N° d'ordre : 40267

Université Lille 1 : Sciences et Technologies

Ecole 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 : Molécules et Matière Condensée

Présentée par

Nicolas PREUX

Ingénieur ENSCI

A la recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour SOFC : Weberite et Cobaltite

Soutenue le 12 Mai 2010 devant le jury :

FOLLET Claudine	Professeur à l'UVHC	Présidente
BASSAT Jean-Marc	DR CNRS à l'Université de Bordeaux 1	Rapporteur
ZAHID Moshine	Senior Scientist-EDF-EiFeR Karlsruhe (Allemagne)	Rapporteur
DEZANNEAU Guilhem	CR CNRS à l'Ecole Centrale De Paris	Examinateur
DAVIERO-MINAUD Sylvie	Professeur à l'UVHC	Examinateur
VANNIER Rose-Noëlle	Professeur à l'ENSCL	Directrice de thèse

Directeurs de thèse : Rose-Noëlle VANNIER et Olivier MENTRE

Thèse effectuée à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), UMR CNRS 8181,
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Bâtiment C7a - BP90 108
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex – France

© 2011 Tous droits réservés.

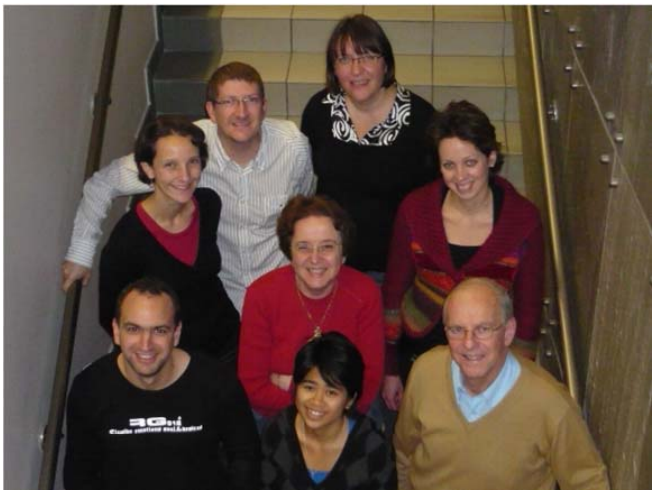
http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Remerciements

Matériaux oxydes pour l'énergie



Oxydes innovants et phases dérivées

Ma thèse a été réalisée au sein du l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à Villeneuve d'Ascq.

Je tiens à remercier le professeur Rose-Noëlle Vannier, le Dr Olivier Mentré, le Professeur Sylvie Daviero-Minaud et le Dr Aurélie Rolle qui m'ont encadré durant ces 3 années passées au laboratoire. Leurs nombreux conseils et leur patience m'ont permis de m'améliorer tout au long de ce travail.

Je remercie M. Jean Marc Bassat, DR CNRS à l'Université de Bordeaux 1, et M Moshine Zahid, Senior Scientist-EDF-EiFeR à Karlsruhe en Allemagne, d'avoir accepté de rapporter ma thèse.

J'adresse tous mes remerciements à Mme Claudine Follet, Professeur à l'UVHC, à M Guilhem DEZANNEAU, CR CNRS à l'Ecole Centrale De Paris, à Mme Sylvie DAVIERO-MINAUD, Professeur à l'UVHC, Mme Rose-Noëlle VANNIER, Professeur à l'ENSCL d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Je remercie aussi Marcin Malys, ainsi que le professeur Krök de la Faculté de physique de Varsovie de m'avoir accueilli pour effectuer des mesures d'impédances.

Je tiens à remercier, M Paul Connor, ainsi que le post-doc, Samir Boulfrad, de m'avoir accueilli dans le laboratoire de Saint Andrews pour effectuer des dépôts de matériaux de cathode par sérigraphie semi-automatique.

Je remercie aussi l'équipe de Claude Estournes pour les essais de frittage flash à Toulouse.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire pour leur disponibilité, et plus particulièrement Nora Dhjedal pour les mesures d'analyse thermique (ATD/ATG) et les mesures dilatométriques, mais aussi Laurence Burylo pour les nombreux diagrammes DRX réalisés.

© 2011 Tous droits réservés.

Remerciements

Je tiens aussi à remercier les thésards, futur thésards et post docs, pour avoir amené une bonne ambiance dans le bureau :Mathieu, Siham, Gislaine, Laurence, Laurent, Alexandre, Rudy, Zhen, Jean-François, Chanapa, Rénald et Jérôme. Mais aussi, les nombreux stagiaires, qui m'ont aidé dans mon travail : Cindy, Jessica, Yan…

Je tiens à remercier aussi Nur Benny pour son soutien permanent, et ses nombreux conseils.

J'adresse aussi tous mes remerciements à mes parents et frères qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce travail

© 2011 Tous droits réservés.

Sommaire général

Introduction générale 1

Chapitre I

I. Introduction 5

II. Caractéristiques d'une SOFC 6

1. Principe de fonctionnement 7

2. Les composants d'une SOFC 8

a. L'électrolyte 8

b. La cathode 9

c. L'anode 10

3. Problèmes liés à la température de fonctionnement 11

III. Les différents types d'électrolyte étudiés 12

1. Les oxydes de zirconium dopés 12

a. la zircone dopée à l'yttrium 12

b. La zircone dopée au scandium 13

2. La cérine dopée 14

3. Les gallates de lanthane 15

4. Les perovskites de type $LnBO_3$ (B = Al, In, Sc, Y) 16

5. Les LaMOX 17

6. Les pyrochlores et les fluorines de type $(Y, Nb, Zr)O_{2-\delta}$ 17

7. Les perovskites et les browmillerites dérivées de la phase $Ba_2In_2O_5$ 18

8. Les apatites 19

9. Conclusion sur les électrolytes 21

IV. Les différents types de matériaux de cathode étudiés 22

1. Les perovskites 23

a. Les composés de type LSM 24

b. Les cobaltites de type LSC 25

c. Les composés de type LSF 27

d. Les composés de type $La_{1-x}Sr_xCu_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M = Fe, Co) 28

e. Les composés de types $LaNi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Cr, Mn, Ga, Al) 28

2. Conclusion sur les pérovskites 29

© 2011 Tous droits réservés.

3. Les composés de type pyrochlore $A_2B_2O_{7-\delta}$ 29

4. Les composés de type $A_2BO_{4+\delta}$ 30

5. Nouveaux matériaux de cathode à base de cobalt 32

a. $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$ un composé de type K_2NiF_4.....32

b. Les doubles pérovskites de type $A_2BB'O_6$ 33

c. les composés de type spinelle.....34

V. Conclusion 35

Chapitre II

I. Problématique et démarche scientifique 49

1. Création de lacunes d'oxygène dans le composé $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$.....51

2. Le diagramme binaire $BaO-WO_3$ 53

3. Le diagramme binaire $La_2O_3-Ta_2O_5$ 57

4. Conclusion.....59

II. Phases dérivées de la weberite La_3TaO_7.....59

1. Recherche de substituants : simulation atomique 61

a. Définition des potentiels interatomiques 61

b. Energie de défaut 64

c. Modélisation de la structure La_3TaO_7 et énergie de défaut.....65

c.1) Energie de réseau de la structure La_3TaO_7 65

c.2) Energie de formation de lacune 66

c.3) Energie de défauts interstitiels 67

c.4) Energie de solution 68

d. Conclusion sur les simulations 72

III. Etude de la solution solide $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$.....72

1. La_3TaO_7 72

2. La solution solide $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$.....75

3. Etude de frittage : Frittage en phase solide.....80

4. Attrition 81

5. Dilatation 82

6. Frittage conventionnel 83

7. Frittage flash (SPS).....85

8. Caractérisation électrochimique 88

© 2011 Tous droits réservés.

a. Principe 88
b. Dispositif expérimental 90
c. Résultats de conductivité 91

9. Caractérisation par diffraction de neutrons 95
a. La_3TaO_7 96
b. $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ 98
c. Bilan 105

10. Conductivité protonique 106

IV. Conclusion 109

Chapitre III

I. Problématique 117

II. Etat de l'art et dimensionnalité des cobaltites retenues 119

1. $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ 119

2. $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 120

3. $YBaCo_4O_{7+\delta}$ 122

4. $Ba_2Co_9O_{14}$ 124

5. $Ca_3Co_2O_6$ 127

III. Préparation des échantillons 128

1. Synthèse 128

2. Analyse par thermogravimétrie 129

3. Réactivité avec les électrolytes standards 131

4. Etude dilatométrique 133

5. Préparation des cellules symétriques 135
a. Frittage des pastilles de CGO 135
b. Broyage des cobaltites 136
c. Préparation des encres 138
d. Technique de dépôt des encres sur les pastilles 139
e. Température de traitement des encres 139

IV. Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance complexe 140

1. Dispositif expérimental 140

2. Les mesures d'impédance 142

© 2011 Tous droits réservés.

3. Stabilisation et tenue dans le temps des cellules électrochimiques..143

V. Analyse de la conductivité.....144

1. Composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$.....145

a. Composé pur..... 145

b. Composite 70% $Ca_3Co_4O_9$-30% CGO..... 152

c. Bilan 155

2. Composite 70% $Ba_2Co_9O_{14}$-30% CGO 157

a. Etude préliminaire des lacunes en oxygène 157

b. Résultats sous air 161

c. Résultats sous diverses pressions partielles d'oxygène..... 165

d. Bilan après mesures électrochimiques 167

3. Composite 70% $Ca_3Co_2O_{6-\delta}$-30% CGO.....168

4. Composite 70% $YBaCo_2O_{5+\delta}$-30% CGO.....174

5. Composite 70% $YBaCo_4O_{7+\delta}$-30% CGO.....177

6. Conclusion sur les cobaltites.....177

Conclusion générale 189

© 2011 Tous droits réservés.

Introduction générale

La production d'énergie est devenue un enjeu économique considérable dans notre société actuelle, en considérant la diminution des réserves pétrolières et la pollution de la planète. Une des solutions à ce problème est orientée vers des technologies capables de produire des puissances électriques élevées, tout en respectant les normes internationales en matière de protection de l'environnement et d'émissions de gaz à effet de serre. A ce titre, plusieurs systèmes électrochimiques tels que les piles à combustible apparaissent comme des solutions alternatives intéressantes. En effet, elles permettent la production d'énergie électrique grâce à un processus électrochimique dans lequel l'hydrogène et l'oxygène réagissent pour former de l'eau.

Suivant le type de système utilisé, cette réaction peut se réaliser dans une gamme de température assez large (60-1000°C). Parmi les différents types de piles à combustible, les piles à oxyde solide (SOFC) semblent pouvoir occuper une place de plus en plus grande grâce à leur rendement élevé (55% en production d'électricité et 70% en cogénération électricité + chaleur). Cependant, les températures élevées de fonctionnement actuelles (800°C-1000°C) constituent l'un des problèmes majeurs quant à la durabilité chimique et mécanique des éléments constituant la pile. Parmi les nombreux problèmes liés à ces technologies nouvelles, se pose donc le problème de la diminution de la température de fonctionnement avec en amont la question importante de l'optimisation des performances des matériaux mis en jeux dans ces systèmes. En effet, une diminution de la température de travail affecte les performances électriques de la pile en entraînant une chute de la conductivité ionique au sein de l'électrolyte et en augmentant les surtensions aux électrodes. Il convient donc de trouver de nouveaux matériaux capables de fonctionner à plus basse température que les matériaux actuellement développés avec de meilleures performances. Pour les matériaux d'électrolyte, les recherches se poursuivent suivant deux voies : l'une porte sur la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte en utilisant des techniques de dépôts de couche mince et l'autre consiste à rechercher de nouveaux matériaux meilleurs conducteurs ioniques que l'oxyde de zirconium substitué à 8% en mole d'oxyde d'yttrium (YSZ), qui est l'électrolyte actuellement développé.

Pour les matériaux de cathode, il semble nécessaire pour la bonne tenue des systèmes, d'adapter le matériau de référence (le manganite de lanthane dopé au strontium LSM) aux nouvelles configurations d'électrolytes avec notamment des couches minces interfaciales. Les recherches actuelles s'orientent vers le

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

remplacement de ce matériau conducteur électronique par des conducteurs mixtes (ionique et électronique) permettant ainsi d'améliorer la cinétique de réduction de l'oxygène en délocalisant cette réaction sur tout le volume de l'électrode. Dans le cadre de ma thèse, l'étude s'est portée sur la recherche, la caractérisation et l'optimisation de matériaux d'électrolyte et de cathode innovants.

Cette thèse a été réalisée à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181) au sein de l'équipe chimie du solide sous la direction de Rose-Noëlle Vannier, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et d'Olivier Mentré, chargé de recherches à l'UCCS. Les deux axes de recherche « matériaux oxydes pour l'énergie » et « oxydes innovants et phases dérivées » se sont focalisés conjointement dans la recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode présentant des caractéristiques électrochimiques appropriées.

Ce travail se découpe donc en deux parties distinctes : la première porte sur la recherche et la caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et la deuxième sur la recherche et la caractérisation électrochimique de matériaux de cathode.

En avant-propos, une synthèse bibliographique sur les différents types de piles à combustible, leur principe de fonctionnement et les matériaux actuellement développés est présentée.

Après une analyse des conditions de stabilité d'un électrolyte et une étude des divers systèmes binaires pouvant répondre à ces conditions, nos recherches se sont dirigées vers la synthèse et la caractérisation de composés dérivant de la weberite La_3TaO_7. Les caractéristiques structurales et l'étude électrochimique du composé substitué $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ feront l'objet de la première partie de ce manuscrit.

La seconde partie portera sur l'étude de cobaltites, avec pour objectifs l'étude de l'effet de la structure (TEC, lacunes en oxygène, dimensionnalité structurale … etc) sur les propriétés en tant que matériaux de cathode. Cinq phases à base de cobalt ont donc été sélectionnées : $Ca_3Co_2O_6$, $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, $YBaCo_4O_{7+\delta}$, $YBaCo_2O_{5+\delta}$ et $Ba_2Co_9O_{14}$. Dans une première partie, un bref état de l'art par rapport aux travaux déjà réalisés sur ces phases sera donné. Cette section sera complétée, composé par composé, par nos mesures préliminaires aux mesures électrochimiques, comme par exemple les coefficients de dilatation, de réactivité avec l'électrolyte sélectionné (CGO).

Enfin après une présentation des montages choisis et de l'assemblage des cellules électrochimiques, nous décrirons les résultats les plus pertinents et leur analyse. Précisons que malgré des performances annoncées comme prometteuses sur $YBaCo_4O_{7+\delta}$ et $YBaCo_2O_{5+\delta}$ dans la littérature, les analyses de nos cellules post-

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

mortem ont montré une dégradation totale des phases avec CGO. Nous pouvons dés lors s'interroger sur la nécessité d'un mode opératoire rigoureux, auquel nous amenons quelques éléments ici. Les résultats positifs seront évalués sur la base des relations structure/propriétés des phases considérées.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre I
Etat de l'art sur les SOFC :
Matériaux d'électrolyte et de cathode

I. Introduction **5**

II. Caractéristiques d'une SOFC **6**

1. Principe de fonctionnement **7**

2. Les composants d'une SOFC **8**

a. L'électrolyte 8

b. La cathode 9

c. L'anode 10

3. Problèmes liés à la température de fonctionnement **11**

III. Les différents types d'électrolyte étudiés **12**

1. Les oxydes de zirconium dopés **12**

a. la zircone dopée à l'yttrium 12

b. La zircone dopée au scandium 13

2. La cérine dopée **14**

3. Les gallates de lanthane **15**

4. Les perovskites de type $LnBO_3$ (B = Al, In, Sc, Y) **16**

5. Les LaMOX **17**

6. Les pyrochlores et les fluorines de type $(Y, Nb, Zr)O_{2-\delta}$ **17**

7. Les perovskites et les browmillerites dérivées de la phase $Ba_2In_2O_5$ **18**

8. Les apatites **19**

9. Conclusion sur les électrolytes **21**

IV. Les différents types de matériaux de cathode étudiés **22**

1. Les perovskites **23**

a. Les composés de type LSM 24

b. Les cobaltites de type LSC 25

c. Les composés de type LSF 27

d. Les composés de type $La_{1-x}Sr_xCu_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M = Fe, Co) 28

e. Les composés de types $LaNi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Cr, Mn, Ga, Al) 28

2. Conclusion sur les pérovskites **29**

3. Les composés de type pyrochlore $A_2B_2O_{7-\delta}$ **29**

4. Les composés de type $A_2BO_{4+\delta}$ **30**

5. Nouveaux matériaux de cathode à base de cobalt **32**

a. $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$ un composé de type K_2NiF_4 32

b. Les doubles pérovskites de type $A_2BB'O_6$ 33

c. les composés de type spinelle 34

V. Conclusion **35**

© 2011 Tous droits réservés.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

I. Introduction

Potentiellement, les piles à combustible (PAC) représentent une source énergétique alternative. Leur développement permet d'aboutir à une technologie efficace de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur.

Schématiquement, une PAC peut se décrire comme un empilement de plusieurs éléments : une cathode, un électrolyte et une anode, auxquels il faut ajouter le verre de scellement et les interconnecteurs.

Il existe plusieurs types de PAC, qui se différencient par le type de transport ionique au sein de l'électrolyte et par leur température de fonctionnement. Deux grandes familles se distinguent : les piles à basse température et les piles à haute température. Les piles à basse température sont les piles alcalines (Alcaline Fuel Cell, AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) et les piles acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC). Les piles à haute température regroupent les piles à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) et les piles à oxyde solide (Solid Oxid Fuel Cell, SOFC) (Tableau I.1) [Alcaide2006, Steele2001]

Type de pile	**Pile basse température**			**Pile haute température**	
	AFC	**PEMFC**	**PAFC**	**MCFC**	**PCFC/SOFC**
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère échangeuse d'ions H^+	H_3PO_4	Li_2CO_3/K_2CO_3	Céramique oxyde solide
Température de fonctionnement	25-90°C	70-90°C	200°C	600-650°C	400-600°C/ 800-1000°C
Porteurs de charges	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	H^+/O^{2-}
Domaine d'application	Spatial Transport	Portable Transport Stationnaire	Stationnaire	Stationnaire	Stationnaire Transport
Rendement	≈ 35%	≈ 35%	≈ 40%	≈ 50%	≈ 55% et 70% en cogénération

Tableau I.1 : *Les différents types des piles à combustible*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Les recherches réalisées sur tous ces systèmes s'intensifient depuis plus d'une dizaine d'années. Avec le déclin des réserves d'énergie fossile et le problème du recyclage des déchets polluants dont ceux du nucléaire, il apparait impératif de développer un système alternatif, propre, de production d'énergie. De nos jours, deux principaux types de PAC sont très étudiés : les PEMFC (basse température) et les SOFC (haute température). Ces deux types de technologie ont atteint un haut niveau de développement et sont déjà commercialisés pour les PEMFC ou très proches de la commercialisation pour les SOFC. Cependant, les prix encore trop très élevés de leurs constituants en limitent leur développement. Malgré tout, les SOFC, du fait de leur haut rendement électrique, restent très prometteuses, mais, à l'heure actuelle, leur température élevée de fonctionnement implique l'utilisation de composants d'une durabilité suffisante. Un vieillissement prématuré des systèmes est encore observé, ce qui rend difficile leur développement à grande échelle. Pour limiter ces contraintes, les recherches s'orientent vers le développement de SOFC travaillant à des températures plus basses (≤ 700°C) : les IT-SOFC (intermediate temperature–SOFC) pour lesquelles une amélioration de la durabilité et du coût des constituants utilisés est espérée. Cependant, avec la baisse de la température de travail, il faut envisager l'utilisation de nouveaux matériaux, qui présentent les mêmes caractéristiques que les constituants actuels à plus haute température. En effet, pour ces derniers, une chute importante des performances est observée à plus basse température impliquant une résistance beaucoup trop élevée pour permettre une production d'énergie efficace.

Un autre type de pile à oxyde solide est actuellement étudié, les PCFC, pour Protonic Ceramic Fuel Cell. Leur principe de fonctionnement repose sur une céramique électrolyte, conductrice protonique. Il est très proche de celui des SOFC. Seule diffère la nature des porteurs de charge, à la place des ions oxyde, des protons sont impliqués. Avec ce type de pile, un abaissement des températures de fonctionnement vers 400°C–600°C est espéré.

C'est vers les IT-SOFC, que notre étude s'est orientée, avec pour objectif, la recherche de nouveaux matériaux capables de fonctionner à température intermédiaire.

II. Caractéristiques d'une SOFC

Une pile à combustible est donc un système qui permet de transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Elle est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte formant un empilement ou stack. L'association en série de plusieurs éléments de pile formant un stack

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

permet d'augmenter la tension et l'intensité du courant délivré. Sa température de fonctionnement élevée (800°C-1000°C) permet également une utilisation en cogénération (production d'électricité et de chaleur). De plus, une PAC-SOFC peut être directement alimentée en hydrocarbure, qui par une réaction de reformage, produit de l'hydrogène utilisé directement dans la pile, ce qui évite le problème de son stockage. La gamme de puissance électrique des PAC-SOFC s'échelonne du kW au MW [Minh2004].

1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une SOFC est basé sur deux réactions d'oxydo-réduction entre un comburant et un combustible avec production d'électricité, de chaleur et d'eau (Fig II.1).

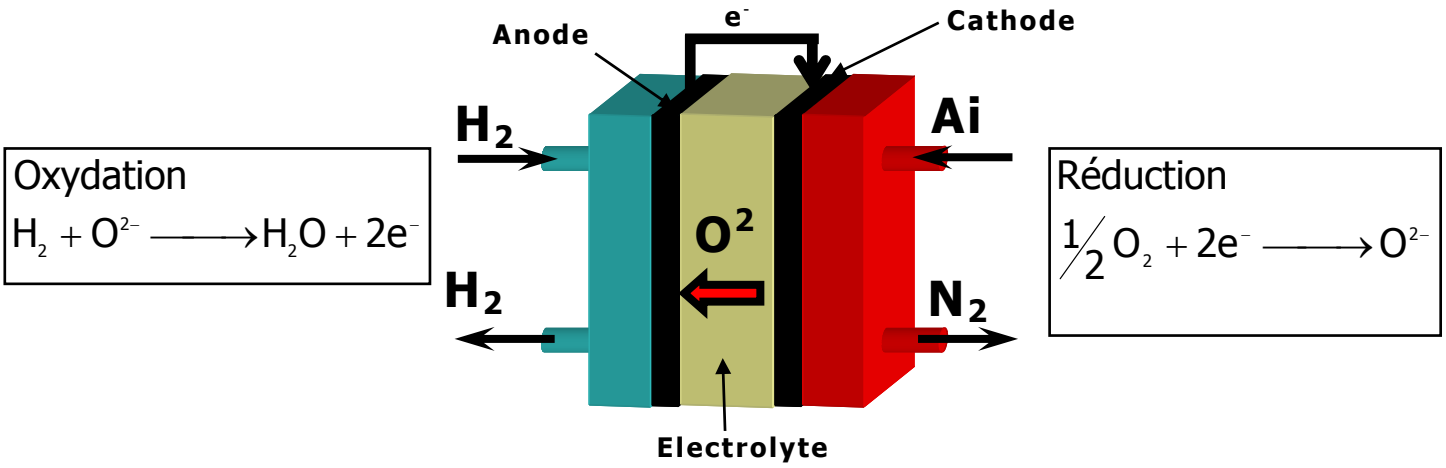


Figure II.1 : *Schéma de fonctionnement d'une pile SOFC*

L'oxygène gazeux de l'air est réduit en ions O^{2-} à la cathode grâce aux électrons provenant de l'anode par la réaction suivante :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-} \qquad \text{Eq-I-1}$$

Les ions O^{2-} migrent à travers l'électrolyte, qui est un conducteur ionique, puis réagissent avec l'hydrogène gazeux se trouvant à l'anode pour former de l'eau et des électrons par la réaction suivante :

$$H_2 + O^{2-} \longrightarrow H_2O + 2e^- \qquad \text{Eq-I-2}$$

La réaction électrochimique globale se résume à :

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \longrightarrow H_2O_{(g)} \text{ avec un } \Delta H<0 \qquad \text{Eq-I-3}$$

Le potentiel idéal mesurable aux bornes d'une cellule à l'équilibre thermodynamique est donné par la loi de Nernst pour le couple H_2 / H_2O :

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

$$E_{th} = E^{0}_{Ox/Red} + \frac{RT}{4F}\ln\left(\frac{P_{H_2}P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \qquad \text{Eq-I-4}$$

Cependant, la résistance de l'électrolyte et les réactions de transfert aux électrodes viennent abaisser ce potentiel. Ainsi, le potentiel aux bornes de la pile est donné par l'équation suivante :

$$E = E_{th} - Ri - |\eta_{anode}| - |\eta_{cathode}| \qquad \text{Eq-I-5}$$

Des phénomènes irréversibles limitent les performances d'une SOFC. En effet, l'électrolyte n'est pas un conducteur idéal, des forces de migration des ions au travers du solide induisent donc de la résistance ohmique sous forme d'effet joule (Ri) (Eq-I-5). Des surtensions aux électrodes apparaissent du fait des vitesses de réactions électrochimiques impliquées (η_{anode} et $\eta_{cathode}$, représentent respectivement les surtensions à l'anode et à la cathode, Eq-I-5). Ces surtensions sont de deux types :

- Les surtensions de concentration, qui sont liées directement à la diffusion des gaz dans les électrodes,
- Les surtensions d'activation, qui sont liées à des phénomènes de transfert de charge.

La pile est ainsi constituée de trois composants : un électrolyte, une cathode et une anode qu'il est impératif d'optimiser pour diminuer la résistance de la pile et les surtensions.

2. Les composants d'une SOFC

a. L'électrolyte

Le rôle principal d'un électrolyte pour pile à combustible de type SOFC est de conduire les ions oxyde de la cathode vers l'anode et de bloquer les électrons afin d'éviter tout risque de court-circuit. De ce fait, il se doit de respecter plusieurs critères :

- il doit, avant tout, être dense afin de bien séparer l'air de l'hydrogène,
- être un bon conducteur ionique (10^{-2} S.cm^{-1} à 700°C), et être un isolant électronique,
- être stable aussi bien en milieu oxydant qu'en milieu réducteur,
- être compatible chimiquement avec les matériaux d'électrodes,
- posséder des propriétés thermomécaniques suffisantes,
- avoir un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile.

Le matériau le plus développé actuellement est la zircone stabilisée à l'yttrium.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

b. La cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène. Cette réaction est difficile à activer et conduit à des surtensions élevées. Par ses propriétés catalytiques, la cathode doit favoriser cette réaction. Le rôle de la cathode est donc de permettre la transformation de l'oxygène moléculaire en ions oxyde à sa surface. Pour présenter le maximum de surface de réaction vis à vis de l'oxygène et aider à sa diffusion, elle doit être la plus poreuse possible. En outre, pour aider à la réduction de l'oxygène, le matériau doit être conducteur électronique. De plus, idéalement, il doit être aussi conducteur par ions oxyde pour aider au transfert des ions oxydes vers l'électrolyte. Les propriétés électrochimiques de la cathode sont donc essentiellement associées à sa microstructure et à ses propriétés de conduction mixte.

De ce fait, au même titre que l'électrolyte, un matériau de cathode se doit de respecter plusieurs critères :

- il doit présenter une porosité ouverte d'au moins 30% afin de faciliter l'arrivée de l'oxygène gazeux jusqu'aux points triples, zone où se produit la réaction de réduction de l'oxygène (point de contact entre la phase gazeuse (O_2), le conducteur électronique (e^-) et le conducteur ionique (O^{2-})) (Fig II.2.b.1),

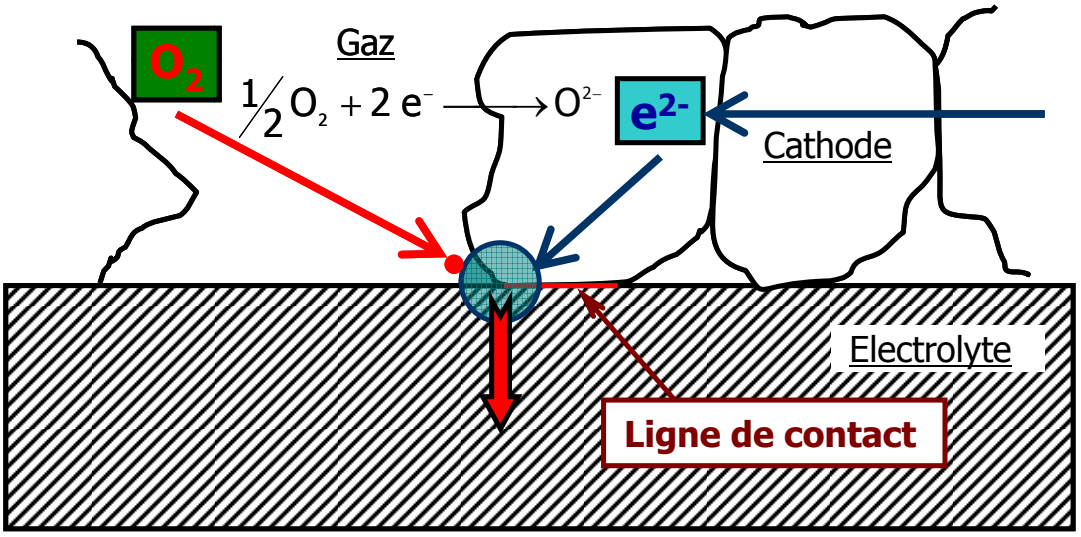


Figure II.2.b.1 : *Réduction de l'oxygène au point triple gaz – conducteur électronique – conducteur électronique*

- présenter de bonnes propriétés catalytiques vis à vis de la réaction de réduction de l'oxygène,
- montrer une conductivité mixte élevée, supérieure à 10 $S.cm^{-1}$,
- posséder de bonnes propriétés électrochimiques,

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

- être stable chimiquement sous air et être compatible avec les matériaux d'électrolyte et d'interconnection,
- posséder un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile, que ce soit à température ambiante ou à température de fonctionnement.

Afin d'obtenir une meilleure réactivité au sein de la cathode et favoriser la diffusion des ions O^{2-} vers l'électrolyte, il est avantageux d'augmenter la concentration en points triples. Pour cela, une solution consiste en l'utilisation de matériaux qui présentent une conductivité mixte (électronique et ionique). Les espèces O^{2-} formées par la réduction de l'oxygène peuvent ainsi diffuser à travers le matériau de cathode jusqu'à l'électrolyte. La réaction de réduction ne se limite plus au seul point de contact électrode/électrolyte/air, mais peut se dérouler aussi à la surface des grains de la cathode (Fig II.2.b.2).

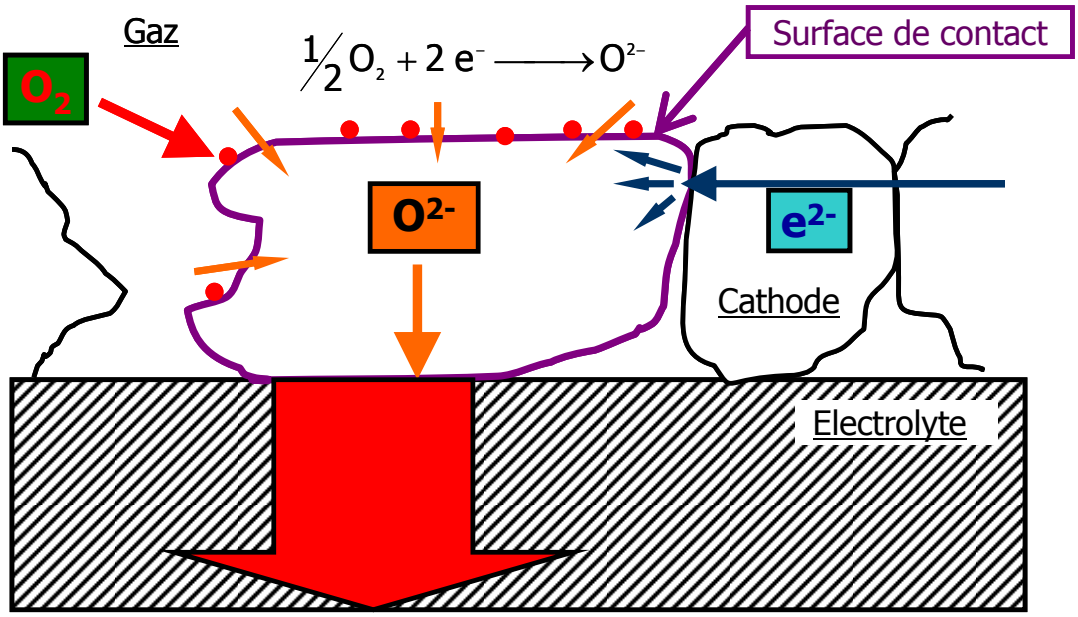


Figure II.2.b.2 : *Réduction de l'oxygène via un conducteur mixte, montrant l'accroissement de la surface réactionnelle*

c. L'anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Cette réaction se produit également aux points triples, lieu de rencontre entre le gaz (H_2), les ions oxyde (O^{2-} de l'électrolyte comme pour la cathode) et les électrons (de l'anode). Les produits de cette réaction sont de l'eau et des électrons. La fabrication d'un matériau d'anode doit permettre de favoriser la présence de ces points triples. Tout comme les autres matériaux de la pile, une anode se doit aussi de respecter plusieurs critères :

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

- présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 $S.cm^{-1}$,
- présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de H_2,
- être stable chimiquement jusqu'à des basses pressions partielles d'oxygène : 10^{-21} atm,
- être poreuse afin d'amener le combustible (H_2) et permettre d'évacuer facilement l'eau sous forme vapeur,
- avoir un coefficient de dilatation thermique en bonne adéquation avec les autres éléments de la pile.

A l'heure actuelle, les matériaux les plus utilisés pour la fabrication des piles sont : un manganite de lanthane substitué par du strontium (LSM) à la cathode, la zircone stabilisée à l'yttrium pour l'électrolyte et un cermet YSZ/Ni en anode. Ces piles fonctionnent à des températures supérieures à 800°C.

3. Problèmes liés à la température de fonctionnement

Comme citée précédemment, la température d'utilisation d'une SOFC se situe entre 800°C et 1000°C, ce qui est extrêmement élevé. Même si elle est intéressante pour les systèmes de cogénération, elle entraîne un vieillissement prématuré des cellules élémentaires (électrolyte, électrodes), ainsi que des coûts de fabrication élevés. De ce fait, le rapport performances sur coût reste faible comparé aux autres sources d'énergie actuelles, ce qui retarde leur commercialisation.

Aussi, depuis quelques années, les recherches s'orientent vers le développement de SOFC fonctionnant à plus basse température (Intermediate Temperature - Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC : 500°C ≤ T ≤ 700°C). Il semble que cette réduction de température pourrait résoudre les problèmes liés au vieillissement et aux coûts des composants, mais l'abaissement de la température de fonctionnement entraîne aussi une augmentation importante de la résistance de l'électrolyte ainsi que des surtensions aux électrodes, ce qui conduit à des baisses de performances importantes.

Pour l'électrolyte, afin de conserver de bonnes performances électrochimiques, deux solutions sont possibles. La première voie est la réduction de l'épaisseur de l'électrolyte. En effet, le facteur épaisseur/surface (e/S) de l'électrolyte a une influence sur les performances de conduction. Plus l'électrolyte sera fin, moins il sera résistant. Pour diminuer l'épaisseur de l'électrolyte, plusieurs techniques sont utilisées, à savoir la PVD (Physical Vapor Deposition), la CVD

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

(Chemical Vapor Deposition), la projection plasma, le coulage en bande... L'épaisseur de l'électrolyte peut descendre à une dizaine de microns contre 100 à 200 µm par les méthodes classiques. La seconde voie de recherche consiste à trouver des nouveaux matériaux meilleurs conducteurs que ceux actuellement développés.

Il en va de même pour les matériaux d'électrode. Si pour l'anode, le cermet YSZ/Ni semble convenir, les surtensions à la cathode sont encore trop élevées.

III. Les différents types d'électrolyte étudiés

Le matériau le plus développé comme électrolyte pour SOFC est la zircone stabilisée à l'yttrium, YSZ. Cependant, des études récentes retiennent la zircone stabilisée au scandium qui présente de meilleures propriétés. D'autres composés tels que les cérines, les phases de structure perovskite ou pyrochlore, les brownmillerites, les apatites ont également été largement étudiés. Mis à part les apatites, leurs structures dérivent pour la plupart de la perovskite ou de la fluorine.

