R_i des contributions HF et MF de LST415 et LSTM415 sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$.

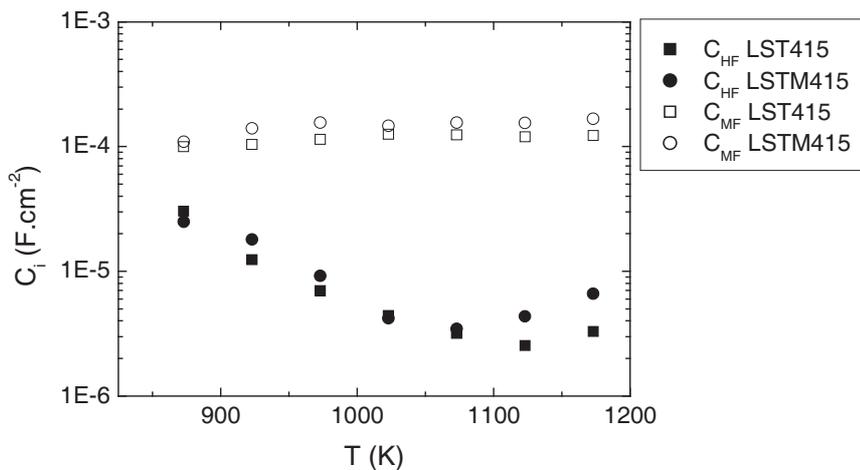


Figure III.3.16 : représentations d'Arrhénus des capacités spécifiques C_i des contributions HF et MF de LST415 et LSTM415 sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$.

Les clichés MEB de LST415 et LSTM415 sont représentés sur la Figure III.3.17. Les deux composés présentent des caractéristiques microstructurales semblables.

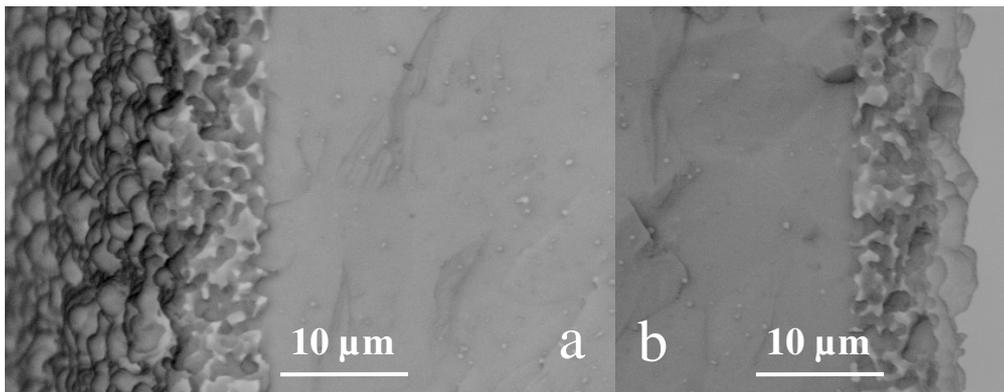


Figure III.3.17 : clichés MEB de LST415 (a) et LSTM415 (b), en mode « électrons secondaires ».

III. 3. 1. 2. b. b) Discussion

A 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$, les R_s des électrodes constituées des composés 2D LST415 et LSTM415 sont supérieures à celles affichées par les composés 3D. La dépendance de R_s en pH_2 associée à celle en température, ainsi qu'une énergie d'activation proche de celle déduite des mesures de conductivité électrique réalisées dans le chapitre III. 2, témoigneraient de l'effet résistif limitant de l'électrode elle-même. Néanmoins, comme pour les composés 3D, ceci ne semble pas être la seule raison : en effet, $R_{8YSZ} \gg 2.R_{\text{électrode}}$ et $R_s(\text{LSTM415}) < R_s(\text{LST415})$ alors que $\sigma(\text{LST415}) > \sigma(\text{LSTM415})$. De plus, le fait que $R_s \neq R_{8YSZ} + 2.R_{\text{électrode}}$ signalerait la présence d'une résistance R_{contact} pouvant être liée aux différentes interfaces ainsi qu'à une plus mauvaise coalescence des grains de l'électrode LST415 que de ceux de l'électrode LSTM415.

Sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$, quelque soit la contribution, les comportements de LST415 et LSTM415 sont similaires. Concernant la contribution HF, l'évolution linéaire de R_{HF} dans la représentation d'Arrhénius laisse présager d'un seul type de phénomène électrochimique qui, au vu de son énergie d'activation (~ 1.1 eV) et de sa capacité spécifique ($C_{BF} \sim 1.10^{-5}$ F.cm²), pourrait provenir d'une capacité de double couche entre l'électrode et 8YSZ, similairement à $Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_3$ [8]. L'inflexion se produisant à 1073K lors de l'évolution de f_{HF} (qui est liée à celle de C_{HF}) n'indiquerait donc pas l'apparition d'un phénomène électrochimique différent, mais simplement d'une modification pouvant être liée à une modification de l'interface électrode/8YSZ lors de la diminution de la température. La contribution HF de LSTM415 étant inférieure à celle de LST415, un effet positif du manganèse sur le transfert des charges à l'interface est donc pressenti.

Concernant la contribution MF, bien que $R_{MF}(\text{LSTM415}) < R_{MF}(\text{LST415})$ à 1173K, la tendance s'inverse rapidement, dès $T < 1123$ K (cf. Figure III.3.15), l'énergie d'activation de LST415 étant inférieure à celle de LSTM415. Similairement à $Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_3$, cette contribution pourrait être liée aux phénomènes de diffusion surfacique de l'hydrogène de sa zone d'adsorption vers une ZPT, diffusion influencée par la présence du manganèse [8].

Parallèlement, notons que le changement de p_{H_2} via le passage de $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ à $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ entraîne l'apparition d'une contribution de type MF chez le composé 3D LST ($x=0.33$). La grande similitude des paramètres C_{MF} et f_{MF} avec ceux de LST415 et LSTM415 à 1173K sous la même atmosphère laisse supposer la manifestation d'un phénomène identique pour ces trois composés.

Quant à l'absence de contribution BF pour LST415 et LSTM415, deux raisons peuvent être invoquées : la première serait une taille de porosité plus importante que LST ($x=0.33$), ce qui favoriserait la diffusion des gaz au sein de l'électrode en diminuant la surtension de concentration. La deuxième raison ferait intervenir, à l'opposé des composés 3D, une activité surfacique accrue de LST415 et LSTM415 vis-à-vis de l'adsorption et/ou la dissociation de H_2 .

Les performances de LST415 sont voisines de celles de $La_{0.35}Sr_{0.65}TiO_{3\pm\delta}$ [15] et $Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_3$ [8]. Contrairement à $Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_3$, le faible niveau de performance de LST415 pourrait être imputé à une conductivité électronique déficiente : alors qu'elle est de 120 S.cm^{-1} à 1273K sous $N_2/H_2(9\%)$ pour $Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_3$ [11], elle n'excède pas $2.3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1073K sous $N_2/H_2(3\%)$ pour LST415. Néanmoins, répondant aux pré-requis imposés par ce type de configuration de cellules (couche fonctionnelle de faible épaisseur surmontée d'une couche collectrice à conductivité électronique élevée), à savoir une conductivité supérieure à $1.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ [19,20], il paraît étrange que la répercussion d'un faible niveau de conductivité électronique soit aussi importante. Contrairement à ce qui était attendu, une déficience du collectage du courant liée à la couche de nickel pourrait alors être envisagée : une croissance importante des grains de cette dernière lors du frittage, conjuguée à une mauvaise adhésion à la couche fonctionnelle (cf. Figure III.3.10, similairement aux composés 3D), pourrait alors se rapprocher des caractéristiques d'un collectage ponctuel plutôt que surfacique, comme illustré par M. Gonzales Cuenca *et al.* [14] sur la Figure III.3.18. S'éloignant des conditions idéales recherchées [19,20], une faible conductivité électronique de l'électrode redeviendrait alors préjudiciable.

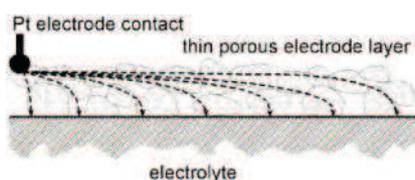


Figure III.3.18 : illustration de la création de lignes de courant à travers une électrode lors d'un collectage du courant « ponctuel », préjudiciable dans le cas de matériaux à faible conduction électronique [14].

Une conductivité ionique inférieure aux attentes et qui limiterait la délocalisation de la réaction d'électrode à une faible surface de l'électrode pourrait également affecter les performances globales. N'ayant pas pu être effectuée dans le cadre de cette thèse, la détermination de la conductivité ionique de LST415 sera réalisée par la suite grâce à des analyses par échange isotopique de l'oxygène.

III. 3. 1. 2. b. c) Conclusions

Bien que ne rivalisant pas avec les meilleurs matériaux de la littérature, et ce probablement pour des raisons liées à des problèmes de collectage du courant et donc extrinsèques aux composés eux-mêmes, l'apport globalement positif d'une baisse de la dimensionnalité sur les performances électrochimiques, et plus

particulièrement sur l'adsorption/dissociation de l'hydrogène, est avéré : les composés 2D LST415 et LSTM415 sont effectivement meilleurs que leurs homologues LST ($x=0.33$) et LSTMG testés dans les mêmes conditions. La R_p de LST415 et LSTM415 demeure également légèrement inférieure à celle du composé LCST-ox, c'est-à-dire LCST-R ayant subi un cycle de réoxydation. Par la suite, bien que LSTM415 s'avère légèrement meilleur que LST415 au niveau des résultats électrochimiques, et notamment en ce qui concernerait le transfert de charges, au vu de l'ensemble des propriétés et particulièrement les propriétés catalytiques (cf. chapitre III. 1), il semble opportun de choisir le composé lamellaire LST415 dans le but d'optimiser ses performances.

III. 3. 1. 3 Optimisation des performances

L'amélioration des performances du composé 2D LST415 a été réalisée en trois étapes : la première se focalise sur l'optimisation de la composition, en faisant intervenir le mélange du composé d'anode avec le matériau d'électrolyte 8YSZ dans un ratio volumique 1:1, la deuxième sur celle de la microstructure via une optimisation de la température de frittage, tandis que la troisième s'intéresse à l'épaisseur de la couche fonctionnelle.

III. 3. 1. 3. a) Optimisation de la composition

Le composé testé est constitué du mélange de LST415 et 8YSZ dans un ratio volumique de 1:1.

III. 3. 1. 3. a. a) Résultats

Les spectres d'impédance complexe du mélange LST415-8YSZ (ratio volumique de 1:1) ayant subi un frittage de 1573K/3h (également dénommée par la suite LST415-8YSZ-c), enregistrés sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ et $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$, sont affichés sur les Figure III.3.19 et Figure III.3.20.

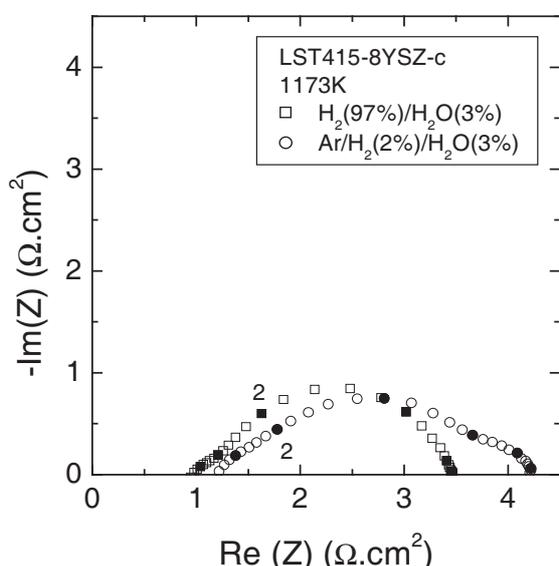


Figure III.3.19 : spectres d'impédance complexe à 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ et sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ de la cellule symétrique à électrode LST415-8YSZ-c. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

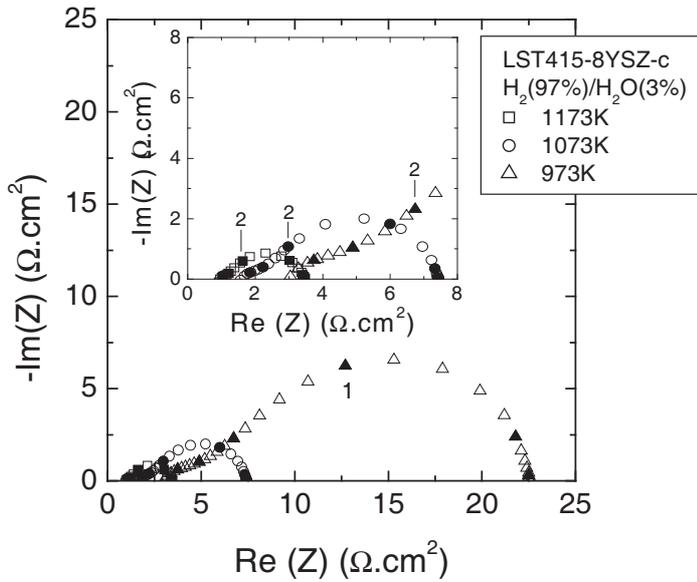


Figure III.3.20 : spectres d'impédance complexe à 973K, 1073K et 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%) de la cellule symétrique à électrode LST415-8YSZ-c. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

Similairement à LST415 seul, deux contributions, de type HF et MF, sont enregistrées à 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%). Une troisième contribution de type BF apparaît sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%). Les caractéristiques des affinements de ces données sont précisées en annexe. Les principales caractéristiques déduites des mesures d'impédance complexe sont affichées dans le Tableau III.3.6 et sont comparées à celle de LST415 seul.

H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)	R _s	E _a	HF		MF		R _p
			R _{HF}	E _a	R _{MF}	E _a	
1173K							
LST415	12.6	0.34	3.63	1.14	52.4	1.05	56.0
LST415-8YSZ-c	0.97	0.60	0.34	1.18	2.16	1.11	2.50

Tableau III.3.6 : principales caractéristiques déduites de l'affinement des spectres d'impédance complexe de LST415 et LST415-8YSZ-c, après mesure à 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%) (R en Ω.cm² et E_a en eV).

III. 3. 1. 3. a. b) Discussion

Le mélange LST415-8YSZ s'avère avoir un effet positif sur les performances de la cellule symétrique, diminuant la R_s et la R_p d'un facteur de, respectivement, ~15 et ~13 par rapport à LST415 seul. L'amélioration de la R_s pourrait être imputable à la diminution de la résistance d'interface grâce à l'amélioration de l'adhésion chimique entre l'électrolyte et l'électrode suite à la présence de 8YSZ en son sein. Cependant, ce ne semble pas être la seule raison, come en témoigne la différence d'énergie d'activation entre les deux configurations, différence qui serait plutôt liée à un changement des chemins de conduction (électronique pour LST415 et ionique pour 8YSZ).

La contribution HF est divisée par dix lors du passage de l'électrode LST415 à l'électrode LST415-8YSZ-c (R_{HF}=3.63 et 0.31 Ω.cm², respectivement). Dans le cas de La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.4}Mn_{0.6}O₃, Q. X. Fu *et al.* remarquent également l'influence positive de la présence de 8YSZ sur la contribution HF des spectres d'impédance complexe, contribution étant attribuée à la capacité de double couche entre le matériau d'électrolyte et le matériau d'électrode. Cette diminution de R_{HF} d'un facteur dix entre La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.4}Mn_{0.6}O₃

et $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3/8\text{YSZ}$ s'expliquerait par la faible conductivité ionique initiale de $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ seul par rapport à 8YSZ, limitant alors la délocalisation de la surface active à l'interface électrode-électrolyte ou zone très proche [10]. Dans notre cas, la diminution du même ordre de grandeur de la contribution HF lors du passage de l'électrode LST415 à l'électrode LST415-8YSZ-c ($R_{\text{HF}}=3.63$ et $0.31 \Omega.\text{cm}^2$, respectivement) témoignerait également d'une conductivité ionique du matériau d'électrode plus faible que celle de 8YSZ.

La baisse de la R_p est également attribuable à la diminution de la contribution majoritaire de type MF de LST415-8YSZ-c. A 1173K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$, la part résistive de cette contribution est divisée par environ vingt-cinq entre LST415 seul et LST415-8YSZ-c. De fréquence caractéristique identique, un seul et même phénomène limitant semble à l'origine de cette contribution pour les deux configurations. D'après l'analyse des résultats obtenus sur LST415 seul, elle serait associée au processus de diffusion surfacique de l'hydrogène, similairement à $\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ [8]. D'après P. Blennow *et al.*, ce processus impliquerait un transfert de l'hydrogène adsorbé par migration d'ion hydroxyde entre le matériau d'électrode et 8YSZ, semblablement au phénomène de « spillover » de l'hydrogène à la surface d'un cermet Ni/YSZ [21,22,23]. La ZPT serait alors légèrement délocalisée, la réaction d'oxydation de l'hydrogène se produisant réellement en surface de 8YSZ. Suite à l'ajout de 8YSZ à LST415, la diminution de cette contribution MF serait alors principalement liée à l'augmentation du nombre de sites réactionnels au sein de l'électrode.

En termes d'effet sur la R_p , ces résultats sont en accord avec ceux de S. Roudeau [16] et P. Blennow *et al.* [8] (cf. Tableau III.3.4 et Tableau III.3.7). La valeur de $R_{p\text{-él}}$ de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{2.95}$ à 1073K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ est fortement améliorée via l'intercalation entre l'électrode et l'électrolyte d'une couche d'accommodation constituée d'un mélange massique $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{2.95}/\text{YSZ}$ de ratio 1:1, passant de $712 \Omega.\text{cm}^2$ à $67 \Omega.\text{cm}^2$, respectivement [16]. De même, la R_p de $\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ se voit divisée par cinq [8]. Dans le cas d'un conducteur mixte à conduction ionique déficiente, la principale raison invoquée serait l'amélioration de la diffusion ionique au sein de l'électrode via les chemins de percolation ionique de 8YSZ, ce qui augmenterait donc le nombre de sites réactionnels en favorisant la délocalisation des ZPT et diminuerait ainsi les limitations par la diffusion surfacique de l'hydrogène de son lieu d'adsorption à son lieu de consommation [8,10].