1. Les oxydes de zirconium dopés

a. la zircone dopée à l'yttrium

La zircone pure, non conductrice, présente la structure de la fluorine cubique à haute température (T ≥ 2369°C), sa symétrie est quadratique pour des températures comprises entre 2369°C et 1127°C et monoclinique à des températures inférieures à 1127°C. La structure cubique (Fig III.1.a) est facilement stabilisée à plus basse température par substitution partielle du zirconium, Zr^{4+}, par un cation de valence inférieure tel que Ca^{2+}, Y^{3+}, Sc^{3+} [Kawada2003]. Cette substitution entraîne la formation de lacunes d'oxygène au sein de la structure, ce qui implique des propriétés de conduction par ions oxyde. L'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est souvent choisi comme substituant. Cette zircone stabilisée à l'yttrium de formule brute $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ avec $0,08 \leq x \leq 0,1$ est le matériau le plus utilisé actuellement comme électrolyte dans les piles à combustible de type SOFC. La meilleure valeur de conductivité est obtenue pour le composé contenant 8% en mole d'oxyde d'yttrium. ($\sigma \approx 0,2$ S.cm^{-1} à 1000°C), mais celle-ci décroit rapidement quand la température diminue [Kharton2004]. La zircone dopée à 8% en mole

© 2011 Tous droits réservés. http://doc.univ-lille1.fr

d'oxyde d'yttrium est donc la référence en matière d'électrolyte solide pour pile SOFC. Par contre, son domaine de fonctionnement (800°C-1000°C) induit de nombreux problèmes (vieillissement, réactivité électrolyte / électrode). De ce fait, il devient nécessaire et inévitable de diminuer cette température de fonctionnement mais, à 700°C, la conductivité de ce matériau n'est plus suffisante ($\sigma \approx 0{,}0082$ $S.cm^{-1}$) [Wincewicz2005]. Pour palier à ce problème, plusieurs recherches ont été effectuées afin de réduire l'épaisseur de l'électrolyte, au détriment de ses propriétés mécaniques. Une autre solution consiste aussi à jouer sur la nature et le taux de substituant (yttrium, scandium…).

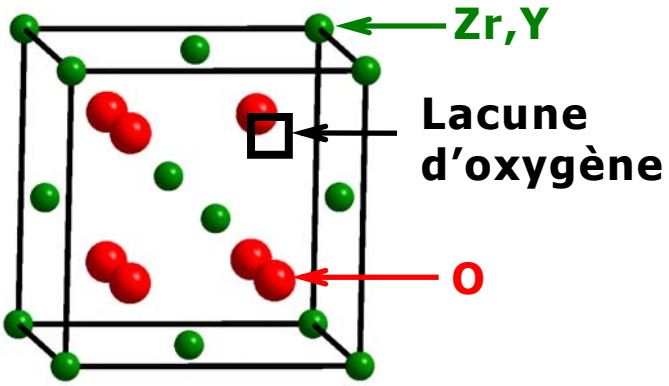


Figure III.1.a : *Structure de la zircone yttriée de type fluorine cubique*

b. La zircone dopée au scandium

De la même manière, plusieurs autres dopants (Sc, Yb, etc) sont utilisés à la place de l'yttrium. Le meilleur résultat est obtenu avec le scandium, car le rayon ionique de l'ion Sc^{3+} est proche de celui de l'ion Zr^{+4} [Kharton2004, Yamamoto1998]. La conductivité la plus élevée est obtenue pour des substitutions comprises entre 10% et 12% en mole d'oxyde de scandium, mais une transition structurale est observée à 650°C pour ces teneurs, impliquant une chute brutale de la conductivité [Fergus2006]. En effet, le matériau passe d'une structure cubique à haute température à une structure rhomboédrique à basse température. Pour éviter ce changement de structure, la solution trouvée consiste à introduire une petite quantité d'aluminium ou d'ytterbium, une augmentation de la conductivité est alors observée [Drennan2000]. La zircone dopée au scandium est donc un matériau très intéressant comme électrolyte pour SOFC, mais il a été écarté d'un point de vue industriel à cause de son coût élevé.

En parallèle, beaucoup d'études sont effectuées pour développer et mettre en œuvre de nouveaux matériaux manifestant une bonne conductivité ionique à plus basse température (500-700°C), c'est le cas de la cérine dopée au gadolinium (CGO), du gallate de lanthane (LSGM), etc…

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

2. La cérine dopée

Contrairement à la zircone, ZrO_2, la cérine, CeO_2, présente la structure de la fluorine cubique dès la température ambiante (Fig III.1.a). Cependant, ne possédant pas de lacune d'oxygène, la cérine pure est un mauvais conducteur par ions oxyde. Afin d'accroître sa conductivité, l'ion Ce^{4+} est généralement substitué partiellement par un cation de valence 3. Ce type de substitution permet également de diminuer la réductibilité de la cérine, observée à faibles pressions partielles d'oxygène [Badwal2000]. Le substituant le plus généralement utilisé est le gadolinium ($\sigma \approx 7{,}3\ 10^{-2}$ S.cm^{-1} à 700°C [Wincewicz2005]), mais des travaux ont également été menés avec l'yttrium ($\sigma \approx 2{,}0\ 10^{-2}$ S.cm^{-1} à 700°C [Wincewicz2005]) et le calcium ($\sigma \approx 1{,}3\ 10^{-2}$ S.cm^{-1} à 700°C [Wincewicz2005]). Les meilleures performances électrochimiques sont obtenues avec de la cérine dopée au gadolinium à une teneur de 10% en mole [Liu2008].

Ces matériaux sont sans doute de bons électrolytes pour SOFC mais ils présentent un inconvénient majeur : le cérium change de degré d'oxydation sous atmosphère réductrice (réduction partielle de Ce^{4+} en Ce^{3+}) pour des températures avoisinant les 600°C [Liu2008, Steele2000, Mogensen2000]. Ce changement de degré d'oxydation implique, premièrement, une conductivité électronique de type n, pouvant donner lieu à des courts-circuits électriques, et deuxièmement, une non-stœchiométrie et un grossissement de la maille, ce qui induit le développement de microfissures [Kharton2004]. La cérine dopée à 10 % en mole d'oxyde de gadolinium (CGO) est la plus intéressante car elle présente une conductivité élevée et le plus grand domaine de conductivité ionique suivant la pression partielle en oxygène [Kharton2004, Steele2000, Sammes1997]. Afin de limiter les risques de réduction de l'électrolyte, une solution consiste à placer une barrière protectrice de zircone yttriée (YSZ) du côté anodique, formant ce que les chercheurs appellent une barrière électronique [Gödickemeier1998, Marques1997]. Cette barrière doit évidemment être dense et la plus fine possible pour ne pas pénaliser les propriétés de l'électrolyte.

Le grand intérêt de la cérine réside dans sa très bonne compatibilité chimique et thermomécanique avec les matériaux d'électrode les plus couramment utilisés aux basses températures, tels que le manganite de lanthane dopé au strontium ou les cobaltites (LSM ou LSCF) [Corbel2005, PerryMurray2002]. En outre, l'ajout de YSZ dopé à 3% et à 5% en mole d'oxyde d'yttrium sur de la cérine dopée n'influe pas sur la conductivité de celle-ci, mais il permet d'accroître le domaine d'ionicité de l'oxyde de 10^{-15} à 10^{-17} atm [Sammes1997].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

L'existence d'une conductivité mixte (ionique et électronique) associée à la réductibilité, ainsi que le coût élevé des substituants sont, cependant, des facteurs limitant pour une application à échelle industrielle en tant qu'électrolyte.

3. Les gallates de lanthane

Les gallates de lanthane présentent une structure perovskite $LaGaO_3$ (Fig III.3), et constituent une alternative à la zircone. Afin d'obtenir les meilleures performances au niveau de la conductivité ionique, la structure idéale pour cette catégorie de matériaux est de type perovskite cubique car elle présente des rubans d'octaèdres de lanthane disposés selon les trois directions de l'espace. Les gallates de lanthane possèdent une conductivité ionique supérieure à celle de la zircone stabilisée avec 8% en mole d'oxyde d'yttrium (0,1 $S.cm^{-1}$ à 700°C), ce qui en fait des matériaux prometteurs comme électrolyte pour pile de type IT-SOFC fonctionnant entre 500°C et 800°C [Yasuda2000, Stevenson1998, Stevenson2000]. De la même manière que pour les autres électrolytes, une substitution des cations R^{3+} par des cations de valence inférieure permet de créer des lacunes d'oxygène favorisant ainsi la conduction par ions oxyde (O^{2-}). Ils montrent un grand avantage par rapport à leurs homologues, à savoir leur grande stabilité chimique en milieu réducteur et en milieu oxydant. Les composés les plus étudiés sont les matériaux $LaGaO_3$ dopés comme $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$ (x = 0,10-0,20 et y = 0,15-0,20) (LSGM) ou encore $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yCo_zO_3$ ($x \approx 0,9$ $y \approx 0,8$ $z \approx 0,085$) (LSGMC) [Kharton2004, Yasuda2000, Stevenson2000]. Comparés aux matériaux à base de cérine, les LSGM manifestent un domaine de conduction purement ionique qui s'étend à des pressions partielles d'oxygène plus basses [Kharton2004]. Par ailleurs, Les LSGM présentent un coefficient de dilatation thermique pratiquement identique à celui de YSZ ($\alpha = 10.10^{-6}$ K^{-1}) [Kharton2004].

Cependant, même si ce type de matériaux possède une conductivité ionique plus grande que celle de YSZ, il présente de nombreux inconvénients tels que le prix élevé de l'oxyde de gallium, sa volatilisation sous de faibles pressions partielles d'oxygène, une température de synthèse élevée, et une réactivité chimique avec les matériaux d'électrodes. En effet, des phases secondaires sont susceptibles de se former à basse température comme $SrLaGaO_7$ et $La_4Ga_2O_9$ [Badwal2001, Yamaji1999]. Tous ces aspects rendent son utilisation difficile.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

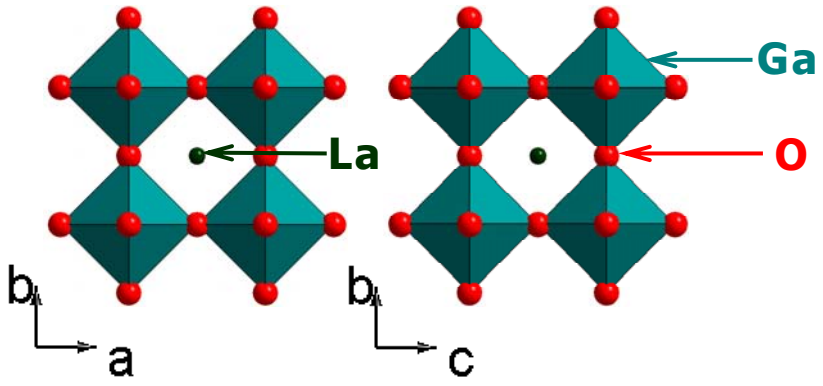


Figure III.3 : *Structure de la perovskite cubique $LaGaO_3$*

4. Les perovskites de type $LnBO_3$ (B = Al, In, Sc, Y)

Les composés basés sur des perovskites d'alumine (ABO_3) conductrices par ions oxyde sont très étudiés depuis les années 1970 (Fig III.3). Leur bas coût de synthèse, leur bon coefficient de dilatation thermique, et leur haute stabilité à la réduction leur confèrent de nombreux avantages pour des applications en tant qu'électrolyte pour SOFC. Les inconvénients majeurs de cette famille de composés sont un bas niveau de conductivité ionique par ions oxyde, un transport électronique de type p élevé sous atmosphère oxydante, et dans beaucoup de cas, des difficultés de frittage. Cependant, ces composés basés sur des peroskites d'alumine ont tendance à trouver une application comme couche protectrice pour des matériaux de composition $LaGaO_3$ au niveau de l'anode, ou comme additifs isomorphiques dans la composition des électrolytes [Yasuda2000, Nguyen2000]. Les valeurs de coefficient de dilatation thermique (TEC) sont similaires à celles des composés de type LSGM, ce qui permet une bonne compatibilité mécanique pour des cellules électrochimiques haute température. Leur point commun avec les autres oxydes de type perovskite est la diminution de la conductivité ionique avec la taille du rayon ionique du site A. Parmi tous les substituants de type alcalino-terreux, celui qui permet d'obtenir une augmentation notable de la conductivité ionique, est le strontium. Malgré un mauvais frittage, une porosité et une résistivité aux joints de grains élevée pour ces céramiques, les valeurs les plus élevées de conductivité ionique sont obtenues pour le composé $La_{0,9}Sr_{0,1}AlO_{3-\delta}$, sur lequel il est encore possible de substituer l'aluminium (Al) par du magnésium (Mg) à moins de 10% en teneur [Nomura1997, Lybye2000, Nguyen2000]. De plus, la conductivité ionique peut être encore améliorée en substituant l'aluminium par du gallium. Les autres composés de cette famille (perovskite $LnBO_3$ (B = Al, In, Sc, Y)

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

et les dérivés) n'ont pas beaucoup de succès comme électrolyte pour SOFC, même si la conductivité protonique élevée des composés dérivant de $LaYO_3$ pourrait être intéressante comme électrolyte protonique dans les PCFC [Kharton2004].

5. Les LaMOX

La famille des LAMOX dérive de l'oxyde $La_2Mo_2O_9$. Ce composé montre une transition de phase vers les 580°C, il passe d'une phase de symétrie monoclinique à une phase de symétrie cubique. La conductivité ionique (O^{2-}) de cette famille de matériaux est plus élevée (σ = 6.10^{-2} S.cm-1 à 800°C [Lacorre2000]) que celle observée par la zircone stabilisée à l'yttrium dans la gamme de température 600°C ≤ T ≤ 800°C. La forme cubique de cette famille de composé est donc préférée pour des critères de conductivité.

Un des problèmes majeurs pour cette classe de composés réside dans la forte réductibilité du molybdène à basse pression d'oxygène. Afin de limiter ce défaut, des substitutions du lanthane par d'autres terres rares, ainsi que des substitutions du molybdène par du tungstène ont été envisagées. Ceci permet de conserver une conductivité de même ordre de grandeur que celle de YSZ mais aussi de supprimer la transition de phase et de stabiliser à température ambiante la forme cubique plus intéressante pour des critères de conductivité [Georges2004].

6. Les pyrochlores et les fluorines de type (Y, Nb, Zr)$O_{2-\delta}$

La conductivité par ions oxyde des matériaux de structure pyrochlore (Fig III.6) a été étudiée dans les années 1960 [Kharton2004]. Ils présentent une structure de type $A_2B_2O_7$ qui peut être considérée comme dérivée de la structure fluorine $(A,B)O_2$ avec un site lacunaire en oxygène par groupement formulaire. Ces sites vacants fournissent un chemin tout tracé pour les ions oxyde à travers la structure, et permettent des transports en oxygène rapides. Une diminution du rayon ionique du site A favorise la transition d'une structure pyrochlore à une structure cubique. Les conductivités les plus élevées ont été mesurées pour les composés $Gd_2Ti_2O_7$ et $Gd_2Zr_2O_7$ sans compter qu'elles peuvent être optimisées par substitution [Kharton2004]. Jusqu'à aujourd'hui, la composition qui manifeste la meilleure conductivité est $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-\delta}$ avec x = 0,20 [Kramer1995, Kramer1994]. Sous air, le nombre de transport électronique reste faible pour cette famille de composés. Sous pression partielle d'oxygène, la conductivité électronique devient non négligeable.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

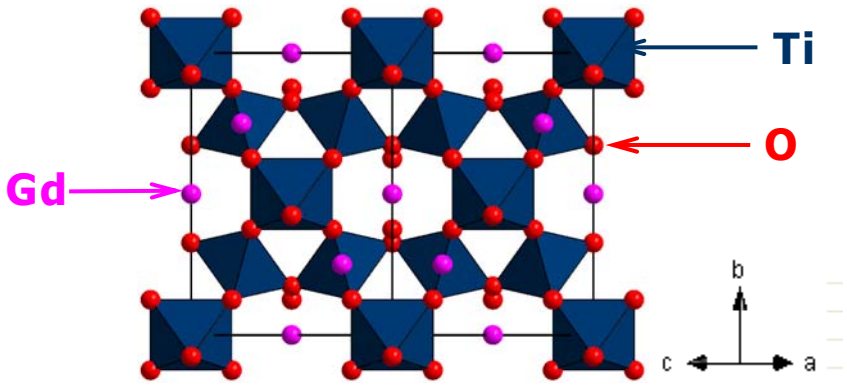


Figure III.6 : *Structure d'une pyrochlore $Gd_2Ti_2O_7$*

7. Les perovskites et les browmillerites dérivées de la phase $Ba_2In_2O_5$

La conductivité ionique de $Ba_2In_2O_5$, qui présente une structure browmillerite a été étudiée par Goodenough en 1990. La structure est basée sur des couches d'octaèdre BO_6 alternée par des couches de tétraèdres BO_4 (Fig III.7) Elle peut également être décrite comme une perovskite lacunaire en oxygène où les lacunes sont disposées selon les plans (010) [Kharton2004]. Ces lacunes peuvent favoriser la conduction ionique, formant un chemin monodimensionnel pour la migration des ions oxyde à travers les couches tétraédriques, mais elles favorisent aussi l'absorption de l'eau, ce qui fait que ces matériaux sont également étudiés pour leur conduction protonique. Au-dessus de 700°C, la conductivité est essentiellement par ions oxyde sous atmosphère sèche et sous pression partielle d'oxygène moyenne, puis elle devient mixte et électronique de type p sous atmosphère oxydante [Kharton2004]. Sous air sec, vers 500°C, le nombre de transport électronique est aux environ de 0,93 [Kharton2004]. Quand la température se situe au-delà de 925°C, $Ba_2In_2O_5$ devient un conducteur purement par ions oxyde. Ce phénomène est expliqué par une transition de phase. En effet, à ces températures, $Ba_2In_2O_5$ passe d'une structure de type browmillerite à une structure de type perovskite désordonnée. La symétrie initialement orthorhombique devient quadratique [Rolle2005]. Pour des températures supérieures à 1040°C ou 1075°C, selon les études, les lacunes se désordonnent sur tous les sites oxygènes et une transition de phase vers une forme cubique type perovskite hautement lacunaire est observée [Adler1994]. Par ailleurs, il existe des controverses sur l'évolution de la symétrie de $Ba_2In_2O_5$ avec la température. Deux évolutions de symétrie ont été mises en évidence : orthorhombique – cubique direct [Goodenough1990, Adler1994, Zhang1995] ou transition en deux étapes de la forme

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

orthorhombique à la forme cubique en passant par une forme intermédiaire. De nombreux essais de substitution du baryum ou de l'indium ont été réalisés afin de stabiliser à plus basses températures ces formes conductrices à hautes températures.

Comparée aux électrolytes à base de zircone, l'utilisation du composé dopé $Ba_2In_2O_5$ pourrait être avantageuse aux températures de fonctionnement des IT-SOFC. Les propriétés de conduction protonique en font des matériaux prometteurs pour les PCFC. Cependant, à cause de l'instabilité de ces céramiques sous atmosphère humide, de la haute réactivité avec le CO_2, et la facile réductibilité de cette famille de composé, l'application de ces oxydes comme électrolyte pour SOFC est assez délicate. Néanmoins, l'équipe d'Olivier Joubert à Nantes a obtenu des résultats prometteurs sur les phases partiellement substituées avec du titane en site indium [Jayaraman2004a, Jayaraman2004b, Delahaye2006].

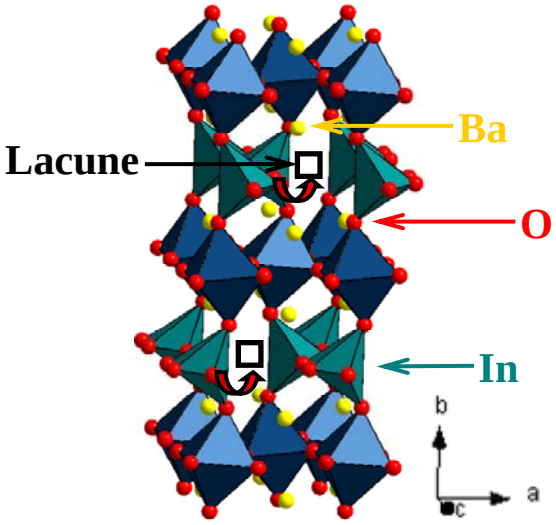


Figure III.7 : *Structure de $Ba_2In_2O_5$*

8. Les apatites

Les oxydes possédant une structure apatite sont particulièrement étudiés en tant qu'hydroxyapatite pour des applications dans le domaine biomédical (reconstruction d'os, et reconstitution de dents). Les silicates de lanthane qui possèdent la même structure ont commencé à être étudiés dans les années 1990 en tant que conducteur par ions oxyde dans les piles à combustible de type SOFC. Ils correspondent à la stœchiométrie $A_{10-x}(MO_4)_6O_{2+\delta}$, où M est du silicium ou du germanium, et A correspond à un cation de terre rare, alcalino terreux ou un métal de transition. La structure est composée d'atomes d'oxygène isolés formant des tunnels, et de tétraèdres MO_4, qui forment des cavités où se logent les cations des

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

sites A (Fig III.8). La conduction ionique se fait par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène isolés dans ces tunnels.

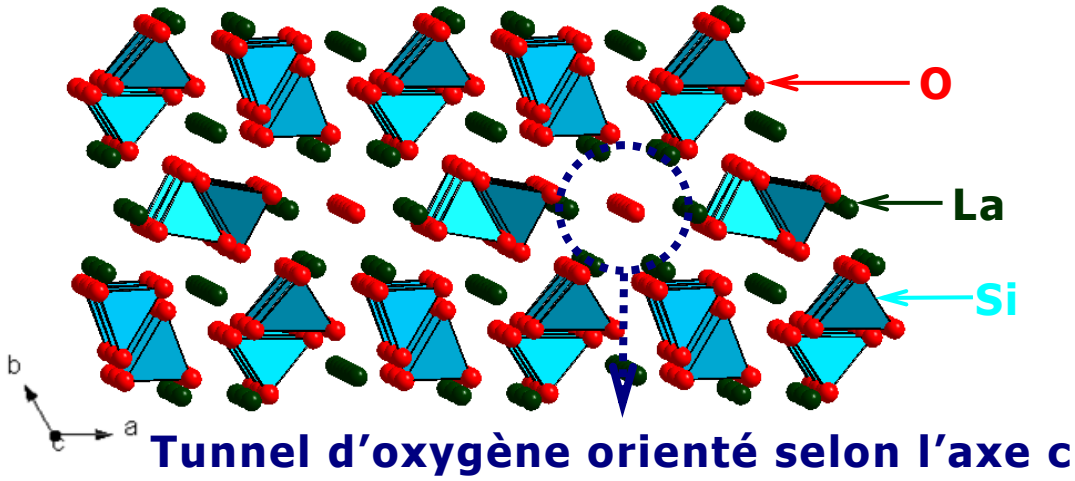


Figure III.8 : *Schéma de la structure de $La_{10-x}(SiO_4)_6O_{2+\square}$ de groupe d'espace $P6_3/m$*

Plusieurs études ont démontré l'intérêt des apatites silicatées de terres rares, qui présentent des structures ouvertes, avec des canaux susceptibles de favoriser la mobilité par ions oxyde [Orera2009, Panteix2008, Nakayama1995]. Les mêmes structures existent avec le germanium mais les risques de volatilisation du germanium et leur tendance à former des verres ainsi que le coût élevé de l'oxyde GeO_2 limitent leur application. Les apatites silicatées sont plus abordables en termes de coût, elles présentent un coefficient de dilatation thermique faible et un bon niveau de conductivité anionique. Comme les perovskites, le transport ionique d'oxygène pour le composé $Ln_{10}Si_6O_{27}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) augmente avec la taille du rayon ionique du Ln^{3+}. La conductivité ionique est maximale pour les phases contenant du lanthane [Nakayama1995, Nakayama1998]. A cause des difficultés de frittage, des différentes techniques de synthèse et de l'anisotropie substantielle du transport ionique dans la structure, les valeurs de conductivité reportées sur cette famille de composés varient en fonction de la composition. En effet, pour le composé le plus généralement étudié en tant qu'apatite, $Ln_{10}Si_6O_{27}$, des valeurs de conductivité variant de σ = 8,4.10^{-5} S.cm^{-1} à 4,3.10^{-3} S.cm^{-1} à 500°C sont reportées [Nakayama1995, Nakayama1998, Tao2001]. La meilleure valeur de transport ionique est observée pour les composés contenant plus de 26 ions oxygène par formule, ce qui laisse suggérer un rôle certain des ions oxyde en positions interstitielles dans le mécanisme de diffusion des ions.

De nombreux éléments bivalents, comme le calcium Ca^{2+} ou le strontium Sr^{2+}, et même des éléments trivalents comme l'yttrium Y^{3+}, ont été étudiés comme substituant du lanthane, afin d'améliorer les propriétés de conduction. Les meilleurs conductivités ont été observées selon l'ordre suivant : Ba ≥ Sr ≥ Ca ≥ Y.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

En fait, c'est le plus gros cation bivalent qui permet d'obtenir les meilleures performances. Ces substitutions du lanthane par des cations de valence 2 n'ont d'autres objectifs que d'introduire des lacunes anioniques dans les tunnels de migration des ions oxyde et de modifier la taille de ces tunnels. La substitution totale du silicium par du germanium implique une dilatation de la maille hexagonale résultant du rayon ionique plus grand du germanium ($r(Ge^{4+})$ = 0,54 Å et $r(Si^{4+})$ = 0,40 Å), ce qui favorise la diffusion des ions oxyde. Des conductivités proches ou supérieures à 10^{-2} $S.cm^{-1}$ ont été obtenues à 700°C pour des compositions sans lacunes cationiques et sur-stœchiométries en oxygène, du type $La_{10-x}(Ba/Sr/Ca)_x(SiO_4)_6O_{3-x/2}$ avec x allant de 0,25 à 2 [Panteix2008b, Vincent2007].

9. Conclusion sur les électrolytes

Le graphique présenté sur la Fig III.9 donne le diagramme d'Arrhénius de la conductivité de ces divers types d'électrolyte. De tous, la cérine dopée au gadolinium présente les meilleures performances. Les BIMEVOX, oxydes mixtes de bismuth et de vanadium, sont également reportés sur cette figure. De par leur structure en couche et la structure électronique particulière du bismuth qui présente un doublet non liant, ces composés sont encore considérés comme les meilleurs conducteurs par ions oxyde à température intermédiaire mais la trop forte réductibilité du bismuth proscrit leur application dans le domaine des SOFC.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

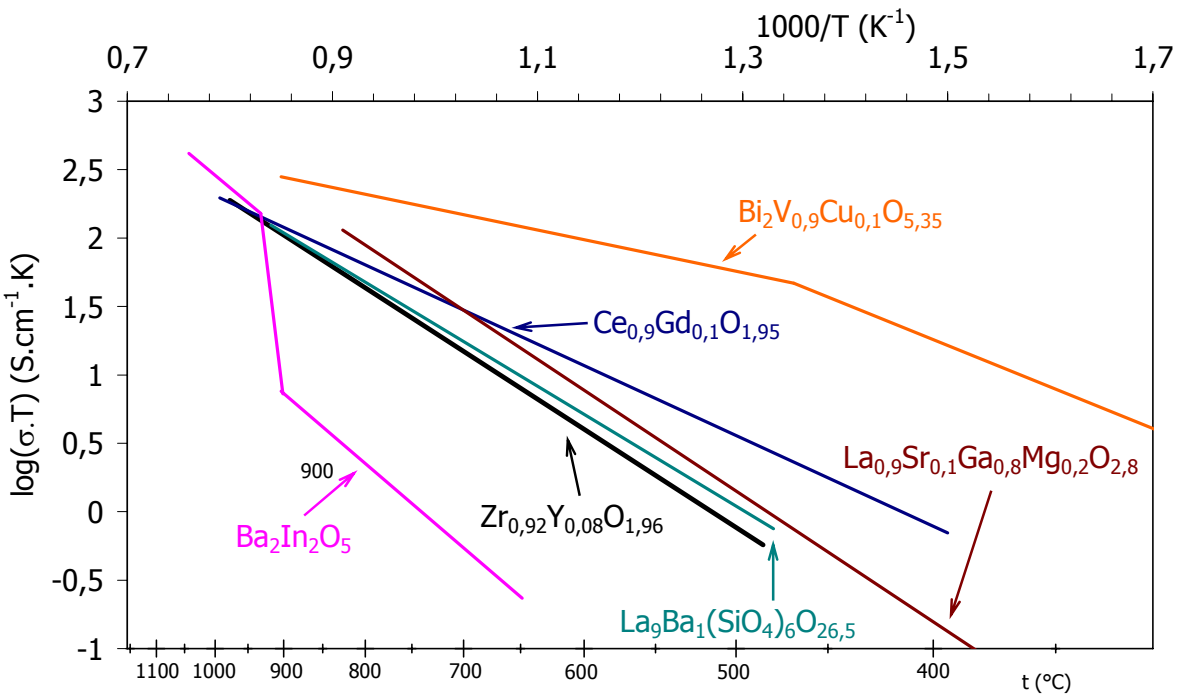


Figure III.9 : *Comparaison de la conductivité ionique de quelques matériaux conducteurs anioniques [Kharton2004, Vannier1992, Stevenson2000, Guillot2009, Zhang1995]*

La plupart des composés, mis à part les LAMOX et les apatites, présentent des structures qui dérivent de la fluorine ou de la perovskite. Quelles que soient les familles de composés étudiés, c'est la possibilité de lacune d'ions oxyde ou d'insertion d'ions oxyde en position interstitielle dans la structure qui est responsable des propriétés de conduction ionique de ces matériaux.

IV. Les différents types de matériaux de cathode étudiés

Les premières expériences réalisées sur des SOFC utilisaient des métaux nobles : platine, argent ou or comme matériau de cathode. Le coût élevé de ces métaux a obligé les chercheurs à s'intéresser à d'autres familles de matériaux. Ces nouveaux matériaux doivent présenter des propriétés de conduction électronique intéressantes aux températures d'utilisations (environ 700°C) et une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Les oxydes de structure pérovskite apparaissent dès 1965 comme très prometteurs pour cette utilisation. En effet, ce type structural très flexible et adaptable peut combiner une valence mixte d'un métal (favorable à la conductivité électronique) et la possibilité

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

de sous-stœchiométrie en oxygène (favorable à une diffusion facile des ions O^{2-}). Dans ce cas, les propriétés optimales impliqueraient une conductivité mixte iono/électronique. Les composés dérivés des phases 3D $LaMO_3$ et $SmMO_3$ sont encore les plus étudiés [Matsuzaki1999, Jorgensen2001, Sun2008, Uchida1999, Kishimoto2007, Hjalmarsson2008, Fukunaga2000, Tang2006, Lu2007, Brandon2003] et se sont rapidement imposées comme les plus prometteuses. Cependant, malgré une bonne conductivité électronique, ces matériaux présentent souvent une faible conductivité ionique, d'où le dopage aliovalent sur le site A (par exemple $Sr^{2+} \rightarrow La^{3+}$) et sur le site B (M = Mn, Co, Fe) qui favorise la création de lacunes oxygénées et/ou la conductivité ionique intrinsèque. Bien sûr la tendance actuelle est à diversifier les types structuraux, en jouant par exemple sur la dimensionnalité structurale afin de moduler le coefficient de dilatation, ceci pour un bon accord électrolyte/électrode.

1. Les perovskites

Les pérovskites ABO_3 sont les structures les plus généralement développées comme matériaux de cathode pour pile à combustible de type SOFC. Comme annoncé précédemment, leur structure perovskite cubique ABO_3 (Fig III.3) peut être décrite par un réseau d'octaèdres BO_6 reliés par leurs sommets. Les sites B sont généralement occupés par des métaux de transition comme le manganèse, le cobalt, le fer, le cuivre, le nickel… Le site A est généralement occupé par des cations de grande taille : des terres rares ou des alcalino-terreux. Leur conductivité mixte potentielle est très avantageuse pour une utilisation en tant que cathode. De nombreuses études ont été réalisées afin d'améliorer les propriétés de conduction de ces composés et de trouver de nouveaux conducteurs mixtes. En effet, par un jeu de substitution des sites A et B, il est possible d'introduire des lacunes cationiques ou un large taux de lacunes d'oxygène, permettant ainsi d'introduire une conductivité ionique dans le cœur de la structure. La grande flexibilité de la structure est un réel atout, car elle permet non seulement d'introduire une conductivité mixte mais aussi d'adapter le coefficient d'expansion thermique (TEC) des composés en fonction de celui de l'électrolyte choisi. Les grandes familles de composés les plus généralement étudiées comme matériau de cathode sont décrites ci-après. Il est à noter que la bibliographie à ce sujet étant particulièrement riche et évoluant très rapidement, je me suis basé sur les articles cités régulièrement et également sur des articles de revues scientifiques tels que : "Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review" [Tsipis2008a, Tsipis2008b], "Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes" [Skinner2001], et "Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

based membranes for oxygen separation" [Sunarso2008]. Une comparaison rapide des performances des phases détaillées en termes de conductivité est donnée sur la figure IV.1.

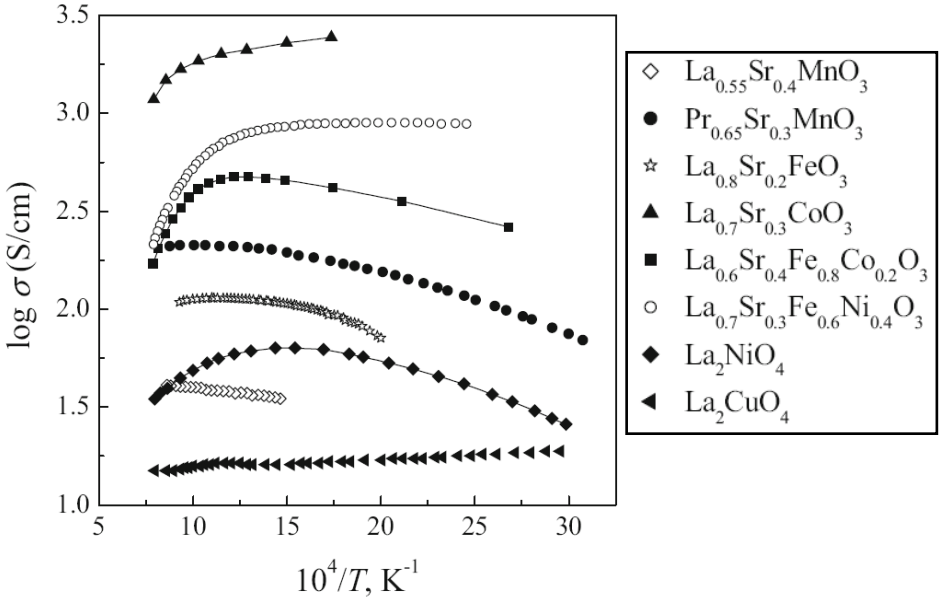


Figure IV.1 : *Comparaison de la conductivité totale mesurée sous air pour plusieurs matériaux de type perovskite [Tsipis2008b]*

a. Les composés de type LSM

De manière générale, les manganites (Ln, A)$MnO_{3\pm\delta}$ (Ln=La-Yb, Y, A= Ca, Sr, Ba, Pb) et les phases dérivées possèdent une bonne conductivité électronique, une activité électro-catalytique substantielle par rapport à la dissociation de l'oxygène au dessus de 700°C et des coefficients de dilatation modérés. Mais de manière générale, la contribution ionique à la conductivité est faible ce qui conduit à une conductivité totale inférieure aux homologues au fer et au nickel. De plus, la faible stabilité en conditions oxydantes est un désavantage sérieux. Cependant, les manganites de lanthane dopés au strontium $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ont longtemps semblé être les plus prometteurs comme matériaux de cathode pour SOFC. Ils présentent de nombreuses variantes structurales en fonction du taux de strontium inséré. Les phases LSM ont une structure orthorhombique (Pnma) lorsque $x \leq 0,175$, puis rhomboédrique quand $0,175 \leq x \leq 0,4$ (R-3c, R3m) [Kharton1995, Belous2003, Urushibara1995, Yamada1996]. Elles deviennent cubiques quand x atteint 0,5 [Paiva-Santos2002]. Cependant, plusieurs contradictions sont trouvées dans la littérature. Par exemple, Hashimoto annonce une structure monoclinique pour un taux de substitution de 0,2 [Hashimoto1987]. D'autres chercheurs rapportent des valeurs de paramètres de maille différents pour la même composition synthétisée. En fait, toutes ces déformations structurales observées pour les composés LSM sont

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

liées au degré d'oxydation du manganèse et donc au taux de lacunes d'oxygène. Compte tenu du fait que le taux de lacune d'oxygène est fortement lié à la méthode de synthèse, il n'est pas étonnant d'observer des distorsions structurales. Il n'en demeure pas moins que la structure est toujours de type pérovskite 3D, mais le réseau d'octaèdres reliés par les sommets est plus ou moins distordu.

Les conductivités électriques et les performances électrochimiques de ces composés s'améliorent avec le taux de substitution de La^{3+} par Sr^{2+} [Kharton1995]. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des compositions comprises $0,2 \leq x \leq 0,4$. En plus de leur bonne conductivité électrique et de leur bas coût de synthèse, ils présentent un coefficient d'expansion thermique (TEC) de 11,31 à $12,25.10^{-6}$ K^{-1}, ce qui est relativement proche de celui de YSZ (10 à 12.10^{-6} K^{-1}). De plus, la stabilité chimique de la phase est garantie par le manganèse, car il est moins réductible que les autres métaux de transition [Alder2004]. Par contre, ces matériaux présentent une faible conductivité ionique (10^{-7} et 10^{-6} $S.cm^{-1}$) et leur réactivité avec la YSZ entraîne la formation des phases $LaZr_2O_7$ et $SrZrO_3$ à hautes températures [Yasuda1996]. Ces phases parasites sont isolantes et diminuent donc fortement les performances des LSM comme matériau de cathode associé à YSZ.

Cependant, il semble possible de pouvoir diminuer la réactivité entre les LSM et les YSZ en réalisant une sur-stœchiométrie au niveau du site B [Mogensen 2000b]. De plus, l'intercalation d'un tampon $(CeO2)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}$ conducteur ionique et chimiquement neutre, a été envisagée [Techniques de l'ingénieur D3340]. Enfin, lorsque le lanthane est substitué par d'autres terres rares comme dans $(Pd, Nd)_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$, les composés présentent une conductivité électronique élevée et ne réagissent pas avec YSZ [Aruna1999]. Dans le but d'augmenter la conductivité ionique de ces matériaux de cathode et de baisser la température de fonctionnement des piles, des composites basés sur un mélange de LSM et de YSZ ont été testés. Ils présentent de bonnes performances (0,12 $\Omega.cm^2$ à 850°C), mais le problème de réactivité entre ces deux phases réapparait lorsque la température dépasse les 900°C [Mogensen2000b, Jorgensen2001b]. Afin de pouvoir travailler à plus basse température, d'autres familles de matériaux sont envisagées.

b. Les cobaltites de type LSC

Les cobaltites possèdent des propriétés cathodiques et de transport mixte supérieures aux LSM. De ce fait, elles sont actuellement les composés les plus étudiés comme matériaux de cathode. Les phases $Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (LSC) (Ln = La, Sm, Pr, Gd et M = Fe, Ni, Cu, Ga) ont généralement une symétrie orthorhombique. En sus de leur excellente conductivité ionique intrinsèque, les cobaltites de type $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ont une conductivité électronique inférieure à celle

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

des LSM [chiba1999, Qiu20003, Mizusaki1989, Yamamoto1987]. De même que pour les LSM, le grand inconvénient de ces composés demeure la forte réactivité avec YSZ, qui mène à la formation de phases parasites isolantes $Ln_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$ [Takeda1996, Philipps1999]. De plus, le TEC de ces composés est très élevé (22.10^{-6} K^{-1}) et nettement supérieur à celui de YSZ ($10\text{-}12.10^{-6}$ K^{-1}). Cependant, de nombreuses études montrent que le TEC peut être abaissé en substituant le cobalt par du manganèse, du fer, du nickel, du cuivre ou du gallium dans le site B de la perovskite, mais en contre partie, cela peut conduire à une diminution, de la conductivité électronique [Chiba1999, Yasumoto2002]. Toutefois, les excellentes performances du terme x = 0,3 dans la solution solide $La_{0,84}Sr_{0,16}Co_{1-x}Fe_xO_3$, σ = 643 $S.cm^{-1}$ à 800°C sont à souligner [Maguire2000]. Dans le but de garder une bonne conductivité électronique ($\geq$ 100 $S.cm^{-1}$) tout en diminuant le TEC, la composition doit être optimisée. Par ailleurs, ces cobaltites semblent être plus compatibles avec CGO, même si les mêmes problèmes de TEC persistent [Qiu2003]. La baisse de conductivité électrique remarquée dans le domaine de température de fonctionnement de CGO (500°C–600°C) peut être compensée par la substitution partielle du lanthane par du strontium. En effet, la conductivité électrique de ces composés augmente avec le taux de strontium. En fait, un compromis intéressant semble être la création de lacunes sur le site A qui permet de réduire le TEC. Des faibles TEC de $13,8.10^{-6}$ K^{-1} dans la série des LSC dopés au fer ($La_{0.6}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$) sont observés [Kostogloudis1999]. La figure IV.1.b présente l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour plusieurs composés de type $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$ avec M = Mn, Co, Cr, Fe.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

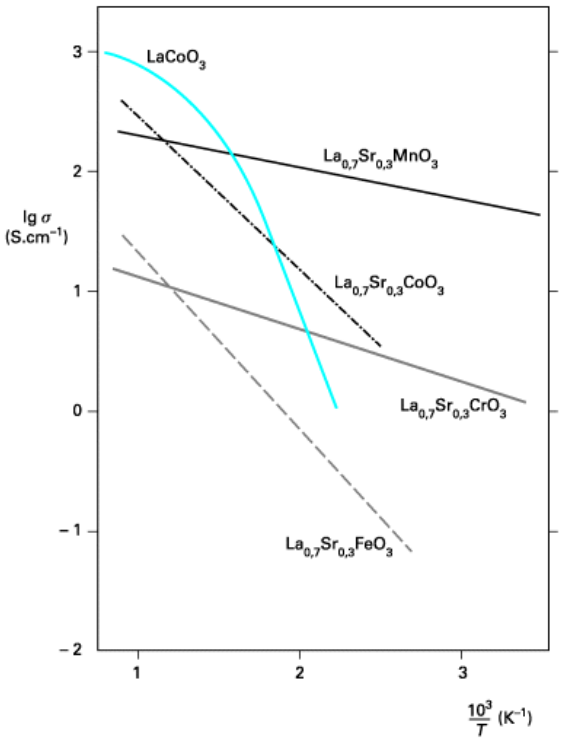


Figure IV.1.b : *Conductivité électrique en fonction de la température de $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$ avec M = Mn, Co, Cr, Fe [Techniques de l'ingénieur D3340]*

c. Les composés de type LSF

De manière générale, les composés au fer sont stables en conditions cathodiques et possèdent une bonne conductivité intrinsèque mixte. Ces généralités sont valables pour les phases $(Ln,A)FeO_{3\pm\delta}$, les brownmillerites $A_2Fe_2O_{5\pm\delta}$, les grenats $(Ln,A)_3Fe_5O_{12\pm\delta}$, les Ruddlesden-Popper $(Ln,A)FeO_{3\pm\delta}$ …etc. Cependant, en raison des nombreuses contraintes et défauts structuraux présents dans ces phases qui limitent le transport électronique, une substitution importante des cations Fer est nécessaire pour atteindre une conductivité totale de l'ordre de 10-30 $S.cm^{-1}$ au dessus de 427°C. En nous limitant aux composés 3D non dopés, les systèmes $Ln_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ montrent la plus importante conductivité mixte pour $x \approx 0,5$ et Ln = La [Kovalevsky2007, Patrakeev2003, Tsipis2005, Kharton2007]. Ils ne présentent aucune réactivité avec YSZ, par contre, la zircone se dissout et s'insère dans le matériau de cathode entraînant une baisse des performances. Afin de palier à ce problème, une couche protectrice de cérine dopée au strontium $Ce_{0,8}Sr_{0,2}O_{1,9}$ peut être intercalée entre YSZ et le matériau de cathode LSF [Simner2003]. Les conductivités ioniques et électroniques peuvent être améliorées en substituant le fer par du nickel [Coffret2004]. Pour les LSF, les TEC sont proches de celui de la zircone (11,5 à $12,4.10^{-6}$ K^{-1} entre 700°C et 900°C) [Basu2004].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

d. Les composés de type $La_{1-x}Sr_xCu_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M = Fe, Co)

Dans les pérovskites à base de cuivre, étant donné les états de valence, seul un dopage aliovalent important sur les sites A et B permet de stabiliser des pérovskites 3D. Les composés de type $La_{1-x}Sr_xCuO_{3-\delta}$ possèdent une structure orthorhombique pour $x \leq 0,15$ et présentent une structure quadratique pour $0,15 \leq x \leq 0,30$. Ce sont des conducteurs mixtes. La conductivité ionique augmente avec le taux de strontium. Par exemple, lorsque le taux de substitution passe de 20% à 30%, la résistance de polarisation du matériau de cathode déposé sur YSZ décroit de 0,85 $\Omega.cm^2$ à 0,25 Ωcm^2 à 800°C. Les meilleures performances comme matériau de cathode sont atteintes pour le composé $La_{0,7}Sr_{0,3}CuO_{3-\delta}$. De plus, il ne réagit pas avec YSZ à des températures inférieures à 800°C, par contre la formation de $SrZrO_3$ est remarquée à 900°C. Cependant, le TEC de cette famille de composés, qui est plus élevé que celui de la zircone, semble poser un problème [Yu2004].

Les matériaux de type $La_{1-x}Sr_xCu_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ présentent une bonne conductivité électronique (≥ 100 $S.cm^{-1}$), alors que les composés de type $La_{1-x}Sr_xCu_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ montrent une conductivité électronique plus faible que celles des cobaltites [Coffret2004]. Ces composés ont des TEC plus élevés que YSZ, et présentent une réactivité avec YSZ, qui se traduit par la formation de la phase $SrZrO_3$ ou par la précipitation de ZrO_2 [Simner2004]. De plus, malgré leur cristallochimie très riche (cf. cuprates supra-conducteurs haute Tc) le nombre de cuprates stables en conditions cathodiques n'est pas très important et s'apparente plutôt à des composés bidimensionnels de type $(Ln,A)Cu_2O_{4\pm\delta}$, $LnA_2Cu_3O_{7-\delta}$,…

e. Les composés de types $LaNi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Cr, Mn, Ga, Al)

La stabilité thermodynamique des métaux de transition des phases $LnMO_3$ en condition cathodique et le degré d'oxydation du métal concerné augmente suivant Cu<Ni<Co<Fe<Mn. Ainsi, pour le nickel sous une pression d'oxygène proche de la pression atmosphérique, $LaNiO_{3-\delta}$ n'est stable qu'au dessous de 860°C [Palguev1990, Kharton1999, Chiba1999, Zinkevich2004, Bannikov2006], son chauffage conduisant à La_2NiO_4 et NiO. Pour les composés $LaNi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, substituer le nickel par du chrome, du manganèse, du gallium ou de l'aluminium n'améliore pas la conductivité électronique du matériau. Cela conduit même à une conductivité électronique non suffisante pour être envisagée comme matériau de cathode pour SOFC [chiba1999].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

2. Conclusion sur les pérovskites

Le grand potentiel des composés de type pérovskite cubiques ou double pérovskite comme matériau de cathode pour SOFC a été vivement démontré dans les nombreuses études précédentes. Les seuls problèmes référés sont leur réactivité et les différences de TEC vis-à-vis des autres matériaux de la pile et notamment l'électrolyte. Une des solutions envisagées reste l'utilisation de composite matériau d'électrode/électrolyte, mais cela reste un compromis en termes de TEC/propriétés électriques. Une autre solution consiste à intercaler des couches dites « tampons » entre le matériau d'électrode et l'électrolyte, ce qui permettrait de diminuer la formation de phases parasites isolantes électriquement.

Par ailleurs, dans le but d'améliorer les performances des piles, de nombreuses études sont effectuées sur l'optimisation de la microstructure. Ces recherches sont réalisées en utilisant différentes méthodes de synthèses (réaction solide-solide, sol-gel, combustion glycine nitrate,…) ou techniques de dépôts (peinture, spin-coating, sérigraphie, etc…). Par contre, avec la nécessité de travailler à des températures plus faibles, les chercheurs se sont orientés vers l'étude de nouveaux matériaux de cathode capables de posséder une conductivité ionique plus élevée que celle des pérovskites en explorant d'autres familles cristallographiques.

3. Les composés de type pyrochlore $A_2B_2O_{7-\delta}$

Les composés de type pyrochlore $A_2B_2O_{7-\delta}$ montrent des valeurs de conductivité électronique très élevées à températures moyennes et pour certaines phases, une conduction de type métallique (Fig III.6). La présence de nombreuses lacunes d'oxygène dans la structure sur un site cristallographique particulier ($Pb_2Ru_2O_{6,5}$ vs. $Bi_2Ru_2O_7$) permet d'envisager une conductivité ionique [Tachibana2006, Kennedy1996]. Grâce à cette possibilité de conductivité mixte, de nombreuses études sont menées sur les pyrochlores en tant que matériau de cathode pour SOFC. La plupart des études portent sur les pyrochlores à base de ruthénium, choisies pour leurs bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de dissociation de l'oxygène [Ehora2008, Goodenough1990b, Prakash1999]. Le coût élevé du ruthénium en limite, cependant, les possibilités d'application.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

4. Les composés de type $A_2BO_{4+\delta}$

Depuis plusieurs années, de nombreuses études sont réalisées sur la famille $A_2BO_{4+\delta}$ (A = cations de grande taille : lanthanide : lanthane, néodyme, praséodyme, et B = métal de transition : nickel, cobalt, cuivre, fer, manganèse). Ces composés présentent une structure de type K_2NiF_4 (Fig IV.4.1).

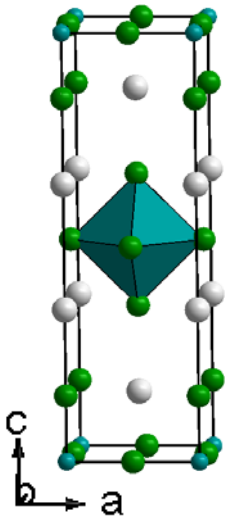


Figure IV.4.1 : *Structure de composé A_2BO_4 de structure I4/mmm*

Cette structure est composée de plans d'octaèdres de type perovskite ABO_3 isolés et décalés les uns des autres par une translation (½ , ½ , ½). Les plans sont séparés les uns des autres par des couches AO [LeFlem1982]. La structure de ce composé peut admettre des lacunes d'oxygène, mais peut aussi contenir une sur-stœchiométrie en oxygène de part l'intercalation d'ions oxyde entre les couches AO en position interstitielle. L'insertion d'atomes d'oxygène en position interstitielle implique une déformation structurale et dépend de la méthode de synthèse [Skinner2003, Kilner2002, Skinner2000]. Les composés les plus intéressants en vue d'une utilisation comme matériau de cathode pour SOFC sont les composés excédentaires en oxygène. En effet, les atomes en position interstitielle sont très mobiles et permettent une conductivité mixte électronique et ionique au sein du matériau. Il faut souligner aussi que les différents changements structuraux de ces composés ne s'accompagnent pas de modifications notables du volume de maille, ce qui est très avantageux pour la stabilité mécanique de ces phases dans les piles. La figure IV.4.2 montre le comportement électrique de plusieurs de ces matériaux à base de nickel. Une faible résistance sous polarisation au dessus de 500°C est mesurée pour $Ln_2NiO_{4\pm\delta}$ (Ln=La, Nd, Pr) déposé sur YSZ avec un minimum pour Ln = Pr [Mauvy2005]. La modification de la surface de l'électrolyte avec un dépôt

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

d'oxyde de praséodyme conduit à une amélioration des propriétés électrochimiques de nombreux matériaux d'électrodes, qui peut être expliquée par les bonnes performances de phases intermédiaires PrO_x et $Pr_4Ni_3O_{10-\delta}$ [Kovalevsky2007b].

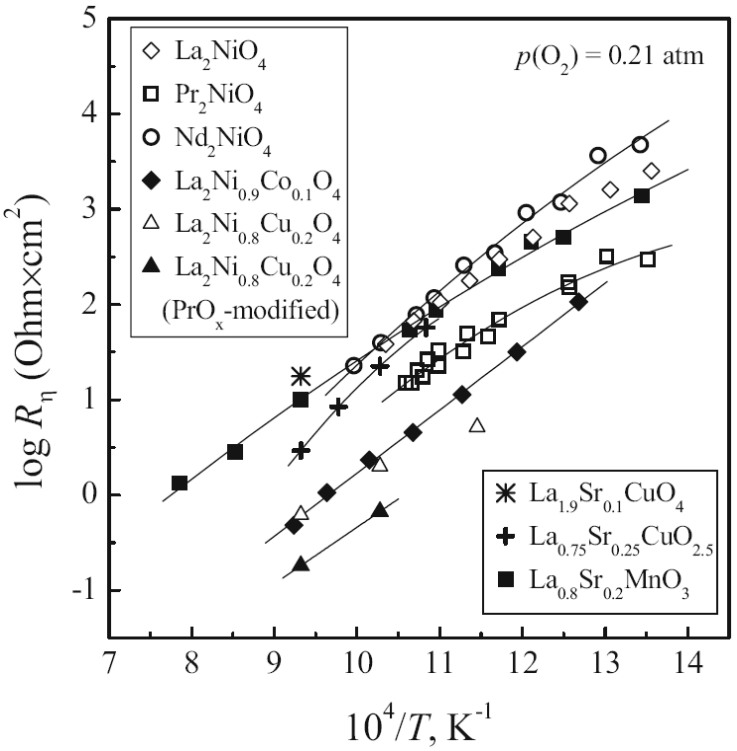


Figure IV.4.2 : *L'évolution de la résistance de polarisation mesurée sous air en fonction de la température pour différents matériaux de type A_2BO_4. Toutes les données correspondent à des cellules électrochimiques avec YSZ comme électrolyte sauf pour $La_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_{4+\delta}$ et $La_2Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$ où l'électrolyte est LSGM [Tsipis2008b]*

En général, la conductivité électronique des composés de type $A_2BO_{4+\delta}$ est plus faible que celle des phases de structure pérovskite $ABO_{3+\delta}$ (≤100 S.cm^{-1} à 800°C [Daroukh2003]). Par contre, leur conductivité ionique est meilleure et leur TEC est plus faible. De plus, la réactivité chimique de ces composés est très faible vis-à-vis de YSZ [Daroukh2003, Nie2006]. Le composé $La_2NiO_{4+\delta}$ présente les meilleurs résultats. Une transition structurale entre la phase orthorhombique et la phase quadratique est observée à environ 350°C avec une perte d'oxygène progressive jusqu'à 700°C où $\delta = 0$ [Jorgensen 1989]. Sa conductivité est d'environ 100 S.cm^{-1} à 800°C, sa conductivité ionique de 1,6.10^{-2} S.cm^{-1} à 700°C ; et son TEC de 11,9.10^{-6} K^{-1} entre 30 et 1000°C est très proche de YSZ [Daroukh2003].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

5. Nouveaux matériaux de cathode à base de cobalt

a. $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$ un composé de type K_2NiF_4

Les matériaux $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$ ont une structure de type K_2NiF_4 et peuvent être rattachés à la famille présentée précédemment, mais où les lanthanides sont remplacés par des alcalino-terreux (Fig IV.4.1). Comme eux, ils présentent une excellente activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, une meilleure stabilité thermique et un coefficient d'expansion thermique plus faible (α = 10,5-14,2.10^{-6} K^{-1}) [Skinner2000, Daroukh2003, Wang2006] que les composés dérivant de la pérovskite. Ceci permet une utilisation avec les électrolytes standards comme YSZ et $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,9}$ (CGO). Les études du composé $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$ en tant que matériau de cathode pour SOFC ont été réalisées par C. Jian et J. Liu en 2009. Ils ont mesuré la conductivité du matériau pur et du composite $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$/CGO [Jin2009]. La résistance spécifique du composé pur est plus élevée que celles obtenues pour les composites (ASR = 0,49 $\Omega.cm^2$ pour le composé pur et 0,17 $\Omega.cm^2$ pour le composite avec 30% en masse de CGO) (Fig IV.5.a) [Jin2009].

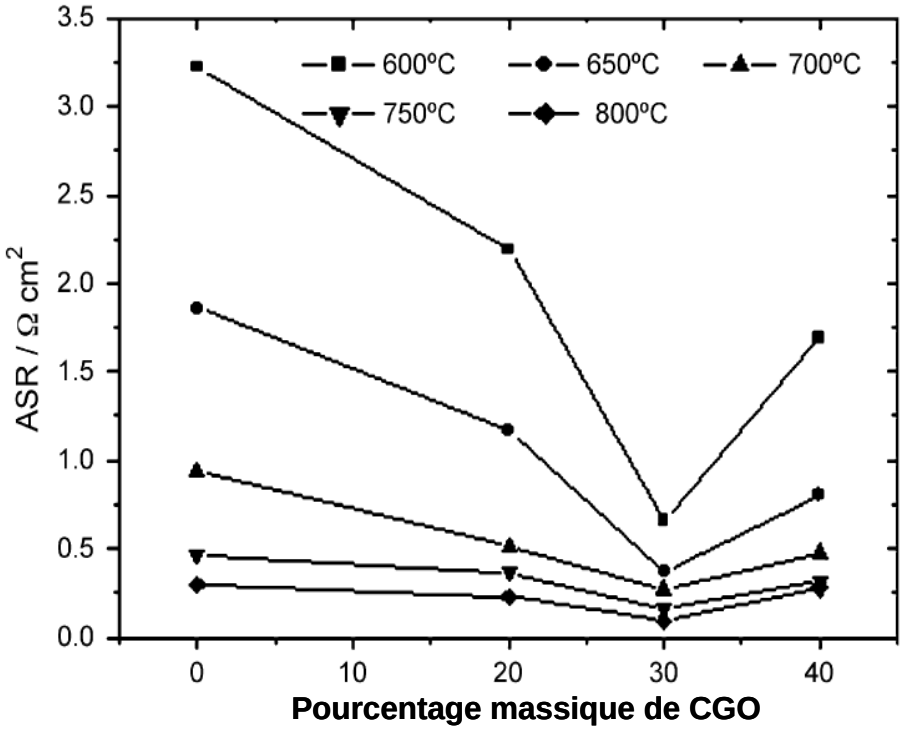


Figure IV.5.a : *Résistance de polarisation en fonction du pourcentage massique de CGO ajouté dans les matériaux de cathode composés de (1-x %) $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$/x% CGO [Jin2009]*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Ceci peut s'expliquer par le fait que le composé $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$ est un bon conducteur mixte. La résistance spécifique plus basse des composites est liée à l'ajout d'une phase bonne conductrice par ions oxyde (CGO), qui favorise la mobilité des ions oxyde. La diffusion est ainsi améliorée et conduit à une diminution de la résistance spécifique [Li2008]. De plus, le coefficient d'expansion thermique de la phase pure est assez éloigné de celui de la CGO. L'accroche entre le matériau de cathode et l'électrolyte est donc difficile. Le fait de réaliser un composite permet de minimiser ce problème. [Jin2009]

b. Les doubles pérovskites de type $A_2BB'O_6$

Les composés de type double pérovskites dérivent des pérovskites simples en faisant intervenir une substitution ordonnée du cation B pour un cation B' induisant un doublement de la maille $A_2BB'O_6$. Cette substitution est souvent accompagnée par la formation de lacunes d'oxygène. Ce type d'ordre peut aussi être observé pour les composés de formule $AA'B_2O_6$, où c'est le site A qui est substitué (Fig IV.5.b.1).

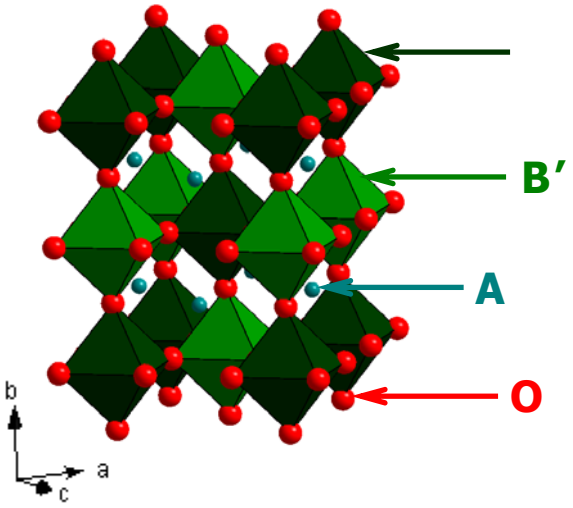


Figure IV.5.b.1 : *Structure d'une double perovskite*

Les composés $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ de type $AA'B_2O_6$ (avec Ln = Pr, Gd, Sm, etc…) sont très étudiés à ce jour [Zhu2008]. Ils montrent une cinétique de transport de l'oxygène très élevée à basse température (environ 300°C et 500°C). Leur grande activité catalytique provient de l'échange rapide de l'oxygène à leur surface. La conductivité électrique du matériau $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ atteint les 434-815 $S.cm^{-1}$ dans la gamme de température comprise entre 300 et 800°C [Zhou2008]. Il est également stable chimiquement avec les électrolytes couramment utilisés dans les SOFC comme $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ (SDC) et les LSM [Zhou2008]. Les résistances de polarisation de $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ avec les électrolytes SDC et LSM sont respectivement de 0,098

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

$\Omega.cm^2$ et de 0,054 $\Omega.cm^2$ à 750°C. Le composé dopé au strontium de formule $SmBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_2O_{5+\delta}$ a été étudié par H. Ding en 2009 [Ding2009] et présente encore de meilleurs performances. De même, les phases de type $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ se présentent aussi comme matériaux de cathode prometteurs (ASR = 0,25 $\Omega.cm^2$ à 625°C pour une cellule symétrique utilisant un support d'électrolyte YSZ de 15 µm).

Dans le cadre de notre travail sur les matériaux de cathode, nous nous sommes également intéressés aux composés de type $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ et plus précisément sur la phase $YBaCo_2O_{5+\delta}$. La présentation des travaux effectués se fera dans les chapitres prochains.

Les composés $Ba_2CoMo_{0,5}Nb_{0,5}O_{6+\delta}$ de type $A_2BB'O_6$ ont également été étudiés comme cathode. Leur conductivité électronique est de 1,0 $S.cm^{-1}$ à 700°C et de 1,2 $S.cm^{-1}$ à 800°C [Deng2009]. L'énergie d'activation sur cette gamme de température est de 0,29 eV. Les résistances spécifiques mesurées sur SDC comme électrolyte sont de 0,49 $\Omega.cm^2$, 0,20 $\Omega.cm^2$, 0,09 $\Omega.cm^2$ et 0,05 $\Omega.cm^2$ à 650°C, 700°C, 750°C et 800°C respectivement (Fig IV.5.b.2) [Deng2009].

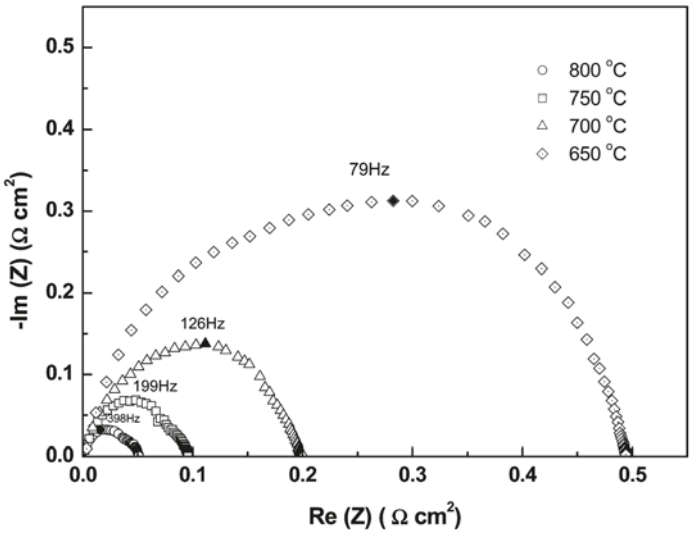


Figure IV.5.b.2 : *Spectres d'impédance du composé pur $Ba_2CoMo_{0,5}Nb_{0,5}O_{6+\delta}$ sur de la SDC comme électrolyte mesurés sous air à différentes température [Deng2009]*

c. les composés de type spinelle

Les composés A_2BO_4 (A = Sm, Sr et B = Co, Fe, Ni) ont une structure de type spinelle. Ils ont récemment été étudiés comme matériaux de cathode pour SOFC. Parmi tous les matériaux de cathode étudiés, les spinelles à base de samarium sont très prometteuses grâce à leurs hautes propriétés électrocatalytiques. Les phases de type $Sm_{0,5}Sr_{1,5}CoO_{4+\delta}$ ont été étudiées comme cathode par S. W. Baek en 2008 [Baek2008]. Leur coefficient d'expansion thermique est plus bas que celui des perovskites standards, mais plus élevé que

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

celui des électrolytes standards (α = 20.10^{-6} K^{-1}) [Baek2008, Daroukh2003, Wang2006, Nie2006, Aguadero2007]. Des études de substitution partielle du cobalt par du fer ont aussi été effectuées sur ces composés. La comparaison des résistances spécifiques mesurées avec de la SDC ($Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$) comme électrolyte est donnée dans la figure IV.5.c.

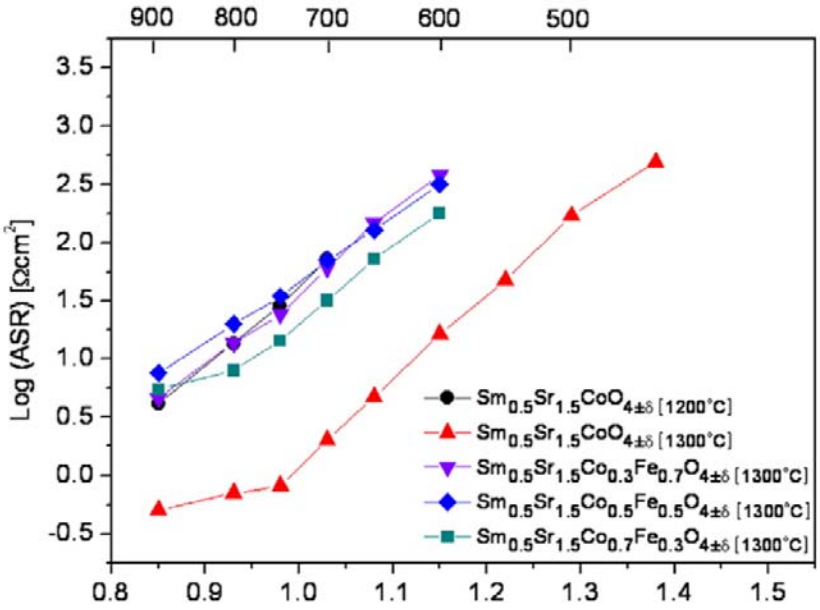


Figure IV.5.c : *Résistances spécifiques de différents composés en fonction de la température (Les nombres entre parenthèses donnent la température de frittage pour chaque composé)*

La spinelle non–dopée $Sm_{0,5}Sr_{1,5}CoO_{4+\delta}$ présente la plus basse résistance spécifique. Par contre, de nombreuses fissures visibles à l'interface entre le matériau de cathode et le matériau d'électrolyte diminuent les performances électrochimiques [Baek2008].

V. Conclusion

Le rendement énergétique important des SOFC dans les systèmes fonctionnant en cogénération fait d'elles des candidates prometteuses pour le remplacement des énergies fossiles polluantes. L'amélioration des performances de ces piles permettrait d'envisager le remplacement des générateurs d'énergie actuels.

Cependant, en vue d'une application industrielle, de nombreux inconvénients liés à une température de fonctionnement trop élevée restent à résoudre. Les matériaux développés jusqu'à ce jour égalent difficilement les

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

propriétés de conduction ionique, de stabilité chimique, mécanique et thermique de la zircone dopée. Cette dernière reste donc difficile à remplacer.

Les nombreuses études sur les matériaux de cathode montrent que les pérovskites 3D restent les composés les plus prometteurs à ce jour. Cependant, les phases de types K_2NiF_4, spinelles ou double pérovskites à base de cobalt et leurs dérivés ont aussi montré une bonne conductivité électronique et une bonne conductivité ionique aux températures de fonctionnement des piles de type SOFC. Elles semblent aussi plus compatibles chimiquement et mécaniquement avec les électrolytes (YSZ ou CGO) que les pérovskites. Avec pour objectif l'abaissement de la température de fonctionnement des SOFC, notre travail s'est attaché à la recherche et la caractérisation de nouveaux matériaux pour deux parties phares d'une pile à combustible solide : le matériau d'électrolyte et le matériau de cathode. Après une analyse des conditions de stabilité d'un électrolyte, nos recherches se sont dirigées vers la synthèse et la caractérisation de composés dérivant de la weberite La_3TaO_7, système restant peu exploré à ce jour.

Pour ce qui est des matériaux de cathode, nous avons retenu les cobaltites, avec pour objectifs l'étude de l'effet de la dimensionnalité structurale sur les propriétés des matériaux de cathode à savoir leur conduction ionique, électronique ainsi que sur leur TEC. Nous nous sommes plus particulièrement penchés sur cinq phases à base de cobalt, ce dernier étant très favorable à la catalyse de la réaction de dissociation de l'oxygène, et de dimensionnalité différente de 1D pour $Ca_3Co_2O_6$, de 2D pour $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ et de 3D pour $YBaCo_4O_{7+\delta}$, $YBaCo_2O_{5+\delta}$ et $Ba_2Co_9O_{14}$. Ces composés sont actuellement très étudiés pour leurs propriétés magnétiques [Vogt2000, Bobrovskii2009, Arai2004, Hervoches2007] ou thermoélectriques [Miyazaki2002, Oide2006]. Cependant, l'existence de lacunes d'oxygène dans leur réseau cristallin peut aussi faire envisager une possible conduction ionique et donc un comportement intéressant comme matériau de cathode associé à une conduction mixte électronique/ionique. Très récemment, d'autres équipes se sont aussi intéressées à ces phases pour les mêmes raisons que les nôtres.