Tableau III.3.7 : performances des cellules symétriques (CS) ou cellules complètes à cathode en Pt à l'OCV (CC-Pt), relevées dans la littérature. Grâce à un montage trois électrodes, la R_p des demi-cellules à cathode en Pt ne représente également que la contribution $R_{p\text{-él}}$ de l'anode.

matériaux	cellule	références	T (K)	atm.	$R_{p\text{-él}} (\Omega.\text{cm}^2)$
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{YSZ}$	CC-Pt	S. W. Tao <i>et al.</i> [13]	1173	$\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$	0.26
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3/\text{YSZ}$	CS	Q. X. Fu <i>et al.</i> [10]	1129	$\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$	0.32
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.94}\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{YSZ}$	CS	Q. X. Fu <i>et al.</i> [24]	1123	$\text{Ar}/\text{H}_2(20\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$	0.34
$\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3/\text{YSZ}$	CS	P. Blennow <i>et al.</i> [8]	1123	$\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$	8.2
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_{2.95}/\text{YSZ}$	CS	S. Roudeau [16]	1173	$\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$	10

III. 3. 1. 3. a. c) Conclusions

L'ajout de 8YSZ à LST415 améliore fortement les performances initiales de LST415, divisant la R_s et la R_p d'un facteur de, respectivement, ~ 15 et ~ 13 par rapport à LST415 seul. La diminution de la résistance d'interface ainsi que l'augmentation du nombre de sites réactionnels suite à l'apport par 8YSZ de chemin de percolation ionique en seraient à l'origine. Ces observations renseigneraient d'un niveau de conductivité ionique de l'électrode LST415 plus faible que celui de 8YSZ. Dans son comportement électrochimique, LST415 se rapprocherait alors d'un conducteur électronique pur, d'où l'analogie entre les hypothèses de mécanismes de diffusion surfacique de l'hydrogène de LST415-8YSZ avec celles d'un cermet Ni/YSZ. Cependant, bien que n'ayant pu être réalisée dans le cadre de cette thèse, la caractérisation complète des propriétés de transport de LST415 par des analyses par échange isotopique de l'oxygène s'avèrerait nécessaire pour conclure sur ce fait.

III. 3. 1. 3. b) Optimisation de la température de frittage

L'influence de la température de frittage sur la microstructure a ensuite été évaluée via l'étude comparative des performances des cellules symétriques frittées à 1473K/3h (LST415-8YSZ-a), 1523K/3h (LST415-8YSZ-b), 1573K/3h (LST415-8YSZ-c) et 1623K/3h (LST415-8YSZ-d) sous air (cf. Figure III.3.21).

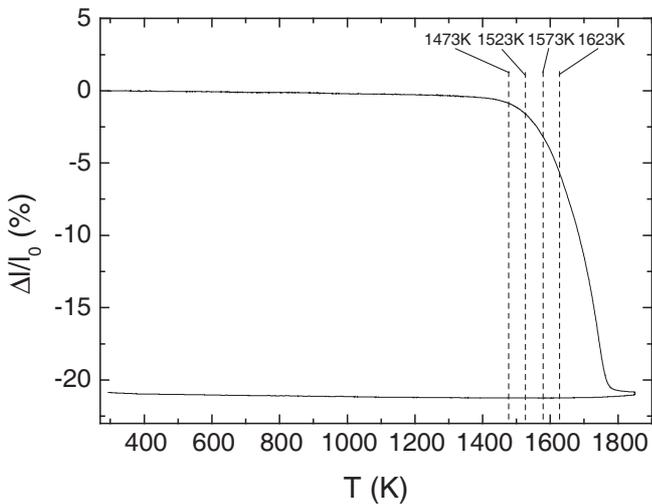


Figure III.3.21 : courbe dilatométrique en fonction de la température de LST415-8YSZ (courbe corrigée de la dilatation). Les traits en pointillés représentent les différentes températures choisies pour le frittage des électrodes à base de LST415-8YSZ.

Le Tableau III.3.8 répertorie l'ensemble des caractéristiques des cellules symétriques à électrode de type LST415-8YSZ-x (x=a,b,c,d) testées.

	atm.	T (K)	durée (h)	électrolyte (μm)	électrodes (μm)
LST415-8YSZ-a	air	1473	3	180	8
LST415-8YSZ-b	air	1523	3	170	8
LST415-8YSZ-c	air	1573	3	180	7
LST415-8YSZ-d	air	1623	3	165	7

Tableau III.3.8 : conditions de frittage et caractéristiques structurales des cellules symétriques électrode de type LST415-8YSZ-x (x=a,b,c,d).

III. 3. 1. 3. b. a) Résultats

Les spectres d'impédance complexe sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ et $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ de LST415-8YSZ-b et LST415-8YSZ-d présentent le même profil que ceux de LST415-8YSZ-c, précédemment affichés en Figure III.3.19 et Figure III.3.20. Deux contributions sont observées : une contribution MF et une contribution HF. Leurs fréquences caractéristiques demeurent identiques d'un composé à l'autre. Par contre, ceux de LST415-8YSZ-a, représentés sur les Figure III.3.22 et Figure III.3.23, sont différents : les fréquences des deux contributions affichées sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ sont supérieures chacune d'un ordre de grandeur par rapport à celles affichées par LST415-8YSZ-x ($x=b,c,d$). De plus, à $T < 973K$ apparaît un plateau à phase constante nécessitant la considération d'une troisième contribution de type BF.

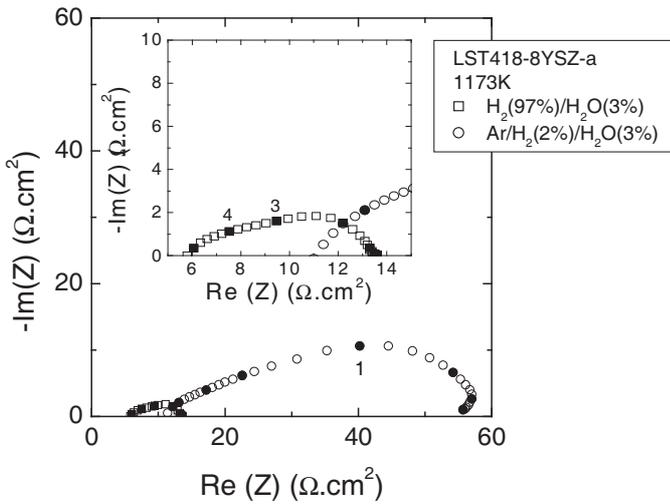


Figure III.3.22 : spectres d'impédance complexe à 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ et sous $Ar/H_2(2\%)/H_2O(3\%)$ de la cellule symétrique à électrode LST415-8YSZ-a. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

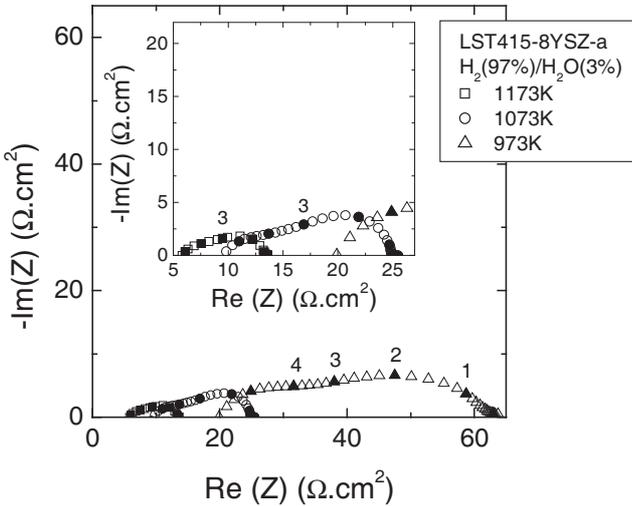


Figure III.3.23 : spectres d'impédance complexe à 973K, 1073K et 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ de la cellule symétrique à électrode LST415-8YSZ-a. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

Les caractéristiques des affinements de ces données sont affichées en annexe. Les principales caractéristiques déduites des mesures d'impédance complexe sont comparées à celle de LST415 seul dans le Tableau III.3.9.

H ₂ (97%)/H ₂ O(3%) 1173K	R _s	E _a	HF		MF		R _p
			R _{HF}	E _a	R _{MF}	E _a	
LST415	12.6	0.34	3.63	1.14	52.4	1.05	56.0
LST415-8YSZ-a	5.8	0.45	3.28	0.66	4.41	0.84	7.69
LST415-8YSZ-b	1.15	0.57	0.35	1.12	1.99	1.01	2.34
LST415-8YSZ-c	0.97	0.60	0.34	1.18	2.16	1.11	2.50
LST415-8YSZ-d	2.69	0.64	1.41	1.32	8.56	0.88	9.97

Tableau III.3.9 : principales caractéristiques déduites de l'affinement des spectres d'impédance complexe de LST415 et LST415-8YSZ-x (x=a,b,c,d), après mesure à 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%) (R en Ω.cm² et E_a en eV).

A 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%), la R_p minimale est obtenue pour LST415-8YSZ-b. Bien que pouvant paraître peu significatif par rapport à la valeur de LST415-8YSZ-c à cette même température, ce minimum est confirmé par le renforcement des écarts de valeurs de R_p à des températures de tests inférieures (cf. annexe). Par contre, la résistance série R_s minimale est affichée par LST415-8YSZ-c. L'évolution en fonction de la température de frittage des valeurs des R_s et R_p de LST415-8YSZ-x (x=a,b,c,d) à 1173K et 973K sous H₂(97%)/H₂O(3%) est représentée graphiquement sur la Figure III.3.24.

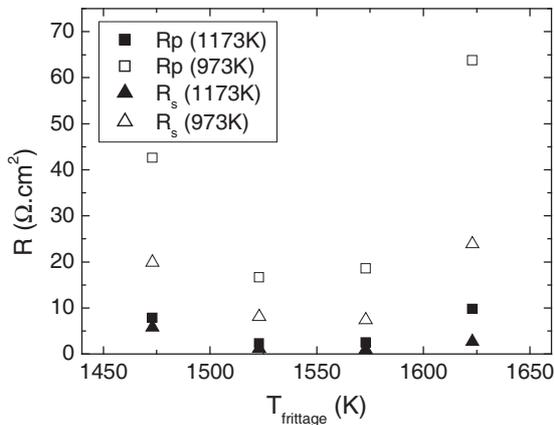


Figure III.3.24 : évolution en fonction de la température de frittage de R_s et R_p des membres x de la famille LST415-8YSZ-x, mesurées par spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques à 973K et 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%).

Le passage de H₂(97%)/H₂O(3%) à Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) entraîne une légère augmentation de R_{HF} et R_{MF}, et une perte d'environ un ordre de grandeur pour C_{HF} et C_{MF}. Il entraîne également l'apparition d'une troisième contribution BF (R_{BF}~0.5 Ω.cm², C_{BF}~1.10⁻¹ F.cm⁻²) à 1173K sous Ar/H₂(2%)/H₂O(3%) pour LST415-8YSZ-b et -c. Alors que cette contribution demeure jusqu'à 1073K pour LST415-8YSZ-b, elle ne subsiste que jusqu'à 1123K pour LST415-8YSZ-c et est absente pour le composé LST415-8YSZ-d.

Les clichés MEB obtenus après test sur les cellules LST415-8YSZ-x (x=a,b,c,d) sont donnés à la Figure III.3.25. L'observation de l'interface électrode/8YSZ ne témoigne d'aucun problème de délamination. Par contre, l'interface électrode/Ni ne semble pas posséder une aussi bonne cohésion, similairement aux observations faites précédemment. La microstructure des électrodes devient de plus en plus grossière conformément à l'augmentation de la température de frittage. Parallèlement, suite à l'augmentation de la coalescence des grains, l'épaisseur des électrodes diminue.

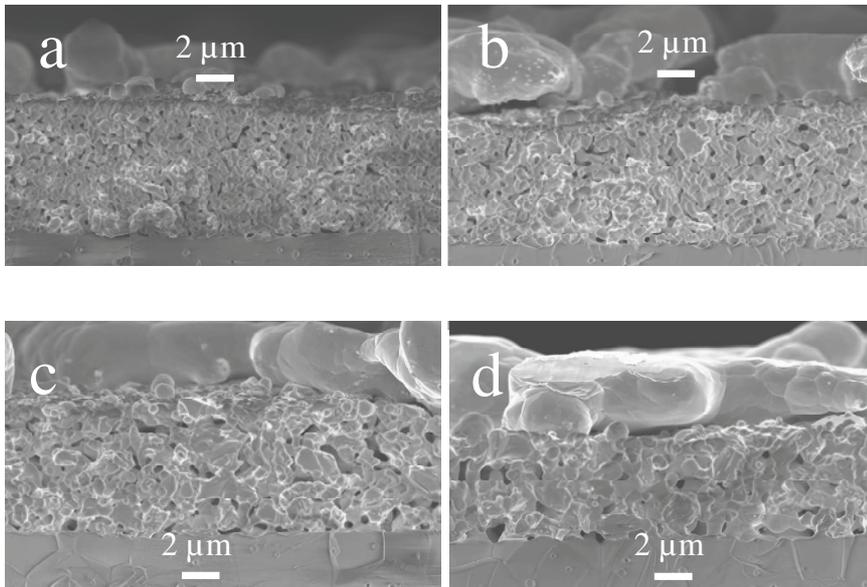


Figure III.3.25 : clichés de MEBFEG en mode « électrons secondaires » des cellules symétriques à électrolyte 8YSZ, composées du mélange LST415-8YSZ fritté sous air à :

(a) 1473K/3h : LST415-8YSZ-a

(b) 1523K/3h : LST415-8YSZ-b

(c) 1573K/3h : LST415-8YSZ-c

(d) 1623K/3h : LST415-8YSZ-d

III. 3. 1. 3. b. b) Discussion

Suite à l'augmentation de la température de frittage, la diminution de R_s dans la série LST415-8YSZ-x observée entre LST415-8YSZ-a (1473K/3h) et LST415-8YSZ-c (1573K/3h) est probablement due à l'amélioration de la percolation ionique et électronique suite à l'augmentation de la coalescence des grains. Cette diminution peut également être due à l'augmentation de la taille des grains accompagnée de la diminution du nombre de joints de grains, à forte contribution résistive. Relevons cependant que, à l'encontre de ces hypothèses, la valeur de R_s de LST415-8YSZ-d (1623K/3h) est supérieure à celle de LST415-8YSZ-c. Au vu des résultats de tests de réactivité, toute apparition de phase parasite découlant d'une réactivité en température entre LST415 et 8YSZ et qui viendrait troubler les performances en rajoutant une interface résistive, est écartée (cf. annexe). Par contre, suite à un frittage excessif, une croissance exagérée des grains pourrait amener à rompre certains chemins de percolation ionique et électronique entre les grains de 8YSZ et LST415, respectivement, entraînant alors une augmentation de R_s .

L'effet de la température de frittage sur R_p est également analysé. La diminution de R_p quand on passe de LST415-8YSZ-a à LST415-8YSZ-b (1523K/3h) serait, similairement au cas de R_s , directement liée à l'augmentation de la coalescence des grains et à l'amélioration de la percolation ionique et électronique des grains de 8YSZ et des grains de LST415, respectivement, ce qui permettrait d'améliorer le transfert des espèces chargées en direction ou au départ des zones réactionnelles, et donc d'améliorer la vitesse de réaction globale. Ensuite, une augmentation supplémentaire de la coalescence et de la croissance des grains via un frittage plus important diminuerait la porosité et la finesse des grains constitutifs de l'électrode, autrement dit la surface active, occasionnant alors une augmentation de R_p .

Concernant LST415-8YSZ-a, l'apparition d'un plateau à phase constante lors de la baisse de la température le différencie de ses homologues. Pouvant être affinée par une troisième contribution de type THF, cette contribution semble être d'origine électronique. Une faible coalescence des grains de LST415, liée

à une température de frittage trop basse, pourrait effectivement déboucher sur une limitation des performances de la cellule, similairement à l'interprétation de P. Blennow *et al.* concernant le comportement de $\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ [8]. Bien que non privilégié dans notre cas, ces derniers préfèrent cependant l'ajout d'une impédance de Gerisher à celui d'un troisième circuit R-CPE au circuit équivalent initial $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ [8,14,25].

Excepté pour LST415-8YSZ-d, l'apparition d'une troisième contribution BF lors du passage à 1173K de $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ à $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ semble témoigner d'une surtension de concentration liée à une déficience d'approvisionnement en réactif à cause d'une l'activité catalytique élevée de LST415 vis-à-vis de l'adsorption/dissociation de l'hydrogène. La disparition de cette contribution avec la baisse de la température témoigne quant à elle de la baisse de la cinétique réactionnelle du matériau, et donc de la délocalisation des phénomènes électrochimiques.

A température et $p\text{H}_2$ constante, l'influence de l'étendue de la surface réactionnelle active sur le ratio $\text{H}_2/\text{surface active}$ est également soulignée par la dépendance de cette contribution avec la température de frittage. En effet, pour un même composé, la diminution de la température de frittage diminue la coalescence des grains et augmente la surface réactionnelle active. Pour les mêmes raisons que précédemment, cette augmentation du ratio $\text{H}_2/\text{surface active}$ lors de la diminution de la température de frittage participerait également à la contribution BF observée sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ pour LST415-8YSZ-b et -c, tout en expliquant son absence pour LST415-8YSZ-d.

A titre de comparaison, ces valeurs de R_p demeurent néanmoins supérieures d'un ordre de grandeur à celles d'un cermet Ni-YSZ mesurées dans des conditions similaires [12].

III. 3. 1. 3. b. c) Conclusions

L'optimisation de la température de frittage s'est faite en comparant la R_p des différentes cellules, celle-ci étant plus importante que R_s . Cette étude a permis de rencontrer le meilleur compromis entre :

- une microstructure fine débouchant sur une grande surface active, ce qui est important pour éviter l'apparition d'une surtension de concentration due à une déficience d'approvisionnement en réactif dans le cas d'un matériau tel que LST415 (i.e., à forte activité électrochimique vis-à-vis de l'hydrogène), et
- une coalescence des grains suffisante afin de minimiser la contribution résistive des interfaces.

Par la suite, le frittage à 1523K/3h sous air relatif à LST415-8YSZ-b sera privilégié.