La recherche et la caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte pour pile à combustible seront décrites dans un premier volet et la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour SOFC dans un second.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Références bibliographiques

A

Adler1994 : Chemical Structure and Oxygen Dynamics in $Ba_2In_2O_5$, S. B. Adler, J. A. Reimer, J. Baltisberger, U. Werner, *Journal of the American Chemical Society, 1994, Vol 116, p675 - p681*

Adler2004 : Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, S. B. Adler, *Chemical Reviews, 2004, Vol 104, p4791 - p4843*

Aguadero2007 : Hyperstoichiometric $La_{1,9}Sr_{0,1}NiO_{4+\delta}$ Mixed Conductor as Novel Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, A. Aguadero, M. J. Escudero, M. Pérez, J. A. Alonso, L. Daza, *Transactions of the ASME, 2007, Vol 4, p294 - p298*

Alcaide2006 : Fuel cells for chemicals and energy cogeneration, F. Alcaide, P. L. Cabot, E. Brillas, *Journal of Power Sources, 2006, Vol 153, p47 - p60*

Arai2004 : Mossbauer study of impurity effect on ferrimagnet Ca3Co2O6 with 1-D ferromagnetic, J. Arai, H. Shinmen, S. Takeshita, T. Gokon, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, Vol 272-276, p809 – p810*

Aruna1999 : Studies on strontium substituted rare earth Manganites, S. T. Aruna, M. Muthuraman, K. C. Patil, *Solid State Ionics, 1999, Vol 120, p275 - p280*

B

Badwal2000 : Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel Cell operation, S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, D. Milosevic, *Solid State Ionics, 2000, Vol 136-137, p91 - p99*

Badwal2001 : Stability of solid oxide fuel cell components, S .P. S. Badwal, *Solid State Ionics, 2001, Vol 143, p39 - p46*

Baek2008 : Characteristics of ABO_3 and A_2BO_4 (A = Sm, Sr; B = Co, Fe, Ni) samarium oxide system as cathode materials for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell, S. W. Baek, J. H. Kim, J. Bae, *Solid State Ionics, 2008, Vol 179, p1570 - p1574*

Bannikov2006 : Thermodynamic properties of complex oxides in the La–Ni–O system, D. O. Bannikov, V. A. Cherepanov, *Journal of Solid State Chemistry, 2006, Vol 179, p2721 - p2727*

Basu2004 : Microstructure and electrical conductivity of $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ prepared by combustion synthesis routes, R. N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, H. P. Buchkremer, D. Stöver, *Materials Research Bulletin, 2004, Vol 39, p1335 - p1345*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Belous2003 : Effects of Chemical Composition and Sintering Temperature on the Structure of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm d}$ Solid Solutions, A. G. Belous, O. I. V'yunov, E. V. Pashkova, O. Z. Yanchevskii, A. I. Tovstolytkin, A . M. Pogorelyi, *Inorganic Materials, 2003, Vol 39, p161 - p170*

Bobrovskii2009 : Spontaneous and field-induced magnetic transitions in $YBaCo_2O_{5,5}$, V. Bobrovskii, V. Kazantsev, A. Mirmelstein, N. Mushnikov, N. Proskurnina, V. Voronin, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Podlesnyak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, Vol 321, p429 – p437*

Brandon2003 : Recent advances in materials for fuel cells, N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, *Annual Review of Materials Research, 2003, Vol 33, p183 - 213*

C

Chiba1999 : An investigation of $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ as a cathode Material for solid oxide fuel cells, R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Solid State Ionics, 1999, Vol 124, p281 - p288*

Coffey2004 : Copper doped lanthanum strontium ferrite for reduced temperature solid oxide fuel cells, G. Coffey, J. Hardy, O. Marina, L. Pederson, P. Rieke, E. Thomsen, *Solid State Ionics, 2004, Vol 175, p73 - p78*

Corbel2005 : Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with $La_2Mo_2O_9$ fast oxide-ion conductor, G. Corbel, S. Mestiri, P. Lacorre, *Solid State Sciences, 2005, Vol 7, p1216 - p1224*

D

Daroukh2003 : Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4-type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion, M. A. Daroukh, V. V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, I. Arual Raj, *Solid State Ionics, 2003, Vol 158, p141 - p150*

Delahaye2006 : Synthesis and characterization of a $Ni/Ba_2In_{0,6}Ti_{1,4}O_{5,7}\square_{0,3}$ cermet for SOFC application, T. Delahaye, O. Joubert, M. T. Caldes, Y. Piffard, P. Stevens, *Solid State Ionics, 2006, Vol 177, p2945 - p2950*

Deng2009 : B Cation Ordered Double Perovskite $Ba_2CoMo_{0,5}Nb_{0,5}O_{6-\delta}$ as a Potential SOFC Cathode, Z.Q. Deng, J.P. Smit, H.J. Niu, G. Evans, M.R. Li, Z.L. Xu, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky, *Chemistry of materials journal, 2009, Vol 21, p5154 - p5162*

Ding2009 : High performance layered $SmBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_2O_{5+\delta}$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng, *Journal of Power Sources, 2009, Vol 194, p815 - p817*

Drennan2000 : Microstructural aspects of oxygen ion conduction in solids, J. Drennan, G. Auchterlonie, *Solid State Ionics, 2000, Vol 134, p75 - p87*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

E

Ehora2008 : Ru - pyrochlores: Compositional tuning for electrochemical stability as cathode materials for IT-SOFCs, G. Ehora, S. Daviero - Minaud, M. C. Steil, L. Gengembre, M. Frère, S. Bellayer, O. Mentré, *Chemistry of materials journal, 2008, Vol 20, p7425 - p7433*

F

Fergus2006 : Electrolytes for solid oxide fuel cells, J. W. Fergus, *Journal of Power Sources, 2006, Vol 162, p30 - p40*

Fukunaga2000 : Reaction model of dense $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ as SOFC cathode, H. Fukunaga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, K. Yamada, *Solid State Ionics, 2000, Vol 132, p279 - 285*

G

Georges2004 : The LAMOX Family of Fast Oxide-Ion Conductors: Overview and Recent Results, S. Georges, F. Goutenoire, O. Bohnke, M. C. Steil, S. J. Skinner, H. D. Wiemhöfer, P. Lacorre, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2004, Vol 7, p51 - p57*

Gödickemeier1998 : Engineering of Solid Oxide Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes, M. Gödickemeier, L J. Gauckler, *Journal of Electrochemical Society, 1998, Vol 145, p414 - p421*

Goodenough1990 : Oxide-ion conduction in $Ba_2In_2O_5$ and $Ba_3In_2MO_8$ (M = Ce, Hf, or Zr), J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz, Y. S. Zhen, *Solid State Ionics, 1990, Vol 44, p21 - p31*

Goodenough1990b : Surface Protonation and Electrochemical Activity of Oxides in Aqueous Solution, J.B.Goodenough, R.Manoharan, M.Paranthaman, *Journal of the American Chemical Society, 1990, Vol 112, p2016 - p2082*

Guillot2009 : Etude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour les piles SOFC, *S. Guillot, thèse de l'université des sciences et technologies de lille 1, Lille, 2009*

H

Hao2007 : Electronic transport and thermoelectric properties of $RBaCo_4O_7$ (R = Dy, Ho, Y, Er), H. Hao, C. Chen, L. Pan, J. Gao, X. Hu, *Physical Review B, 2007, Vol 387, p98 - p102*

Hashimoto1987 : Crystal growth and characterization of $La_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Ca, Sr), T. Hashimoto, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, *Journal of Crystal Growth, 1987, Vol 84, p207 - 211*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Hervoches2007 : Structure and magnetism of rare-earth-substituted $Ca_3Co_2O_6$, C. H. Hervoches, H. Fjellvag, A. Kjekshus, V. M. Fredenborg, B. C. Hauback, *Journal of Solid State Chemistry, 2007, Vol 180, p628 – p635*

Hjalmarsson2008 : Electrochemical performance and degradation of $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,99}CoO_{3-\delta}$ as porous SOFC-cathode, P. Hjalmarsson, M. Sogaard, M. Mogensen, *Solid State Ionics, 2008, Vol 179, p1422 - p1426*

J

Jayaraman2004a : Characterization of perovskite systems derived from $Ba_2In_2O_5\square$ Part I: the oxygen-deficient $Ba_2In_{2(1\ x)}Ti_{2x}O_{5+x}\square_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds, V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, M. Ganne, Y. Piffard, L. Brohan, *Solid State Ionics, 2004, Vol 170, p17 - p24*

Jayaraman2004b : Characterization of perovskite systems derived from $Ba_2In_2O_5\square$ Part II: The proton compounds $Ba_2In_{2(1\ x)}Ti_{2x}O_{4+2x}(OH)_y$ [$0 \leq x \leq 1$; $y \leq 2(1\ x)$], V. Jayaraman, A. Magrez, M. Caldes, O. Joubert, F. Taulelle, J. Rodriguez-Carvajal, Y. Piffard, L. Brohan, *Solid State Ionics, 2004, Vol 170, p25 - p32*

Jin2009 : Preparation of $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$ K_2NiF_4-type structure oxide and cathodic behavioral of $Ba_{1,2}Sr_{0,8}CoO_{4+\delta}$ – GDC composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, C. Jin, J. Liu, *Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol 474, p573 - p577*

Jorgensen1989 : Structure of the interstitial oxygen defect in La_2NiO_{4+d}, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D. R. Richards, D. G. Hinks, *Physical Review B, 1989, Vol 40, p2187 - p2199*

Jorgensen2001 : Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM–YSZ composite cathodes, M. J. Jorgensen, S. Primdahl, C. Bagger, M. Mogensen, *Solid State Ionics, 2001, Vol 139, p1 - p11*

Jorgensen2001b : Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM / YSZ Composite Cathodes, M. J. Jorgensen, M. Mogensen, *Journal of The Electrochemical Society, 2001, Vol 148, p433 - p442*

K

Kawada2003 : Handbook of fuel cells : fundamentals, technology and applications, Volume 4 : Fuel cell technology and applications, Chapter 70 : Current electrolytes and catalysts, *2003, T.Kawada, J.Mizusaki, édité par W.Vielstich, H.A.Gasteiger, A.Lamm, édition Wiley*

Kennedy1996 : Structural and Bonding Trends in Ruthenium Pyrochlores, B. J. Kennedy, T. Vogt, *Journal of Solid State Chemistry, 1996, Vol 126, p261 - p270*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Kharton1995 : Oxygen ion transport and electrode properties of La(Sr)MnO_3, V. V. Kharton, A. V. Nikolaev, E. N. Naumovich, A. A. Vecher, *Solid State Ionics, 1995, Vol 81, p201 - p209*

Kharton1999 : Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich, *Journal of Solid State Electrochemistry, 1999, Vol 3, p303 - p326*

Kharton2004 : Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson, *Solid State Ionics, 2004, Vol 174, p135 - p149*

Kharton2007 : Oxygen nonstoichiometry, Mössbauer spectra and mixed conductivity of $Pr_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$, V. V. Kharton, M. V. Patrakeev, J. C. Waerenborgh, A. V. Kovalevsky, Y. V. Pivaka, P. Gaczynski, A. A. Markov, A. A. Yaremchenko, *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, Vol 68, p355 - p366*

Kilner2002 : Mass transport in $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+d}$ oxides with the K_2NiF_4 structure, J. A. Kilner, C. K. M. Shaw, *Solid State Ionics, 2002, Vol 154 - 155, p523 - p527*

Kishimoto2007 : Cation transport behavior in SOFC cathode materials of $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ and $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ with perovskite structure, H. Kishimoto, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, M.E. Brito, H. Yokoka, *Solid State Ionics, 2007, Vol 178, p1317 - p1325*

Kostogloudis1999 : Properties of A-site-deficient $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-d}$ - based perovskite oxides, G. Ch. Kostogloudis, Ch. Ftikos, *Solid State Ionics, 1999, Vol 126, p143 - p151*

Kovalevsky2007 : Oxygen transport and stability of asymmetric SrFe(Al)$O_{3-\delta}$ - $SrAl_2O_4$ composite membranes, A. V. Kovalevsky, V. V. Kharton, F. M. M. Snijkers, J. F. C. Cooymans, J. J. Luyten, F. M. B. Marques, *Journal of Membrane Science, 2007, Vol 301, p238 - p244*

Kovalevsky2007b : Oxygen permeability, stability and lectrochemical behavior of Pr_2NiO_{4+d} -based materials, A. V. Kovalevsky, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, Y. V. Pivak, E. V. Tsipis, S. O. Yakovlev, A. A. Markov, E. N. Naumovich, J. R. Frade, *Journal of Electroceramics, 2007, Vol 18, p205 - p218*

Kramer1994 : Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants, S. Kramer, M. Spears, H. L. Tuller, *Solid State Ionics, 1994, Vol 72, p59 - p66*

Kramer1995 : A novel titanate - based oxygen ion conductor: $Gd_2Ti_2O_7$, S. A. Kramer, H. L. Tuller, *Solid State Ionics, 1995, Vol 82, p15 - p23*

L

Lacorre2000 : The LPS concept, a new way to look at anionic conductors, P. Lacorre, *Solid State Sciences, 2000, Vol 2, p755 - p758*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

LeFlem1982 : Relations between structure and physical properties in K_2NiF_4-type oxides, G. LeFlem, G. Demazeau, P. Hagenmuller, *Journal of Solid State Chemistry, 1982, Vol 44, p82 - 88*

Li2008 : Performances of $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$ – $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ composite cathode materials for IT-SOFC, S. Li, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, J. Miao, Z. Liu, W. Su, *Journal of Alloys and Compounds, 2008, Vol 448, p116 - p121*

Liu2008 : $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$ sintered by spark plasma sintering (SPS) for intermediate temperature SOFC electrolyte, B. Liu, Y. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds, 2008, Vol 458, p383 - p389*

Lu2007 : Effect of B-site doping on $Sm_{0,5}Sr_{0,5}MxCo_{1-x}O_{3-d}$ properties for IT-SOFC cathode material (M = Fe, Mn), H. Lu, B. Y. Zhao, Y. J. Wu, G. Sun, G. Chen, K. A. Hu, *Materials Research Bulletin, 2007, Vol 42, p1999 - p2012*

Lybye2000 : Conductivity of A and B-site doped $LaAlO_3$, $LaGaO_3$, $LaScO_3$ and $LaInO_3$ perovskites, D. Lybye, F. W. Poulsen, M. Mogensen, *Solid State Ionics, 2000, Vol 128, p91 - p103*

M

Maguire2000 : Cathode materials for intermediate temperature SOFCs, E. Maguire, B. Gharbage, F. M. B. Marques , J. A. Labrincha, *Solid State Ionics, 2000, Vol 127, p329 - p335*

Marques1997 : Performance of double layer electrolyte cells Part II: GCO/YSZ, a case study, F. M. B. Marques, L. M. Navarro, *Solid State Ionics, 1997, Vol 100, p29 - p38*

Matsuzaki1999 : Relationship between the steady-state polarization of the SOFC air electrode, $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3+d}$/YSZ, and its complex impedance measured at the equilibrium potential, Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics, 1999, Vol 126, p307 - p313*

Mauvy2005 : Oxygen reduction on porous $Ln_2NiO_{4+\delta}$ electrodes, F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, J. C. Grenier, H. Zhao, P. Dordor, Ph. Stevens, *Journal of the European Ceramic Society, 2005, Vol 25, p2669 - p2672*

Minh2004 : Solid oxide fuel cell technology-features and applications, N. Q. Minh, *Solid State Ionics, 2004, Vol 174, p271 - p277*

Miyazaki2002 : Modulated Structure of the Thermoelectric Compound $[Ca_2CoO_3]_{0,62}CoO_2$, Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, M. Kikuchi, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii, T. Kajitani, *Journal of the Physical Society of Japan, 2002, Vol 71-2, p491 – p497*

Mizusaki1989 : Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of Nonstoichiometric $La_{1-x}Sr_xCo0_{3-d}$, J. Mizusaki, J. Tabuchi, T. Matsuura, S. Yamauchi, K. Fueki, *Journal of the Electrochemical Society, 1989, Vol 136, p2082 - p2088*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Mogensen2000 : Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics, 2000, Vol 129, p63 - p94*

Mogensen2000b : Composite Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices, M. Mogensen, S. Primdahl, M. Juhl, J. Bagger, C. Bagger, *Journal of Electroceramics, 2000, Vol 5-2, p141 - p152*

N

Nakayama1995 : Ionic Conductivity of Lanthanoid Silicates $Ln_{10}(SiO_4)_6GO_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb), S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, Y. Sadaoka, *Journal of Materials Chemistry, 1995, Vol 5, p1801 - p1805*

Nakayama1998 : Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor $RE_{10}Si_6O_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), S. Nakayama, M. Sakamoto, *Journal of the European Ceramic Society, 1998, Vol 18, p1413 - p1418*

Nguyen2000 : Electrical conductivity, thermal expansion and reaction of (La, Sr)(Ga, Mg)O and (La, Sr)AlO system, T. L. Nguyen, M. Dokiya, *Solid State Ionics, 2000, Vol 132, p217 - p226*

Nguyen2000 : The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO - based oxides, T. L. Nguyen, M. Dokiya, S. Wang, H. Tagawa, T. Hashimoto, *Solid State Ionics, 2000, Vol 130, p229 - p241*

Nie2006 : Preparation, thermal expansion, chemical compatibility, electrical conductivity and polarization of $A_{2-d}A'_dMO_4$ (A=Pr, Sm; A'=Sr; M=Mn, Ni; d=0,3, 0,6) as a new cathode for SOFC, H. W. Nie, T. L. Wen, S. R. Wang, Y. S. Wang, U. Guth, V. Vashook, *Solid State Ionics, 2006, Vol 177, p1929 - p1932*

Nomura1997 : Electrical conduction behavior in $(La_{0,9}Sr_{0,1})M^{III}O_{3-d}$ (M^{III} = Al, Ga, In, and Lu) perovskites, K. Nomura, S. Tanase, *Solid State Ionics, 1997, Vol 98, p229 - p236*

O

Oide2006 : Thermogravimetric Study and High-Temperature Thermoelectric Properties of $[Ca_2(Co_{1-x}A_x)0_3]_{0,62}CoO_2$, Y.Oide, Y.Miyazaki, X. Y.Huang, T.Kajitani, *International Conference on Thermoelectrics, 2006, Vol 25, p402 - p405*

Orera2009 : Formation of apatite oxynitrides by there action between apatite-type oxide ion conductors $La_{8+x}Sr_{2-x}(Si/Ge)_6O_{26+x/2}$, and ammonia, A. Orera, D. Headspith, D. C. Apperley, M. G. Francesconi, P. R. Slater, *Journal of Solid State Chemistry, 2009, Vol 182, p3294 – p3298*

P

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Paiva-Santos2002 : New diffraction data - X-ray powder data and bond valence of $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$ after Rietveld refinement, C. O. Paiva-Santos, R. F. C. Marques, J. R. Jafelicci, L. C. Varanda, *Powder Diffraction, 2002, Vol 17, p149 - p152*

Palguev1990 : High-Temperature Electronic Conductors for Electrochemical Devices, S.F. Palguev, V. K. Gilderman, V. I. Zemtsov, *Moscow: Nauka, 1990, p197*

Panteix2008 : Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites, P. J. Panteix, E. Béchade, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, *Materials Research Bulletin, 2008, Vol 43, p1223 - p1231*

Panteix2008b : Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites, P. J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant, *Journal of the European Ceramic Society, 2008, Vol 28, p821 - p828*

Patrakeev2003 : Electron/hole and ion transport in $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, M. V. Patrakeev, J. A. Bahteeva, E. B. Mitberg, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, K. R. Poeppelmeier, *Journal of Solid State Chemistry, 2003, Vol 172, p219 - p231*

PerryMurray2002 : Electrochemical performance of $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$–$(Ce,Gd)O_3$ composite cathodes, E. Perry Murray, M. J. Sever, S. A. Barnett, *Solid State Ionics, 2002, Vol 148, p27 - p34*

Phillipps1999 : $Gd_{1-x}A_xCo_{1-y}Mn_yO_3$ (A = Sr, Ca) as a cathode for the SOFC, M. B. Phillipps, N. M. Sammes, O. Yamamoto, *Solid State Ionics, 1999, Vol 123, p131 - p138*

Prakash1999 : Kinetic Investigations of Oxygen Reduction and Evolution Reactions on Lead Ruthenate Catalysts, J.Prakash, D.A.Tryk, E.B.Yeager, *Journal of The Electrochemical Society, 1999, Vol 146, p4145 - p 4151*

Q

Qiu2003 : $Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the electrodes of solid oxide fuel cells, L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, *Solid State Ionics, 2003, Vol 158, p55 - p65*

R

Rolle2005 : Nouvelles phases dérivées de $Ba_2In_2O_5$: compréhension des mécanismes de substitution et de diffusion des ions oxyde, *A. Rolle, thèse de l'université des sciences et technologies de lille 1, Lille, 2005*

S

Sammes1997 : Ionic conductivity of ceria/yttria stabilized zirconia electrolyte materials, N. M. Sammes, Z. Cai, *Solid State Ionics, 1997, Vol 100, p39 - p44*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Senthilkumar2009 : High-temperature resistivity and thermoelectric properties of coupled substituted $Ca_3Co_2O_6$, M. Senthilkumar, R. Vijayaraghavan, *Science and technology of advanced materials, 2009, Vol 10, p15007-01 - p15007-05*

Simner2003 : Interaction between La(Sr)FeO_3 SOFC cathode and YSZ electrolyte, S. P. Simner, J. P. Shelton, M. D. Anderson, J. W. Stevenson, *Solid State Ionics, 2003, Vol 161, p11 - p18*

Skinner2000 : Oxygen diffusion and surface exchange in $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+d}$, S. J .Skinner, J. A. Kilner, *Solid State Ionics, Vol 135, p709 - p712*

Skinner2001 : Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes, S. J. Skinner, *International Journal of Inorganic Materials, 2001, Vol 3, p113 - p121*

Skinner2003 : Characterisation of $La_2NiO_{4+\delta}$ using in-situ high temperature neutron powder diffraction, S. J. Skinner, *Solid State Sciences, 2003, Vol 5, p419 - p426*

Steele2000 : Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics, 2000, Vol 129, p95 - 110*

Steele2001 : Material science and engineering: the enabling technology for the commercialisation of fuel systems: Fuel Cells, B. C. H. Steele, *Journal of Materials Science, 2001, Vol 36, p1053 – p1068*

Stevenson1998 : Effect of A-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, L. R. Pederson, J. Li, C. A. Lewinsohn, S. Baskaran, *Solid State Ionics, 1998, Vol 113_115, p571 - p583*

Stevenson2000 : Influence of Cobalt and Iron Additions on the Electrical and Thermal Properties of (La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-d}, J. W. Stevenson, K. Hasinska, N. L. Canfield, T. R. Armstrong, *Journal of the Electrochemical Society, 2000, Vol 147, p3213 - p3218*

Stevenson2000 : Influence of Cobalt and Iron Additions on the Electrical and Thermal Properties of (La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-d}, J. W. Stevenson, K. Hasinska, N. L. Canfield, T. R. Armstrong, *Journal of the Electrochemical Society, 2000, Vol 147, p3213 - p3218*

Sun2008 : Fabrication and performance of $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$/YSZ graded composite cathodes for SOFC, K. Sun, J. Piao, N. Zhang, X. Chan, S. Xu, D. Zhou, *Rare Metals, 2008, Vol 27, p278 - p281*

Sunarso2008 : Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenberg, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. Diniz da Costa, *Journal of Membrane Science, 2008, Vol 320, p13 - p41*

T

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Tachibana2006 : Electronic properties of the metallic pyrochlore ruthenates $Pb_2Ru_2O_{6,5}$ and $Bi_2Ru_2O_7$, M. Tachibana, Y. Kohama, T. Shimoyama, A. Harada, T. Taniyama, M. Itoh, H. Kawaji, T. Atake, *Physical Review B, 2006, Vol 73, p193107-1 - p193107-4*

Takeda1996 : $Gd_{1-x}Sr_xCoO_3$ for the electrode of solid oxide fuel cells, Y. Takeda, H. Ueno, N. Imanishi, 0. Yamamoto, N. Sammes, M. B. Phillipps, *Solid State Ionics, 1996, Vol 86-88, p1187 - p1190*

Tang2006 : Sol–gel processing of $Sr_{0,5}Sm_{0,5}CoO_3$ film, Z. Tang, Y. Xie, H. Hawthorne, D. Ghosh, *Journal of Power Sources, 2006, Vol 157, p385 - p388*

Tao2001 : Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process, S. Tao, J. T. S. Irvine, *Materials Research Bulletin, 2001, Vol 36, p1245 - p1258*

Tarancon2007 : Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, A. Tarancon, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernandez-Ramırez, J. A. Kilner, *Journal of Materials Chemistry, 2007, Vol 17, p3175 – p3181*

Techniques de l'ingénieur D3340 : Techniques de l'ingénieur , Piles à combustible D3340, p1 - p10 (http://www.techniques-ingenieur.fr/book/d3340/piles-a-combustible.html)

Tsipis2005 : Transport properties and thermal expansion of Ti-substituted $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (x = 0,5 – 0,7), E. V. Tsipis, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, G. C. Mather, A. L. Shaula, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, *Solid State Sciences, 2005, Vol 7, p355 –- p365*

Tsipis2008a : Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review (I), E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *Journal of Solid State Electrochemistry, 2008, Vol 12, p1039 - p1060*

Tsipis2008b : Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review (II), E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *Journal of Solid State Electrochemistry, 2008, Vol 12, p1367 - p1391*

U

Uchida1999 : High Performance Electrode for Medium - Temperature Solid Oxide Fuel Cells $La(Sr)CoO_3$ Cathode with Ceria Interlayer on Zirconia Electrolyte, H. Uchida, S. I. Arisaka, M. Watanabe, *Electrochemical and Solid-State Letters, 1999, Vol 2, p428 - p430*

Urushibara 1995 : Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Physical Review B, 1995, Vol 51, p14103 - 14109*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

V

Vannier1992 : Electrical and structural investigations on a new bismuth lead vanadium oxide solid electrolyte, R. N. Vannier, G. Mairesse, G. Nowogrocki, F. Abraham, J. C. Boivin, *Solid State Ionics, 1992, Vol 53-56, p713 – p722*

Vincent2007 : Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba, $La_{10-x}Ba_x(SiO_4)_6O_{3-x/2}$ with x = 0,25-2, A. Vincent, S. Beaudet Savignat, F. Gervais, *Journal of the European Ceramic Society, 2007, Vol 27, p1187 - p1192*

Vogt2000 : Low to High Spin-State Transition Induced by Charge Ordering in Antiferromagnetic $YBaCo_2O_5$, T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, B. A. Hunter, P. Henning, A. R. Moodenbaugh, *Physical Review Letters, 2000, Vol 84, p2969 – p2972*

W

Wang2006 : $A_{2-\alpha}A_{\alpha}'BO_4$ - type oxides as cathode materials for IT-SOFCs (A = Pr, Sm; A' = Sr; B=Fe, Co), Y. Wang, H. Nie, S. Wang, T. L. Wen, U. Guth, V. Valshook, *Materials Letters, 2006, Vol 60, p1174 - p1178*

Wincewicz2005 : Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, K. C. Wincewicz, J. S. Cooper, *Journal of Power Sources, 2005, Vol 140, p280 - p296*

Y

Yamada1996 : Polaron Ordering in Low-Doping $LaSrMnO_3$, Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao, T. Inami, S. Katano, *Physical Review Letters, 1996, Vol 77, p904 - 907*

Yamaji1999 : Chemical stability of the $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$ electrolyte in a reducing atmosphere, K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, *Solid State Ionics, 1999, Vol 121, p217 - p224*

Yamamoto1987 : Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells, O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Solid State Ionics, 1987, Vol 22, p241 - p246*

Yamamoto1998 : Zirconia Based Oxide Ion Conductors for Solid Oxide Fuel Cells, O. Yamamoto, Y. Arachi , H. Sakai , Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani , M. Kawai, Y. Nakamura, *Ionics, 1998, Vol 403, p403 - p408*

Yasuda1996 : Oxygen tracer diffusion coefficient of $(La,Sr)MnO_{3-\delta}$, I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada, M. Dokiya, *Solid State Ionics, 1996, Vol 86-88, p1197 - 1201*

Yasuda2000 : Electrical conductivity and mechanical properties of alumina-dispersed doped lanthanum gallates, I. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamakawa, T. Koyama, *Solid State Ionics, 2000, Vol 135, p381 - p388*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Yasumoto2002 : An (La,Sr)(Co,Cu)$O_{3-\delta}$ cathode for reduced temperature SOFCs, K. Yasumoto, Y. Inagaki, M. Shiono, M. Dokiya, *Solid State Ionics, 2002, Vol 148, p545 - p549*

Yu2004 : Electrode properties of $La_{1-x}Sr_xCuO_{2,5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs, H. C. Yu, K. Z. Fung, *Journal of Power Sources, 2004, Vol 133, p162 - p168*

Z

Zhang1995 : Defects and transport of the brownmillerite oxides with high oxygen ion conductivity - $Ba_2In_2O_5$, G. B. Zhang, D. M. Smyth, *Solid State Ionics, 1995, Vol 82, p161 - p172*

Zhou2008 : $SmBaCo_2O_{5+x}$ double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, Q. Zhou, T. He, Y. Ji, *Journal of Power Sources, 2008, Vol 185, p754 - p758*

Zhu2008 : Electrochemical performance of $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ layered perovskite as an intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathode, C. Zhu, X. Liu, C. Yi, D. Yan, W. Su, *Journal of Power Sources, 2008, Vol 185, p193 - p196*

Zinkevich2004 : Thermodynamic analysis of the ternary La–Ni–O system, M. Zinkevich, F. Aldinge, *Journal of Alloys and Compounds, 2004, Vol 375, p147 - p161*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre II

A la recherche de nouveaux matériaux d'électrolytes pour SOFC

I. Problématique et démarche scientifique 49

1. Création de lacunes d'oxygène dans le composé $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$.....51

2. Le diagramme binaire $BaO-WO_3$ 53

3. Le diagramme binaire $La_2O_3-Ta_2O_5$ 57

4. Conclusion.....59

II. Phases dérivées de la weberite La_3TaO_7.....59

1. Recherche de substituants : simulation atomique 61

a. Définition des potentiels interatomiques 61

b. Energie de défaut 64

c. Modélisation de la structure La_3TaO_7 et énergie de défaut.....65

c.1) Energie de réseau de la structure La_3TaO_7 65

c.2) Energie de formation de lacune 66

c.3) Energie de défauts interstitiels 67

c.4) Energie de solution 68

d. Conclusion sur les simulations 72

III. Etude de la solution solide $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$.....72

1. La_3TaO_7 72

2. La solution solide $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$.....75

3. Etude de frittage : Frittage en phase solide.....80

4. Attrition 81

5. Dilatation 82

6. Frittage conventionnel 83

7. Frittage flash (SPS).....85

8. Caractérisation électrochimique 88

a. Principe 88

b. Dispositif expérimental 90

c. Résultats de conductivité.....91

9. Caractérisation par diffraction de neutrons 95

a. La_3TaO_7 96

b. $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$.....98

c. Bilan 105

10. Conductivité protonique.....106

IV. Conclusion.....109

© 2011 Tous droits réservés.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

I. Problématique et démarche scientifique

Comme il a été précisé dans le chapitre précédent, une des contraintes majeures pour un électrolyte de SOFC est sa stabilité à la fois en milieu oxydant et en milieu réducteur. Par ailleurs, il doit être isolant électronique et doit présenter des défauts pour permettre la conduction ionique. Ces défauts peuvent être de deux types : ions oxyde en position interstitielle ou lacune d'oxygène.

Pour permettre le transport d'oxygène, ces défauts ne doivent pas être isolés, mais doivent pouvoir diffuser au sein de la structure. Ainsi, la zircone stabilisée à l'yttrium, les composés dérivés de la cérine, ou de la structure pyrochlore adoptent une structure, qui dérive de la fluorine lacunaire. La présence de lacune dans le réseau anionique permet la diffusion des ions par saut d'un site à l'autre (Fig I.1)

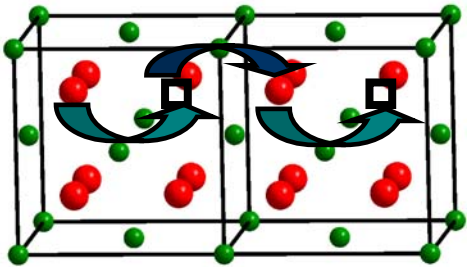


Figure I.1 : *Diffusion ionique dans un matériau lacunaire en oxygène*

De même, dans les composés dérivés de la structure perovskite, la présence de lacune ou la possibilité de site interstitiel comme dans les brownmillerites, permet le déplacement des ions (Fig I.2).

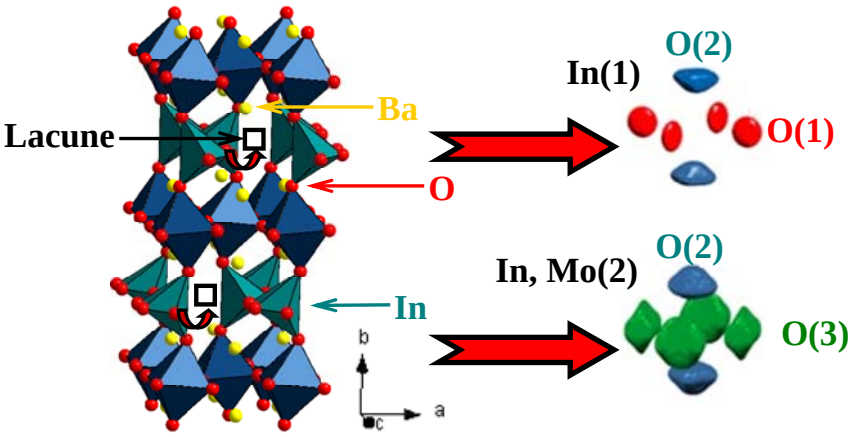


Figure I.2 : *Structure d'une brownmillerite (*$Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$ avec x=0.10), qui montre que la diffusion se fait principalement dans les couches In(Mo)(2) [Rolle2008]

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Sur la base de ces conditions de stabilité chimique et structurale, la recherche de nouveaux matériaux conducteurs par ions oxyde doit donc s'orienter vers l'étude de systèmes présentant des éléments non réductibles, possédant des structures intrinsèquement lacunaires en oxygène ou propices à l'insertion de lacunes d'oxygène par substitution partielle des cations ou, au contraire, présentant des sites interstitiels permettant une éventuelle sur-stœchiométrie en oxygène. Ces défauts ne doivent pas être isolés, afin de permettre la diffusion des ions. Avec pour objectif la mise en évidence de nouveaux matériaux conducteurs par ions oxyde, potentiellement utilisables comme électrolyte pour SOFC, notre démarche a été la suivante :

- identifier les éléments les moins réductibles,
- analyser les diagrammes des phases des oxydes constitués de ces éléments,
- inventorier les structures connues,
- sélectionner les structures présentant des polyèdres liés par des atomes d'oxygène,
- analyser la probabilité d'introduire des défauts dans le réseau cristallin par substitution partielle des cations.

La nécessité de stabilité chimique et structurale en milieu réducteur nous a amenés à écarter les éléments présentant plusieurs degrés d'oxydation. Les éléments radioactifs ou instables ont également été écartés. L'argent facilement réduit n'a pas été considéré. Le tungstène et le cérium ont été conservés dans le tableau, car plus difficilement réductibles.

Cette analyse nous a conduits à retenir les éléments donnés dans la figure I.3.

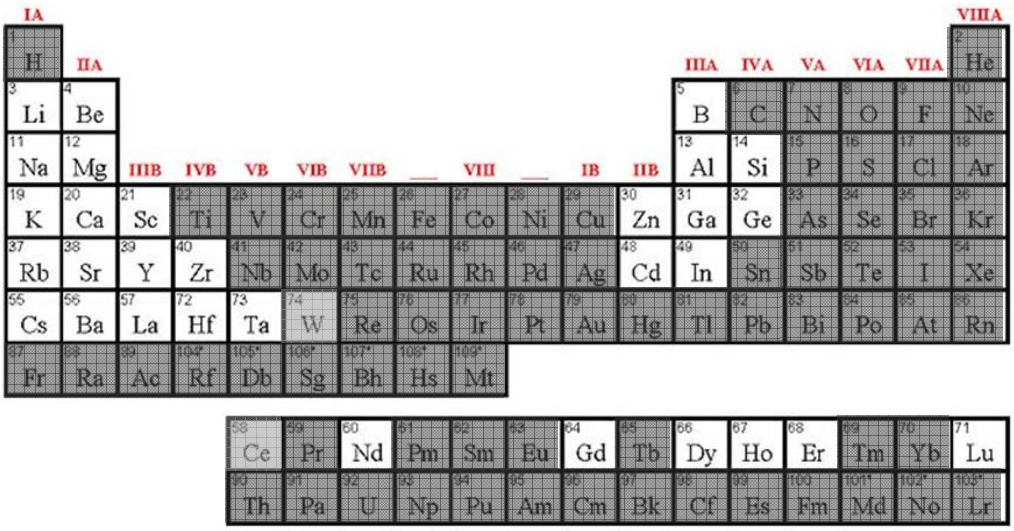


Figure I.3 : *Eléments les moins réductibles en blanc, les plus réductibles en gris et moyennement réductibles en gris clair*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Toutefois, les alcalins tels que Na^+ et K^+ n'ont pas été retenus, ces derniers pouvant présenter de la mobilité ionique. Le scandium a également été écarté du fait de son prix élevé. Sur la base de ces éléments, plusieurs diagrammes de phases ont été envisagés. Nous présenterons, ici, notre démarche sur le diagramme BaO-WO_3 [Magnus1997, Magnus1997b, Kreidler1972]. C'est finalement le diagramme La_2O_3-Ta_2O_5 [Afonskii1967], qui s'est avéré le plus prometteur et la suite de nos travaux a porté sur les phases dérivées de la structure weberite La_3TaO_7. D'autres systèmes ont été explorés. En particulier les phases Ba_2InAlO_5, Ba_2ZrO_4, $SrYO_4$ ont retenu notre attention. Toutes ces phases présentent des chaînes de polyèdres pouvant induire de la conduction ionique par création de lacunes d'oxygène. Malheureusement, toutes les tentatives de substitution sur ces phases se sont révélées être un échec. La possibilité de substitution dans le composé $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ a également été étudiée avec une démarche originale.

1. Création de lacunes d'oxygène dans le composé $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$

Le composé $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ cristallise dans une structure de type perovskite hexagonale lacunaire en oxygène de symétrie $P6_3/mmc$ (a = 5,8707(7) Å, et b = 24,445(2) Å avec Z = 2) [Shpanchenko1994]. Il fait partie de la famille de composés $Ba_{5-y}Sr_yR_{2-x}Al_2Zr_{1+x}O_{13+x/2}$ (R = In, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, et Sc) [Shpanchenko1995]. Sa structure peut être décrite comme une intercroissance de blocs Ba_2InAlO_5 et de blocs $BaZrO_3$ le long de l'axe c (Fig I.1.1). Dans le but de créer des lacunes d'oxygène dans ce composé, la première idée a été de substituer totalement le zirconium (Zr^{4+}) par de l'indium (In^{3+}). L'objectif était de créer par substitution des lacunes d'oxygène dans les plans BaO_3 et ainsi former des plans $BaO_{2,5}\square_{0,5}$ pour aboutir à la phase $Ba_5In_3Al_2O_{12,5}$ (Fig I.1.1).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

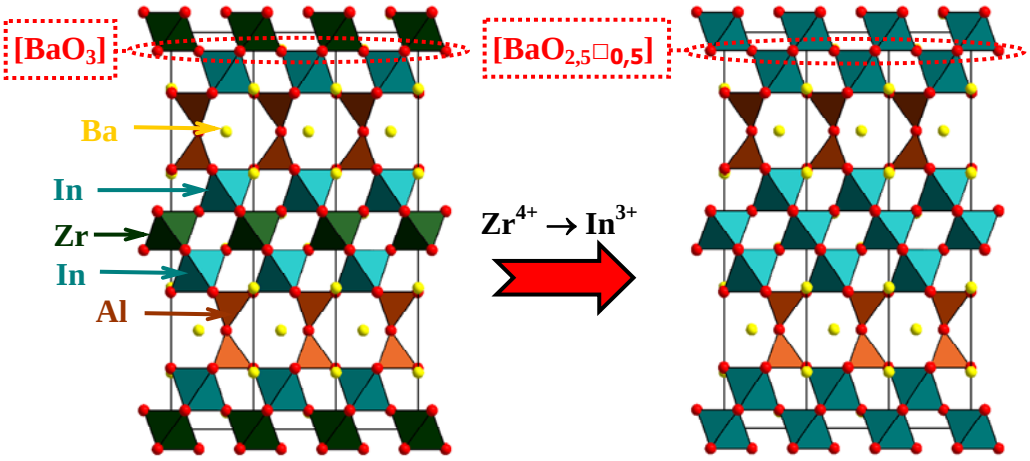


Figure I.1.1 : *Structure de $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ à gauche et de $Ba_5In_3Al_2O_{12,5}$ (hypothétique) à droite*

Ensuite à partir de cette dernière, la seconde idée a été d'insérer des halogénures (F^-, Cl^-) pour créer d'avantage de lacunes (Fig I.1.2). La création de lacunes ne se fait plus, ici, par substitution cationique, mais pas insertion anionique. Cela a pour effet de modifier les plans BaO, situés à la jonction entre deux tétraèdres d'aluminium, en plan BaOX (X = halogénures). Les lacunes d'oxygène sont attendues dans les blocs perovskite de type $Ba_2In_2O_5$. Cette insertion fonctionne pour les cobaltites utilisées comme matériaux de cathode et pour le composé $Ba_5IrIn_2Al_2O_{13}Cl$ [Neubacher1992]. Cela aboutit à la phase $Ba_5In_3Al_2XO_{12}$ (Fig I.1.2).