III. 3. 1. 3. c) Optimisation de l'épaisseur de la couche fonctionnelle

L'effet de l'épaisseur de la couche fonctionnelle a ensuite été évalué en comparant les performances de cellules symétriques frittées selon les conditions retenues précédemment, c'est-à-dire 1523K/3h sous air, et constituées de deux (LST415-8YSZ-b) ou quatre (LST415-8YSZ-b') couches sérigraphiées. Le Tableau

III.3.10 répertorie l'ensemble des caractéristiques des cellules symétriques à électrode de type LST415-8YSZ-x (x= b,b') testées.

	atm.	T (K)	durée (h)	électrolyte (μm)	électrodes (μm)
LST415-8YSZ-b	air	1523	3	170	8
LST415-8YSZ-b'	air	1523	3	130	16

Tableau III.3.10 : conditions de frittage et caractéristiques structurales des cellules symétriques électrode de type LST415-8YSZ-x (x=b,b').

III. 3. 1. 3. c. a) Résultats

Les spectres d'impédance complexe de LST415-8YSZ-b' sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ et $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$, sont affichés sur les Figure III.3.26 et Figure III.3.27. La Figure III.3.28 oppose quant à elle les spectres de LST415-8YSZ-b et LST415-8YSZ-b' enregistrés à 1173K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$. Dans ces conditions, la considération de deux contributions HF (~10 kHz) et MF (~10 Hz), similairement à LST415-8YSZ-b, n'aboutit pas à un affinement satisfaisant. L'ajout d'une troisième contribution HF (100 Hz<f<1 kHz) permet en revanche d'améliorer sensiblement la qualité de l'affinement (cf. annexe). L'évolution des spectres lors de la descente en température sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ confirme effectivement le choix de l'adoption d'une troisième contribution (cf. Figure III.3.27).

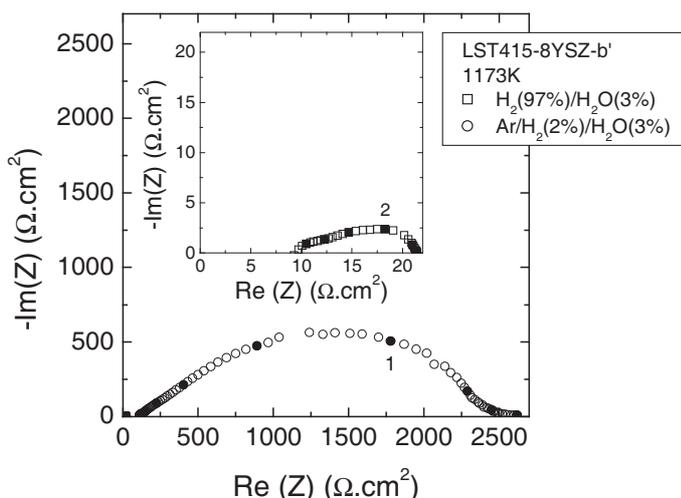


Figure III.3.26 : spectres d'impédance complexe à 1173K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ et sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ de la cellule symétrique à électrode LST415-8YSZ-b'. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

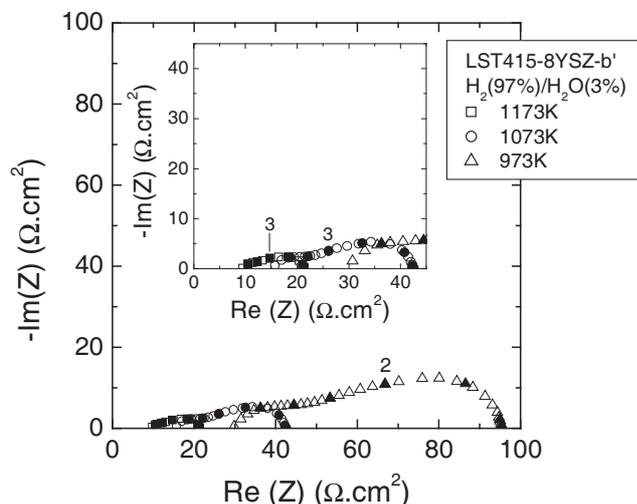


Figure III.3.27 : spectres d'impédance complexe à 973K, 1073K et 1173K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ de la cellule symétrique à électrode LST415-8YSZ-b'. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

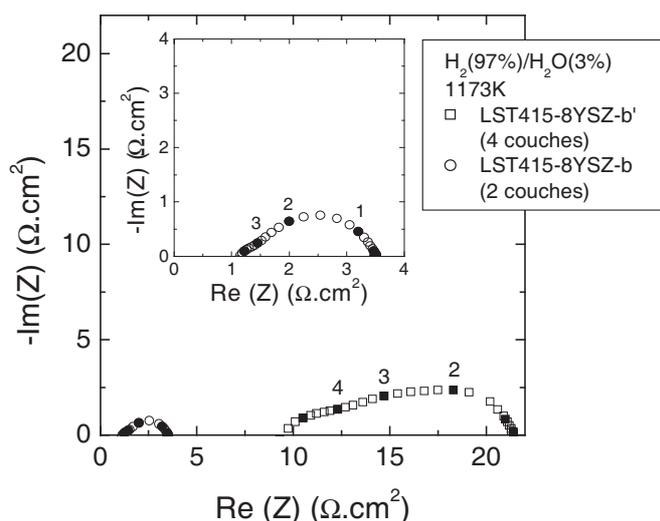


Figure III.3.28 : spectres d'impédance complexe à 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%) des cellules symétriques à électrode LST415-8YSZ-b et LST415-8YSZ-b'. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

Les principales caractéristiques déduites des mesures d'impédance complexe sont données dans le Tableau III.3.11, et sont comparées à celle de LST415-8YSZ-b.

H ₂ (97%)/H ₂ O(3%) 1173K	R _s	E _a	THF		HF		MF		R _p
			R _{THF}	E _a	R _{HF}	E _a	R _{MF}	E _a	
LST415-8YSZ-b	1.15	0.57	-	-	0.35	1.12	1.99	1.01	2.34
LST415-8YSZ-b'	9.5	0.56	3.30	0.83	6.04	0.73	2.67	0.87	12

Tableau III.3.11 : principales caractéristiques déduites de l'affinement des spectres d'impédance complexe de LST415-8YSZ-x (x=b,b'), après mesure à 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%) (R en Ω.cm² et E_a en eV).

L'observation au MEB des cellules après tests est présentée sur la Figure III.3.29. De microstructure identique, l'électrode LST415-8YSZ-b' s'avère effectivement ~2 fois plus épaisse que son homologue LST415-8YSZ-b. La délamination de la couche collectrice de Ni s'observe sur le cliché de LST415-8YSZ-b (cf. Figure III.3.29-a).

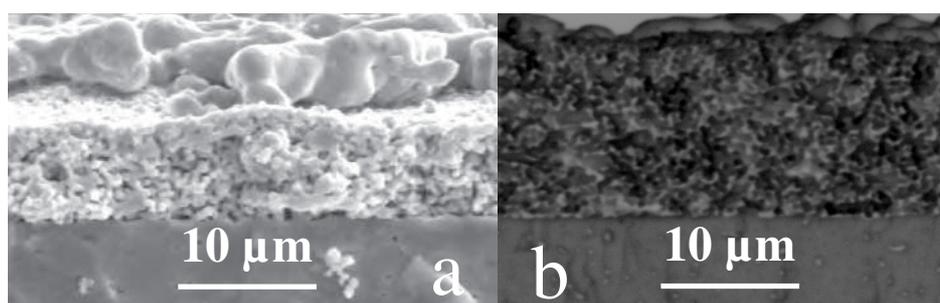


Figure III.3.29 : clichés MEB de LST415-8YSZ-b (a) et LST415-8YSZ-b' (b), en mode électrons secondaires.

III. 3. 1. 3. c. b) Discussion

L'augmentation de l'épaisseur de la couche fonctionnelle entraîne l'augmentation significative de R_s sans toutefois modifier l'énergie d'activation associée (E_a~0.56 eV pour LST415-8YSZ-b' contre E_a~0.58 eV pour LST415-8YSZ-b). La modification de l'épaisseur de la couche fonctionnelle ne semble donc pas avoir une répercussion sur l'origine du phénomène influençant R_s au sein de l'électrode LST415-8YSZ-b. L'augmentation de R_s serait alors imputable à l'augmentation des pertes ohmiques, elles-mêmes dues à

l'association d'un faible niveau de conductivité électronique de LST415 et d'une augmentation de la distance de parcours des électrons entre les sites réactionnels et la couche collectrice suite à l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode [19,20].

Alors que deux contributions suffisaient à expliquer les spectres d'impédance complexe enregistrés sur LST415-8YSZ-b, une troisième contribution doit nécessairement être prise en compte lors de l'affinement des spectres d'impédance complexe enregistrés sur LST415-8YSZ-b'. Après augmentation de l'épaisseur de la couche fonctionnelle, la contribution MF demeure tandis qu'on assiste à la division de la contribution HF de LST415-8YSZ-b en deux contributions de type THF et HF. Notons qu'au vu de l'affirmation d'un plateau à phase constante conformément à la baisse de la température, ce comportement pourrait également être modélisé par une impédance de Gerisher [25]. Cependant, bien que permettant une meilleure modélisation, l'adoption de circuits équivalents comprenant un élément de Gerisher complique sensiblement l'assignation des différentes contributions observées à leurs origines. Dans le cadre de cette étude, un circuit électrique équivalent $R_s \Sigma(R_i Q_i)$ ($i=3$) suffisant à affiner les spectres et afin de faciliter l'interprétation, il n'apparaît pas opportun de faire appel à ce type d'impédance.

Néanmoins, l'accentuation du phénomène de « phase constante » lors de la diminution de la température pourrait témoigner d'une délocalisation accrue des ZPT [25]. En effet, à haute température, l'électrode est suffisamment active pour permettre à l'intégralité des réactifs d'être consommée « en continu » dans un volume réduit proche de l'électrolyte. La délocalisation des ZPT est donc limitée. En revanche, suite à la baisse conjointe de la cinétique de réaction de l'électrode avec la température, une même quantité de réactif aura tendance à se propager d'une ZPT occupée à une ZPT voisine libre, entraînant alors leur délocalisation au sein de la couche fonctionnelle de l'électrode. Celle-ci possédant une conductivité électronique déficiente, la délocalisation des ZPT imposée par la baisse de la température débouche alors sur l'augmentation de R_p conformément à l'augmentation de l'épaisseur. Ces observations rejoignent celles faites par M. D. Gross *et al.* : une couche fonctionnelle d'électrode de conductivité électronique de l'ordre de 10^{-2} S.cm⁻¹ n'est pas rédhibitoire tant que son épaisseur demeure faible, l'acheminement des électrons se cantonnant alors à une zone étroite, limitée entre l'électrolyte et la couche collectrice [19,20]. Un compromis entre conductivité et épaisseur de la couche fonctionnelle est donc à trouver.

III. 3. 1. 3. c. c) Conclusions

De conductivité de l'ordre de 10^{-2} S.cm⁻¹ à 1073K, l'épaisseur optimale de la couche fonctionnelle de l'électrode LST415-8YSZ semble être inférieure ou égale à 8 μ m. Au-delà, la déficience des transferts électroniques au sein du matériau limite les performances de la cellule.

III. 3. 1. 4 Conclusions

Dans la famille des titanates de strontium, la caractérisation par spectroscopie d'impédance fait ressortir les performances électrochimiques accrues des matériaux lamellaires 2D vis-à-vis des matériaux 3D

classiques, ainsi que des composés substitués au manganèse. Parmi les composés 2D, LSTM415 affiche les meilleures performances, avec une valeur de R_p minimale de $43.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 1173K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$. Qui plus est, l'amélioration de l'adhésion à l'interface électrode-électrolyte et/ou l'amélioration de la conductivité ionique augmentent les performances de la cellule symétrique : une électrode constituée d'un matériau composite LST415-8YSZ de ratio volumique 1:1 permet d'atteindre une résistance de polarisation de $2.50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 1173K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$. Ensuite, l'optimisation de la température de frittage permet d'obtenir le meilleur compromis entre une bonne coalescence des grains (nécessaire à l'acheminement des charges électroniques et ioniques à travers l'électrode) et une surface active importante. La variation de l'épaisseur des électrodes permet également d'améliorer les performances. Etant donné le faible niveau de conductivité électronique, une couche fonctionnelle de faible épaisseur est requise. Au final, un frittage à 1523K/3h sous air d'une cellule symétrique à électrode d'épaisseur $8 \mu\text{m}$ permet d'atteindre une valeur de R_p de $2.33 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 1173K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$. C'est cette configuration de l'anode qui sera donc reproduite en vu du test d'une cellule complète.

III. 3. 2 Spectroscopie d'impédance complexe sur cellule complète

Des mesures par spectroscopie d'impédance complexe ont été effectuées sur une cellule complète composée d'une anode LST415-8YSZ-b alimentée sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ et d'une cathode à base de LSM alimentée sous air (diamètre d'électrode de 40 mm). Des enregistrements à l'OCV et à courant imposé, ainsi que des courbes de polarisation, ont été réalisés à différentes températures. Néanmoins, ayant été réalisées sur un banc de tests à deux électrodes (sans électrode de référence), la séparation des contributions anodique et cathodique n'est pas triviale. Afin d'appréhender l'effet de la cathode LSM, l'étude de sa réponse électrochimique à également été menée sur cellule symétrique alimentée sous air. Les interprétations des différents spectres enregistrés sur cellule complète ont ensuite été menées en s'appuyant sur les spectres de LST415-8YSZ-b et LSM enregistrés sur cellules symétriques sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ et sous air, respectivement, tout en tenant compte de l'effet potentiel d'une configuration différente pour chaque enregistrement (*i.e.* cellule complète et cellule symétrique).

III. 3. 2. 1 Démarche expérimentale

III. 3. 2. 1. a) Mise en forme

Deux couches concentriques (40 mm de diamètre) du composé à tester ont été sérigraphiées du côté anodique d'un électrolyte support de 8YSZ de 56 mm de diamètre ($8 \mu\text{m}$ d'épaisseur). L'électrode a ensuite été frittée à 1523K/3h sous air. Du côté cathodique a été appliquée une électrode à base de LSM. L'ensemble a ensuite été fritté à 1323K/3h sous air.

Afin d'assurer le rôle de couche collectrice du courant, une couche d'encre à base de NiO a ensuite été sérigraphiée du côté anodique de la cellule, avant d'être portée à 1273K/1h sous air pour permettre une bonne adhésion de NiO sur le matériau (cf. Figure III.3.30).

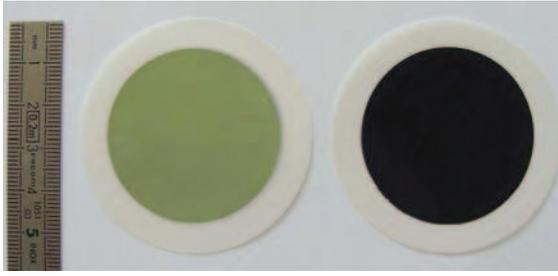


Figure III.3.30 : photo d'une cellule complète de diamètre 56 mm. Du côté anodique (à gauche) ont été sérigraphiées puis frittées sous air deux couches de matériau à tester ainsi qu'une couche de NiO. Du côté cathodique (à droite) ont été sérigraphiées puis frittées, sous air également, six couches de LSM-8YSZ (1:1 en volume) et trois couches collectrices de LSM pure.

III. 3. 2. 1. b) Spectroscopie d'impédance complexe sur cellule complète

La cellule à tester est placée entre deux bagues d'alumine. L'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique est réalisée par de la pâte de verre (traitée thermiquement à 900 °C pendant 1h30) (cf. Figure III.3.31). L'alimentation des gaz anodique et cathodique se fait par le centre ; les gaz sont ensuite évacués par le pourtour de la cellule, directement dans le four, i.e. configuration co-flow radiale.

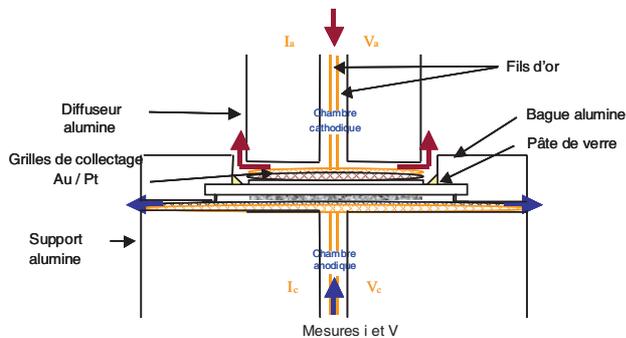


Figure III.3.31: Montage de la cellule et détails du système d'alimentation en gaz combustible et comburant du banc d'essais TOURNESOL.

Pour cet essai, une superposition de deux grilles de collectage est utilisée à la fois côté anode et côté cathode, l'une étant très fine et l'autre plus grossière, comme cela est préconisé dans les procédures SOFC. Nous avons choisi :

- une grille fine de Pt au contact direct de l'électrode, de maillage 3600 mesh/cm², afin d'augmenter les points de contact et donc diminuer les résistances de contact,
- une grille plus épaisse de Au, de maillage 1024 mesh/cm², pour assurer une bonne tenue mécanique.

La mesure du courant et de la tension se fait via des fils d'or mis en contact avec les grilles ci-dessus. Aucune encre n'est ajoutée sur la grille afin de ne pas modifier les propriétés électrochimiques des matériaux étudiés. Une contrainte de compression est appliquée sur le diffuseur supérieur par l'intermédiaire de poids métalliques placés à l'extérieur du four (i.e. 3 kg). L'application de cette contrainte a pour but d'assurer un bon contact entre les grilles et les électrodes (i.e. diminuer les résistances de contact).

Les conditions de gaz sont les suivantes :

- anode : 10 L.h⁻¹ H₂(97%)/H₂O(3%)
- cathode : 30 L.h⁻¹ air

Dans l'objectif d'obtenir des données électrochimiques sur une cellule complète intégrant le matériau d'anode LST415-8YSZ-b, les essais suivants ont été réalisés :

- évaluation de la performance de la cellule en mode SOFC sous H₂(97%)/H₂O(3%).
- évaluation de l'effet de la température sur la performance de la cellule : courbes i-V tracées à 1173, 1073 et 973K.
- estimation du vieillissement de la cellule sur quelques dizaines d'heures.

Le tracé des courbes de polarisation i-V est effectué en mode galvanostatique : un courant est appliqué pendant 120 s par pas de 10 ou 50 mA et la tension est mesurée pendant ces 120 s. L'ASR (Area Specific Resistance) est utilisée comme indicateur de performance et correspond à la pente de la droite correspondant au lissage des points expérimentaux entre l'OCV ($i=0$ A/cm²) et une tension définie dans la partie linéaire de la courbe, typiquement 0.7 V. Des mesures par spectroscopie d'impédance complexe ont également été réalisées entre chaque palier au moyen d'un analyseur en fréquence Solartron 1260, entre 10⁵ et 10² Hz, avec un balayage d'amplitude 10 mA. L'analyse des spectres d'impédance complexe a été réalisée à l'aide du programme ZView2. Les valeurs R_s et R_p ont été normalisées par la surface active S et présentées en Ω.cm².