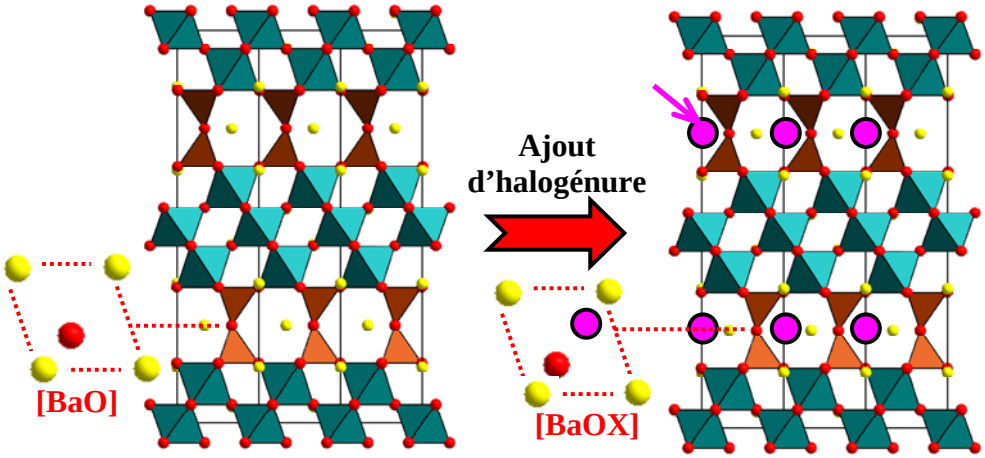


Figure I.1.2 : *Structure de $Ba_5In_3Al_2O_{12,5}$ à gauche et de $Ba_5In_3Al_2XO_{12}$ (hypothétique) à droite*

Ces deux idées sont originales, mais elles n'aboutissent pas au composé souhaité. Les synthèses par réaction solide-solide donnent les impuretés majoritaires suivantes Ba_2InAlO_5 et $BaZrO_3$. D'autres méthodes de synthèses ont donc été considérées comme le sol-gel, ou la co-précipitation avec une étape de calcination

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

à 600°C, mais les mêmes impuretés sont observées. Notre attention s'est donc dirigée vers le diagramme binaire BaO-WO_3.

2. Le diagramme binaire BaO-WO_3

Suite à cela, le système BaO-WO_3 a été ciblé. La figure I.2.1 ci-dessous montre le diagramme binaire BaO-WO_3 ainsi que le diagramme ternaire BaO-WO_3-Sc_2O_3 publiés par S. H. Magnus [Magnus1997, Magnus1997b] et par E. R. Kreidler [Kreidler1972]. Trois oxydes mixtes de baryum et de tungstène se distinguent : $BaWO_4$, Ba_3WO_6, Ba_2WO_5.

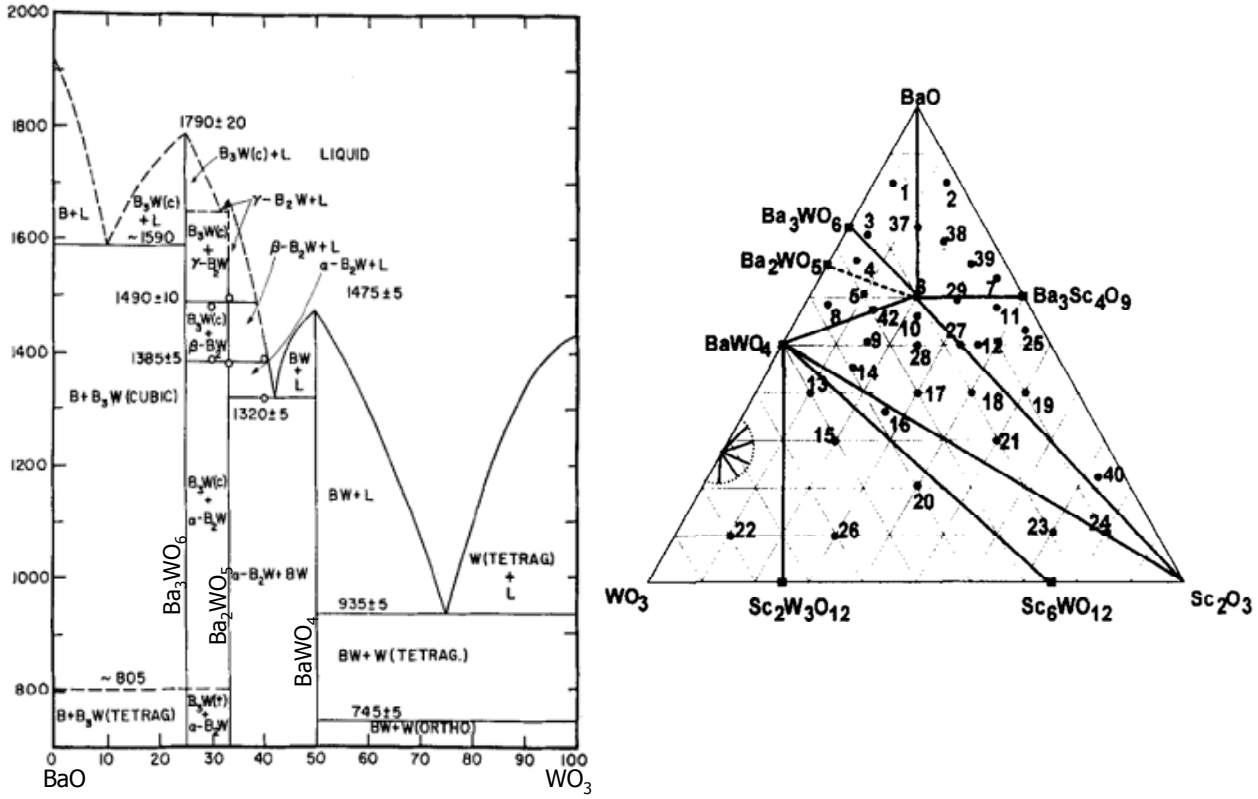


Figure I.2.1 : *Diagramme binaire BaO–WO_3 à gauche et le diagramme ternaire BaO–WO_3–Sc_2O_3 à droite [Magnus1997, Magnus1997b, Kreidler1972]*

A ces trois phases, deux autres composés, non répertoriés sur ces diagrammes sont à ajouter : $Ba_3W_2O_9$ et $Ba_{11}W_4O_{23}$.

Le composé $BaWO_4$ cristallise dans une structure de type scheelite, de symétrie $I4_1/a$. Cette dernière est généralement utilisée comme scintillateur à l'état solide, ou dans d'autres dispositifs optoélectroniques [Annenkov2002, Kobayashi1993, Nikl2002, Brenier2004]. La structure de $BaWO_4$ est constituée de tétraèdres WO_4 isolés, entre lesquels s'intercalent les atomes de baryum (Fig I.2.2).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

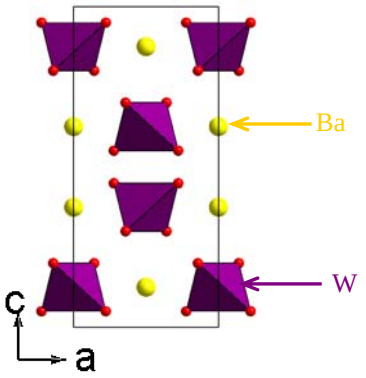


Figure I.2.2 : *Structure du composé $BaWO_4$ dans une symétrie $I4_1/a$*

Le composé Ba_3WO_6 adopte, quant à lui, une structure de symétrie Fm-3m, constituée d'octaèdres de tungstène isolés entre lesquels s'intercalent les atomes de baryum (Fig I.2.3). Une recherche de cavité par le logiciel atoms a donné le site de coordonnées (0 ; 0,25 ; 0,25). Ce composé peut être substitué au calcium pour donner la phase Ba_2CaWO_6, qui est intéressante pour ses propriétés magnétiques [Yamamura2006]. Malgré ces différents points, nous avons écarté le composé Ba_3WO_6, cause de la présence d'octaèdres isolés.

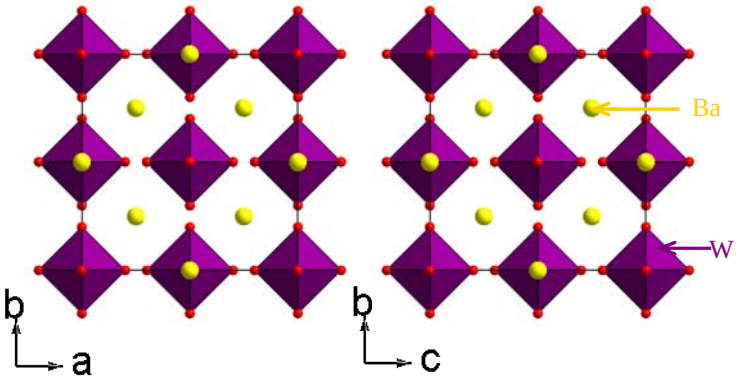


Figure I.2.3 : *Structure de Ba_3WO_6 de symétrie Fm-3m*

Des polyèdres isolés sont également rencontrés dans $Ba_3W_2O_9$, qui cristallise dans une structure trigonale de symétrie R-3c, constituée de couples d'octaèdres de tungstène liés par une face (Fig I.2.4) [Poeppelmeier1980].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

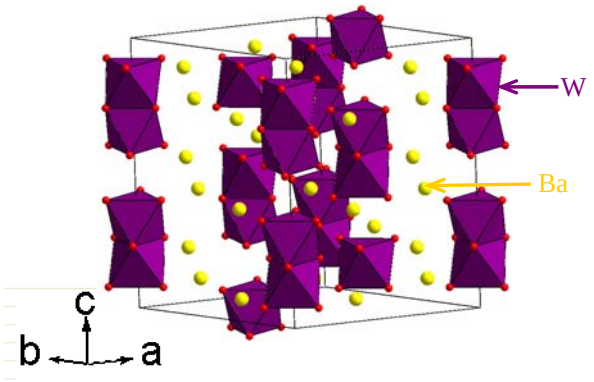


Figure I.2.4 : *Structure du composé $Ba_3W_2O_9$ de symétrie R-3c*

Pour ces trois phases, l'isolement des polyèdres ne laisse pas présager de chemin de diffusion facile pour l'oxygène. Ces structures n'ont donc pas retenu notre attention, bien que le composé $Ba_{11}W_4O_{23}$, pour lequel des propriétés de conduction ont été récemment mises en évidence, présente également une structure constituée de polyèdres isolés (Fig I.2.5). Ce dernier cristallise dans une maille de symétrie Fd-3m et présente une conductivité protonique à des températures inférieures à 800°C sous atmosphère humide et une conductivité par ions oxyde sur une large gamme de pression partielle d'oxygène [Hong2007, Ha2008].

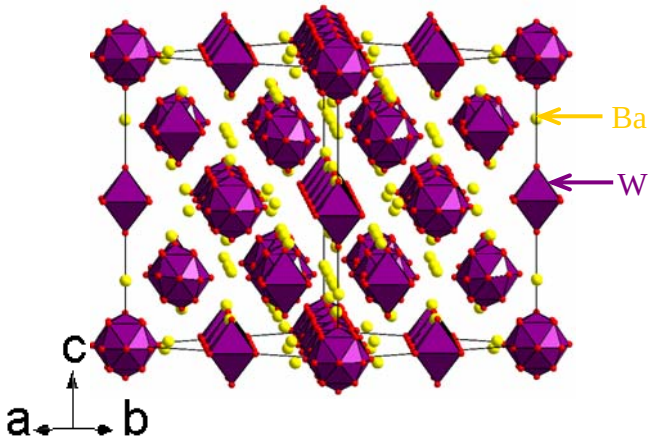


Figure I.2.5 : *Structure de $Ba_{11}W_4O_{23}$ de symétrie Fd-3m*

Afin d'améliorer ses propriétés, des essais de substitution partielle du tungstène par du tantale ont été réalisés pour former le composé $Ba_{11}W_{3,5}Ta_{0,5}O_{22,75}$. La conductivité de ce dernier a été comparée aux électrolytes actuels (Fig I.2.6). Elle reste, cependant, inférieure à celle des électrolytes de référence.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

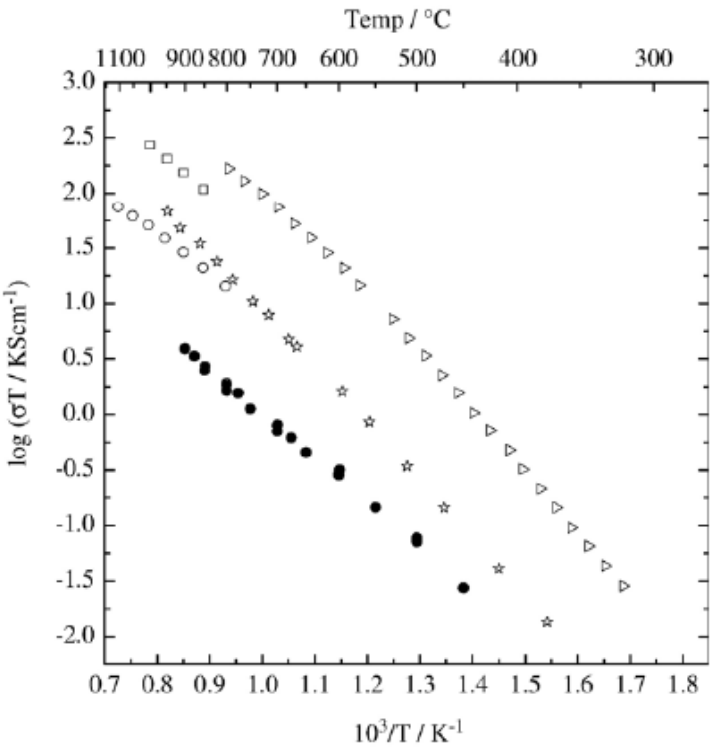


Figure I.2.6: *Comparaison de la conductivité de $Ba_{11}W_{3,5}Ta_{0,5}O_{22,75}$ avec les électrolytes standards (• $Ba_{11}W_{3,5}Ta_{0,5}O_{22,75}$, o $(Gd_{0,9}Ga_{0,1})_2Ti_2O_7$, ☆ 8YSZ, ▷ $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{2,815}$ et □ $Ce_{0,82}Gd_{0,18}O_{2-\delta}$) [Ha2008]*

Présentant une structure constituée de chaînes d'octaèdres, c'est le composé Ba_2WO_5, qui a retenu notre attention dans ce système. Ba_2WO_5 est généralement utilisé pour ses propriétés de détection des oxydes d'azote (NO_x), avec une sensibilité élevée autour de 500°C [Kwak1999, Kwak1999b]. Il cristallise dans une structure de symétrie Pnma. Sa structure est constituée de chaînes d'octaèdres de tungstène liées par un sommet entre lesquelles s'intercalent les atomes de baryum (Fig I.2.7). La création de lacunes d'oxygène dans ces chaînes devrait être propice à la diffusion des ions.

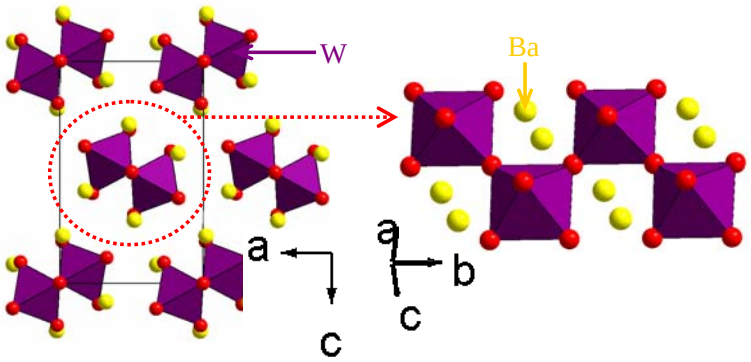


Figure I.2.7 : *Structure du composé Ba_2WO_5 de symétrie Pnma*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Le matériau est synthétisé à 900°C pendant 160 heures avec plusieurs broyages intermédiaires. Afin d'introduire des défauts dans cette structure, nous avons réalisé plusieurs essais de substitution partielle, d'une part, sur le site du baryum par du lanthane, de l'erbium, du potassium, du magnésium, du calcium, du strontium et, d'autre part, sur le site du tungstène par de l'indium, du molybdène, du zinc, du zirconium, du tantale, du niobium, du vanadium. Aucune de ces tentatives n'a fonctionné.

3. Le diagramme binaire La_2O_3-Ta_2O_5

Le diagramme binaire de La_2O_3-Ta_2O_5 présente 4 composés définis dont seule la structure des trois premiers est référencée dans la bibliographie (Fig I.3.1) [Afonskii1967]

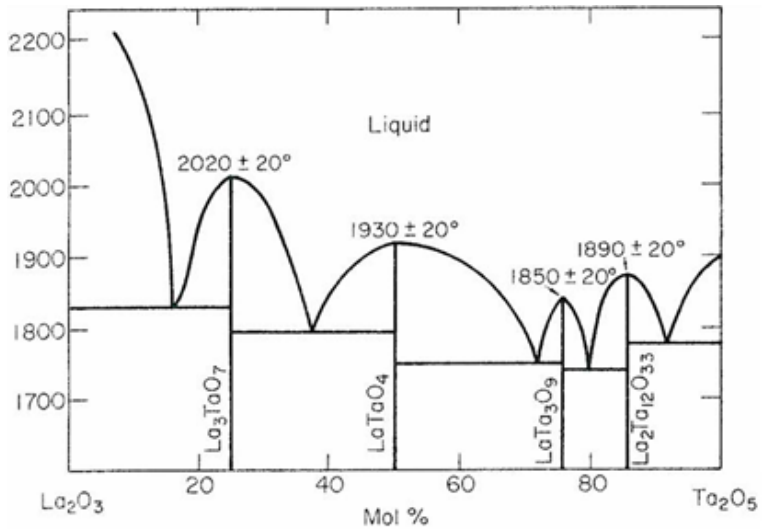


Figure I.3.1 : *diagramme binaire du système La_2O_3-Ta_2O_5 [Afonskii1967]*

Le composé $LaTaO_4$ est composé de chaines d'octaèdres de tantale liées par les sommets avec des atomes de lanthane isolés (Fig I.3.2). Des études antérieures montrent que ce composé présente une conductivité protonique [Haugsrud2006, Haugsrud2009]. Sa symétrie est monoclinique à température ambiante et orthorhombique à haute température. Il présente les mêmes propriétés de conductivité que $LaNbO_4$, qui a été largement très étudié [Vullum2008].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

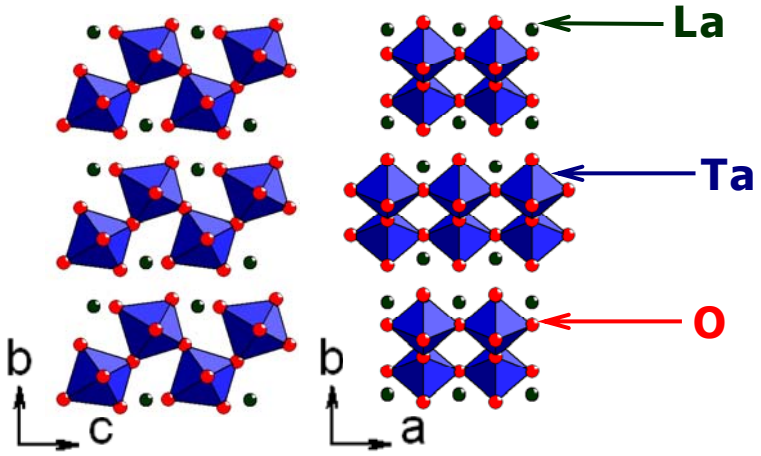


Figure I.3.2 : *Structure de $LaTaO_4$*

Le composé $LaTa_3O_9$ est constitué de polyèdres de tantale reliés par les sommets selon le plan (b,c) et par les arêtes selon le plan (a,c). Les atomes de lanthane isolés se répartissent dans les cavités laissées libres par ces polyèdres (Fig I.3.3). Peu d'études ont été réalisées sur cette phase.

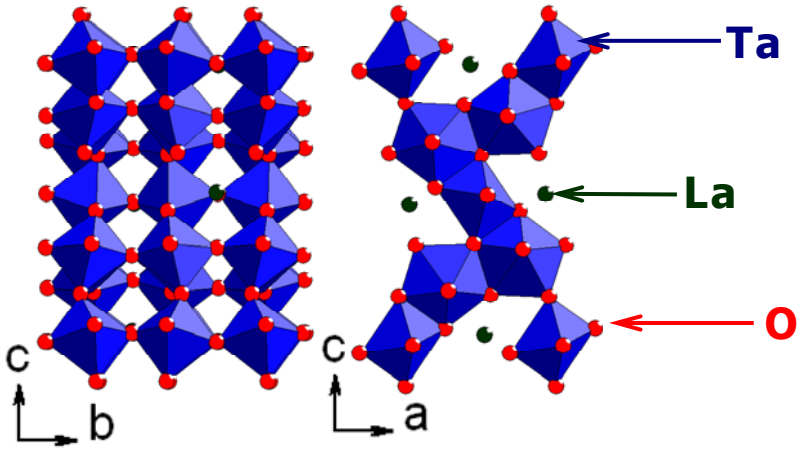


Figure I.3.3 : *Structure de $LaTa_3O_9$*

Le composé La_3TaO_7 est constitué de chaines d'octaèdres de tantale reliées par les sommets entre lesquelles s'intercalent des chaines La-O et des atomes de lanthane isolés. C'est cette structure de type weberite, qui a attiré notre attention. Cette dernière pouvant être décrite, en considérant le réseau cationique, comme une fluorine lacunaire en oxygène (Fig I.3.4).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

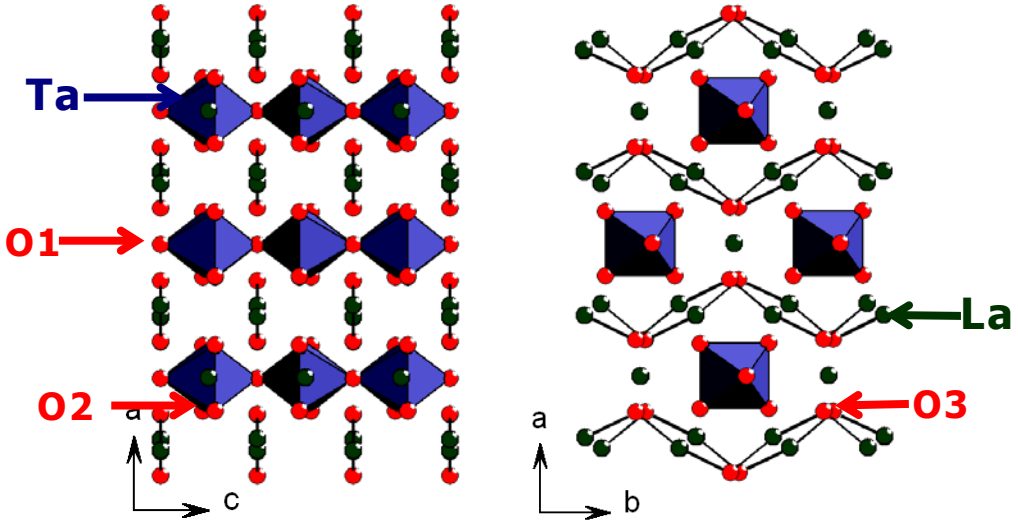


Figure I.3.4 : *Structure de La_3TaO_7*

4. Conclusion

Les différents critères d'un électrolyte pour SOFC ont été pris en compte lors de cette approche de l'étude, surtout le critère de réductibilité. Ce dernier a permis de sélectionner, dans le tableau périodique, les éléments les moins réducteurs pour la synthèse de nouveaux matériaux d'électrolyte. Beaucoup de familles de composés ont été analysées comme $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$, Ba_2InAlO_5... Plusieurs tentatives de substitution ont été tentées sur ces matériaux. Notre attention s'est focalisée sur deux systèmes binaires BaO-WO_3 et La_2O_3-Ta_2O_5. Toutes les structures des composés définis par ces deux diagrammes binaires ont été regardées. La plupart a été écartée, car elles ne présentaient que des polyèdres isolés. Le composé Ba_2WO_5 semblait présenter une structure intéressante comme électrolyte pour SOFC, mais toutes les tentatives de substitution que ce soit sur le site baryum ou sur le site tantale se sont soldées par un échec. Aussi, pour la suite de notre étude, nous avons retenu La_3TaO_7, qui peut être décrit comme une fluorine lacunaire en oxygène.

II. Phases dérivées de la weberite La_3TaO_7

La weberite a été découverte à Ivigtut au sud ouest du Groenland en 1938. En 1944, Byström a résolu la structure, en se basant sur ses études sur les pyrochlores (Fig II.1).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

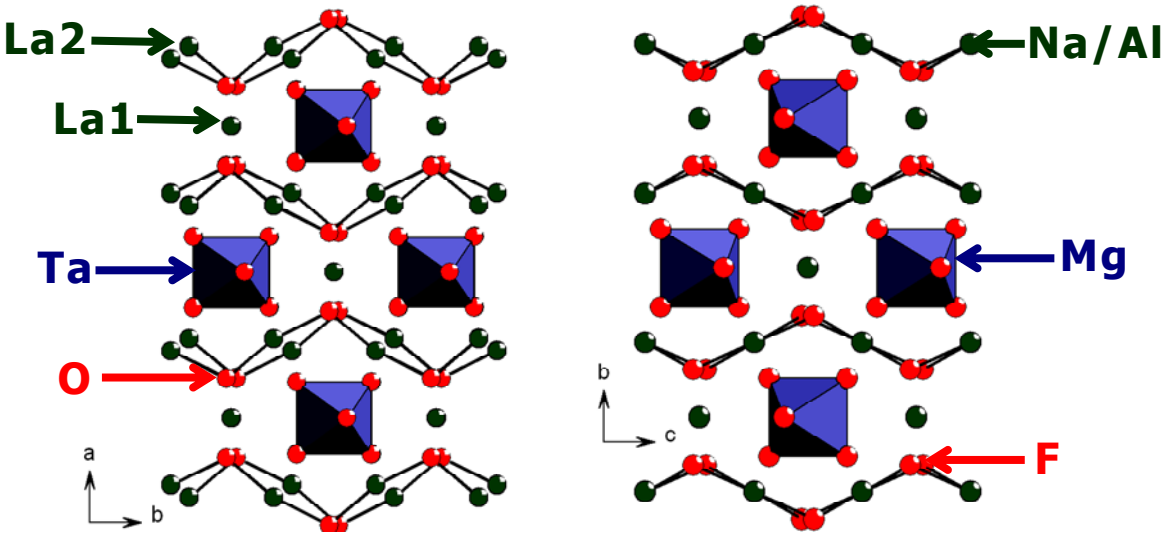


Figure II.1 : *Comparaison entre La_3TaO_7 (gauche) et la weberite Na_2MgAlF_7 (droite)*

Il existe différents types de weberites classées selon leur groupe d'espace et leurs propriétés. Plusieurs d'entre elles ont été référencées par L. Cai et J. C. Nino, dont un certain nombre correspond à des tantalates ou des niobates [Cai2009] (Tableau II.1).

Composés	Référence	Groupe d'espace	Z	Paramètres de maille			Propriétés
				a (Å)	b (Å)	C (Å)	
La_3NbO_7	Abe	CMCM	4	11,167(1)	7,629(1)	7,753(1)	Diélectriques et photocatalytiques
La_3TaO_7	Allpress	CMCM	4	11,1863(4)	7,6152(3)	7,7556(3)	Catalytiques et magnétiques
Pr_3NbO_7	Vente	CMCM	4	10,959(1)	7,5240(7)	7,6676(7)	Magnétiques
Pr_3TaO_7	Vente	CMCM	4	10,973(1)	7,5230(7)	7,6721(7)	Magnétiques
Nd_3NdO_7	Cai	CMCM	4	10,905(2)	7,517(2)	7,624(1)	Diélectriques
Gd_3NbO_7	Cai	$C222_1$	4	10,610(1)	7,721(1)	7,550(1)	Diélectriques
Gd_3TaO_7	Wakeshima	$C222_1$	4	10,6259(4)	7,5234(3)	7,5446(3)	Magnétiques
Dy_3TaO_7	Wakeshima	$C222_1$	4	10,5332(3)	7,4447(2)	7,4816(2)	Magnétiques
Ho_3TaO_7	Wakeshima	C2221	4	10,4873(4)	7,4292(3)	7,4499(3)	Magnétiques

Tableau II.1 : Exemples des principales Weberite de type La_3TaO_7

Depuis 1964, le système binaire Ln_2O_3-Ta_2O_5, où Ln = terre rare, a été longuement étudié d'un point de vue scientifique [Rootsky1964]. Les différentes structures de ce système, ont de nombreuses qualités pour des applications à haute température, comme des réfractaires ou des laines de revêtement pour les fours. Ces différents composés trouvent aussi des applications dans les domaines des matériaux optoélectriques et ferroélectriques [Yokogawa1997]. Les différents diagrammes de phases ont été reportés pour R = La, Eu, Gd, Tb, Er, Lu et Y

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

[Yokogawa1997]. Parmi toutes ces études, 3 composés stables ont été définis avec des stœchiométries 3 Ln_2O_3–1 Ta_2O_5, 1 Ln_2O_3–1 Ta_2O_5 et 1 Ln_2O_3–3 Ta_2O_5. Les composés de type Ln_3TaO_7 (3 Ln_2O_3 – M_2O_5 Ln = terre rare) montrent différents types de structure cristalline, variant de la fluorine lacunaire en oxygène pour les R^{+3} de rayon ionique les plus petits (Ln = Ho-Lu) vers une weberite de type orthorhombique pour les R^{3+} de rayon ionique les plus grands (Ln > Ho) [Wakeshima2004]. La_3TaO_7 et La_3NbO_7 adoptent une symétrie orthorhombique, alors que Y_3TaO_7 présente un mélange de phase fluorine lacunaire et de phase orthorhombique à température ambiante.

Au début de cette étude, la seule référence concernant la substitution partielle du lanthane par des éléments accepteurs portait sur les niobates de lanthane, pour lesquels Shimura a montré l'existence d'une solution solide $La_{3-x}Sr_xNbO_{7-x/2}$ pour $0 \leq x \leq 0,6$ [Shimura2002]. Il confirmait alors l'existence d'une conductivité protonique pour ces matériaux.

Aucun essai de substitution n'avait été réalisé sur La_3TaO_7. Ce n'est qu'assez récemment que R. Haugsrud a mis en évidence des propriétés de conduction protonique pour les phases $La_{3-x}Ca_xTaO_{7-x/2}$ avec x = 0,03 et 0,15 [Haugsrud2009]. En dessous de 700°C, la conduction protonique prédomine, au-dessus de 700°C, les matériaux sont essentiellement conducteurs par ions oxyde. Ainsi, avec pour objectif, d'augmenter les propriétés de conduction ionique de La_3TaO_7, nous avons envisagé la substitution partielle du lanthane et/ou du tantale par des cations aliovalents.

Une étude par simulation atomique à l'aide du logiciel GULP (General Utility Lattice Program) a tout d'abord été réalisée afin de définir les substituants les plus adaptés. Les phases ont ensuite été synthétisées puis caractérisées. La possibilité de conduction protonique a également été envisagée. Cette partie a fait l'objet d'une collaboration avec le docteur Guilhem Dezanneau du laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides de l'Ecole Centrale de Paris.

1. Recherche de substituants : simulation atomique

a. Définition des potentiels interatomiques

La simulation atomique par le biais du calcul d'énergie de solution de dopant peut s'avérer être un outil prédictif pour l'introduction de défaut dans un solide. Nous l'avons appliquée à La_3TaO_7 en utilisant le programme GULP (General Utility Lattice Program) développé par J. D. Gale [Gale1.3]. Ce logiciel permet la

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

simulation des structures et le calcul des énergies de défaut. Il est basé sur des calculs de minimisation d'énergie de réseau et peut s'appliquer aussi bien pour des matériaux ioniques que pour des matériaux semi-ioniques. Cette technique porte donc sur un calcul simple de minimisation d'énergie de réseau par la méthode de Newton Raphton. Cette méthode permet de calculer les différents paramètres comme les informations structurales, les constantes diélectriques et élastiques par une méthode d'optimisation empirique.

Le calcul d'énergie de réseau repose sur le modèle de Born des solides polaires. Ce modèle traite les interactions entre les ions ponctuels comme la somme des forces électrostatiques à longue distance (forces coulombiennes) et de forces à courte distance (forces de type Buckingham). Ces forces sont sensées être entre deux corps et fonction de la distance r_{ij} entre les ions. Le potentiel interatomique suit l'équation suivante :

$$\Phi_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \times \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \text{(Eq 1)}$$

où r_{ij} est la distance entre les espèces d'ions i et j, de charges respectives q_i et q_j, e, la charge élémentaire et A_{ij}, ρ_{ij} et C_{ij} les paramètres définis pour décrire les interactions au sein de paires d'atomes. L'énergie de réseau n'est autre que la somme des potentiels interatomiques :

$$E_r = \sum_{i,j} \Phi_{ij}(r) = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \times \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \text{(Eq 2)}$$

Le terme $\sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$ correspond aux forces électrostatiques ou coulombiennes à longue distance entre les deux ions i et j. Les forces à courte distance représentent les forces de Born ou de répulsion, et sont définies par le terme $\sum_{i,j} A_{ij} \times \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right)$. Les interactions entre les nuages électroniques, qui sont les forces de Van Der Waals de type London, sont représentées par le terme $\sum_{i,j} -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$.

L'introduction de défauts chargés entraîne, dans le réseau, la polarisation des autres ions du réseau, ce qui se traduit par une déformation des ions polarisables. Le modèle utilisé pour décrire les effets de couplage entre les forces de répulsion à courte distance et la polarisabilité ionique est le "modèle en couches" (Fig II.1.a.1) développé par Dick et Overhauser [Dick1958].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

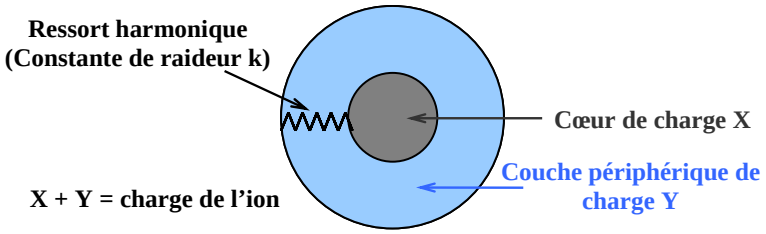


Figure II.1.a.1 : *Modèle en couches permettant de prendre en compte la polarisabilité ionique*

Ce modèle n'est qu'une description simple des phénomènes cités au-dessus, mais il s'est avéré efficace pour la description des propriétés diélectriques d'oxydes. Il consiste à considérer chaque ion comme une association d'un cœur de charge X lié à une couche périphérique de charge Y et de masse nulle par un ressort harmonique de raideur k. Les charges X et Y sont choisies de telle sorte que leur somme soit égale à la charge de l'ion. La polarisabilité d'un ion est définie par cette formule : $\alpha = \frac{Y^2}{k}$ [Zhang2005, Xie2007]. Lorsque la constante de raideur atteint des valeurs élevées, la polarisabilité α devient faible. Ce cas de figure décrit un atome rigide et peu polarisable. Les électrons de valence sont représentés par la couche périphérique. Le cœur représente le noyau de l'atome ainsi que les électrons du cœur. Durant la procédure de minimisation d'énergie de réseau, ce modèle en couches permet aux électrons du noyau et à ceux de la couche périphérique de relaxer indépendamment.

Afin d'effectuer la simulation, les paramètres A, ρ, C (éq 2) doivent être déterminés pour chaque interaction à courte distance entre chaque paire d'ions considérés et les paramètres k et Y doivent être définis pour chaque ion. Les valeurs de A, ρ, C, k et Y sont initialement trouvées dans la littérature et sont affinées par la suite. Au cours de la procédure de minimisation d'énergie de réseau, les positions atomiques, obtenues à partir de données structurales expérimentales, relaxent jusqu'à la formation d'une structure d'équilibre correspondant à un minimum d'énergie. La simulation terminée, des coordonnées atomiques relaxées ainsi que des paramètres de maille relaxés sont alors obtenus. La bonne adéquation entre les paramètres cristallographiques (paramètres de maille, distances interatomiques), éventuellement les constantes diélectriques obtenues par simulation et les paramètres expérimentaux permettent de valider le modèle de potentiel obtenu.