III. 3. 2. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique sur cellule symétrique à électrode de type LSM alimentée sous air

Les spectres enregistrés à 973, 1073 et 1173K sous air sur cellule symétrique à électrodes de type LSM sont présentés sur la Figure III.3.32.

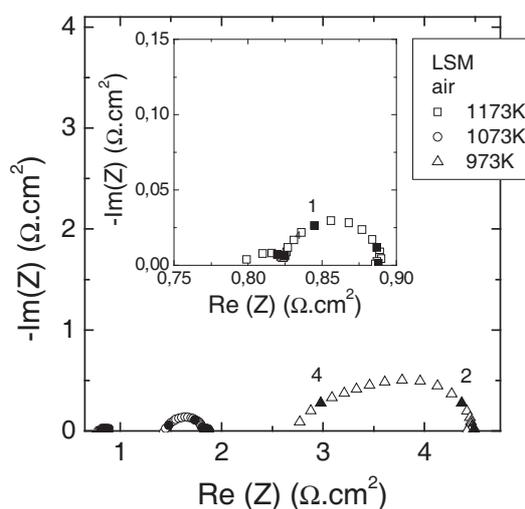


Figure III.3.32 : évolution en fonction de la température des spectres d'impédance complexe de la cellule symétrique à électrode LSM, en fonctionnement sous air. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

A 1173K, R_s et R_p affichent des valeurs de 0.79 et 0.11 Ω.cm², respectivement. Les spectres sont composés de deux contributions : la première, de type HF, et la seconde, de type BF. Les caractéristiques des affinements de ces spectres sont précisées en annexe. Notons qu'à 973K, la contribution BF disparaît au profit d'une contribution MF.

III. 3. 2. 3 Courbes de polarisation

III. 3. 2. 3. a) Résultats

Les courbes de polarisation de la cellule, enregistrées à 1173K, 1073K et 973K, sont représentées sur la Figure III.3.33. Une puissance maximale de $26 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ est relevée à 1173K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$, pour une tension de 0.5 V.

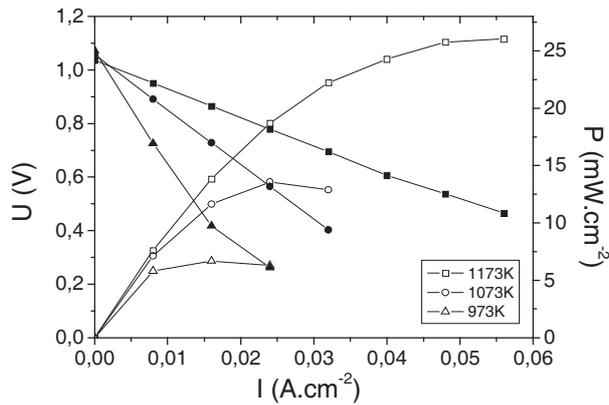


Figure III.3.33 : courbes de polarisation à 973K, 1073K et 1173K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ du côté anodique et sous air du côté cathodique.

Des spectres d'impédance complexe ont été enregistrés aux différents points de fonctionnement. Les évolutions en fonction du courant imposé i des spectres d'impédance complexe à 1173K, 1073K et 973K sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)/\text{air}$ sont représentées sur la Figure III.3.34.

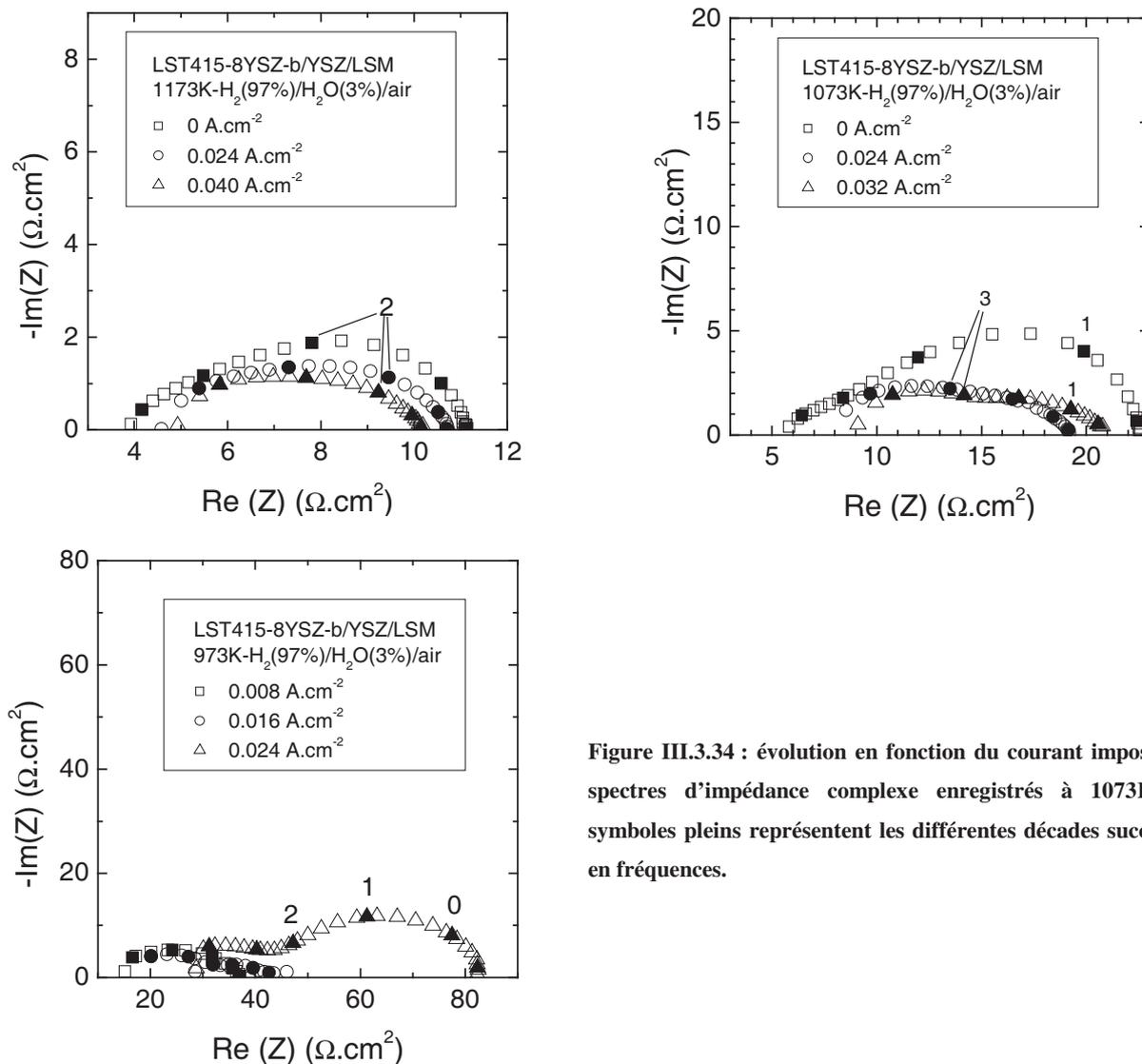


Figure III.3.34 : évolution en fonction du courant imposé i des spectres d'impédance complexe enregistrés à 1073K. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

Quelle que soit la température, l'ensemble des spectres enregistré lors de la variation de courant imposé s'affine par deux contributions de type HF et MF. A l'OCV, l'énergie d'activation (estimée à partir de deux températures seulement) est la même pour chacune des contributions ($E_a \sim 0.94$ eV). Les caractéristiques f_i , R_i et C_i de l'affinement de chaque spectre d'impédance complexe sont données en annexe.

A 1173K, R_s augmente tandis que R_p diminue avec l'augmentation du courant imposé. Cette diminution de R_p est principalement due à la diminution de la contribution MF. A température inférieure, l'évolution de R_s avec la température est identique. Par contre, à $T=1073$ K et 973 K, l'évolution de R_p s'inverse à partir de $i=0.032$ et 0.016 mA.cm⁻², respectivement, la contribution MF augmentant : ce changement est également accompagné d'une diminution de la fréquence caractéristique qui approche alors le domaine des basses fréquences à 973K.

III. 3. 2. 3. b) Discussion

L'augmentation de R_s conformément à celle de i peut être rapprochée de l'augmentation des différentes pertes ohmiques liées au collectage du courant (oxydation en fonctionnement de la couche

fonctionnelle de nickel et du matériau, liée à une augmentation de la pO_2), ainsi qu'à des inhomogénéités liées à la mise en forme lors du passage à l'échelle. La diminution de R_p est quant à elle normale, car elle est liée à la diminution de la résistance électrochimique du matériau en courant. Par contre, le fait qu'elle soit plus élevée que celles obtenues sur cellules symétriques est étrange (à l'OCV sur cellules symétriques, les R_p respectives de LSM et LST415-8YSZ-b sont de 0.11 et 2.83 $\Omega.cm^2$). Un problème de collectage du courant lié à l'accumulation des charges à l'interface LST415-8YSZ-b/Ni, ainsi que l'effet du passage à l'échelle, pourraient être mis en cause. Ajoutons également que les performances pourraient être sous-estimées à cause de la présence d'une très bonne cathode qui concentrerait la réaction de réduction de l'oxygène sur une surface localisée, et donc réellement inférieure à la surface géométrique prise en considération lors de la normalisation de la résistance par la surface.

De plus, l'écart existant entre la cathode de type LSM et l'anode LST415-8YSZ-b dans les conditions de tests sur cellules symétriques laisse supposer que, lors des tests sur cellule complète, les contributions liées à LSM s'effacent face à l'importance de celles de LST415-8YSZ-b. En effet, les fréquences caractéristiques des spectres enregistrés sur cellule complète ne correspondent pas au comportement habituellement observé pour LSM (dont la reproductibilité a pu être confirmée par de nombreuses études menées au laboratoire du CEA). De plus, elles sont relativement proches de celles déduites de l'analyse des spectres obtenus sur cellule symétrique à électrode LST415-8YSZ-b (cf. annexe). Néanmoins, lors de l'augmentation du courant imposé, le changement de comportement s'initiant à 1073K et se confirmant à 973K pourrait témoigner de la manifestation de LSM. Cela semble particulièrement vrai à 973K, température à laquelle les spectres enregistrés sur cellule complète présentent une contribution BF de caractéristiques voisines de celles obtenues pour la cellule symétrique à électrode LSM.

Les performances relevées dans la littérature sur des cellules complètes similaires (électrolyte de type YSZ et cathode de type LSM) sont regroupées dans le Tableau III.3.12.

Tableau III.3.12 : performances de cellules constituées de différents matériaux d'anodes associés à un électrolyte 8YSZ et une cathode à base de LSM. La notation « H₂ hum. » indique le mélange H₂(97%)/H₂O(3%).

matériaux	références	T (K)	atm.	E (V)	i (A.cm ⁻²)	P (mW.cm ⁻²)
CeO ₂ -Pd-YSZ	M. D. Gross <i>et al.</i> [19]	1073	H ₂ hum.	0.7		750
La _{0.4} Sr _{0.6} Ti _{0.4} Mn _{0.6} O ₃ /YSZ	Q. X. Fu <i>et al.</i> [10]	1129	H ₂ hum.	0.7		365
Sr _{0.88} Y _{0.08} TiO ₃ /CeO ₂	X. Sun <i>et al.</i> [26]	1173	H ₂ hum.	1.09		162
La ₂ Sr ₄ Ti ₆ O _{19.8}	J. Canales Vasquez <i>et al.</i> [27]	1173	H ₂ hum.	0.6		76
La ₄ Sr ₈ Ti ₁₂ Mn ₁ O _{38.8}	A. Ovalle <i>et al.</i> [28]	1173	H ₂ hum.		0.5	58
LST415-8YSZ-b	notre étude	1173	H ₂ hum.	0.5		26
La _{0.4} Sr _{0.45} Ba _{0.15} TiO ₃	A. Vincent <i>et al.</i> [29]	1173	H ₂ sec	0.5		19

Avec $R_p=17.3 \Omega.cm^2$ à l'OCV à 1073K sous H₂(97%)/H₂O(3%), les performances de la cellule complète à anode 2D de type LST415-8YSZ-b s'avèrent meilleures que celles des composés 3D La_{0.4}Sr_{0.45}Ba_{0.15}TiO₃ [29] et La_{0.35}Sr_{0.65}TiO₃ ($R_p=52 \Omega.cm^2$) [15], testés dans des conditions similaires. Elles demeurent néanmoins inférieures à celle du composé 3D La₂Sr₄Ti₆O_{19.8} de J. Canales Vasquez *et al.* qui

affiche, grâce à une pré-réduction optimisée, une R_p à l'OCV de $2.97 \Omega.cm^2$ à 1173K sous H_2 pur et une puissance de $76 mW.cm^{-2}$ sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ [27], ainsi qu'à celle de $La_4Sr_8Ti_{12}Mn_1O_{38-\delta}$ [28], ce qui peut paraître étonnant au vu de l'écart de performances ayant pu être observé entre LST415-8YSZ-b et LSTMG (de composition $La_4Sr_8Ti_{11}Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{38+\delta}$ voisine de celle du matériau testé par A. Ovalle *et al.*) lors des tests sous forme de cellule symétrique ($R_p=2.34$ et $163 \Omega.cm^2$ à 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$, respectivement).

III. 3. 2. 3. c) Conclusions

Malgré des résultats encourageants lors des tests préliminaires en configuration « cellule symétrique », le passage une échelle supérieure lors du test sous forme de cellule complète (diamètre de l'électrode de 40 mm au lieu de 10 pour la cellule symétrique) s'avère préjudiciable, les performances demeurant en dessous des attentes. Cependant, cela ne semblerait pas discréditer les propriétés intrinsèques de notre composé.

III. 3. 2. 4 Vieillessement à 1073K sous courant imposé

III. 3. 2. 4. a) Résultats

Une rapide dégradation des performances s'opère au cours du temps lorsque la cellule est laissée à 1073K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$. Après $t=92h$ de vieillissement, la tension affichée à $i=0.016A.cm^{-2}$ est de 0.60V contre 0.72V à $t=0$ (cf. Figure III.3.35).

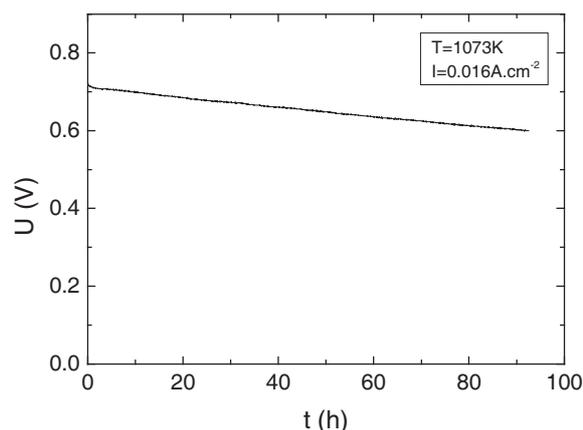


Figure III.3.35 : vieillissement de la cellule à 1073K sous un courant imposé de $0.016A.cm^{-2}$.

Les mesures par spectroscopie d'impédance réalisées à 1073K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ sont présentées sur la Figure III.3.36.

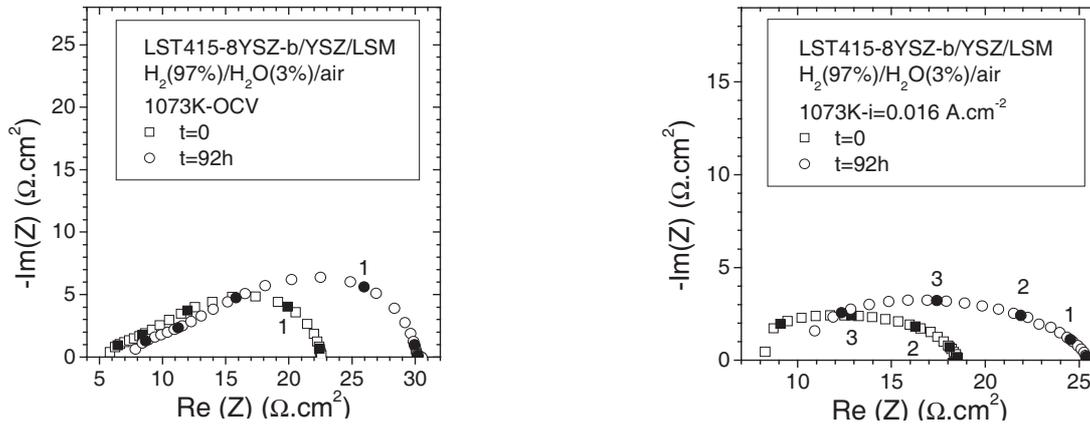


Figure III.3.36 : évolution des spectres d'impédance complexe enregistrés à l'OCV et à courant imposé $i=0.016\text{A.cm}^{-2}$ à 1073K avant ($t=0$) et après vieillissement ($t=92\text{h}$) à 1073K. Les symboles pleins représentent les différentes décades successives en fréquences.

La R_p diminue de 22.9 à $15.1\ \Omega.\text{cm}^2$ de $i=0$ à $i=0.016\text{A.cm}^{-2}$. L'augmentation du courant imposé entraîne le changement de la contribution MF. La contribution HF ne subit quant à elle aucune modification importante.

Le résultat de l'observation par MEB du côté anodique de la cellule est affiché sur la Figure III.3.37.

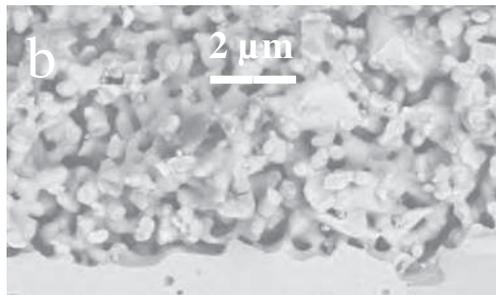
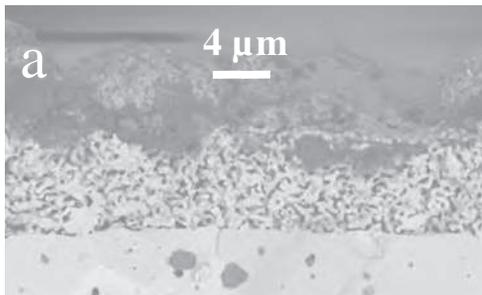


Figure III.3.37 : clichés MEB de la cellule complète Ni/LST415-8YSZ/8YSZ/LSM après test, en mode « électrons rétrodiffusés ».