La première étape de cette étude est donc la détermination de ces potentiels, en particulier la détermination des valeurs A, ρ, C, k et Y, et nécessite donc la connaissance d'un bon modèle structural. Une fois cette étape terminée, des calculs d'énergie de défaut peuvent être envisagés.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

b. Energie de défaut

Le calcul de défauts par GULP se traduit par l'étude de la relaxation des atomes autour d'un défaut ponctuel, qui peut être une espèce dopante ou un ion migrant. L'introduction d'un défaut dans une structure provoque généralement une perturbation extensive du réseau l'entourant. Dans ce cas, la méthodologie de Mott-Littleton est utilisée [Mott1938]. Elle consiste à partager le cristal suivant trois régions (Fig II.1.b.1) :

- La région I, interne comportant entre 200 à 250 ions, est située autour du défaut. Elle représente la zone dans laquelle tous les ions sont relâchés.
- La région II représente une zone interface entre la région I et la région III. Elle contient environ 2000 ions. Les forces liées au défaut y sont très faibles.
- La région III, externe, représente le reste du cristal. Elle est non affectée par le défaut, et elle est traitée par une méthode approximative de quasi-continuum. Dans cette région, la réponse à la charge est essentiellement diélectrique.

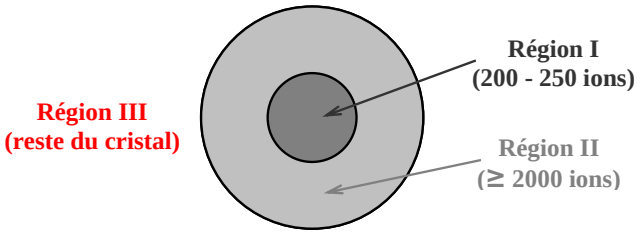


Figure II.1.b.1 : *Schéma de l'approche de Mott-Littleton*

Plusieurs types de défaut peuvent être considérés : la substitution partielle d'un cation par un autre, la formation de lacunes, l'insertion d'atome en position interstitielle… La différence entre les énergies réticulaires obtenues pour le système avec défaut et celui sans défaut permet de déterminer :

- l'énergie de solution, lorsque ce défaut est un dopant,
- l'énergie de lacune, ici, l'énergie nécessaire pour porter un ions O^{2-} du cristal parfait à l'infini, lorsque ce défaut est une lacune d'oxygène,
- l'énergie d'un atome interstitiel,
- l'énergie d'interaction dopant-lacune, lorsqu'une lacune est introduite dans la région I, en plus du dopant.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

c. Modélisation de la structure La_3TaO_7 et énergie de défaut

c.1) Energie de réseau de la structure La_3TaO_7

La simulation atomique par l'intermédiaire du logiciel GULP a été appliquée au composé La_3TaO_7 afin de pouvoir prévoir les différents défauts, qu'il serait possible d'introduire dans sa structure. L'étude des mécanismes de substitution a été réalisée en calculant les énergies correspondant à l'incorporation à la fois sur le site La et le site Ta. Dans un premier temps, la structure de La_3TaO_7 a été modélisée. Elle peut être décrite dans le groupe d'espace Cmcm. Dans la littérature, deux modèles ont été proposés (Tableau II.1.c.c.1.1). Les coordonnées atomiques sont données dans le tableau II.1.c.c.1.1 ci-dessous.

		Données de 1964 [Rootsky1964]			**Données de 2004** [Wakeshima2004]		
a (Å)		10,8600			11,1863(4)		
b (Å)		7,7000			7,6152(3)		
c (Å)		7,8400			7,7556(3)		
		x	**y**	**z**	**x**	**y**	**z**
La1	**4a**	0	0	0	0	0	0
La2	**8g**	0,22900	0,29400	1/4	0,2261(1)	0,2992(2)	1/4
Ta1	**4b**	0	1/2	0	0	1/2	0
O1	**4c**	0	0,43400	1/4	0	0,439(3)	1/4
O2	**16h**	0,12300	0,31600	-0,03300	0,118(1)	0,321(1)	-0,045(1)
O3	**8g**	0,13600	0,02400	1/4	0,169(1)	0,027(2)	1/4

Tableau II.1.c.c.1.1 : *Positions atomiques du composé La_3TaO_7 dans le groupe Cmcm*

Les potentiels interatomiques et les paramètres du modèle en couches utilisés pour La_3TaO_7 sont reportés dans les tableaux II.1.c.c.1.2 et II.1.c.c.1.3. Ces valeurs découlent des études antérieures [Fisher1999, Tealdi2004, Read2000, [Donnerberg1993].

Interaction	**A (eV)**	**ρ (Å)**	**C (eV.Å^6)**
La^{3+}…O^{2-}	1545,21	0,359	0
Ta^{5+}…O^{2-}	1315,57	0,36905	0
O^{2-}…O^{2-}	22764,3	0,149	43

Tableau II.1.c.c.1.2 : *Potentiels interatomiques "courte distance" de La_3TaO_7*

Espèce	**Y (e)**	**K (eV.Å^{-2})**
La^{3+}	-0,25	145
Ta^{5+}	-4,596	5916,77
O^{2-}	-2,24	42

Tableau II.1.c.c.1.3 : *Potentiels interatomiques "shell model" de La_3TaO_7*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Après simulation, nous obtenons une énergie de réseau optimisée pour La_3TaO_7 de $E_{rés}$ = -1416,4 eV/maille. Le tableau II.1.c.c.1.4 présente les paramètres et coordonnées de la structure orthorhombique optimisée.

		Modèle structural optimisé par minimisation d'énergie		
a (Å)		11,123(5)		
b (Å)		7,904(7)		
c (Å)		7,667(8)		
		X	Y	Z
La1	4a	0	0	0
La2	8g	0,25(1)	0,25(1)	0,25
Ta1	4b	0	0,5	0
O1	4c	0	0,50(1)	0,25
O2	16h	0,12(3)	0,32(2)	0,00(1)
O3	8g	0,135(1)	1,00(1)	0,25

Tableau II.1.c.c.1.4 : *Modèle structural La_3TaO_7 obtenu par minimisation d'énergie*

Les valeurs obtenues sont plus proches de celles reportées par Wakeshima et al [Wakeshima2004].

Cependant, la structure optimisée par GULP apparaît plus symétrique que la structure proposée par Wakeshima en 2004 et Rootsky en 1964 (Fig II.1.c.c.1.1) [Wakeshima2004, Rootsky1964].

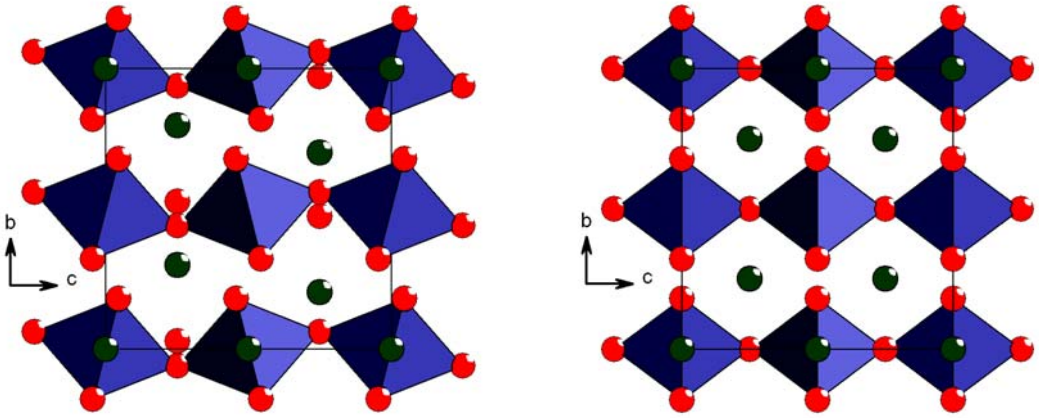


Figure II.1.c.c.1.1 : *Structure de La_3TaO_7 reportée par Wakeshima en 2004 (à gauche) et celle optimisée par GULP (à droite)*

Plusieurs potentiels interatomiques ont été testés pour les interactions O-O [Donnerberg1993, Fisher1999, Pirovano2001], ils conduisent tous au même résultat.

c.2) Energie de formation de lacune

Des calculs d'énergie de formation de lacune sur les trois sites oxygène de la structure ont été effectués. Pour se faire, l'énergie de réseau de la même structure est calculée en enlevant un ion oxyde. Les calculs convergent pour les

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

trois sites d'oxygène avec des valeurs de 19,39 eV, 19,45 eV et 19,16 eV pour les sites O1, O2 et O3 respectivement (Fig II.1.c.c.3.1).

c.3) Energie de défauts interstitiels

L'analyse de la structure à l'aide du logiciel atoms met en évidence deux cavités aux coordonnées : (0,229 ; 0 ; 0,5) et (0 ; 0,1795 ; 0,7436). Ces cavités sont, cependant, trop étroites pour pouvoir accueillir un ion oxyde supplémentaire. L'élargissement de ces sites peut être espéré par grossissement de la maille, en substituant partiellement le tantale ou le lanthane. Cela permettrait surtout d'introduire dans la structure des lacunes d'ions oxyde supplémentaires, qui faciliteraient la mobilité des ions.

Afin de définir les substituants les plus adaptés, la simulation atomique, à l'aide du logiciel GULP, a été utilisée. Les énergies de défaut interstitiel correspondent à l'insertion dans les sites interstitiels d'un atome d'oxygène O^{2-}. Pour les deux sites de coordonnées (0,229 ; 0 ; 0,5) et (0 ; 0,1795 ; 0,7436), le calcul de l'énergie de ce défaut donne une valeur E(O_i'') = -12,84 eV et E(O_i'') = -11,66 eV, respectivement. Les valeurs sont négatives, ce qui laisse penser que ces défauts se forment assez facilement. Un mécanisme de conduction via ce site est donc envisageable. Aussi, une hydratation à température ambiante est à craindre pour ce genre de composé, ce qui impliquerait l'insertion des atomes d'oxygène de l'eau dans ces sites (Fig II.1.c.c.3.1). La possibilité d'une conduction protonique n'est donc pas à exclure.

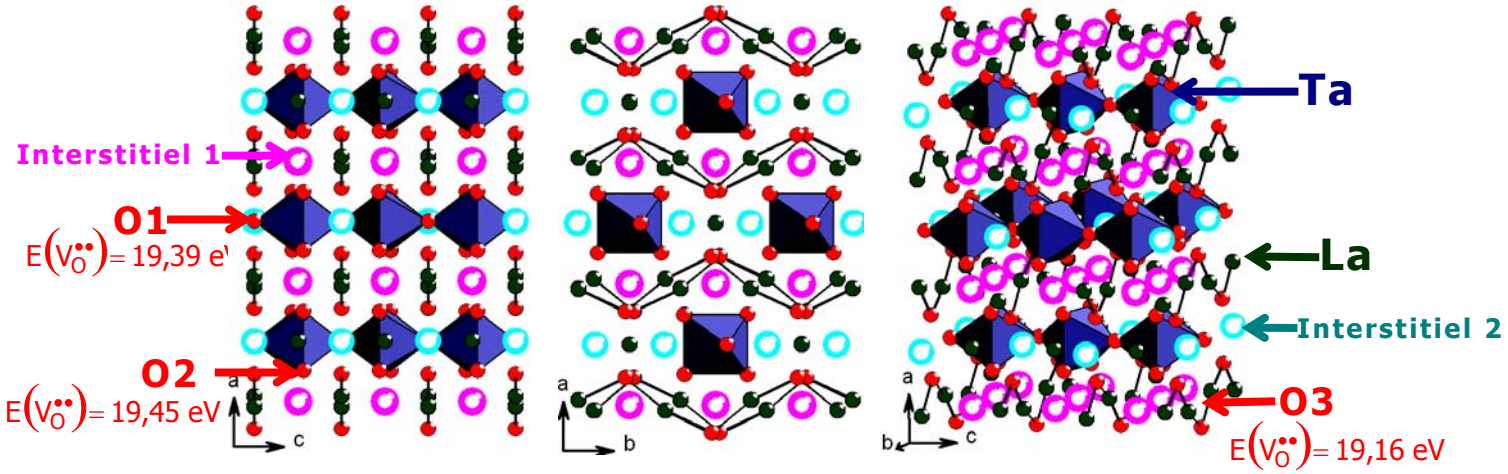


Figure II.1.c.c.3.1 : *Position des sites oxygènes et du site interstitiel ainsi que les énergies de défaut (lacune et interstitiel)*

Comme l'insertion d'un oxygène interstitiel semble possible, l'énergie d'un défaut de Frenkel (déplacement d'un ion oxyde dans un site interstitiel avec création de lacune) a été calculée. Elle correspond à la somme de l'énergie de

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

formation d'une lacune et d'un interstitiel. Le calcul conduit à une énergie de 7 eV environ pour les deux sites interstitiels. Les barrières énergétiques restent élevées et ce défaut est donc peu probable. Sur la base de ce calcul, nous pouvons donc conclure que La_3TaO_7 sera un mauvais conducteur par ions oxyde. Afin d'améliorer ses propriétés de conduction ionique, la possibilité de substitution partielle sur les sites La et Ta a donc été considérée.

c.4) Energie de solution

Le calcul des énergies de solution, correspondant à plusieurs dopants, nous a permis de prévoir les substituants ainsi que les sites de substitution les plus prometteurs. Ce calcul est réalisé en considérant le dopant comme un défaut sur un site donné (les sites La1, La2, et le site Ta). La modélisation d'un tel dopage et le calcul des énergies associées permettent de prévoir si la substitution est énergétiquement favorable. En utilisant la notation de Kröger-Vink, les réactions de dopage retenues sont répertoriées ci-dessous : (O_i'' représente un atome d'oxygène interstitiel, et $V_o^{\bullet\bullet}$ une lacune d'oxygène)

- <u>Substitution sur le site du lanthane (La1 et La2)</u>

$MO + La_{La}^{x} + 1/2O_{O}^{x} \rightarrow M_{La}' + 1/2\,V_{O}^{\bullet\bullet} + 1/2La_2O_3$ (M = un cation divalent) (Eq 3)

$1/2\,M_2O_3 + La_{La}^{x} \rightarrow M_{La}^{x} + 1/2\,La_2O_3$ (M = un cation trivalent) (Eq 4)

$MO_2 + La_{La}^{x} \rightarrow M_{La}^{\bullet} + 1/2\,O_i'' + 1/2La_2O_3$ (M = un cation tétravalent) (Eq 5)

$1/2\,M_2O_5 + La_{La}^{x} \rightarrow M_{La}^{\bullet\bullet} + O_i'' + 1/2La_2O_3$ (M = un cation pentavalent) (Eq 6)

$MO_3 + La_{La}^{x} \rightarrow M_{La}^{\bullet\bullet\bullet} + 3/2\,O_i'' + 1/2La_2O_3$ (M = un cation hexavalent) (Eq 7)

- <u>Substitution sur le site tantale Ta :</u>

$MO + Ta_{Ta}^{x} + 3/2O_{O}^{x} \rightarrow M_{Ta}''' + 3/2\,V_{O}^{\bullet\bullet} + 1/2\,Ta_2O_5$ (M = cation divalent) (Eq 8)

$1/2\,M_2O_3 + Ta_{Ta}^{x} \rightarrow M_{Ta}'' + V_{O}^{\bullet\bullet} + 1/2\,Ta_2O_5$ (M = cation trivalent) (Eq 9)

$MO_2 + Ta_{Ta}^{x} + 1/2O_{O}^{x} \rightarrow M_{Ta}' + 1/2\,V_{O}^{\bullet\bullet} + 1/2\,Ta_2O_5$ (M = cation tétravalent) (Eq 10)

$1/2\,M_2O_5 + Ta_{Ta}^{x} \rightarrow M_{Ta}^{x} + 1/2\,Ta_2O_5$ (M = cation pentavalent) (Eq 11)

$MO_3 + Ta_{Ta}^{x} \rightarrow M_{Ta}^{\bullet} + 1/2\,O_i'' + 1/2\,Ta_2O_5$ (M = cation hexavalent) (Eq 12)

En fonction du degré d'oxydation du dopant inséré, et du site substitué, des défauts de compensation de charge comme des lacunes ou des atomes d'oxygène interstitiels sont introduits. Les énergies de ces réactions appelées énergies de solutions sont calculées en combinant les énergies du réseau des oxydes correspondant au dopant testé avec les énergies de défaut associées.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

$$E_{sol}(\text{éq3}) = 1/2\,E_{réseau}(La_2O_3) + E(M'_{La}) + 1/2\,E(V_O^{\bullet\bullet}) - E_{réseau}(MO)$$

$$E_{sol}(\text{éq4}) = 1/2\,E_{réseau}(La_2O_3) + E(M^{x}_{La}) - 1/2\,E_{réseau}(M_2O_3)$$

$$E_{sol}(\text{éq5}) = 1/2\,E_{réseau}(La_2O_3) + E(M^{\bullet}_{La}) + 1/2\,E(O''_i) - E_{réseau}(MO_2)$$

$$E_{sol}(\text{éq6}) = 1/2\,E_{réseau}(La_2O_3) + E(M^{\bullet\bullet}_{La}) + E(O''_i) - 1/2\,E_{réseau}(M_2O_5)$$

$$E_{sol}(\text{éq7}) = 1/2\,E_{réseau}(La_2O_3) + E(M^{\bullet\bullet\bullet}_{La}) + 3/2\,E(O''_i) - E_{réseau}(MO_3)$$

$$E_{sol}(\text{éq8}) = 1/2\,E_{réseau}(Ta_2O_5) + E(M'''_{Ta}) + 3/2\,E(V_O^{\bullet\bullet}) - E_{réseau}(MO)$$

$$E_{sol}(\text{éq9}) = 1/2\,E_{réseau}(Ta_2O_5) + E(M''_{Ta}) + E(V_O^{\bullet\bullet}) - 1/2\,E_{réseau}(M_2O_3)$$

$$E_{sol}(\text{éq10}) = 1/2\,E_{réseau}(Ta_2O_5) + E(M'_{Ta}) + 1/2\,E(V_O^{\bullet\bullet}) - E_{réseau}(MO_2)$$

$$E_{sol}(\text{éq11}) = 1/2\,E_{réseau}(Ta_2O_5) + E(M^{x}_{Ta}) - 1/2\,E_{réseau}(M_2O_5)$$

$$E_{sol}(\text{éq12}) = 1/2\,E_{réseau}(Ta_2O_5) + E(M^{\bullet}_{Ta}) + 1/2\,E(O''_i) - E_{réseau}(MO_3)$$

Ce sont ces énergies de solution, qui permettent de prévoir si un mécanisme de substitution est énergétiquement favorable. En effet, plus l'énergie de solution est faible voir négative, plus la substitution est favorable. En toute rigueur, elle doit être négative pour que la réaction soit thermodynamiquement possible. Par le calcul, les énergies de réseau des oxydes sont nécessaires. Celles correspondant aux oxydes des substituants utilisés sont données dans le tableau II.1.c.c.4.1. Le calcul a également été effectué avec des éléments réductibles, qui ne seront pas retenus par la suite.

Oxydes	Energie de réseau U_l (eV)
La_2O_3	-129,06 [Khan1998]
Ta_2O_5	-317,51 [Donnerberg1993]
CaO	-35,95 [Lewis1985]
MgO	-41,29 [Lewis1985]
NiO	-41,58 [Lewis1985]
PbO	-34,69 [Pirovano2001]
SrO	-33,42 [Lewis1985]
CuO	-43,79 [Read2000]
Nd_2O_3	-129,22 [Freeman1990]
Bi_2O_3	-139,39 [Pirovano2001]
Y_2O_3	-134,74 [Freeman1990]
Yb_2O_3	-136,76 [Freeman1990]
Sc_2O_3	-144,47 [Freeman1990]
Al_2O_3	-160,5 [Lewis1985]
TiO_2	-112,45 [Cherry1995]
ZrO_2	-109,76 [Balducci2000, Davies1999]
CeO_2	-105,66 [Balducci2000]
SnO_2	-110,68 [Freeman1990]
Nb_2O_5	-322 [Baetzold1993]
MoO_3	-212,67 [Lazure1996]
WO_3	-212,67 [Pirovano2001]

Tableau II.1.c.c.4.1 : *Energie de réseau des oxydes correspondant aux substituants testés*

Les potentiels interatomiques utilisés pour les ions substituants sont ceux correspondant aux oxydes métalliques (tableaux II.1.c.c.4.2 et II.1.c.c.4.3).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Interaction	A (eV)	ρ (A°)	C (eV.A°^{6})
Ca^{2+}…O^{2-} [Lewis1985]	1228,9	0,3372	0
Mg^{2+}..O^{2-} [Lewis1985]	821,6	0,3242	0
Ni^{2+}...O^{2-} [Lewis1985]	683,5	0,3332	0
Pb^{2+}..O^{2-} [Pirovano2001]	72276,42	0,2223	0
Sr^{2+}.. O^{2-} [Lewis1985]	1400	0,35	0
Cu^{2+}..O^{2-} [Read2000]	3799,3	0,2427	0
Nd^{3+}..O^{2-} [Freeman1990]	1379,9	0,3601	0
Bi^{3+}...O^{2-} [Pirovano2001]	49529,35	0,2223	0
Y^{3+}... O^{2-} [Freeman1990]	1345,1	0,3491	0
Yb^{2+}...O^{2-} [Freeman1990]	1309,6	0,3462	0
Sc^{3+}...O^{2-} [Freeman1990]	1299,4	0,3312	0
Al^{3+}...O^{2-} [Lewis1985]	1114,9	0,3118	0
Ti^{4+}...O^{2-} [Cherry1995]	877,2	0,38096	9
Zr^{4+}...O^{2-} [Balducci2000, Davies1999]	985,869	0,376	0
Ce^{4+}...O^{2-} [Balducci2000]	1986,83	0,3511	20,4
Sn^{4+}...O^{2-} [Freeman1990]	1056,8	0,3683	0
Nb^{5+}...O^{2-} [Baetzold1993]	1796,3	0,34598	0
Mo^{6+}...O^{2-} [Lazure1996]	767,43	0,4386	0
W^{6+}...O^{2-} [Pirovano2001]	767,43	0,4386	0

Tableau II.1.c.c.4.2 : *Potentiels interatomiques "courte distance" des substituants étudiés*

Espèce	Y (e)	K (eV. Å^{-2})
Ca^{2+} [Lewis1985]	1,26	34
Mg^{2+} [Lewis1985]	2	99999
Ni^{2+} [Lewis1985]	2	8,77
Pb^{2+} [Pirovano2001]	-4	172,7
Sr^{2+} [Lewis1985]	1,33	21,53
Cu^{2} [Read2000]	2	99999
Nd^{3+} [Freeman1990]	3	99999
Bi^{3+} [Pirovano2001]	-5,51	359,55
Y^{3+} [Freeman1990]	3	99999
Yb^{2+} [Freeman1990]	3	99999
Sc^{3+} [Freeman1990]	3	99999
Al^{3+} [Lewis1985]	3	99999
Ti^{4+} [Cherry1995]	-35,86	95
Zr^{4+} [Balducci2000, Davies1999]	1,35	169,617
Ce^{4+} [Balducci2000]	7,7	291,75
Sn^{4+} [Freeman1990]	1,58	2037,8
Nb^{5+} [Baetzold1993]	-4,497	1358,58
Mo^{6+} [Lazure1996]	5,89	7,69
W^{6+} [Pirovano2001]	5,89	7,69

Tableau II.1.c.c.4.3 : *Potentiels interatomiques "shell model" des substituants étudiés*

Les énergies de solution obtenues, en considérant l'incorporation d'une large gamme de substituants sur les sites lanthane et tantale, sont représentées dans le tableau II.1.c.c.4.4. La substitution est considérée comme impossible pour les dopants dont les calculs ne convergent pas. Pour les dopants de degrés III, excepté Al, des énergies de solutions négatives sont obtenues pour la substitution en site La, en bon accord avec l'existence des composés Nd_3TaO_7, Yb_3TaO_7, Y_3TaO_7, Bi_3TaO_7 et Sc_3TaO_7 [Abrahams2008, Rootsky1964, Wakeshima2004]. A l'inverse la substitution partielle du tantale par des cations de valence III n'est pas favorable. L'insertion de cation de valence IV dans la structure ne semble pas favorable sauf pour Zr^{4+} et Sn^{4+}, qui d'après le calcul, pourraient substituer partiellement le site La2. La substitution partielle du site tantale apparaît comme plus facile par Nb^{5+} en

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

bon accord avec l'existence du composé isotype La_3NbO_7 [Shimura2002]. Avec une valeur faiblement positive, la substitution partielle du Tantale par le molybdène n'est pas complètement improbable, l'hypothèse est renforcée par l'existence des phases La_3MoO_7 et $La_3MoO_{7,5}$ [Greedan1997], mais il convient de préciser que dans ces phases le molybdène n'est pas complètement au degré VI.

Au final, la substitution partielle du lanthane par Pb^{2+} ou Sr^{2+} apparaît comme la plus prometteuse pour l'insertion de lacunes d'ions oxyde dans la structure. Des valeurs négatives égale de -0,66 et -0,23eV sont respectivement obtenues pour l'insertion de ces deux cations en site La1. Ce résultat est en bon accord avec l'existence d'une solution solide $La_{3-x}Sr_xNbO_{7-x/2}$ comme montré par Shimura [Shimura2002].

	Rayon ionique	Esol(La1)	Esol(La2)	Esol(Ta)
Ca^{2+}	1	0,64	0,70	17,28
Mg^{2+}	0,72	3,84	3,27	17,91
Ni^{2+}	0,69	4,17	3,59	18,17
Pb^{2+}	1,19	-0,66	-0,01	19,93
Sr^{2+}	1,18	-0,23	0,26	18,24
Cu^{2+}	0,73	4,4	3,56	17,33
Nd^{3+}	0,983	-2,11	-2,30	11,42
Bi^{3+}	1,03	-1,63	-1,95	12,53
Y^{3+}	0,9	-1,45	-2,07	10,65
Yb^{3+}	1,02	-1,16	-1,92	10,44
Sc^{3+}	0,745	0,08	-1,09	10,16
Al^{3+}	0,535	3,05	1,68	11,38
Ti^{4+}	0,605	2,09	0,38	4,93
Ce^{4+}	0,87	0,80	0,07	7,09
Zr^{4+}	0,74	1,05	-0,61	4,44
Sn^{4+}	0,69	1,03	-0,74	4,18
Nb^{5+}	0,64	3,03	0,4	-0,57
Mo^{6+}	0,59	NC	NC	0,66
W^{6+}	0,6	NC	NC	0,66

Tableau II.1.c.c.4.4 : *Energies de solution pour différents substituants sur les sites La et Ta dans La_3TaO_7. Les rayons ioniques correspondent à ceux des cations en coordinence VI d'après Shannon et al [Shannon1976] dans la mesure où les rayons de ces éléments en coordination 4 ou 12 ne sont pas disponibles pour tous les éléments considérés.*

L'obtention de valeurs positives obtenues pour l'insertion de Mg^{2+} est étonnante alors que l'existence du composé défini $La_3Mg_2TaO_9$ dans le diagramme binaire MgO-La_3TaO_7 (Fig II.1.c.c.4.1) aurait pu laisser espérer l'inverse. Par ailleurs, il ressort clairement que l'insertion de cations divalents sur le site du tantale est défavorable. De même, Haugsrud [Haugsrud2009] a montré l'existence d'une solution solide $La_{3-x}Ca_xTaO_{7-x/2}$. Ici, des énergies de solution positives sont calculées mais elles sont faibles et la substitution est, en fait, possible.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

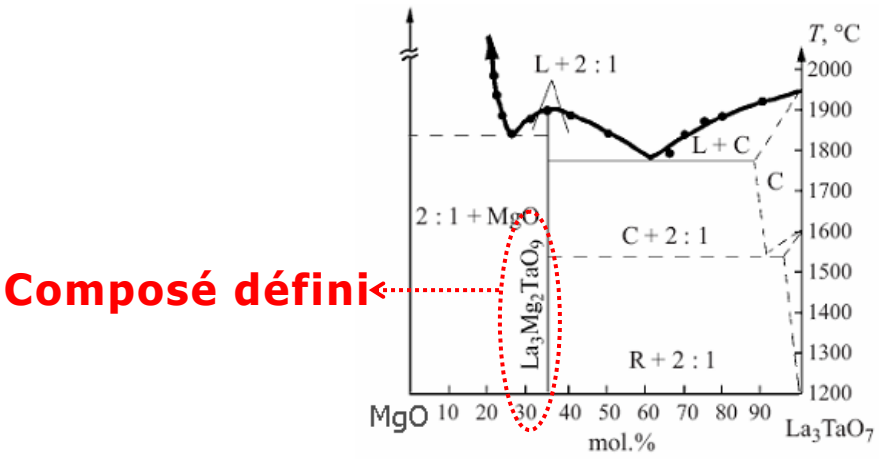


Figure II.1.c.c.4.1 : *Diagramme Binaire MgO-La_3TaO_7 [Pivovarova2002]*

d. Conclusion sur les simulations

Globalement, les calculs d'énergie de défaut ont montré que la substitution partielle du lanthane par des alcalino-terreux était favorable. La modèle d'interaction ionique utilisé pour décrire la structure n'est cependant pas parfait puisqu'il ne permet pas de rendre compte des distorsion des rubans d'octaèdre Ta-O. Pour cette raison, nous nous sommes limités au calcul d'énergie de solution afin d'orienter notre recherche. Les résultats obtenus pour les substitutions sont confortés par l'existence d'une solution solide $La_{3-x}Sr_xNbO_{7-x/2}$ [Shimura2002, Haugsrud2009] et plus récemment de $La_{3-x}Ca_xTaO_{7-x/2}$ [Haugsrud2009]. C'est donc vers la caractérisation de la solution solide $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$ que nos travaux se sont orientés.

III. Etude de la solution solide $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$

1. La_3TaO_7

Le composé La_3TaO_7 est obtenu par réaction à l'état solide en proportions stœchiométriques des oxydes suivants : La_2O_3 (Sigma Aldrich ≥99,9%), Ta_2O_5 (Sigma Aldrich ≥99,9%). L'oxyde de lanthane La_2O_3 est prétraité à 900°C pendant une nuit. La réaction mise en jeu est la suivante :

$$\left(\frac{3}{2}\right)La_2O_3 + \frac{1}{2}Ta_2O_5 \longrightarrow La_3TaO_7$$

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Le mélange est broyé dans un mortier en agate et traité dans un creuset en alumine à 1600°C pendant 140 heures avec plusieurs broyages intermédiaires. Après chaque traitement thermique, le mélange est rebroyé, puis la pureté est contrôlée par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre Guinier G670 (Huber). Cette chambre est équipée d'une image plate et d'un monochromateur avant permettant ainsi des mesures très rapides en CuKα1 pure ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5406 Å). Elle est, en outre, munie d'un passeur à 8 échantillons et travaille en transmission. La figure III.1.1 montre le diagramme DRX du composé La_3TaO_7 pur.

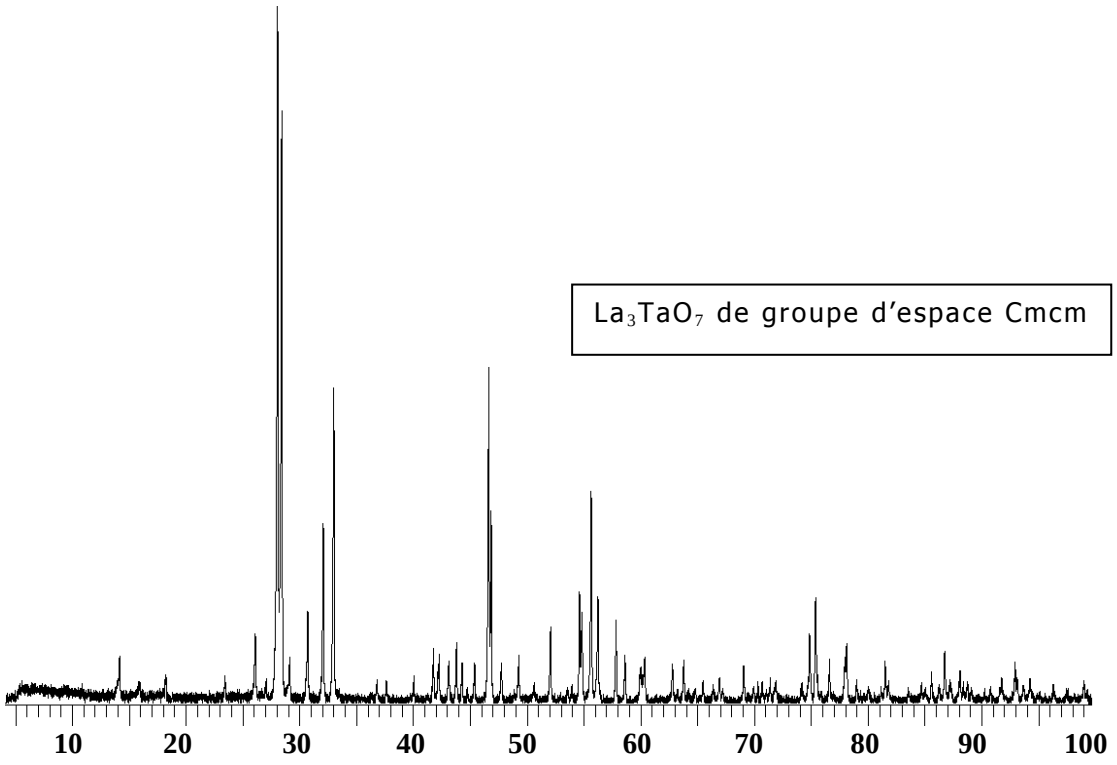
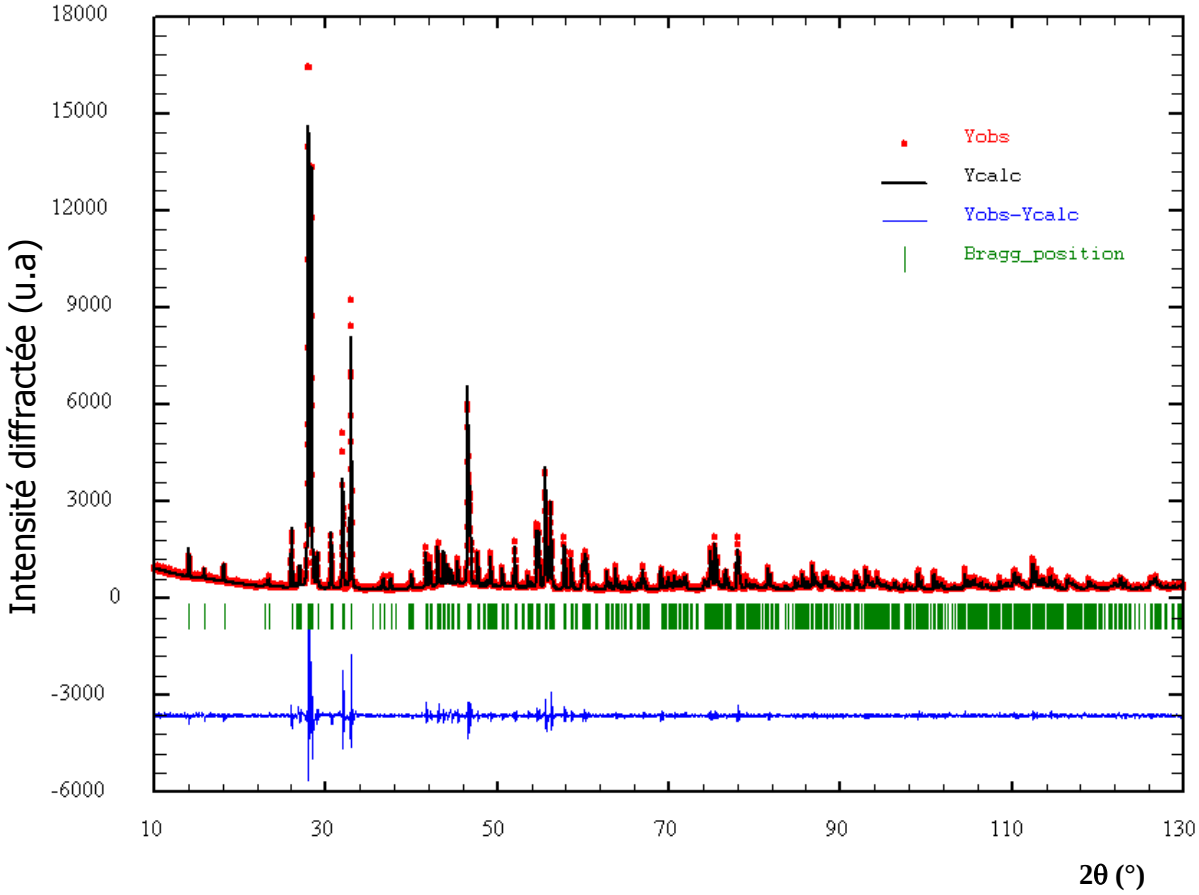


Figure III.1.1 : *Diagramme DRX du composé La_3TaO_7 synthétisé à 1600°C pendant 140 heures*

Afin de pouvoir affiner les paramètres de maille ainsi que les positions atomiques de la structure, la poudre La_3TaO_7 a été placée dans un porte échantillon à chargement par l'arrière, puis analysée avec un diffractométre D8 Advance (Bruker AXS) muni d'un goniomètre θ-θ, et d'un détecteur à dispersion d'énergie. Les longueurs d'onde délivrées par cette appareil sont $\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5406 Å et $\lambda_{CuK\alpha2}$ = 1,54439 Å. Le domaine angulaire observé se situe entre 10° et 130°, avec un pas de 0,02° et un temps de comptage par pas d'environ 30 secondes. Cet appareil permet l'acquisition d'un diagramme de meilleure qualité que celui obtenu avec une chambre Guinier G670 (Huber). Avec l'aide du logiciel FullProf, le diagramme DRX est affiné dans le groupe d'espace Cmcm, à partir des paramètres de maille et des positions atomiques reportés par H. P. Rootsky en 1964

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

[Rootsky1964]. Les diagrammes DRX affiné et expérimental sont donnés dans la figure III.1.2.



R_{Bragg} = 11,6 ; R_{factor} = 9,57 ; Rp = 8,28 ; Rwp = 11,1 ; Rexp = 4,34 ; χ^2 = 6,53

Figure III.1.2 : *Diagrammes DRX de La_3TaO_7 : en rouge l'expérimental, en noir le calculé, et en bleu la différence*

La différence en bleue peut paraître assez importante, mais cela vient de la présence d'orientations préférentielles. L'échantillon a été préparé plusieurs fois et une variation de l'intensité de ces plans a été remarquée. Les valeurs des paramètres de maille et des positions atomiques sont rassemblées dans le tableau III.1.1. Elles sont comparées aux valeurs reportées par Rootsky en 1964 et par Wakeshima en 2004 [Rootsky1964, Wakeshima2004].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Données affinées					
a (Å)		11,176(2)			
b (Å)		7,6162(8)			
c (Å)		7,7558(8)			
		x	y	z	Biso
La1	4a	0	0	0	1,929
La2	8g	0,225(2)	0,300(2)	0,25	1,286
Ta1	4b	0	0,5	0	0,95
O1	4c	0	0,38(3)	0,25	4,163
O2	16h	0,13(1)	0,34(2)	-0,04(2)	4,163
O3	8g	0,13(2)	0,01(3)	0,25	4,163

Tableau III.1.1 : *Paramètres de maille et positions atomiques affinés pour La_3TaO_7 à partir de données DRX*

Le plus gros écart est à noter sur la position des atomes d'oxygène. Les facteurs d'agitation thermique de ces trois sites ont été contraints à la même valeur, car des coefficients indépendants conduisent à des valeurs supérieures à 15 pour O1 et O3. Cela s'explique par le fait que ces atomes sont peu visibles par diffraction des rayons X. Un modèle structural plus précis sera obtenu à partir des données de diffraction neutronique. A ce stade, nous pouvons conclure à une bonne adéquation de nos résultats avec les études antérieures.

Suite à cela, les substitutions du lanthane par le strontium et calcium ont été essayées. Bien que la substitution au calcium ait fonctionné, nous avons concentré notre attention sur le composé dopé au strontium de formule $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$.

2. La solution solide $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$

Afin d'augmenter la conductivité ionique de La_3TaO_7, plusieurs essais de substitutions du lanthane par du strontium ont été réalisés afin de vérifier l'existence d'une solution solide : $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$ avec x = 0 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20, 0,25, 0,30. Les composés substitués sont obtenus par réaction à l'état solide en proportions stœchiométriques des oxydes et carbonates suivants : La_2O_3 (Sigma Aldrich - ≥99,9%), Ta_2O_5 (Sigma Aldrich - ≥99,9%), $SrCO_3$ (Sigma Aldrich - ≥98%). La réaction mise en jeu est la suivante :

$$\left(\frac{3-x}{2}\right)La_2O_3 + x\,SrCO_3 + \frac{1}{2}Ta_2O_5 \longrightarrow La_{3-x}Sr_xTaO_{7-\frac{x}{2}} + x\,CO_2$$

Les différents mélanges sont broyés dans un mortier en agate et traités dans un creuset en alumine à 1600°C pendant 140 heures avec plusieurs broyages intermédiaires. Après chaque traitement thermique, chacune des compositions est broyée, puis la pureté est contrôlée par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre Guinier G670 (Huber).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Par diffraction des rayons X, un décalage des pics est observé pour des teneurs comprises entre x = 0 et x = 0,25. Ce décalage des pics est illustré en figure III.2.1.

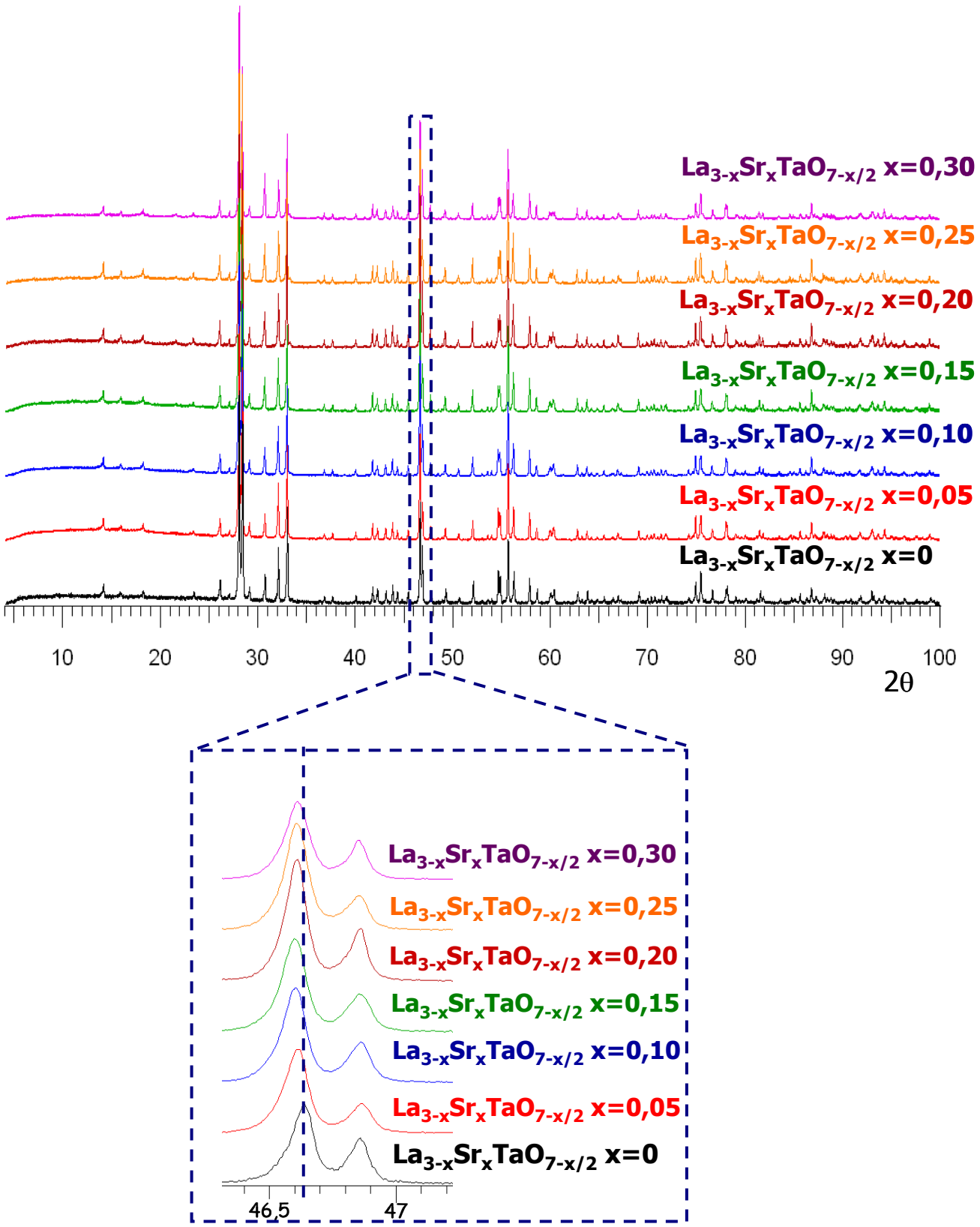


Figure III.2.1 : *Mise en évidence de la solution solide $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$ par DRX*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Les compositions ont également été analysées par diffusion Raman. Les spectres obtenus pour différents taux de substitution du lanthane par le strontium sont donnés en figure III.2.2. L'allure des spectres diffère peu entre x = 0 et x = 0,15 ce qui caractérise la formation de la solution solide en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX). L'existence de la solution solide est confortée par l'évolution de la bande repérée à environ 720 cm^{-1} caractérisant la vibration d'élongation de la liaison Ta-O, qui glisse vers les hautes fréquences avec l'augmentation du taux de substitution.

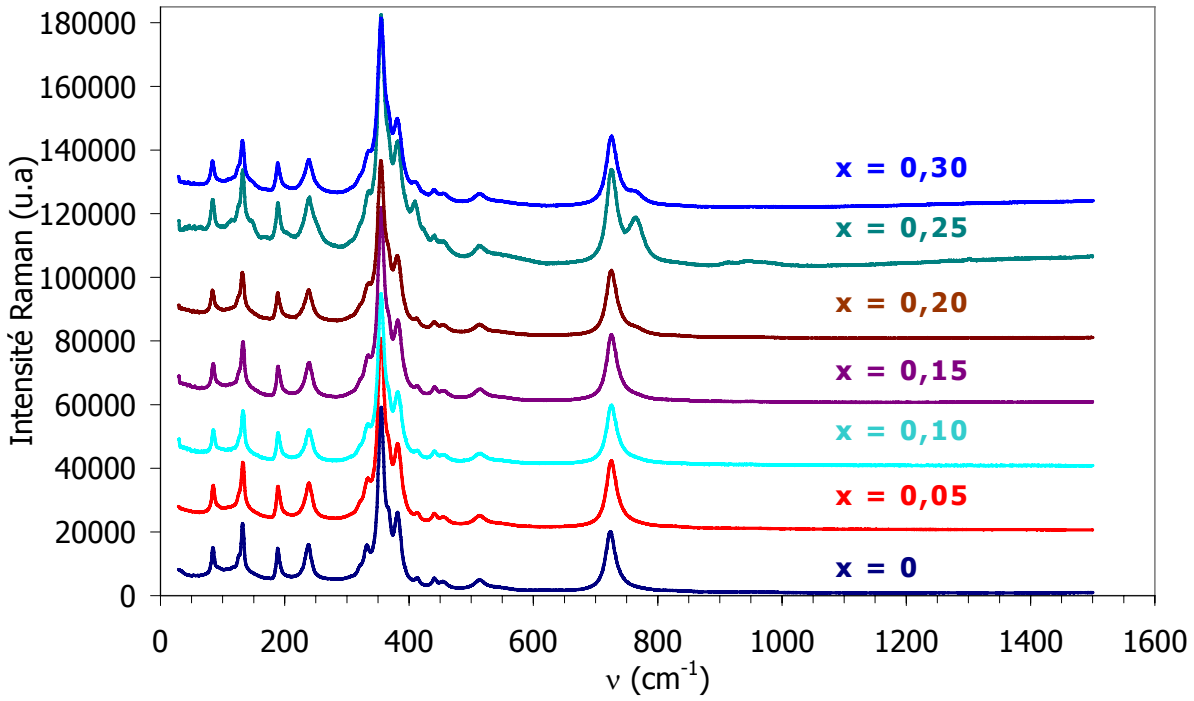


Figure III.2.2 : *Mise en évidence de la solution $L_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$ par diffusion Raman*

Pour des taux de substitution supérieurs à 0,15, une bande supplémentaire est observée à 765 cm^{-1}. Son intensité varie de façon aléatoire pour x = 0,20 ; 0,25 et 0,30 confirmant l'existence d'un mélange polyphasé pour x ≥ 0,15.

Afin de confirmer l'existence de la solution solide, les diagrammes DRX ont été affinés avec l'aide du logiciel FullProf. L'évolution des paramètres de maille ainsi que l'évolution du volume en fonction de la teneur en strontium sont données en figure III.2.3. Les erreurs sur les valeurs sont données à 3σ, le facteur de Bérar [Bérar1991] est également pris en compte.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

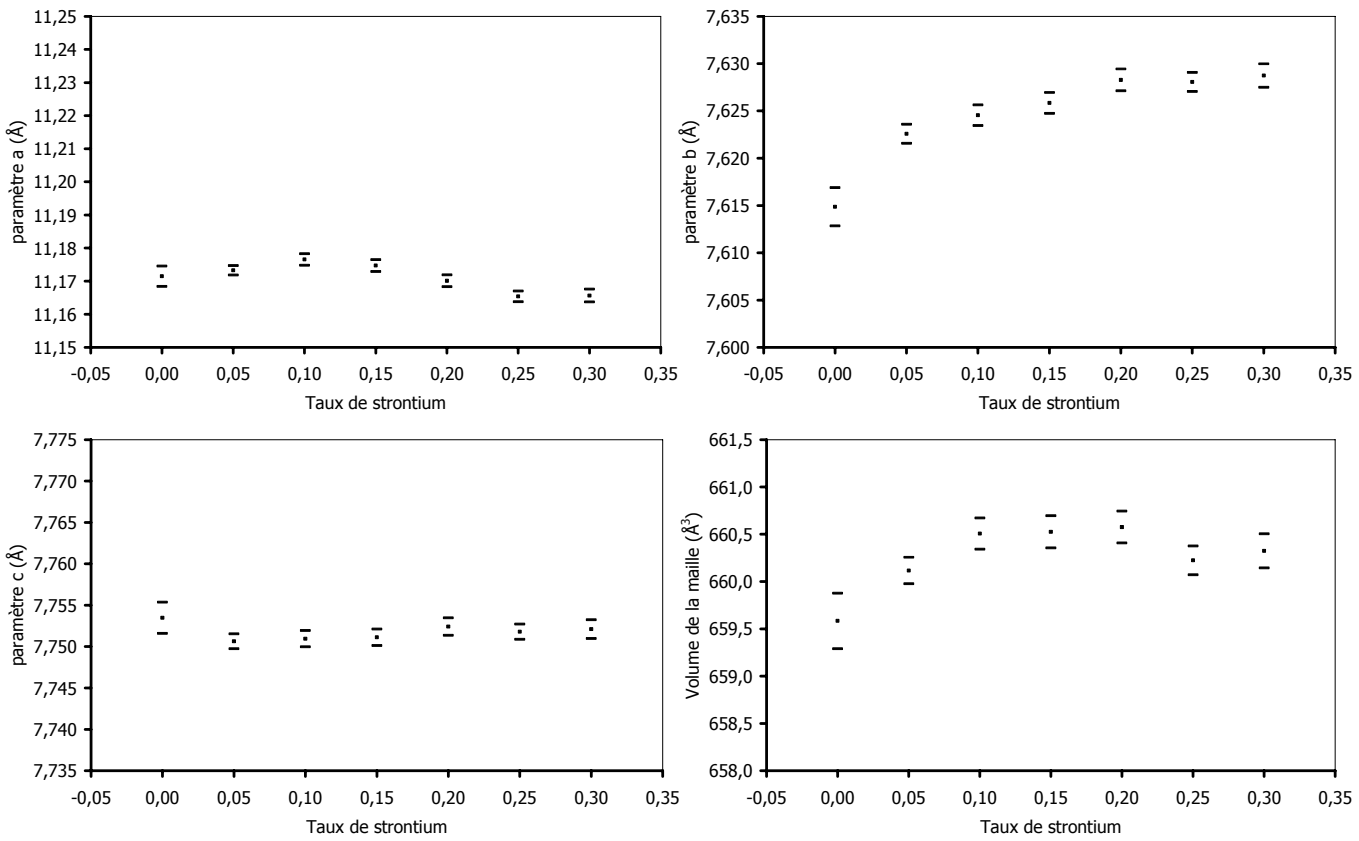
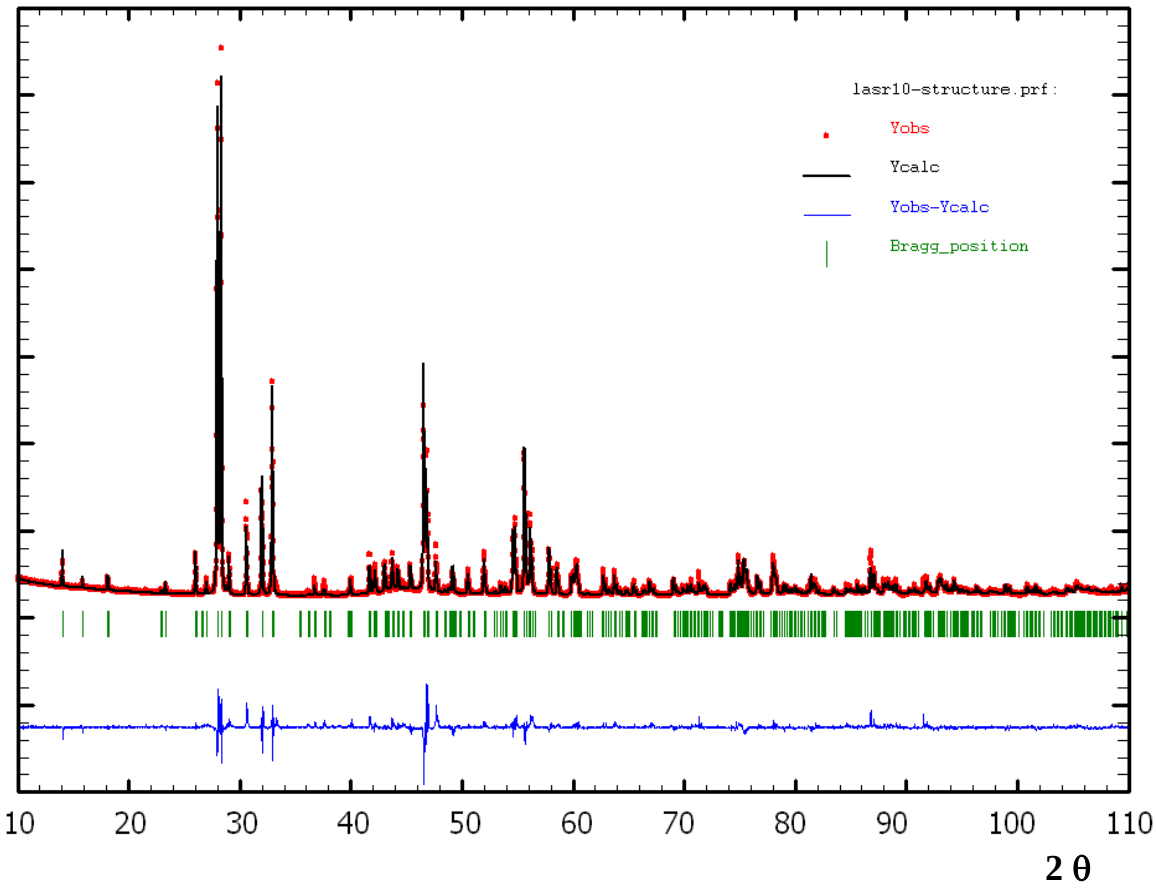


Figure III.2.3 : *Evolution des paramètres de maille et du volume en fonction de la teneur en strontium*

Les valeurs des paramètres a et b ainsi que les valeurs du volume augmentent avec la teneur en strontium jusqu'à stagner au-delà de 0,20. De même, les valeurs du paramètre c diminuent avec la teneur en strontium. L'existence de la solution solide dans le domaine $0 \leq x \leq 0,15$ est confirmée.

Afin de pouvoir affiner, en plus des paramètres de maille, les structures des composés substitués, le diffractogramme de la composition $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ a été enregistré avec un diffractomètre D8 advance (Bruker axs) dans les mêmes conditions que pour le composé pur. Les diagrammes DRX affiné et expérimental sont donnés dans la figure III.2.4.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr



R_{Bragg} = 9,93 ; R_{factor} = 7,24 ; Rp = 7,04 ; Rwp = 9,54 ; Rexp = 2,98 ; χ^2 = 10,2

Figure III.2.4 : *Diagrammes DRX de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ en rouge l'expérimental, en noir le calculé, et en bleu la différence*

Les atomes de strontium ont été répartis arbitrairement à parts égales sur les deux sites La1 et La2. Un bon accord est observé entre les données calculées et affinées. Les valeurs des paramètres de maille et des positions atomiques sont rassemblées dans le tableau III.2.1

Données affinées de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$					
a (Å)		11,179(2)			
b (Å)		7,6262(9)			
c (Å)		7,7520(8)			
		x	**y**	**z**	**Biso**
La1/Sr1	**4a**	0	0	0	1,127
La2/Sr2	**8g**	0,225(2)	0,302(2)	0,25	0,651
Ta1	**4b**	0	0,5	0	0,709
O1	**4c**	0	0,50(3)	0,25	2,483
O2	**16h**	0,139(8)	0,32(2)	-0,03(2)	1,559
O3	**8g**	0,11(2)	0,03(2)	0,25	2,254

Tableau III.2.1 : *Paramètres de maille et positions atomiques affinés pour $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ à partir de données DRX.*

Comme précédemment, la précision sur les positions des atomes d'oxygène est faible. Un modèle structural plus précis sera obtenu par la suite par diffraction

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

neutronique. A ce stade, cet affinement démontre peu de modifications structurales lorsque le strontium est introduit dans la structure. Les paramètres de maille obtenus sont légèrement différents de ceux obtenus à partir des données mesurées à l'aide du diffractomètre Huber. Ils sont, cependant, dans la même marge d'erreur.

3. Etude de frittage : Frittage en phase solide

Afin de mesurer l'impact de la substitution sur les propriétés électriques de ces phases, les conditions de frittage de ces poudres ont ensuite été optimisées. Le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants.

D'un point de vue physico-chimique, le frittage correspond à la diminution de l'énergie superficielle du système par réduction des surfaces inter-granulaires. Il existe trois mécanismes :

- Le frittage en phase liquide intervient lorsque la quantité de liquide, qui apparait permet le réarrangement des grains, la formation de ponts liquides entre les grains, et le déplacement des grains pour les amener au contact les uns des autres. Ce type de mécanisme est un frittage polyphasé.
- La vitrification correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors de la montée en température. La quantité ainsi formée est suffisante pour combler la porosité. Ce type de mécanisme est aussi un frittage polyphasé.
- Le frittage en phase solide intervient lorsque tous les constituants restent solides pendant le mécanisme. La densification se produit par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut être aussi bien monophasé à un seul constituant que polyphasé. Il est possible d'améliorer et d'accélérer la densification par des additifs sans pour autant créer une phase liquide [Technique de l'ingénieur AF6620].

Dans notre cas, ce sont des poudres qui seront frittées, et le mécanisme qui interviendra sera le frittage en phase solide.

Lors de ce type de frittage, plusieurs déplacements de matière s'effectuent au contact entre deux grains (Fig III.3.1).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

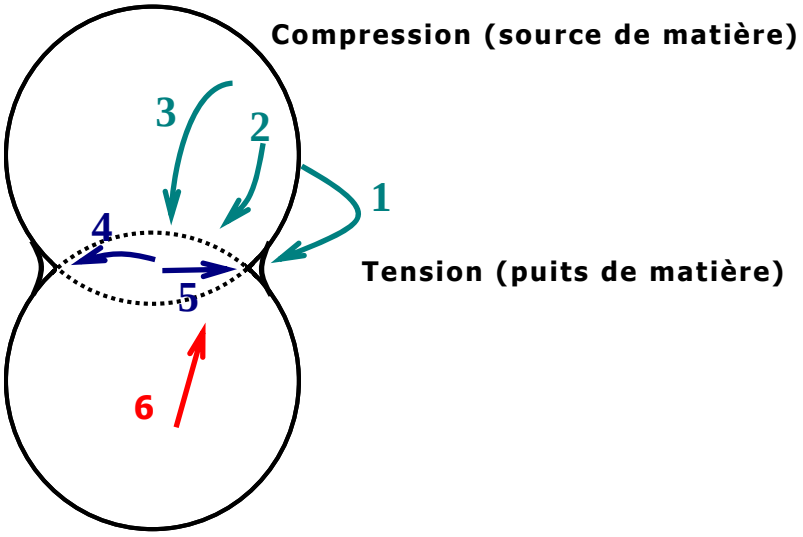


Figure III.3.1 : *Les différents déplacements de matière au cours du frittage de deux grains (les chiffres indiquent les mécanismes de transport)*

Il existe une différence de pression entre les grains en contact, qui provoquent des mouvements de matière par diffusion en phase gazeuse (Fig III.3.1 chemin 1), mais aussi deux autres phénomènes de diffusion : le flux de matière peut être concentré à la surface des grains, diffusion superficielle (Fig III.3.1 chemin 2), ou il peut se propager par l'intérieur des grains, diffusion en volume (Fig III.3.1 chemin 3 et 5). Cette différence de pression entraîne la construction de ponts entre les grains dans l'étape dite de consolidation par formation de cols (Fig III.3.1). Ensuite, la densification intervient avec la fermeture de la porosité ouverte. Le dernier mécanisme de transport intervient au sein du joint de grain, diffusion au joint de grain (Fig III.3.1 chemin 4). Il est prédominant dans la dernière étape de frittage dite de croissance cristalline. Pendant le déroulement de tous ces mécanismes, les surfaces concaves en tension sont des puits de matière et les surfaces convexes en compression sont des sources de matière. Enfin, il ne faut pas oublier la possibilité d'une diffusion de matière depuis les dislocations engendrées par la différence de pression vers la surface du pont (Fig III.3.1 chemin 6). Ce mécanisme, qui résulte de déformations plastiques, intervient généralement lors du frittage de métaux ou lors du frittage sous charge de certaines céramiques [Technique de l'ingénieur AF6620].

4. Attrition

Plus un grain est petit, plus les forces de compression auxquelles il est soumis sont grandes. Afin de favoriser l'obtention de céramique dense, les poudres ont d'abord été attritées. La nécessité d'une grande quantité de poudre nous a

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

amenés à sélectionner deux compositions : x = 0 et x = 0,10. 40 g de nos poudres ont donc été attrités pendant 4 heures avec des billes de zircone pour un meilleur frittage à l'aide d'un attriteur (NETZSCH). Les images MEB (Fig III.4.1 et III.4.2) ci-dessous montrent la réduction de la taille des particules.

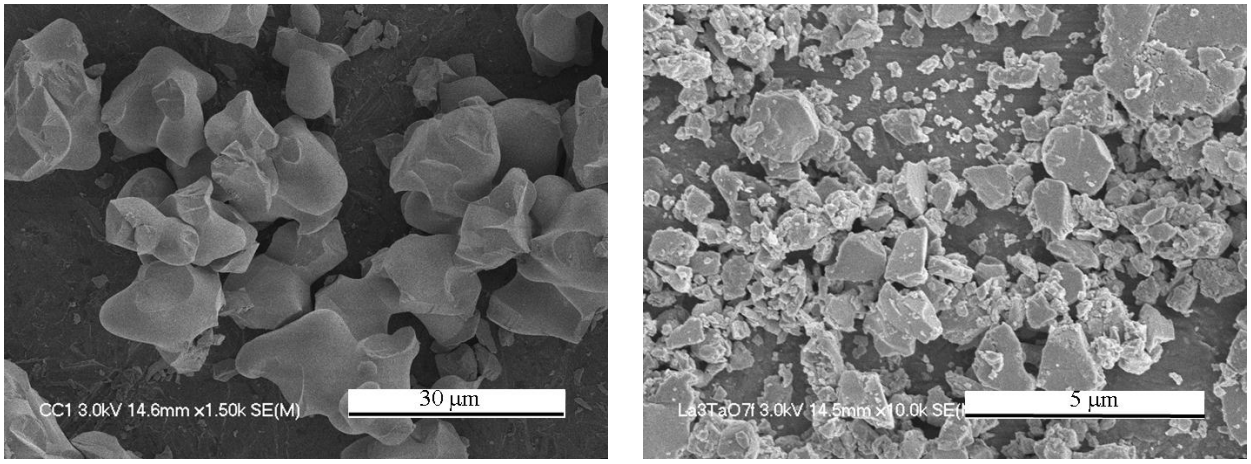


Figure III.4.1 : *Image MEB de la poudre du composé La_3TaO_7 avant attrition (image de gauche) et après attrtion (image de droite)*

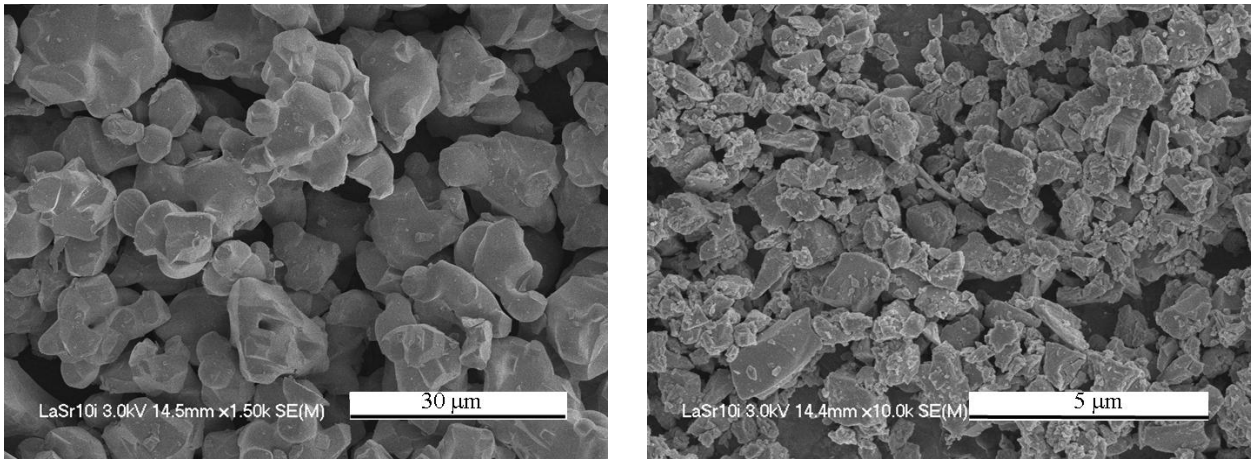


Figure III.4.2 : *Image MEB de la poudre du composé $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ avant attrition (image de gauche) et après attrition (image de droite)*

Pour le composé La_3TaO_7, la taille des particules passe de 20 µm à 1 µm. Pour le composé dopé $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$, la taille des particules passe de 15 µm à 1 µm.

5. Dilatation

Afin d'optimiser les conditions de frittage de ces matériaux, une étude par dilatométrie a été réalisée. Pour ce faire, des barreaux de 5 mm de diamètre et d'épaisseur ont été réalisés à partir de poudre attritée. Ces barreaux sont obtenus

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

par pressage uniaxial pour la mise en forme puis par pressage isostatique à 1700 bars pendant 15 minutes après avoir placé le barreau encore fragile dans un doigt de gant sous vide. Les évolutions de la longueur du barreau en fonction de la température pour le composé La_3TaO_7 et le composé dopé $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ (x = 0,10) sont reportées en figure III.5.1.

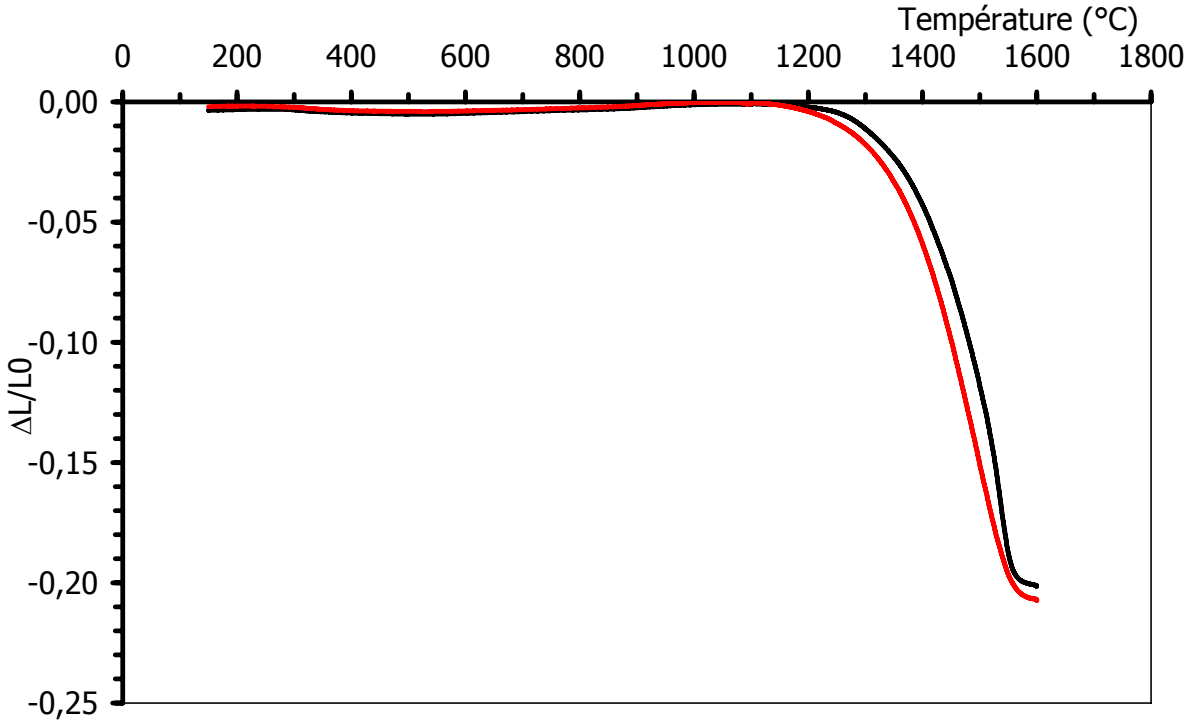


Figure III.5.1 : *Dilatation en fonction de la température d'un barreau du composé La_3TaO_7 et d'un barreau du composé $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ (x = 0,10)*

L'évolution des courbes en fonction de la température est voisine pour les deux compositions. Le retrait débute à 1150°C, la vitesse de retrait est maximale vers 1500°C et un plateau est observé au-dessus de 1575°C.

6. Frittage conventionnel

Sur la base de ces résultats, les conditions de frittage par voie conventionnelle ont été optimisées sur la composition $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$. Trois températures ont été retenues : 1550°C, 1575°C et 1600°C.

Des pastilles de 1,3 mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre ont été préparées dans les mêmes conditions que pour l'étude dilatométrique puis frittées à 1550°C, 1575°C et 1600°C pendant 3 heures. Les densités relatives des céramiques ainsi obtenues sont reportées dans le tableau III.6.1.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Composition	Température	Compacité (%)
$La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$	1550°C-3h	98,4
$La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$	1575°C-3h	97,8
$La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$	1600°C-3h	98,2

Tableau III.6.1 : *Compacité des pastilles après différentes températures de frittage*

La compacité des pastilles a été calculée à partir de la masse, de l'épaisseur et du diamètre de la pastille. La précision est de l'ordre de pourcent. C'est pourquoi, compte tenu des valeurs numériques obtenues, les compacités peuvent être considérées comme quasiment identiques, seul diffère l'aspect de la surface, qui sera présenté ci-dessous.

Afin d'analyser la microstructure des céramiques ainsi obtenues, les surfaces de chaque pastille ont ensuite été polies miroir (papier Si-C 2400) avant d'être traitées thermiquement 100°C en-dessous de la température de frittage afin de révéler les grains. Pour les températures de 1550°C et de 1575°C, les frittages ne sont pas corrects. Des pores sont visibles (Fig III.6.1 et III.6.2).