Les clichés ne révèlent aucune délamination à l'interface électrolyte/anode. Par contre, comme en témoigne le contraste relevé sur le cliché (a) réalisé en mode « électrons rétrodiffusés », la présence d'éléments chimiques étrangers au matériau d'électrode est relevée sur la surface de la couche collectrice (Si, C).

III. 3. 2. 4. b) Discussion

A courant imposé, le suivi du potentiel de la cellule en fonction du temps témoigne d'une dégradation progressive. Par rapport aux performances initialement affichées, l'augmentation de R_s et de R_p est remarquée. Suite aux observations par MEB, l'origine de l'augmentation de R_s ne semble pas pouvoir être imputée à une délamination de l'interface électrolyte/anode. Par contre, au vu des précédentes observations réalisées sur les cellules symétriques, une faible cohésion entre la couche collectrice de nickel et l'anode pourrait être invoquée. Cette déficience pourrait également être amplifiée lors de l'application d'un courant.

Autre éventualité, l'existence d'une réactivité accentuée entre LST415 et 8YSZ suite à l'imposition d'un courant. L'analyse par DRX de l'interface n'a cependant pas pu être réalisée dans le cadre de ces travaux.

Ajoutons également que l'effet de la polarisation anodique sur l'oxydation du matériau peut s'accroître au cours du temps, diminuant alors les performances.

De plus, l'observation par MEB d'impuretés de type Si et C, potentiellement isolantes, pourrait entraver le collectage des électrons, entraînant alors une augmentation de R_s ainsi que de R_p . Cependant, d'un point de vue qualitatif, malgré les commentaires précédents, le comportement après vieillissement est semblable à celui observé avant vieillissement dans les mêmes conditions.

III. 3. 2. 4. c) Conclusions

Une dégradation progressive des performances de la cellule Ni/LST415-8YSZ/8YSZ/LSM lors du vieillissement sous courant imposé à 1073K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$ est remarquée. Alors qu'aucune délamination à l'interface électrode/électrolyte n'apparaisse, une diminution de la cohésion entre la couche fonctionnelle et la couche collectrice ainsi que les effets d'une accentuation de la réactivité avec l'électrolyte et de l'oxydation de LST415 sous polarisation anodique sont privilégiés.

La présence après test d'un dépôt riche en Si et C sur la surface de la couche collectrice de nickel pourrait également être une cause de cette chute des performances.

III. 3. 2. 5 Conclusions

Les performances de la cellule complète à anode de type LST415-8YSZ et cathode LSM demeurent en-deçà des attentes provenant des tests sur cellule symétrique. Une puissance maximale de 26 mW.cm^{-2} pour une tension de 0.5 V est obtenue à 1173K sous $H_2(97\%)/H_2O(3\%)$. Ce faible niveau de performance pourrait être imputable à plusieurs facteurs : de même que pour les tests des cellules symétriques, une déficience du collectage du courant liée à une mauvaise adhésion de la couche collectrice et à la présence d'impureté isolante à la surface de cette même couche est à invoquer. L'effet négatif de l'augmentation d'échelle est également à prendre en compte. Les effets d'une accentuation de la réactivité avec l'électrolyte et de l'oxydation de LST415 sous polarisation anodique ne sont cependant pas écartés.

Une précision quant à la couche collectrice de courant à base de nickel : celle-ci a été choisie au regard de sa facilité de mise en œuvre et de son niveau de conductivité électronique élevé. Il est convenu qu'elle ne serait en aucun cas une solution technologique viable en vu d'un fonctionnement directement sous méthane étant donnés les problèmes de craquage et de cokage inhérents au nickel. Dans ce cas, il pourrait être fait appel aux matériaux sous-stœchiométriques $La_{0.2}Sr_{0.7}TiO_3$ ou $Y_{0.08}Sr_{0.92}TiO_3$, beaucoup plus conducteurs que les titanates lamellaires (de l'ordre de plusieurs dizaines de $S.cm^{-1}$ à 1073K sous H_2 pur) [30,31].

Références

- [1] C. C. Appel, N. Bonanos, A. Horsewell, S. Linderoth, *Journals of Materials Science* 36 (2001) 4493.
- [2] F. T. Ciacchi, K. M. Krane, S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* 73 (1994) 49.
- [3] M. Kleitz, M. C. Steil, *Journal of the European Ceramic Society* 17 (1997) 819.
- [4] P. J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, *Ceramics International* 34 (2008) 1579.
- [5] M. J. Escudero, J. T. S. Irvine, L. Daza, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 43.
- [6] J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero Lopez, W. Zhou, J. T. S. Irvine, *Nature* 439 (2006) 568.
- [7] A. Ovalle, J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vasquéz, D. Marrero-Lopez, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1997.
- [8] P. Blennow, K. K. Hansen, L. R. Wallenberg, M. Mogensen, *Solid State Ionics* 180 (2009) 63.
- [9] P. Holtappels, I. C. Vinke, L. G. J. De Haart, U. Stimming, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 2976.
- [10] Q. X. Fu, F. Tietz, D. Stöver, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) D74.
- [11] P. Blennow, A. Hagen, K. K. Hansen, L. R. Wallenberg, M. Mogensen, *Solid State Ionics* 179 (2008) 2047.
- [12] S. Primdahl, PhD Thesis, University of Twente, The Netherlands and Risø National Laboratory (Denemark) (1999).
- [13] S. W. Tao, J. T. S. Irvine, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) A252.
- [14] M. Gonzales Cuenca, W. Zipprich, B. A. Boukamp, G. Pudmich, F. Tietz, *Fuel Cells* 1 (2001) 256.
- [15] O. A. Marina, L. R. Pederson, in 5th European SOFC Forum (2002) 481.
- [16] S. Roudeau, Thèse, Université de Bordeaux I (2008).
- [17] K. Yahiro, T. Kobayashi, L. Qun Han, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, *Electrochemical Society Proceedings* 16 (2001) 678.
- [18] Q. X. Fu, F. Tietz, *Fuel Cells* 8 (2008) 283.
- [19] M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 3071.
- [20] M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) B694.
- [21] M. Mogensen, T. Lindegaard, *Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells* (1993) 484.
- [22] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 475.
- [23] M. Vogler, A. Bieberle-Hütter, L. Gauckler, J. Warnatz, W. G. Bessler, *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) B663.
- [24] Q. X. Fu, F. Tietz, P. Lersch, D. Stöver, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1059.
- [25] B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, *Solid State Ionics* 157 (2003) 29.
- [26] X. Sun, S. Wang, Z. Wang, J. Qian, T. Wen, F. Huang, *Journal of Power Sources* (2009) 85.
- [27] J. Canales Vasquez, S. W. Tao, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 159 (2003) 159.
- [28] A. Ovalle, J. C. Ruiz Morales, J. Canales Vasquez, D. Marrero Lopez, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1997.
- [29] A. Vincent, J. L. Luo, K. T. Chuang, A. R. Sanger, *Journal of Power Sources* (2009), doi : 10.1016/j.jpowsour.2009.08.018.
- [30] C. D. Savaniu, J. T. S. Irvine, communication privée.
- [31] Q. X. Fu, S. B. Mi, E. Wessel, F. Tietz, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 811.

Conclusions et perspectives

Ce travail s'est attelé à la découverte du matériau d'anode idéal pour pile à combustible haute température (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) fonctionnant directement sous combustible carboné. Alors qu'aucun composé n'est actuellement capable de remplir l'intégralité du cahier des charges relatif à de telles conditions, nous avons avant tout choisi d'étudier l'effet sur les propriétés catalytiques et électrochimiques de la dimensionnalité de structures de type pérovskite.

Dans le premier chapitre, l'analyse bibliographique s'est intéressée à la description des principes de fonctionnement d'une SOFC. Différentes approches des mécanismes catalytiques et électrochimiques ayant lieu à l'anode ont également été abordées, avant de passer en revue les principaux matériaux actuellement étudiés, dont les titanates, et les différents types de substitutions. Parmi ceux-ci, la famille $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ s'avère très intéressante : possédant la capacité de passer d'une structure 3D à une structure de dimensionnalité réduite 2D via l'augmentation de la teneur δ en oxygène sur-stœchiométrique parallèlement à l'augmentation de la teneur x en lanthane, elle est la candidate idéale pour l'étude de l'influence de la dimensionnalité sur les propriétés catalytiques et électrochimiques d'un matériau d'anode. Bien que cette série ait déjà été amplement étudiée tant au niveau structural qu'au niveau de ses propriétés électroniques, magnétiques et optiques, aucun consensus n'apparaissait pourtant suite à l'état-de-l'art.

Le deuxième chapitre a donc repris la synthèse et la caractérisation structurale de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, ce qui a permis de trancher quant au mécanisme d'accommodation du lanthane via l'insertion d'oxygène sur-stœchiométrique : apparaissant sous forme de plans de cisaillement locaux donnant lieu à la naissance d'une « pseudo » solution solide 3D pour $x \leq 0.20$, son organisation à grande distance conduit à l'obtention de composés lamellaires à réseau octaédrique amplement distordu, auxquels appartient le composé $x=0.80$ ($n=5$ selon la formulation $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3+2}$, ou LST415) qui affiche une structure similaire à celle de $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Par la suite, l'étude de l'effet combiné de la dimensionnalité et de la substitution a pu se baser sur le composé LST415 substitué à 5% de manganèse, qui affiche la même structure.

L'étude de l'influence structurale de la substitution du strontium et du lanthane par le baryum et le cérium, respectivement, et du titane par le manganèse et/ou le cérium a ensuite été réalisée sur plusieurs composés 3D. Bien qu'instable sous atmosphère oxydante, la substitution du lanthane par le cérium ne s'avère cependant pas dénuée d'intérêt en vu de la recherche d'activité catalytique vis-à-vis du méthane de par la ségrégation de nano-phase de type cérine $(\text{La,Ce})\text{O}_{2-\delta}$ aux joints de grains d'une matrice à structure pérovskite. Contrairement à SrTiO_3 , l'accommodation du lanthane par BaTiO_3 ne permettant pas l'obtention de phases lamellaires, la substitution du strontium par le baryum a néanmoins permis de discriminer par la suite les pouvoirs catalytique et électrochimique du manganèse et du cérium en site octaédrique d'une structure cubique $Pm-3m$.

Obtenus après synthèse sous air, malgré nos espérances quant aux propriétés catalytiques et électrochimiques pouvant être induites par leur caractéristique lamellaire, les composés 2D à structure de type Ruddlesden-Popper, substitués ou non, ont quant à eux été par la suite écartés suite à leur décomposition dans des conditions réductrices.

Le troisième chapitre s'est intéressé aux propriétés catalytiques et électrochimiques proprement dites. Il a permis de mettre en exergue les importantes différences affichées par les composés 3D et 2D. En termes de propriétés électriques, les structures lamellaires sont désavantagées par rapport aux structures isotropes. Une réductibilité qui semble entravée par les distorsions des octaèdres d'oxygène, ainsi qu'un espace non isotrope défavorable à la création de chemins de percolation électronique, peuvent être mis en cause. Néanmoins, comme décrit par M. D. Gross *et al.*, ceci ne serait pas rédhibitoire pour l'application tant que la conductivité demeure supérieure à 10^{-2} S.cm⁻¹, ce qui est le cas de l'ensemble des composés testés à 1073K et $pO_2 \sim 10^{-27}$ atm.

Ces travaux ont également permis de souligner la primauté de la structure 2D sur l'activité catalytique et électrochimique en vu d'une application en tant qu'anode de SOFC. Multipliant l'activité catalytique vis-à-vis du vaporeformage du méthane en conditions simulées de RIP d'un facteur 20 par rapport à ses homologues 3D, LST415 ne génère aucun dépôt de carbone dans ces conditions. De plus, en configuration de cellule symétrique, les performances électrochimiques vis-à-vis de l'adsorption/dissociation de l'hydrogène sont fortement améliorées. Les conclusions de l'étude de l'influence combinée de la substitution du titane par le manganèse avec la dimensionnalité sont quant à elles nuancées : positif au niveau des performances électrochimiques, l'effet du manganèse est fortement préjudiciable au niveau catalytique. Bien que les résultats présentés demeurent effectivement inférieurs à l'état de l'art bibliographique, précisons cependant que cela ne discrédite en rien LST415, l'étude des cellules symétriques ou complète semblant grandement affectées par des causes extrinsèques au matériau lui-même : les effets d'un collectage du courant déficient (microstructure « grossière » et délamination de la couche collectrice de nickel) et de problèmes d'homogénéités lors de la mise en forme sont invoqués.

Bien qu'écartés des tests électrochimiques suite à leur réactivité avec 8YSZ, les titanates de baryum à structure 3D ont permis de privilégier l'effet intrinsèque du cérium à celui du manganèse dans le cadre de l'amélioration des performances catalytiques vis-à-vis du méthane. Leur étude sous forme de cellule symétrique a néanmoins été envisagée après l'application d'une couche « barrière » à la diffusion entre l'électrode et l'électrolyte.

Ce travail souligne donc l'importance de la dimensionnalité des matériaux sur les performances catalytiques et électrochimiques en vu d'une application en tant qu'anode pour SOFC fonctionnant directement sous méthane. Malgré l'obtention de premiers résultats encourageant, l'optimisation de la configuration des cellules en vu de tests en cellule complète est cependant nécessaire. Le comportement sous méthane sec sera également évalué afin de compléter l'étude de l'activité catalytique. De plus, n'ayant pu être mis en œuvre dans le cadre de cette thèse bien qu'étant un aspect primordial tant au niveau catalytique qu'électrocatalytique, la caractérisation par échange isotopique des propriétés de transport ionique de LST415 devra être menée pour confirmer s'il existe bien une relation de type structure/propriétés dans cette famille de matériaux, en l'occurrence de type *dimensionnalité de structure ↔ échange/diffusion de l'oxygène ↔ propriétés catalytiques et/ou électrochimiques*.

Annexes

Annexe 1 : différentes compositions synthétisées

Le Tableau A1 résume l'ensemble des caractéristiques de différentes stœchiométries synthétisées lors du chapitre II. La plupart des composés sont dénommés à partir des initiales des différents éléments constitutifs de leur stœchiométrie. Ainsi, nous avons « **L** » pour le **L**anthane, « **S** » pour le **S**trontium, « **B** » pour le **B**aryum, « **T** » pour le **T**itane, « **M** » pour le **M**anganèse et « **C** » pour le **C**érium. Dans le cas de composés sous-stœchiométriques, la notation « **ss** » succède également aux initiales des éléments du matériau. Concernant les phases de **Ruddlesden-Popper**, les initiales « **R** » et « **P** », doublée afin de différencier implicitement le terme n=2 du terme n=1 de la série $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$, ont été utilisées.

Tableau A1 : récapitulatif des références des différents composés étudiés.

références	stœchiométrie	synthèse	commentaires	
LST (x=0.05)	$La_{0.05}Sr_{0.95}TiO_{3+\delta}$	1773K/24h air	3D	Monophasé
LST (x=0.10)	$La_{0.10}Sr_{0.90}TiO_{3+\delta}$	1773K/24h air	3D	Monophasé
LST (x=0.15)	$La_{0.15}Sr_{0.85}TiO_{3+\delta}$	1773K/24h air	3D	Monophasé
LST (x=0.20)	$La_{0.20}Sr_{0.80}TiO_{3+\delta}$	1773K/24h air	3D	Monophasé
LST (x=0.25)	$La_{0.25}Sr_{0.75}TiO_{3+\delta}$	1773K/24h air	3D	Multi-phasé
LST (x=0.33)	$La_{0.33}Sr_{0.67}TiO_{3+\delta}$	1773K/24h air	3D	Multi-phasé
LST (x=0.40)	$La_{0.40}Sr_{0.60}TiO_{3+\delta}$	1773K/24h air	3D	Multi-phasé
LST (x=0.33)	$La_{0.33}Sr_{0.67}TiO_{3.04}$	1673K/24h Ar/H ₂ (2%)	3D	Monophasé
LST415	$La_4SrTi_5O_{17}$	1773K/24h air	2D	Monophasé
LSTM(x=0.05)	$La_{0.05}Sr_{0.95}Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_{3+\delta}$	1773K/24h air	3D	Monophasé
LSTM415	$La_4SrTi_{4.75}Mn_{0.25}O_{17\pm\delta}$	1773K/24h air	2D	Monophasé
LCST-R	$La_{0.23}Ce_{0.1}Sr_{0.67}TiO_{3.04}$	1673K/24h Ar/H ₂ (2%)	3D	Monophasé
LCST-ox	$La_{0.23}Sr_{0.67}TiO_{3+\delta} + (La,Ce)O_2$	1773K/24h air	3D	Multi-phasé
LCST415-R	$La_{3.5}Ce_{0.5}SrTi_5O_{17+\delta}$	1673K/24h Ar/H ₂ (2%)	2D	Multi-phasé
LCST415-ox	$La_{3.5}Ce_{0.5}SrTi_5O_{17+\delta}$	1773K/24h air	2D	Multi-phasé
RRPP	$Sr_3Ti_2O_7$	1773K/24h air	2D	Monophasé
RRPPL	$La_{0.1}Sr_{2.9}Ti_2O_7$	1773K/24h air	2D	Multi-phasé
RRPPLM	$La_{0.1}Sr_{2.9}Ti_{1.9}Mn_{0.1}O_7$	1773K/24h air	2D	Monophasé
LBT (x=0.05)	$La_{0.05}Ba_{0.95}TiO_3$	1673K/24h air	3D	Multi-phasé
LBT (x=0.10)	$La_{0.10}Ba_{0.90}TiO_3$	1673K/24h air	3D	Multi-phasé
LBT (x=0.15)	$La_{0.15}Ba_{0.85}TiO_3$	1673K/24h air	3D	Multi-phasé
LBTss	$La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9875}O_3$	1673K/24h air	3D	Monophasé
LBTCss	$La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9375}Ce_{0.05}O_3$	1673K/24hair	3D	Monophasé
LBTMss	$La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9375}Mn_{0.05}O_3$	1673K/24h air	3D	Monophasé
LBTM	$La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_3$	1673K/24h air	3D	Monophasé
LBTMCM	$La_{0.05}Ba_{0.95}Ti_{0.9}Ce_{0.05}Mn_{0.05}O_3$	1673K/24h air	3D	Monophasé

Annexe 2 : modèles structuraux des différents composés après synthèse à 1773K/24h sous air

La _{0.05} Sr _{0.95} TiO _{3+δ} (x=0.05) <i>Pm-3m</i> a=3.90819(6)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	1.03(5)	0.05
Sr	1a	0	0	0	1.03(5)	0.95
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.89(8)	1
O	3c	0.5	0.5	0	1.4(2)	1

La _{0.10} Sr _{0.90} TiO _{3+δ} (x=0.10) <i>Pm-3m</i> a=3.90877(3)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	0.71(4)	0.1
Sr	1a	0	0	0	0.71(4)	0.9
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.61(7)	1
O	3c	0.5	0.5	0	1.1(1)	1

La _{0.15} Sr _{0.85} TiO _{3+δ} (x=0.15) <i>I4/mcm</i> a=5.5266(2)Å c=7.8261(3)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4b	0	0.5	0.25	0.96(5)	0.15
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.96(5)	0.85
Ti	4c	0	0	0	0.739(26)	1
O1	4a	0	0	0.25	1.4(2)	1
O2	8h	0.254(5)	0.754(5)	0	1.4(2)	1

La _{0.20} Sr _{0.80} TiO _{3+δ} (x=0.20) <i>I4/mcm</i> a=5.52904(9)Å c=7.8292(3)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4b	0	0.5	0.25	0.99(6)	0.2
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.99(6)	0.8
Ti	4c	0	0	0	0.60(9)	1
O1	4a	0	0	0.25	1.4(2)	1
O2	8h	0.254(2)	0.754(2)	0	1.4(2)	1

La _{0.25} Sr _{0.75} TiO _{3+δ} (x=0.25) <i>I4/mcm</i> a=5.5309(2)Å c=7.8283(3)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4b	0	0.5	0.25	1.04(6)	0.25
Sr	4b	0	0.5	0.25	1.04(6)	0.75
Ti	4c	0	0	0	0.46(9)	1
O1	4a	0	0	0.25	1.1(2)	1
O2	8h	0.245(2)	0.745(2)	0	1.1(2)	1

La _{0.33} Sr _{0.67} TiO _{3+δ} (x=0.33)						
<i>I4/mcm</i>						
a=5.5312(3)Å c=7.8261(7)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4b	0	0.5	0.25	1.33(6)	0.33
Sr	4b	0	0.5	0.25	1.33(6)	0.67
Ti	4c	0	0	0	0.32(9)	1
O1	4a	0	0	0.25	0.6(2)	1
O2	8h	0.25(-)	0.75(-)	0	0.6(2)	1

La _{0.80} Sr _{0.20} TiO _{3.4} (x=0.80) ou La ₄ SrTi ₅ O ₁₇ (LST415)						
<i>P2₁/c</i>						
a=7.8235(2)Å b=5.5357(2)Å c=31.564(1)Å β=97.078(3)°						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
Sr1	4e	0.242(6)	-0.002(6)	0.500(2)	0.9(2)	0.2
Sr2	4e	0.304(6)	-0.003(6)	0.0915(9)	0.9(2)	0.2
Sr3	4e	0.795(6)	0.004(2)	0.0878(9)	0.9(2)	0.2
Sr4	4e	-0.363(6)	0.064(2)	0.2930(8)	0.9(2)	0.2
Sr5	4e	0.138(6)	0.091(6)	0.2868(8)	0.9(2)	0.2
La1	4e	0.242(6)	-0.002(6)	0.500(2)	0.9(2)	0.8
La2	4e	0.304(6)	-0.003(6)	0.0915(9)	0.9(2)	0.8
La3	4e	0.795(6)	0.004(6)	0.0878(9)	0.9(2)	0.8
La4	4e	-0.363(6)	0.064(2)	0.2930(8)	0.9(2)	0.8
La5	4e	0.138(6)	0.091(6)	0.2868(8)	0.9(2)	0.8
Ti1	2b	0.5	0	0	0.2(2)	1
Ti2	2a	0	0	0	0.2(2)	1
Ti3	4e	0.54(1)	0.529(9)	0.091(2)	0.2(2)	1
Ti4	4e	0.04(1)	0.518(9)	0.093(2)	0.2(2)	1
Ti5	4e	0.08(1)	0.05(1)	0.177(2)	0.2(2)	1
Ti6	4e	0.59(1)	0.030(9)	0.179(2)	0.2(2)	1
O1	4e	0.542(9)	0.282(3)	0.037(2)	0.94(7)	1
O2	4e	-0.002(7)	0.270(3)	0.039(2)	0.94(7)	1
O3	4e	0.504(7)	0.774(3)	0.046(2)	0.94(7)	1
O4	4e	0.041(7)	0.769(9)	0.049(2)	0.94(7)	1
O5	4e	0.103(9)	0.298(8)	0.213(2)	0.94(7)	1
O6	4e	0.618(8)	0.314(8)	0.209(2)	0.94(7)	1
O7	4e	0.119(8)	0.832(7)	0.221(2)	0.94(7)	1
O8	4e	0.604(9)	0.819(8)	0.224(2)	0.94(7)	1
O9	4e	0.066(9)	0.207(9)	0.122(2)	0.94(7)	1
O10	4e	0.577(7)	0.212(9)	0.120(2)	0.94(7)	1
O11	4e	0.338(9)	0.066(7)	0.170(1)	0.94(7)	1
O12	4e	0.836(1)	-0.029(7)	0.171(2)	0.94(7)	1
O13	4e	0.094(8)	0.721(8)	0.134(2)	0.94(7)	1
O14	4e	0.541(7)	0.709(8)	0.141(2)	0.94(7)	1
O15	4e	0.785(9)	0.540(8)	0.087(1)	0.94(7)	1
O16	4e	0.293(9)	0.460(6)	0.081(1)	0.94(7)	1
O17	4e	0.75(1)	0.971(7)	0.000(2)	0.94(7)	1

La _{0.05} Sr _{0.95} Ti _{0.95} Mn _{0.05} O ₃ (x=0.05 avec Mn)						
<i>Pm-3m</i> a=3.9070(1)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	0.2(1)	0.05
Sr	1a	0	0	0	0.2(1)	0.95
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.2(2)	0.95
Mn	1b	0.5	0.5	0.5	0.2(2)	0.05
O	3c	0.5	0.5	0	0.1(3)	1

La _{0.33} Sr _{0.67} Ti _{0.95} Mn _{0.05} O ₃ (x=0.33 avec Mn)						
<i>R-3c</i> a=5.5382(6)Å c=13.559(3)Å γ=120°						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	6a	0	0	0.25	0.05(5)	0.33
Sr	6a	0	0	0.25	0.05(5)	0.67
Ti	6b	0	0	0	0.05(5)	0.95
Mn	6b	0	0	0	0.05(5)	0.05
O	18e	0.483(3)	0	0.25	0.05(5)	1

La _{0.80} Sr _{0.20} Ti _{0.95} Mn _{0.05} O _{3.4} ou La ₄ SrTi _{4.75} Mn _{0.25} O ₁₇ (LSTM415)						
<i>P2₁/c</i>		a=7.8252(5)Å	b=5.5321(5)Å	c=31.536(2)Å	β=97.022(7)°	
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
Sr1	4e	0.256(9)	0.0(-)	0.498(2)	0.8(-)	0.2
Sr2	4e	0.309(8)	0.001(8)	0.086(2)	0.8(-)	0.2
Sr3	4e	0.801(7)	0.005(8)	0.092(2)	0.8(-)	0.2
Sr4	4e	-0.369(7)	0.051(8)	0.293(2)	0.8(-)	0.2
Sr5	4e	0.126(8)	0.091(8)	0.292(2)	0.8(-)	0.2
La1	4e	0.256(9)	0.0(-)	0.498(2)	0.8(-)	0.8
La2	4e	0.309(8)	0.001(8)	0.086(2)	0.8(-)	0.8
La3	4e	0.801(7)	0.005(8)	0.092(2)	0.8(-)	0.8
La4	4e	-0.369(7)	0.051(8)	0.293(2)	0.8(-)	0.8
La5	4e	0.126(8)	0.091(8)	0.292(2)	0.8(-)	0.8
Ti1	2b	0.5	0	0	0.6(-)	0.95
Ti2	2a	0	0	0	0.6(-)	0.95
Ti3	4e	0.544(16)	0.523(16)	0.096(3)	0.6(-)	0.95
Ti4	4e	0.029(16)	0.546(16)	0.084(3)	0.6(-)	0.95
Ti5	4e	0.060(16)	-0.018(18)	0.596(3)	0.6(-)	0.95
Ti6	4e	0.58486(-)	0.018(16)	0.178(2)	0.6(-)	0.95
Mn1	2b	0.5	0	0	0.6(-)	0.05
Mn2	2a	0	0	0	0.6(-)	0.05
Mn3	4e	0.544(16)	0.523(16)	0.096(3)	0.6(-)	0.05
Mn4	4e	0.029(16)	0.546(16)	0.084(3)	0.6(-)	0.05
Mn5	4e	0.060(16)	-0.018(18)	0.596(3)	0.6(-)	0.05
Mn6	4e	0.58486(-)	0.018(16)	0.178(2)	0.6(-)	0.05
O1	4e	0.533(9)	0.24(1)	0.031(2)	1.2(-)	1
O2	4e	-0.008(9)	0.29(1)	0.043(2)	1.2(-)	1
O3	4e	0.51(1)	0.772(16)	0.051(2)	1.2(-)	1
O4	4e	0.03(1)	0.755(13)	0.047(2)	1.2(-)	1
O5	4e	0.11(1)	0.333(12)	0.209(2)	1.2(-)	1
O6	4e	0.625(9)	0.283(12)	0.215(2)	1.2(-)	1
O7	4e	0.137(9)	0.817(12)	0.225(2)	1.2(-)	1
O8	4e	0.612(9)	0.828(11)	0.218(2)	1.2(-)	1
O9	4e	0.054(9)	0.233(11)	0.121(2)	1.2(-)	1
O10	4e	0.582(9)	0.200(13)	0.123(3)	1.2(-)	1
O11	4e	0.34(1)	0.085(11)	0.170(2)	1.2(-)	1
O12	4e	0.851(9)	-0.02(1)	0.171(2)	1.2(-)	1
O13	4e	0.09(1)	0.697(12)	0.136(2)	1.2(-)	1
O14	4e	0.55(1)	0.729(13)	0.138(2)	1.2(-)	1
O15	4e	0.78(1)	0.531(13)	0.088(2)	1.2(-)	1
O16	4e	0.29(1)	0.48(1)	0.079(2)	1.2(-)	1
O17	4e	0.758(13)	0.98(1)	-0.002(3)	1.2(-)	1

Sr ₃ Ti ₂ O ₇ (RRPP)						
<i>I4/mmm</i> a=3.8997(1)Å c=20.3523(7)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
Ti	4e	0	0	0.0977(3)	0.5(1)	1
Sr1	2b	0.5	0.5	0	0.45(5)	1
Sr2	4e	0.5	0.5	0.1847(2)	0.45(5)	1
O1	2a	0	0	0	0.7(2)	1
O2	4e	0	0	0.1923(9)	0.7(2)	1
O3	8g	0	0.5	0.0980(6)	0.7(2)	1

La _{0.1} Sr _{2.9} Ti _{1.9} Mn _{0.1} O ₇ (RRPPLM)						
<i>I4/mmm</i> a=3.9010(1)Å c=20.3401(5)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
Ti	4e	0	0	0.0984(4)	0.52(6)	0.95
Mn	4e	0	0	0.0984(4)	0.52(6)	0.05
Sr1	2b	0.5	0.5	0	0.52(6)	0.95
Sr2	4e	0.5	0.5	0.1851(2)	0.52(6)	0.95
La1	2b	0.5	0.5	0	0.52(6)	0.05
La2	4e	0.5	0.5	0.1851(2)	0.52(6)	0.05
O1	2a	0	0	0	0.8(2)	1
O2	4e	0	0	0.195(1)	0.8(2)	1
O3	8g	0	0.5	0.0971(8)	0.8(2)	1

Annexe 3 : modèles structuraux des composés de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1173K/48h sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$

La _{0.05} Sr _{0.95} TiO _{3+δ} (x=0.05)						
<i>Pm-3m</i> a=3.90823(7)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	1.03(4)	0.05
Sr	1a	0	0	0	1.03(4)	0.95
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.84(7)	1
O	3c	0.5	0.5	0	1.4(2)	1

La _{0.10} Sr _{0.90} TiO _{3+δ} (x=0.10)						
<i>Pm-3m</i> a=3.90847(6)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	0.63(3)	0.1
Sr	1a	0	0	0	0.63(3)	0.9
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.50(5)	1
O	3c	0.5	0.5	0	0.9(1)	1

La _{0.15} Sr _{0.85} TiO _{3+δ} (x=0.15)						
<i>Pm-3m</i> a=3.90875(6)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	0.77(4)	0.15
Sr	1a	0	0	0	0.77(4)	0.85
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.50(6)	1
O	3c	0.5	0.5	0	1.2(2)	1

La _{0.20} Sr _{0.80} TiO _{3+δ} (x=0.20)						
<i>Pm-3m</i> a=3.90821(5)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	0.91(4)	0.2
Sr	1a	0	0	0	0.91(4)	0.8
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.56(6)	1
O	3c	0.5	0.5	0	1.1(2)	1

La _{0.25} Sr _{0.75} TiO _{3+δ} (x=0.25)						
<i>Pm-3m</i> a=3.90698(6)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	0.89(5)	0.25
Sr	1a	0	0	0	0.89(5)	0.75
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.41(8)	1
O	3c	0.5	0.5	0	0.9(2)	1

La _{0.33} Sr _{0.67} TiO _{3+δ} (x=0.33)						
<i>Pm-3m</i> a=3.90648(9)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	1.29(7)	0.33
Sr	1a	0	0	0	1.29(7)	0.67
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.38(9)	1
O	3c	0.5	0.5	0	0.8(2)	1

La _{0.05} Sr _{0.95} Ti _{0.95} Mn _{0.05} O ₃ (x=0.05 avec Mn)						
<i>Pm-3m</i> a=3.91069(4)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	0.18(4)	0.05
Sr	1a	0	0	0	0.18(4)	0.95
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.16(7)	0.95
Mn	1b	0.5	0.5	0.5	0.16(7)	0.05
O	3c	0.5	0.5	0	0.6(2)	1

Sr ₃ Ti ₂ O ₇ (RRPP)						
<i>I4/mmm</i> a=3.8997(1)Å c=20.3505(8)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
Ti	4e	0	0	0.0982(4)	0.5(2)	1
Sr1	2b	0.5	0.5	0	0.83(6)	1
Sr2	4e	0.5	0.5	0.1849(2)	0.83(6)	1
O1	2a	0	0	0	0.4(2)	1
O2	4e	0	0	0.195(1)	0.4(2)	1
O3	8g	0	0.5	0.0973(7)	0.4(2)	1

La _{0.1} Sr _{2.9} Ti _{1.9} Mn _{0.1} O ₇ (RRPPLM)						
<i>I4/mmm</i> a=3.9033(2)Å c=20.3430(8)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
Ti	4e	0	0	0.0982(4)	0.67(7)	0.95
Mn	4e	0	0	0.0982(4)	0.67(7)	0.05
Sr1	2b	0.5	0.5	0	0.1(2)	0.95
Sr2	4e	0.5	0.5	0.1854(2)	0.1(2)	0.95
La1	2b	0.5	0.5	0	0.1(2)	0.05
La2	4e	0.5	0.5	0.1854(2)	0.1(2)	0.05
O1	2a	0	0	0	1.2(3)	1
O2	4e	0	0	0.1940(12)	1.2(3)	1
O3	8g	0	0.5	0.0948(9)	1.2(3)	1

Annexe 4 : modèles structuraux des différents composés après synthèse à 1773K/24h sous air et réduction à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%), ou synthèse à 1673K/24h sous Ar/H₂(2%)

La _{0.05} Sr _{0.95} TiO _{3+δ} (x=0.05) <i>Pm-3m</i> a=3.90736(5)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	0.75(4)	0.05
Sr	1a	0	0	0	0.75(4)	0.95
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.55(7)	1
O	3c	0.5	0.5	0	1.1(2)	1

La _{0.10} Sr _{0.90} TiO _{3+δ} (x=0.10) <i>Pm-3m</i> a=3.90906(4)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	1a	0	0	0	0.53(4)	0.1
Sr	1a	0	0	0	0.53(4)	0.9
Ti	1b	0.5	0.5	0.5	0.36(7)	1
O	3c	0.5	0.5	0	1.0(2)	1

La _{0.15} Sr _{0.85} TiO _{3+δ} (x=0.15) <i>I4/mcm</i> a=5.52780(7)Å c=7.8294(2)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4b	0	0.5	0.25	0.40(4)	0.15
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.40(4)	0.85
Ti	4c	0	0	0	0.213(7)	1
O1	4a	0	0	0.25	1.1(2)	1
O2	8h	0.255(7)	0.755(7)	0	1.1(2)	1

La _{0.20} Sr _{0.80} TiO _{3+δ} (x=0.20) <i>I4/mcm</i> a=5.52874(6)Å c=7.8386(2)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4b	0	0.5	0.25	0.54(3)	0.2
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.54(3)	0.8
Ti	4c	0	0	0	0.44(5)	1
O1	4a	0	0	0.25	1.2(2)	1
O2	8h	0.264(2)	0.764(2)	0	1.2(2)	1

La _{0.25} Sr _{0.75} TiO _{3+δ} (x=0.25) <i>Ibmm</i> a=5.5453(3)Å b=5.5344(3)Å c=7.8209(4)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4e	-0.003(3)	0	0.25	0.34(6)	0.25
Sr	4e	-0.003(3)	0	0.25	0.34(6)	0.75
Ti	4a	0	0.5	0	0.5	1
O1	4e	0.00(4)	0.5	0.25	1.3(3)	1
O2	8g	0.75	0.25	-0.009(9)	1.3(3)	1

La _{0.33} Sr _{0.67} TiO _{3+δ} (x=0.33)						
<i>Ibmm</i> a=5.5553(3)Å b=5.5377(3)Å c=7.8227(5)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4e	0.00(3)	0	0.25	0.69(3)	0.33
Sr	4e	0.00(3)	0	0.25	0.69(3)	0.67
Ti	4a	0	0.5	0	0.24(6)	1
O1	4e	-0.033(9)	0.5	0.25	1.1(2)	1
O2	8g	0.75	0.25	-0.010(6)	1.1(2)	1

La _{0.33} Sr _{0.67} TiO _{3.04} (LST-R)						
<i>Ibmm</i> a=5.5420(4)Å b=5.5300(4)Å c=7.8136(5)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4e	0.000(15)	0	0.25	0.51(3)	0.33
Sr	4e	0.000(15)	0	0.25	0.51(3)	0.67
Ti	4a	0	0.5	0	0.07(5)	1
O1	4e	0.031(6)	0.5	0.25	0.6(2)	1
O2	8g	0.75	0.25	0.015(3)	0.6(2)	1

La _{0.23} Ce _{0.10} Sr _{0.67} TiO _{3.04} (LCST-R)						
<i>Ibmm</i> a=5.5431(4)Å b=5.5284(4)Å c=7.8090(5)Å						
Atome	Site	x	y	z	B _{iso}	Occ.
La	4e	0.00(2)	0	0.25	0.69(4)	0.23
Sr	4e	0.00(2)	0	0.25	0.69(4)	0.67
Ce	4a	0.00(2)	0	0.25	0.69(4)	0.1
Ti	4a	0	0.5	0	0.19(6)	1
O1	4e	0.030(7)	0.5	0.25	1.0(2)	1
O2	8g	0.75	0.25	0.016(3)	1.0(2)	1

Annexe 5 : tests de réactivité avec le matériau d'électrolyte

Afin d'évaluer l'impact de la réactivité chimique en température des différents matériaux testés avec le matériau d'électrolyte, les mélanges massiques matériau:8YSZ=1:1 ont été soumis à des traitements thermiques simulant les conditions de frittage.

A5. 1 Démarche expérimentale

Les tests de réactivité en température des différents matériaux d'anode avec le matériau d'électrolyte ont été réalisés en exposant un mélange du matériau en question avec de la zircone yttriée 8YSZ (Tosoh), dans un ratio massique de 1:1, à un traitement thermique simulant le cycle de frittage d'un matériau d'électrode. Les températures de traitement thermique, préalablement fixées en fonction de l'analyse des courbes dilatométriques en température de chaque composé, sont regroupées dans le Tableau A2. Une analyse par DRX a ensuite permis d'analyser le résultat du test de réactivité.

	atm.	T (K)	durée (h)
LST6+8YSZ	air	1623	3
LST415+8YSZ	air	1623	3
LSTM415+8YSZ	air	1623	3
LCST-R+8YSZ	Ar/H ₂ (2%)	1473	3
LCST-R+8YSZ	air	1473	3
RRPP+8YSZ	air	1423	3
RRPPLM+8YSZ	air	1423	3
LBTCss+8YSZ	air	1523	3
LBTMss+8YSZ	air	1523	3
LBTCM+8YSZ	air	1473	3

Tableau A2 : récapitulatif des traitements thermiques réalisés afin de simuler le frittage des différents matériaux d'électrode.

A5. 2 Les titanates de strontium substitués au lanthane et/ou au manganèse

Le diagramme de DRX sur poudre du test de réactivité du composé LST6 avec 8YSZ est présenté sur la Figure A1, ceux des composés LST415 et LSTM415 sur la Figure A2. Aucune phase parasite n'apparaît suite à ces tests, ce qui est de bon augure pour la suite de l'étude.

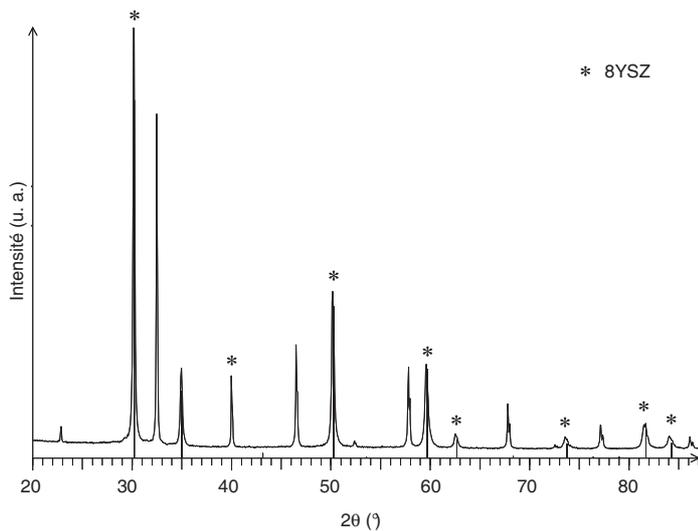


Figure A1 : diagramme de DRX sur poudre du mélange LST6+8YSZ après un traitement thermique à 1623K/3h sous air. Indexé, 8YSZ.

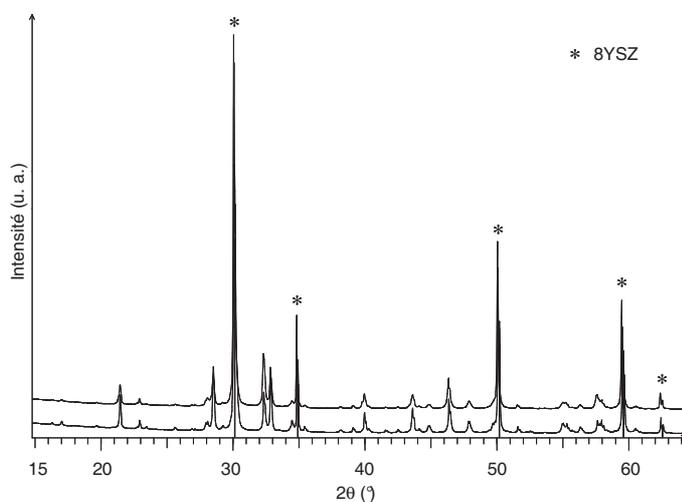


Figure A2 : diagrammes de DRX sur poudre des mélanges LST415+8YSZ (en bas) et LSTM415+8YSZ (en haut) après un traitement thermique à 1623K/3h sous air. Indexé, 8YSZ.

A5. 3 Les titanates de strontium substitués au lanthane et au cérium

Les diagrammes de DRX sur poudre des tests de réactivité du mélange LCST-R+8YSZ sous Ar/H₂(2%) et sous air sont affichés sur la Figure A3.

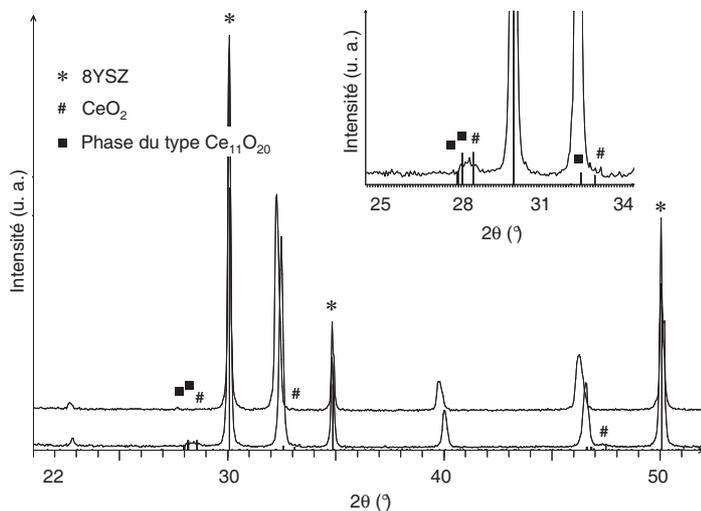


Figure A3 : diagrammes de DRX sur poudre du mélange LCST-R+8YSZ après traitement thermique à 1473K/3h sous Ar/H₂(2%) (en haut) et sous air (en bas). Indexés, 8YSZ, CeO₂ et la phase du type Ce₁₁O₂₀.

Aucune phase parasite ne perturbe le diagramme de DRX sur poudre du mélange LCST/8YSZ ayant subi le traitement thermique de réactivité sous Ar/H₂(2%). Par contre, après test de réactivité sous air apparaissent plusieurs phases parasites (cf. Figure A3). Relevons cependant que les mêmes phases parasites (CeO₂ et La₄Ce₇O₂₀) sont présentes après réoxydation de LCST-R seul dans les mêmes conditions (cf. chapitre II.2.3.).

A5. 4 Les titanates de baryum 3D substitués au lanthane

Comme en attestent les diagrammes de DRX sur poudre des Figure A4 et Figure A5, la présence d'une phase parasite du type Ba(Ti,Zr)O₃ après un cycle de 1523K/3h montre clairement une réactivité entre 8YSZ et LBTMss et LBTCM.

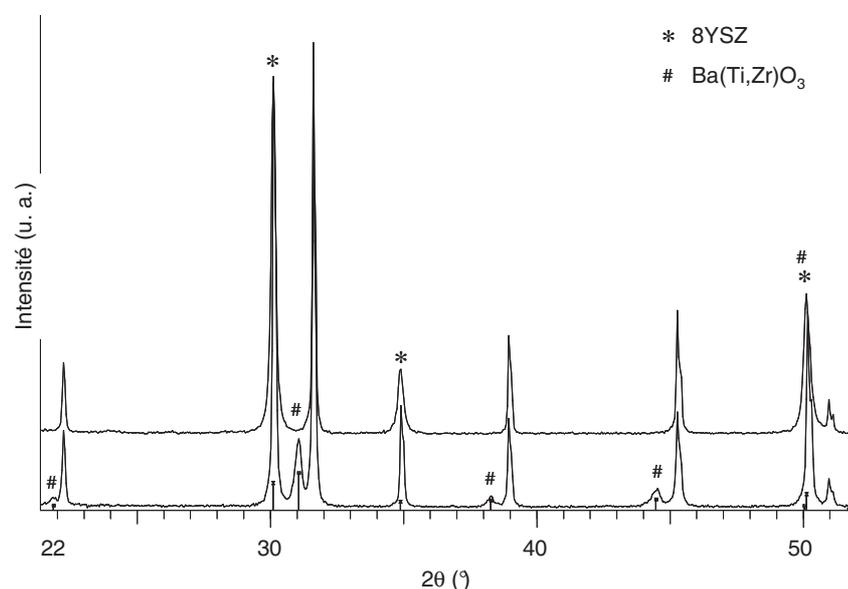


Figure A4 : diffractogrammes de DRX sur poudre du mélange LBTMss+8YSZ sans traitement thermique (en haut), après un traitement thermique à 1523K/3h sous air (en bas). Indexés, 8YSZ et une phase du type Ba(Ti,Zr)O₃.

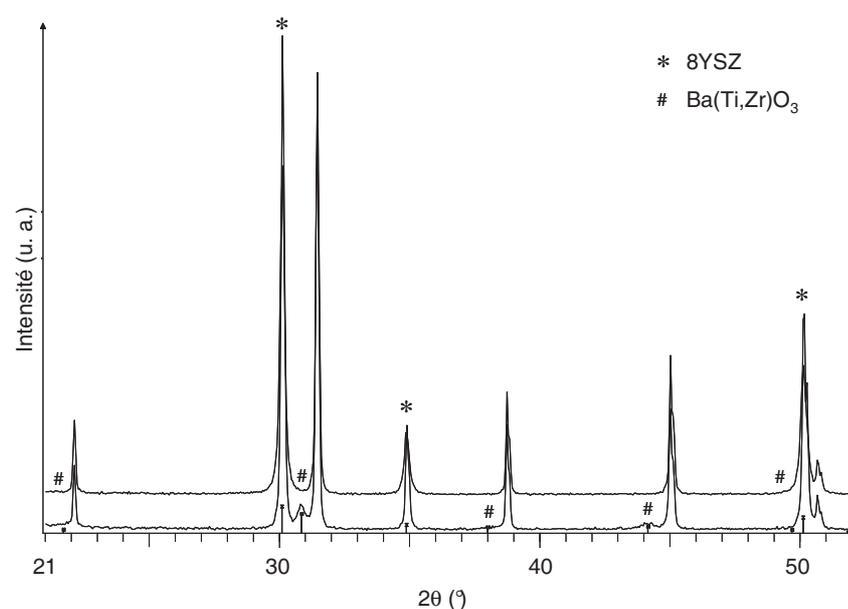


Figure A5 : diagrammes de DRX sur poudre du mélange LBTCM+8YSZ sans traitement thermique (en haut) et après un traitement thermique à 1473K/3h sous air (en bas). Indexés, 8YSZ et une phase du type Ba(Ti,Zr)O₃.

Le traitement thermique réalisé sur le mélange LBTCss+8YSZ témoigne également d'une réactivité entre 8YSZ et LBTCss : le décalage des pics de diffraction de la phase LBTCss entre le diagramme du mélange n'ayant pas subi de traitement et celui du mélange ayant subi un traitement thermique de 1523K/3h confirme l'existence d'une réactivité chimique impliquant la diffusion d'espèces entre LBTCss et 8YSZ (cf. Figure A6). Un traitement thermique de 1623K/3h permet quant à lui d'amplifier le phénomène de diffusion mis en jeu et de mettre en évidence la présence d'une troisième phase, produit de la réaction entre les deux autres, à travers l'apparition de pics pouvant être indexés par une phase du type $Ce_2Zr_2O_7$ (cf. Figure A6). Cependant, à température élevée sous air, le degré (+III) du cérium paraît difficilement justifiable. L'hypothèse de la formation de phases voisines du type $La_2Zr_2O_7$ est alors envisagée.

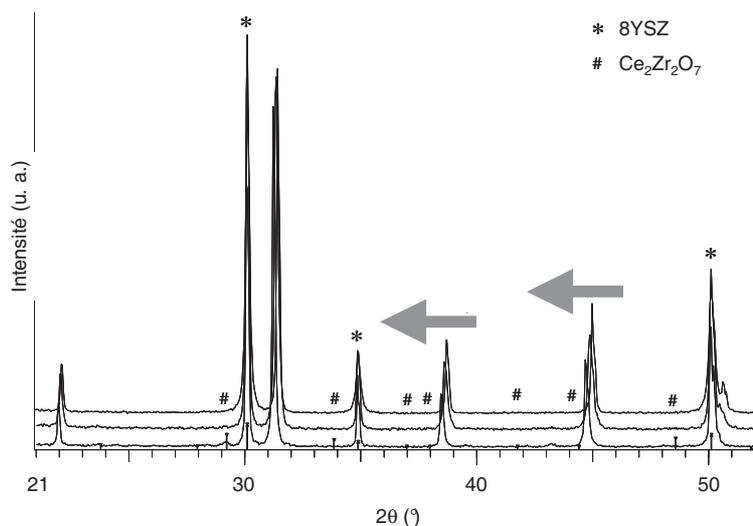


Figure A6 : diffractogrammes de DRX sur poudre du mélange LBTCss+8YSZ sans traitement thermique (en haut), après un traitement thermique à 1523K/3h sous air (au milieu), et après un traitement thermique à 1623K/3h sous air (en bas). Indexés, 8YSZ et une phase du type $Ce_2Zr_2O_7$. Les flèches soulignent le déplacement des pics lié à l'évolution de la structure de LBTCss lors de la réaction du mélange LBTCss+8YSZ avec la température.

A5. 6 Conclusion

En résumé, aucune réactivité chimique notable n'est à mentionner entre 8YSZ et les titanates de strontium substitués au lanthane, au manganèse et au cérium. Par contre, ce n'est pas le cas pour les titanates de baryum. L'application d'une couche « barrière » de $BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{3-\delta}$ [1], très bon conducteur ionique, pourrait être envisagée pour contourner le problème de réactivité chimique entre ces matériaux et 8YSZ. Néanmoins, dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons uniquement sur les premiers, exempts d'impureté.

[1] D. Prakash, T. Delahaye, O. Joubert, M. T. Caldes, Y. Piffard, Journal of Power Sources 167 (2007) 111.

Annexe 6 : spectroscopie d'impédance complexe sur cellules symétriques

Tableau A3 : caractéristiques des affinements des spectres de LSTMG enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, f en Hz, C en $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$).

LSTMG											
$\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$											
T (K)	R_s	R_p	f_{MF}	R_{MF}	C_{MF}	f_{BF}	R_{BF}	C_{BF}	f_{THF}	R_{THF}	C_{THF}
1173	1.58	163	720	9.34	$2.4 \cdot 10^{-5}$	2.7	153	$3.8 \cdot 10^{-4}$			
1123	1.85	334	190	23.7	$3.6 \cdot 10^{-5}$	1.3	310	$3.9 \cdot 10^{-4}$			
1073	2.43	700	29	96	$6.0 \cdot 10^{-5}$	0.63	600	$4.2 \cdot 10^{-4}$			
1023	3.08	1530	9.4	230	$7.3 \cdot 10^{-5}$	0.31	1300	$3.9 \cdot 10^{-4}$			
973	4.23	3750	4.6	490	$7.1 \cdot 10^{-5}$	0.13	3260	$3.8 \cdot 10^{-4}$	31700	11.8	$4.3 \cdot 10^{-7}$
923	6.3	9850	2.6	900	$6.8 \cdot 10^{-5}$	0.05	8950	$3.8 \cdot 10^{-4}$	15600	25.1	$4.0 \cdot 10^{-7}$
873	9.61	24570	1.2	1770	$7.3 \cdot 10^{-5}$	0.02	22800	$3.5 \cdot 10^{-4}$	11400	31.4	$4.5 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$											
T (K)	R_s	R_p	f_{MF}	R_{MF}	C_{MF}	f_{BF}	R_{BF}	C_{BF}	-	-	-
1173	3.25	383	170	32.4	$2.8 \cdot 10^{-5}$	0.63	350	$7.2 \cdot 10^{-4}$			

Tableau A4 : caractéristiques des affinements des spectres de LST ($x=0.33$) enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, f en Hz, C en $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$).

LST ($x=0.33$)											
$\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$											
T (K)	R_s	R_p	f_{HF}	R_{HF}	C_{HF}	f_{BF}	R_{BF}	C_{BF}	f_{THF}	R_{THF}	C_{THF}
1173	1.51	362	4010	0.79	$5.1 \cdot 10^{-5}$	0.83	361	$53 \cdot 10^{-4}$			
1123	2.03	830	3440	1.81	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.47	824	$4.1 \cdot 10^{-4}$			
1073	2.35	1540	2410	4.55	$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.37	1531	$2.8 \cdot 10^{-4}$			
1023	2.74	3770	1120	12.9	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.19	3752	$2.2 \cdot 10^{-4}$			
973	4.01	9620	300	42.4	$1.2 \cdot 10^{-5}$	0.11	9577	$1.5 \cdot 10^{-4}$			
923	4.4	25190	93	65.9	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.05	25120	$1.3 \cdot 10^{-4}$	46700	4.79	$7.1 \cdot 10^{-7}$
873	6.1	69260	37	165	$2.6 \cdot 10^{-5}$	0.02	69080	$1.0 \cdot 10^{-4}$	16400	13.7	$7.1 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$											
T (K)	R_s	R_p	f_{MF}	R_{MF}	C_{MF}	f_{BF}	R_{BF}	C_{BF}	f_{MF}	R_{MF}	C_{MF}
1173	12.6	755	20	243	$3.3 \cdot 10^{-5}$	1.5	347	$3.1 \cdot 10^{-4}$	34	165	$2.8 \cdot 10^{-5}$

Tableau A5 : caractéristiques des affinements des spectres de LCST-R enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LCST-R								
H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)								
T (K)	R _s	R _p	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}	f _{BF}	R _{BF}	C _{BF}
1173	0.62	20.5	175	0.42	2.2.10 ⁻³	3.6	20.1	2.2.10 ⁻³
1123	0.65	37.5	81	0.49	4.0.10 ⁻³	2.0	35.1	2.2.10 ⁻³
1073	0.76	73.0	77	0.58	3.6.10 ⁻³	1.0	71.7	2.3.10 ⁻³
1023	1.03	156	54	0.74	4.0.10 ⁻³	0.42	155	2.5.10 ⁻³
973	1.41	347	20	1.30	6.1.10 ⁻³	0.21	345	2.1.10 ⁻³
923						0.07	980	2.2.10 ⁻³
873						0.03	2700	2.3.10 ⁻³

Tableau A6 : caractéristiques des affinements des spectres de LCST-ox enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LCST-ox					
H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)					
T (K)	R _s	R _p	f _{BF}	R _{BF}	C _{BF}
1173	0.53	56	0.98	56	2.9.10 ⁻³
1123	0.73	159	0.31	159	3.2.10 ⁻³
1073	0.94	361	0.13	361	3.5.10 ⁻³
Ar/H ₂ (2%)/H ₂ O(3%)					
T (K)	R _s	R _p	f _{BF}	R _{BF}	C _{BF}
1173	0.52	107	0.62	107	2.4.10 ⁻³
1123	1.02	216	0.34	216	2.2.10 ⁻³
1073	1.99	373	0.13	373	3.4.10 ⁻³

Tableau A7 : caractéristiques des affinements des spectres de LST415 enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LST415								
H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)								
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}
1173	12.6	56	13340	3.63	3.3.10 ⁻⁶	24.8	52.4	1.2.10 ⁻⁴
1123	15.6	73	8495	7.40	2.5.10 ⁻⁶	20.3	65.5	1.2.10 ⁻⁴
1073	18.6	116	3340	15.0	3.2.10 ⁻⁶	12.8	101	1.2.10 ⁻⁴
1023	21.4	200	1435	25.2	4.4.10 ⁻⁶	7.24	175	1.3.10 ⁻⁴
973	26.3	395	510	45.0	7.0.10 ⁻⁶	3.99	350	1.1.10 ⁻⁴
923	32.8	825	150	86.4	1.2.10 ⁻⁵	2.08	738	1.0.10 ⁻⁴
873	41.3	1876	25.5	206	3.0.10 ⁻⁵	0.96	1670	1.0.10 ⁻⁴
Ar/H ₂ (2%)/H ₂ O(3%)								
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}
1173	18.1	104	3890	21.7	1.9.10 ⁻⁶	40.3	82.4	5.10 ⁻⁵

Tableau A8 : caractéristiques des affinements des spectres de LSTM415 enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LSTM415								
H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)								
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}
1173	7.91	43.3	960	2.51	6.6.10 ⁻⁶	23.4	40.8	1.7.10 ⁻⁴
1123	9.26	72.6	8610	4.24	4.4.10 ⁻⁶	15.1	68.2	1.5.10 ⁻⁴
1073	11.4	128	5920	7.77	3.5.10 ⁻⁶	8.5	120	1.6.10 ⁻⁴
1023	14.6	258	2475	15.3	4.2.10 ⁻⁶	4.5	242	1.5.10 ⁻⁴
973	18.9	557	600	28.9	9.2.10 ⁻⁶	2.0	526	1.5.10 ⁻⁴
923	25.7	1320	150	59.1	1.8.10 ⁻⁵	0.90	1260	1.4.10 ⁻⁴
873	34.9	3185	67.6	94.3	2.5.10 ⁻⁵	0.47	3090	1.1.10 ⁻⁴
Ar/H ₂ (2%)/H ₂ O(3%)								
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}
1173	18.5	133	6090	13.2	2.0.10 ⁻⁶	35.0	119	4.10 ⁻⁵

Tableau A9 : caractéristiques des affinements des spectres de LST415-8YSZ-a enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LST415-8YSZ-a											
H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)											
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}	f _{BF}	R _{BF}	C _{BF}
1173	5.8	7.69	9360	3.28	5.2.10 ⁻⁶	240	4.41	1.5.10 ⁻⁴			
1123	7.3	10.8	12800	4.24	2.9.10 ⁻⁶	230	6.54	1.1.10 ⁻⁴			
1073	9.54	15.7	16700	6.33	1.5.10 ⁻⁶	190	9.34	9.1.10 ⁻⁵			
1023	13.2	23.2	24400	10.5	6.2.10 ⁻⁷	170	12.6	7.3.10 ⁻⁵			
973	19.9	42.9	42800	13.7	2.7.10 ⁻⁷	110	29.2	4.9.10 ⁻⁵			
923	30.6	76.5	25500	22.9	2.10 ⁻⁷	290	28.7	1.9.10 ⁻⁵	3.1	25.0	2.0.10 ⁻³

Tableau A10 : caractéristiques des affinements des spectres de LST415-8YSZ-b enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LST415-8YSZ-b											
H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)											
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}	-	-	-
1173	1.15	2.34	2930	0.35	1.5.10 ⁻⁴	53	1.99	1.5.10 ⁻³			
1123	1.48	3.45	1930	0.66	1.3.10 ⁻⁴	39	2.79	1.5.10 ⁻³			
1073	1.87	5.68	1840	1.13	7.6.10 ⁻⁵	30	4.55	1.2.10 ⁻³			
1023	2.61	9.51	1720	2.68	3.5.10 ⁻⁵	20	6.83	1.2.10 ⁻³			
973	3.62	17.0	1510	4.24	2.5.10 ⁻⁵	18	12.8	7.1.10 ⁻⁴			
923	4.96	35.2	730	9.81	2.2.10 ⁻⁵	5.6	25.4	1.1.10 ⁻³			
873	8.07	90.1	710	15.5	1.4.10 ⁻⁵	3.4	74.6	6.2.10 ⁻⁴			
Ar/H ₂ (2%)/H ₂ O(3%)											
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}	f _{BF}	R _{BF}	C _{BF}
1173	1.48	18.7	5850	0.70	3.9.10 ⁻⁵	180	1.97	4.4.10 ⁻⁴	2.4	0.57	1.2.10 ⁻¹

Tableau A11: caractéristiques des affinements des spectres de LST415-8YSZ-b' enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LST415-8YSZ-b'											
H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)											
T (K)	R _s	R _p	f _{THF}	R _{THF}	C _{THF}	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}
1173	9.5	12.0	38100	3.30	1.3.10 ⁻⁶	540	6.04	4.9.10 ⁻⁵	59	2.67	1.0.10 ⁻³
1123	11.9	17.7	54100	4.95	5.9.10 ⁻⁷	480	8.24	4.0.10 ⁻⁵	49	4.5	7.2.10 ⁻⁴
1073	15.2	27.2	68800	7.54	3.1.10 ⁻⁷	380	11.3	3.7.10 ⁻⁵	34	8.4	5.6.10 ⁻⁴
973	20.2	42.4	73200	10.9	2.0.10 ⁻⁷	340	18.5	2.5.10 ⁻⁵	25	13.0	5.0.10 ⁻⁴
923	29.5	66.5	57600	16.5	1.7.10 ⁻⁷	240	30.5	2.2.10 ⁻⁵	17	19.5	4.7.10 ⁻⁴
873	40.1	111	56000	27.1	1.1.10 ⁻⁷	150	52.6	2.0.10 ⁻⁵	10	31.2	4.9.10 ⁻⁴

Tableau A12: caractéristiques des affinements des spectres de LST415-8YSZ-c enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LST415-8YSZ-c											
H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)											
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}	-	-	-
1173	0.97	2.50	2430	0.34	2.0.10 ⁻⁴	29	2.16	2.7.10 ⁻³			
1123	1.21	3.77	2190	0.68	1.1.10 ⁻⁴	25	3.09	2.0.10 ⁻³			
1073	1.57	5.93	1240	1.19	1.1.10 ⁻⁴	18	4.73	1.8.10 ⁻³			
973	2.98	21.3	1030	3.95	3.9.10 ⁻⁵	6.3	17.3	1.5.10 ⁻³			
923	4.53	47.9	410	9.42	4.1.10 ⁻⁵	3.1	38.5	1.4.10 ⁻³			
873	7.39	107	140	19.6	5.7.10 ⁻⁵	1.7	87.1	1.1.10 ⁻³			
Ar/H ₂ (2%)/H ₂ O(3%)											
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}	f _{BF}	R _{BF}	C _{BF}
1173	1.22	3.01	12200	0.42	3.1.10 ⁻⁵	103	2.02	7.7.10 ⁻⁴	3.1	0.57	8.8.10 ⁻²

Tableau A13: caractéristiques des affinements des spectres de LST415-8YSZ-d enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LST415-8YSZ-d									
H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)									
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}	
1173	2.69	9.97	2470	1.41	4.6.10 ⁻⁵	25	8.56	7.4.10 ⁻⁴	
1123	3.52	14.5	2100	2.75	2.8.10 ⁻⁵	21	11.8	6.4.10 ⁻⁴	
1073	4.71	22.4	580	6.41	4.3.10 ⁻⁵	16	16.0	6.4.10 ⁻⁴	
1023	6.72	38.0	540	12.3	2.4.10 ⁻⁵	9.2	25.7	6.7.10 ⁻⁴	
973	9.69	66.6	190	25.1	3.3.10 ⁻⁵	5.3	41.5	7.3.10 ⁻⁴	
923	14.6	133	44	55.0	6.6.10 ⁻⁵	2.7	78.5	7.5.10 ⁻⁴	
873	23.9	306	7.9	133	1.5.10 ⁻⁴	1.1	173	8.2.10 ⁻⁴	
Ar/H ₂ (2%)/H ₂ O(3%)									
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}	
1173	4.23	17.3	2610	3.93	1.6.10 ⁻⁵	110	13.3	1.10 ⁻⁴	

Tableau A14: caractéristiques des affinements des spectres de LSM enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe (R_i en $\Omega.cm^2$, f en Hz, C en $F.cm^{-2}$).

LSM								
air								
T (K)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f	R	C
1173	0.79	0.11	4100	0.042	9.3.10 ⁻⁴	5.3	0.064	4.6.10 ⁻¹
1073	1.44	0.43	2400	0.38	1.7.10 ⁻⁴	4.2	0.050	7.5.10 ⁻¹
973	2.72	1.78	2700	1.15	5.1.10 ⁻⁵	331	0.63	8.0.10 ⁻⁴

Annexe 7 : spectroscopie d'impédance complexe sur cellule complète

Tableau A15 : caractéristiques des affinements des spectres de la cellule complète LST415-8YSZ-b/YSZ/LSM avant vieillissement, enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe à 1173K sous H₂(97%)/H₂O(3%)/air à i variable (R_i en Ω.cm², f en Hz, C en F.cm⁻²).

LST415-8YSZ-b/8YSZ/LSM, avant vieillissement								
T=1173K sous H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)/air								
i (A.cm ⁻²)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}
0	3.9	7.25	1500	2.25	4.7.10 ⁻⁵	58	5.00	5.4.10 ⁻⁴
0.008	4.02	6.81	1970	2.88	2.8.10 ⁻⁵	98	3.94	4.1.10 ⁻⁴
0.016	4.34	6.50	2760	2.75	2.1.10 ⁻⁵	150	3.75	2.9.10 ⁻⁴
0.024	4.6	6.13	4000	2.5	1.6.10 ⁻⁵	210	3.63	2.0.10 ⁻⁴
0.032	4.78	5.63	5900	2	1.3.10 ⁻⁵	300	3.63	1.5.10 ⁻⁴
0.040	4.9	4.61	6600	1.75	2.2.10 ⁻⁴	600	2.86	9.10 ⁻⁵

Tableau A16 : caractéristiques des affinements des spectres de la cellule complète LST415-8YSZ-b/YSZ/LSM avant vieillissement, enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe à 1073K sous H₂(97%)/H₂O(3%)/air à i variable (R_i en Ω.cm², f en Hz, C en F.cm⁻²).

LST415-8YSZ-b/8YSZ/LSM, avant vieillissement								
T=1073K sous H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)/air								
i (A.cm ⁻²)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}
0	5.53	17.3	950	5.38	3.1.10 ⁻⁵	26	11.9	5.1.10 ⁻⁴
0.008	6.41	15.5	2600	5.38	1.1.10 ⁻⁵	75	10.1	2.1.10 ⁻⁴
0.016	7.29	12.6	4700	3.89	8.7.10 ⁻⁶	220	8.75	8.0.10 ⁻⁵
0.024	8.17	11.3	5200	3.89	7.9.10 ⁻⁶	200	7.38	1.1.10 ⁻⁴
0.032	9.05	12.1	5500	3.75	7.7.10 ⁻⁶	90	8.38	2.1.10 ⁻⁴

Tableau A17 : caractéristiques des affinements des spectres de la cellule complète LST415-8YSZ-b/YSZ/LSM avant vieillissement, enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe à 973K sous H₂(97%)/H₂O(3%)/air à i variable (R_i en Ω.cm², f en Hz, C en F.cm⁻²).

LST415-8YSZ-b/8YSZ/LSM, avant vieillissement								
T=973K sous H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)/air								
i (A.cm ⁻²)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}
0.008	12.1	25.1	2274	17.4	6.4.10 ⁻⁵	127	7.75	2.6.10 ⁻³
0.016	14.2	27.9	3812	18.1	3.7.10 ⁻⁵	4.8	9.75	5.4.10 ⁻²
0.024	21.9	64.3	7139	21.4	1.7.10 ⁻⁵	7.0	42.9	8.4.10 ⁻³

Tableau A18 : caractéristiques des affinements des spectres de la cellule complète LST415-8YSZ-b/YSZ/LSM après vieillissement, enregistrés par spectroscopie d'impédance complexe à 1073K sous H₂(97%)/H₂O(3%)/air à i variable (R_i en Ω.cm², f en Hz, C en F.cm²).

LST415-8YSZ-b/8YSZ/LSM, après vieillissement								
à 1073K sous H ₂ (97%)/H ₂ O(3%)/air								
i (A.cm ⁻²)	R _s	R _p	f _{HF}	R _{HF}	C _{HF}	f _{MF}	R _{MF}	C _{MF}
0	7.54	23.1	1500	6.13	1.7.10 ⁻⁵	26	17.0	3.6.10 ⁻⁴
0.004	8.17	19.5	2500	5.88	1.1.10 ⁻⁵	60	13.6	2.0.10 ⁻⁴
0.008	8.8	17.0	3780	5.75	7.3.10 ⁻⁶	110	11.3	1.2.10 ⁻⁴
0.012	9.42	16.9	3700	6.25	6.9.10 ⁻⁶	170	10.6	1.0.10 ⁻⁴
0.016	10.1	15.6	4550	5.25	6.6.10 ⁻⁶	240	10.4	6.10 ⁻⁵
0.024	11.8	17.0	4700	7.38	4.5.10 ⁻⁶	60	9.63	2.7.10 ⁻⁴

Résumé :

Les matériaux d'anode pour pile à combustible haute température (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) doivent répondre à un important cahier des charges. L'exigence d'une alimentation directe sous méthane (sans reformage en amont) rajoute des contraintes de fonctionnement au niveau de l'activation catalytique du gaz et le risque de formation de coke. Avec pour objectif la recherche du matériau idéal, l'influence de la dimensionnalité de la structure sur les propriétés catalytiques et électrochimiques a été étudiée. Après synthèse par voie sol-gel de type Pechini et caractérisation structurale par diffraction des rayons X, diffraction des neutrons et diffraction électronique, l'activation catalytique du méthane a été mesurée en condition de vaporeformage ($\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=10:1$). Des mesures de conductivité électrique en température et sous faible pression partielle d'oxygène ont complété cette étude avant d'évaluer l'activité électrochimique en température et sous $\text{H}_2(97\%)/\text{H}_2\text{O}(3\%)$ par spectroscopie d'impédance complexe sur cellules à électrodes symétriques ou sur cellule complète, avec ou sans imposition de courant. Parmi l'ensemble des composés testés, le meilleur candidat retenu est le membre $x=0.80$ de la série $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$, composé lamellaire découlant d'une organisation à long ordre de l'oxygène sur-stœchiométrique présent au sein de la structure. Bien que relativement faible par rapport à certains composés 3D (de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 1073K sous $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$), sa conductivité électrique ne s'avère pas rédhibitoire, étant compensée par une forte activité catalytique et électrochimique.

Mots clés : anode SOFC, titanate, pérovskite, propriétés catalytiques, activation du méthane, structure lamellaire.

Abstract :

SOFC anode materials working under methane have to display excellent catalytic properties for fuel oxidation without coke formation. The influence of the structure dimensionality on catalytic and electrochemical properties was studied. After synthesis of the materials by a Pechini-type method and structural characterization by means of X-ray, neutron and electronic diffraction, the catalytic activation of samples toward methane steam reforming was pursued in slightly humidified methane ($\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=10:1$). Electrical conductivity measurements were carried out in temperature and at low oxygen partial pressure. Then, the electrochemical response of these materials was evaluated by impedance spectroscopy using symmetrical and complete cell under humidified H_2 , under or without a current bias. Among all tested compounds, the best candidate is the $x=0.80$ -member of the $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$ family, which displays a lamellar structure exhibiting long range ordered over-stoichiometric oxygen. Low electrical performance when compared to 3D compounds (about $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 1073K in $\text{Ar}/\text{H}_2(2\%)$), is compensated by very high catalytic and electrochemical activity.

Keywords : SOFC anode, titanate, perovskite, catalytic properties, methane activation, lamellar structure.