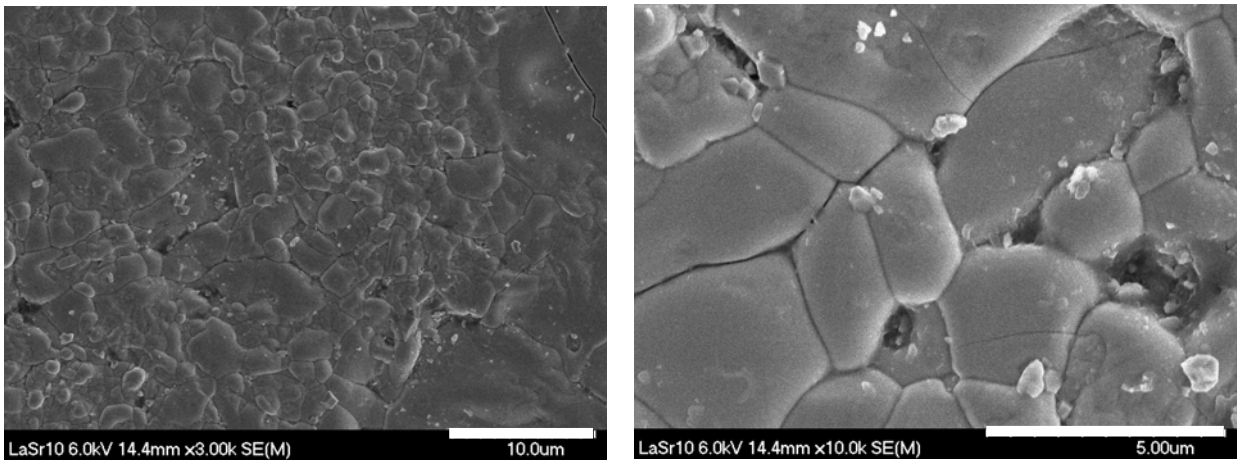


Figure III.6.1 : *Images MEB de la surface de la pastille $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ frittées à 1550°C pendant 3h*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

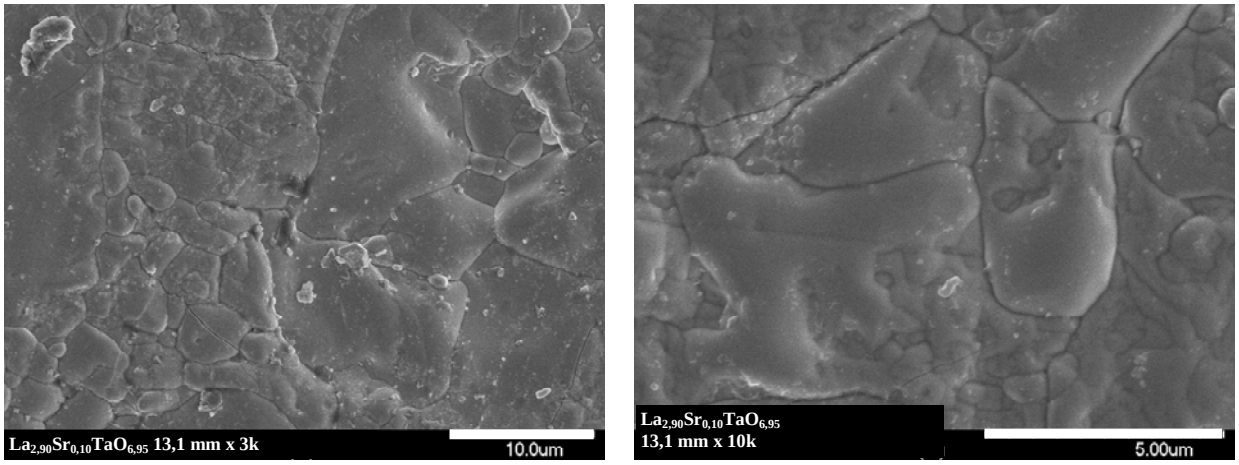


Figure III.6.2 : *Images MEB de la surface de la pastille $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ frittées à 1575°C pendant 3h*

Après un frittage à 1600°C, les images MEB montrent des particules frittées, mais aussi un grossissement des grains (Fig III.6.3).

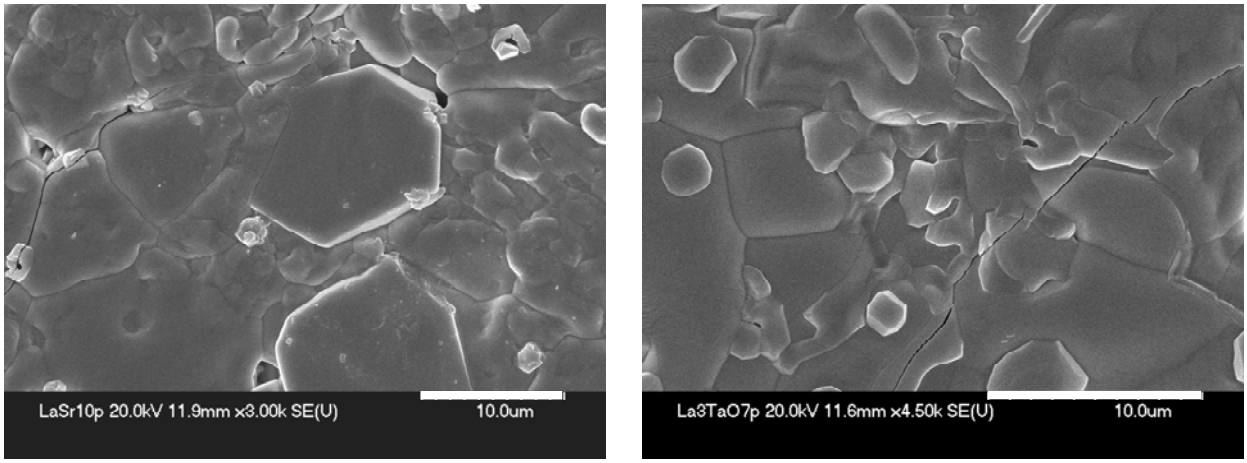


Figure III.6.3 : *Images MEB de la surface de la pastille $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ frittées à 1600°C pendant 3h*

Dans tous les cas, une taille des grains hétérogène est observée. Une légère porosité subsiste à 1550°C et 1575°C, et des fissures sont à noter à 1550°C, 1575°C et 1600°C. Pour la suite de notre étude, nous avons donc retenu la température de frittage de 1600°C.

7. Frittage flash (SPS)

Afin d'obtenir des céramiques avec des grains plus petits et une microstructure plus homogène, une autre technique de frittage a été utilisée : le frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering). Les expériences ont été réalisées sur la plateforme nationale de frittage flash de Toulouse (PNF2) en collaboration avec le

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

docteur Claude Estournès. Le frittage flash a été utilisé pour éviter au maximum le grossissement des grains. La poudre attritée est insérée dans une matrice de graphite (Fig III.7.1). Pour protéger le moule, ses parois et la surface des pastilles sont recouvertes de Papyex®.

Figure III.7.1 : *Photo du moule en graphite utilisé pour le frittage flash*

Le moule est ensuite recouvert d'une laine réfractaire puis placé dans la chambre de l'appareil. Lors du frittage, la chambre est mise sous vide secondaire et le moule en graphite est traversé par une très forte intensité. Sous celle-ci, le graphite chauffe sans brûler et devient incandescent. A ce moment là, le frittage commence. Une pression uni-axiale est exercée lors du frittage (Fig III.7.2)

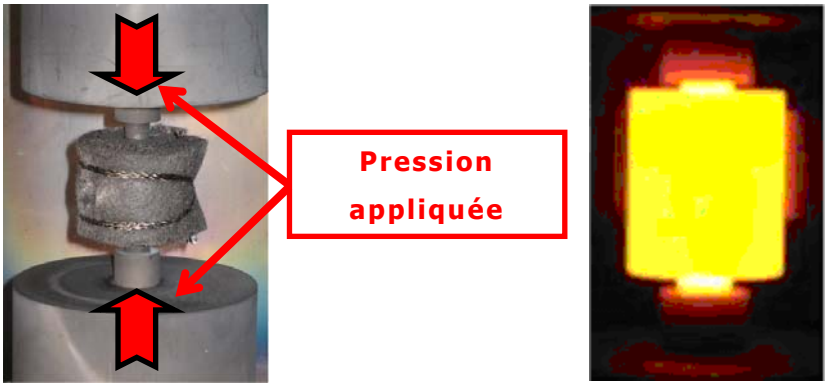


Figure III.7.2 : *Photo du moule dans la chambre (à gauche) et du moule brillant traversé par une grande intensité (à droite)*

Les conditions de frittage SPS ont été optimisées afin d'obtenir la meilleure compacité. Un premier essai a été effectué à 1600°C pendant 5 minutes sous une pression de 5kN. L'analyse de la courbe de retrait (Fig III.7.3) montre que le frittage est terminé à 1400°C.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

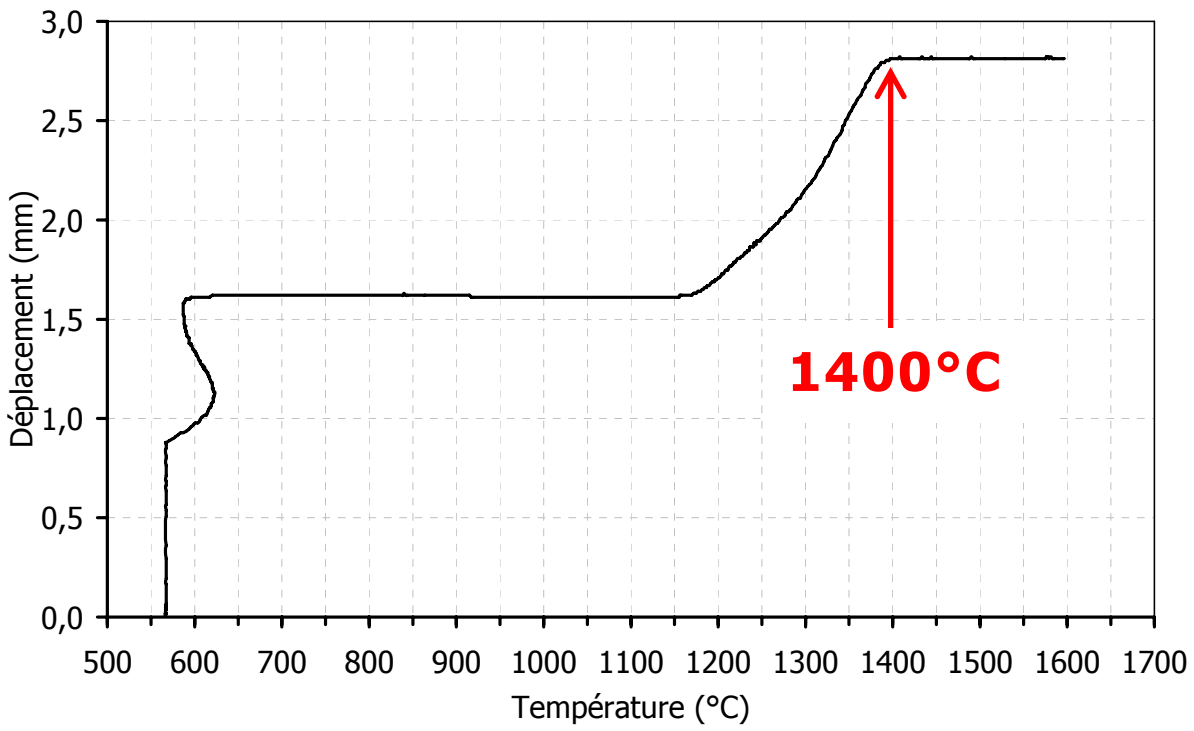


Figure III.7.3 : *Retrait d'une pastille de La_3TaO_7 (poudre attritée) en fonction de la température*

Sur la base de cette courbe, le cycle de frittage a été limité à 1400°C, le cycle de frittage en température et en pression est résumé sur la figure III.7.4. Afin de minimiser les contraintes thermiques, ainsi que la fissuration, l'échantillon est refroidi lentement en 15 minutes de 1600°C à 600°C et la contrainte est relâchée doucement (Fig III.7.4).

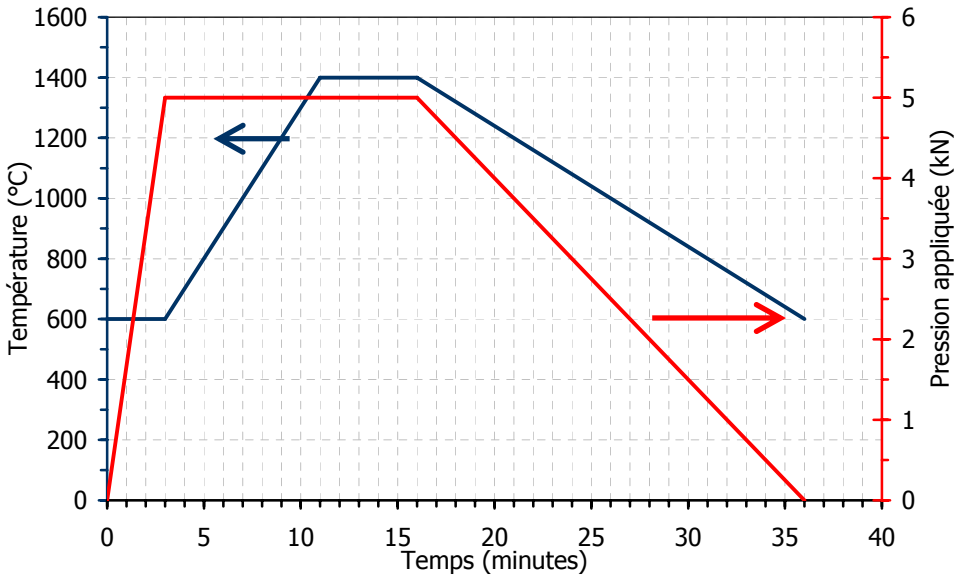


Figure III.7.4 : *Protocole utilisé pour le frittage SPS des céramiques La_3TaO_7 et $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

A cause du Papyex®, les pastilles frittées sont recouvertes d'une fine couche de carbone. Un traitement thermique à 1100°C pendant 10 heures est nécessaire pour enlever cette couche. Précisons également, qu'avant le traitement thermique, le cœur des pastilles était noir. Il retrouve une couleur normale après traitement à 1100°C. Afin de révéler la microstructure, les surfaces des pastilles des composés La_3TaO_7 et $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ ont été polies au papier Si-C. Aucun traitement thermique n'a été effectué sur ces pastilles pour révéler les grains, par peur de modifier le frittage. Les surfaces des pastilles après avoir été polies par papier Si-C ont été directement observées par MEB. Les images obtenues pour les deux compositions sont reportées sur la figure III.7.5. Elles révèlent une microstructure homogène. Les compacités obtenues pour les pastilles SPS sont aux alentours de 98% pour les deux composés.

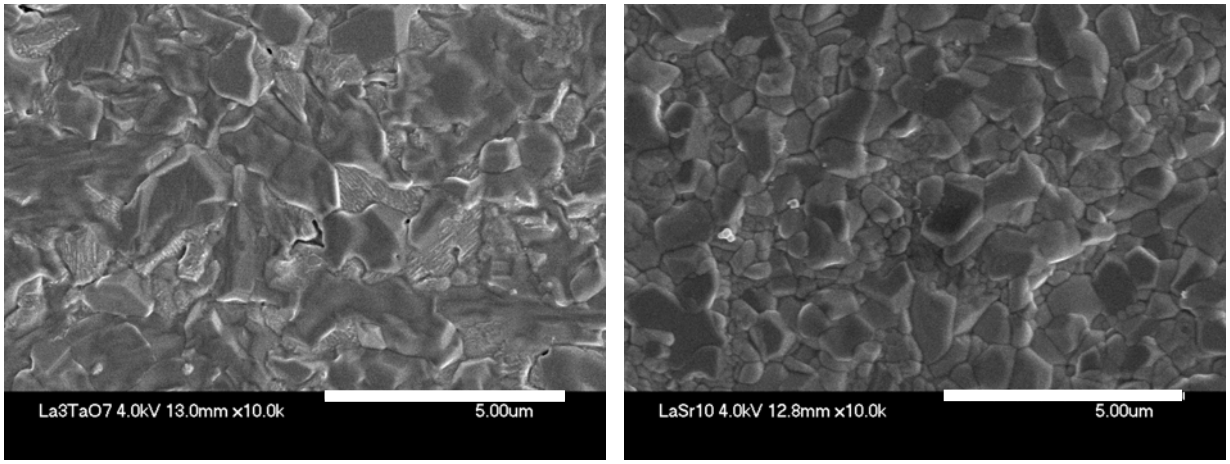


Figure III.7.5 : *Images MEB de la surface des pastilles de La_3TaO_7 (à gauche) et $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ (à droite) frittées à 1600°C pendant 3h*

Pour le composé La_3TaO_7, la taille moyenne des grains est d'environ 3 µm. Pour le composé $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$, la taille moyenne des grains est d'environ 1 µm. Les céramiques ont ensuite été caractérisées par spectroscopie d'impédance.

8. Caractérisation électrochimique

a. Principe

La spectroscopie d'impédance permet de caractériser la réponse d'un système électrochimique soumis à une tension sinusoïdale de fréquence variable. L'impédance électrique d'un système est notée $Z(\omega)$ et représente le rapport entre la tension sinusoïdale appliquée, notée $U(\omega)$ et le courant, noté $I(\omega)$, qui en résulte. La pulsation est notée ω et est égale à $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence. $Z(\omega)$,

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

U(ω) et I(ω) sont des nombres complexes, qu'il est possible de représenter soit en coordonnées polaires soit en coordonnées cartésiennes :

$$Z(\omega) = Z_R + j \times Z_I = |Z| \exp(j \times \theta)$$

avec Z_R représentant la partie réelle de Z(ω), Z_I la partie imaginaire, $|Z|$ le module et θ l'argument de Z(ω).

Lors de l'enregistrement, les données sont le plus souvent représentées dans le diagramme de Nyquist : $-Z_I = f(Z_R)$. L'expression de Z permet de déterminer la résistance R du matériau et peut être modélisée par des circuits équivalents. Ces circuits sont la schématisation de phénomènes physiques susceptibles de se produire au sein du matériau. Dans le cas le plus simple, où un échantillon massif et homogène en contact parfait avec les électrodes est caractérisé par spectroscopie d'impédance, sa réponse peut être modélisée par une résistance en parallèle avec une capacité. La figure III.8.a.1 représente le circuit équivalent et le diagramme de l'impédance correspondant.

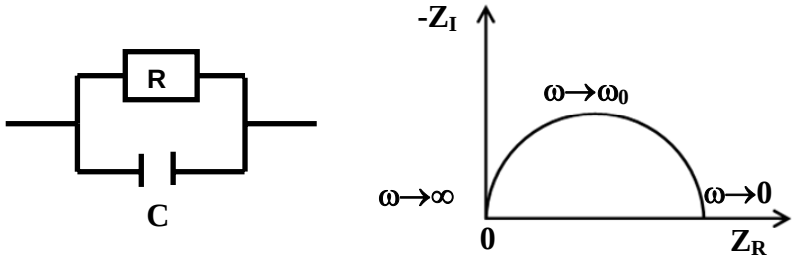


Figure III.8.a.1 : *Schéma diélectrique équivalent d'un circuit RC en parallèle et du diagramme d'impédance associé*

L'impédance totale de ce circuit est :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + jRC\omega}$$

En multipliant cette formule par la quantité conjuguée, il est possible de définir que :

$$Z_R(\omega) = \frac{R}{1 + (jC\omega)^2} \qquad \text{et} \qquad Z_I(\omega) = \frac{-R^2\omega C}{1 + (jC\omega)^2}$$

Par combinaison de ces deux expressions, il est possible de dégager cette équation :

$$\left(Z_R - \frac{R}{2}\right)^2 + Z_I^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$

Cette formule est effectivement l'équation d'un cercle de centre (R/2 ;0) et de diamètre R. Le maximum d'amplitude de Z est obtenu pour $\omega = \omega_0 = 2\pi f_0 = 1/RC$ où ω_0 est la pulsation caractéristique de la relaxation.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Dans le cas le plus courant d'un échantillon homogène et dense entre deux électrodes, trois arcs de cercles peuvent être visualisés sur les diagrammes d'impédances (Fig III.8.a.2) :

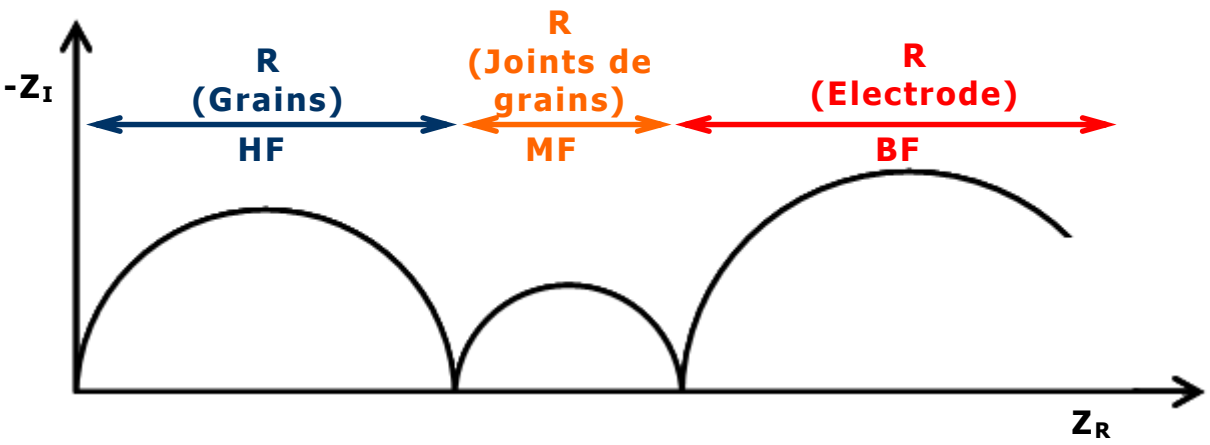


Figure III.8.a.2 : *Diagramme d'impédance dans le cas d'un échantillon polycristallin*

Chaque cercle représente des phénomènes physico-chimiques différents :

- Dans le domaine des hautes fréquences (HF), l'arc de cercle observé est significatif de la diffusion des ions dans les grains. Il est caractérisé par une résistance au mouvement des ions dans le bulk du matériau et une capacité liée à la polarisation des grains. Pour un oxyde, la capacité intra-granulaire est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-11} F.
- Le deuxième cercle à moyennes fréquences (MF) est caractéristique de la résistance des joints de grains au mouvement des ions. La polarisation des joints de grains aboutit à une capacité plus faible de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8} F.
- Le troisième cercle à basses fréquences est représentatif des phénomènes électrochimiques au niveau de l'électrode. Les capacités associées sont inférieures à 10^{-6} F.

Il est possible de caractériser chaque arc de cercle par sa fréquence de relaxation f_0. Celle-ci est indépendante du facteur géométrique, et peut constituer une sorte de signature d'identification des différentes contributions observées. Les diagrammes de Schouler permettent d'évaluer l'évolution des fréquences de relaxation en fonction de la température [Schouler1983].

b. Dispositif expérimental

Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été effectuées à la Faculté de physique de Varsovie (Programme Polonium). Les cellules sont constituées de deux couches symétriques d'électrodes en platine déposées par pulvérisation cathodique sur les deux surfaces de la pastille d'électrolyte. Sur ce montage, l'électrode de travail et la contre-électrode sont en platine (Fig III.8.b.1).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

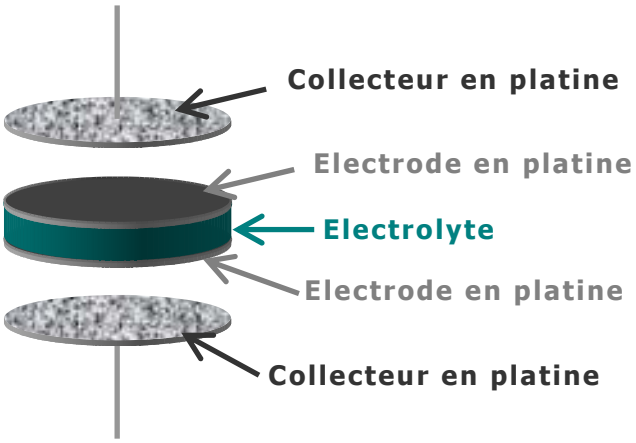


Figure III.8.b.1 : *Cellule électrode/électrolyte/électrode*

Le dispositif de mesure est constitué d'un solartron 1260, d'un analyseur de gain et d'un amplificateur de courant de style Keithley 428. Les spectres sont enregistrés dans une gamme de fréquence allant de 0,01 Hz à 10MHz (entre 8 à 18 points par décade), sous une tension de valeur efficace de 30mV. Les mesures ont été effectuées sous air tous les 20°C de 100°C à 700°C avec deux cycles de montée/descente. Pour chaque température, une stabilisation de 20 min était imposée avant la mesure. Pour une température donnée, le dispositif mesure les impédances avant et après l'acquisition de spectre sur la gamme de fréquence de 0,01 Hz à 10MHz (deux points par décade). Le programme d'acquisition de spectres mesure les changements des valeurs de l'impédance en fonction du temps à une température donnée. Une tolérance de 1% est appliquée pour chaque température. Lorsque les changements sont supérieurs à 1%, la mesure est relancée. Une légère distorsion peut être aperçue par la conversion du courant en tension par le solartron 1260 et les instruments Keithley 428.

c. Résultats de conductivité

Les courbes de conductivité de deux compositions La_3TaO_7 et $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ ont été mesurées par spectroscopie d'impédance en fonction de la température sous air ambiant. Les spectres d'impédance ont la même allure que ce soit pour la pastille frittée par SPS, que pour celle frittée par frittage conventionnel (Fig III.8.c.1).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

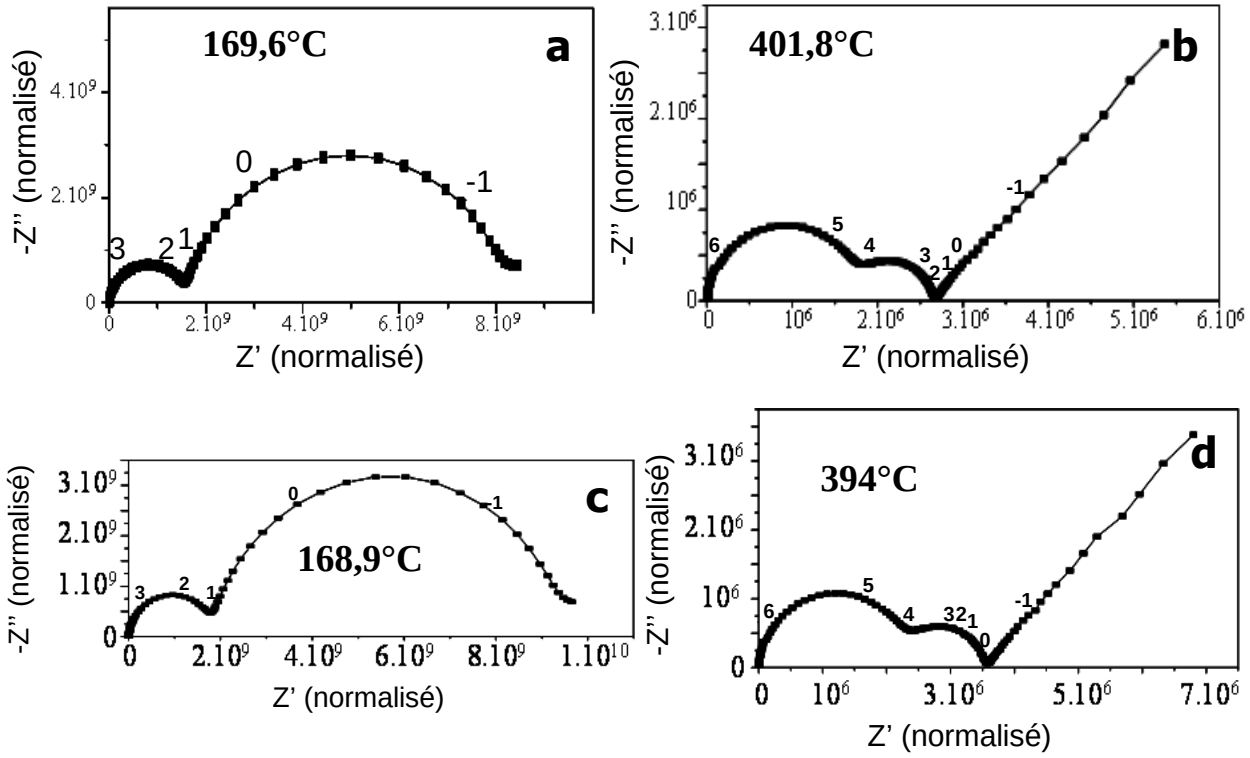


Figure III.8.c.1 *: spectres d'impédance obtenus pour la composition $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ après frittage conventionnel (a-b) et après frittage SPS (c-d)*

Les courbes d'Arrhénius obtenues pour le composé pur, et le composé dopé à x = 0,10 sont reportées à la figure III.8.c.2. Elles sont comparées à celle de la zircone dopée à 8 % en mole d'yttrium reportée par Kharton en 2004 [Kharton2004].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

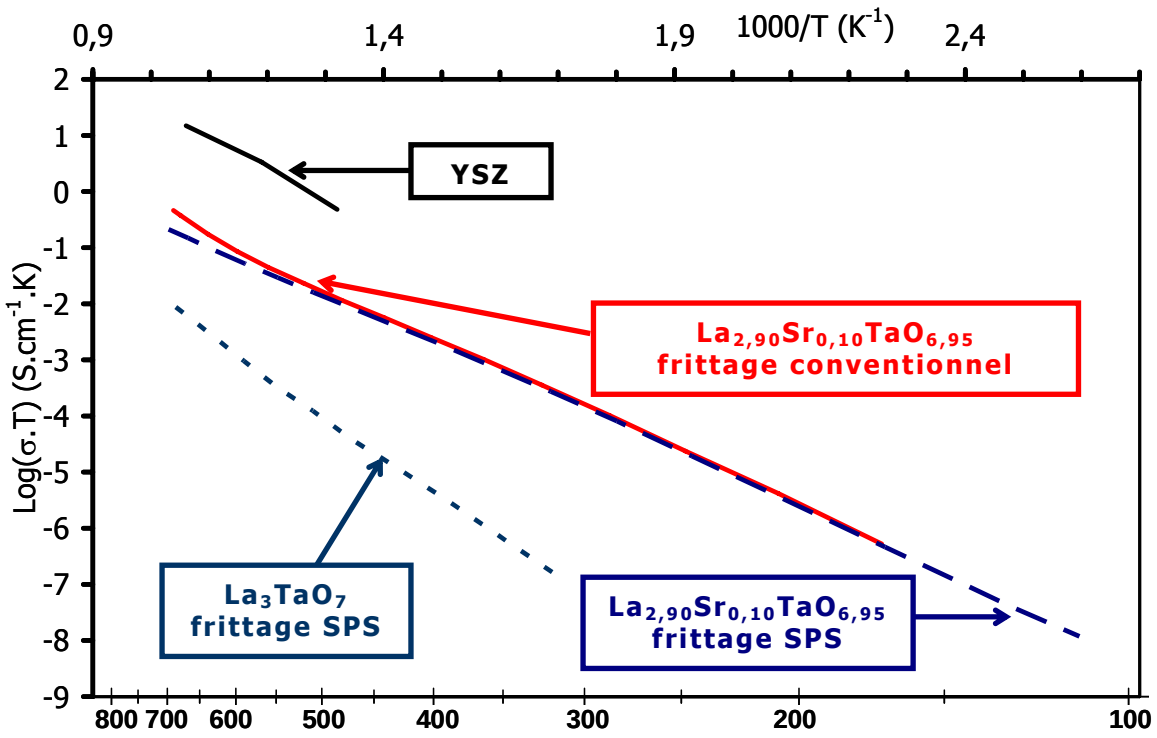


Figure III.8.c.2 : *Courbe d'Arrhénius de la conductivité pour La_3TaO_7 et $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ comparée à YSZ [Kharton2004]*

La conductivité du composé substitué est supérieure à celle du composé pur. Elle est d'un ordre de grandeur plus élevé à haute température et de 2 ordres de grandeur à basse température. Par contre, le type de frittage ne change pas la conductivité totale du composé $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$. Précisons aussi que les compacités de la composition $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ frittée par SPS et par frittage conventionnel sont dans le même ordre de grandeur. Afin de pouvoir observer une différence dans la conductivité, les contributions des grains et des joints de grains à la conductivité totale ont été déterminées pour la composition $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ frittée par SPS et par frittage conventionnel. Leur évolution est donnée sur la figure III.8.c.3.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

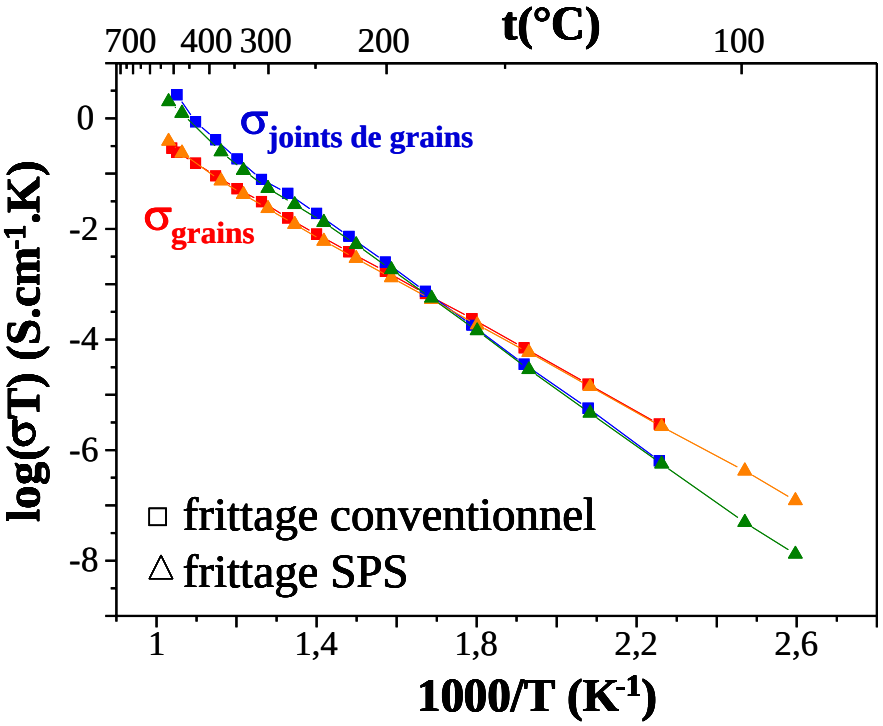


Figure III.8.c.3 : *Conductivité des grains et des joints de grains pour le composition* $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$

Les conductivités des grains et des joints de grains de la composition $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sont identiques quelque soit le type de frittage utilisé. Toutefois, nous avons remarqué que la taille des grains après frittage conventionnel était de l'ordre de 10 µm et que celle après SPS était de l'ordre de 1 µm, cette différence n'apparait pas importante pour la conductivité ionique.

Les énergies d'activation ont été calculées pour les pastilles traitées par SPS. La composition $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ montre des énergies d'activation proches de celle de YSZ (Ea = 0,88 eV de 450°C à 800°C et Ea = 0,96 de 100°C à 450°C), par contre, comme attendu, celle de La_3TaO_7 est plus élevée (Ea = 1,44eV) (Fig III.8.c.4)

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

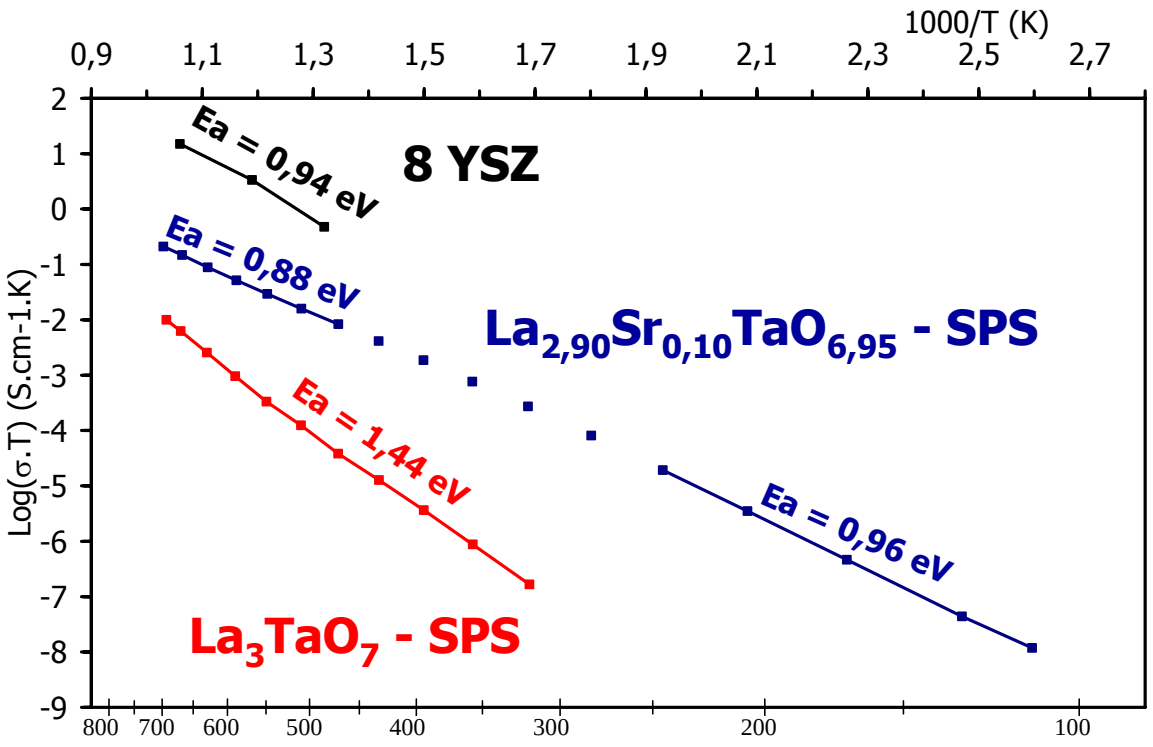


Figure III.8.c.4 : *Courbes d'Arrhénius pour $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$*

Afin de compléter cette étude, dans le but de comprendre les mécanismes de diffusion ionique dans ces phases, une étude par diffraction neutronique a été réalisée.

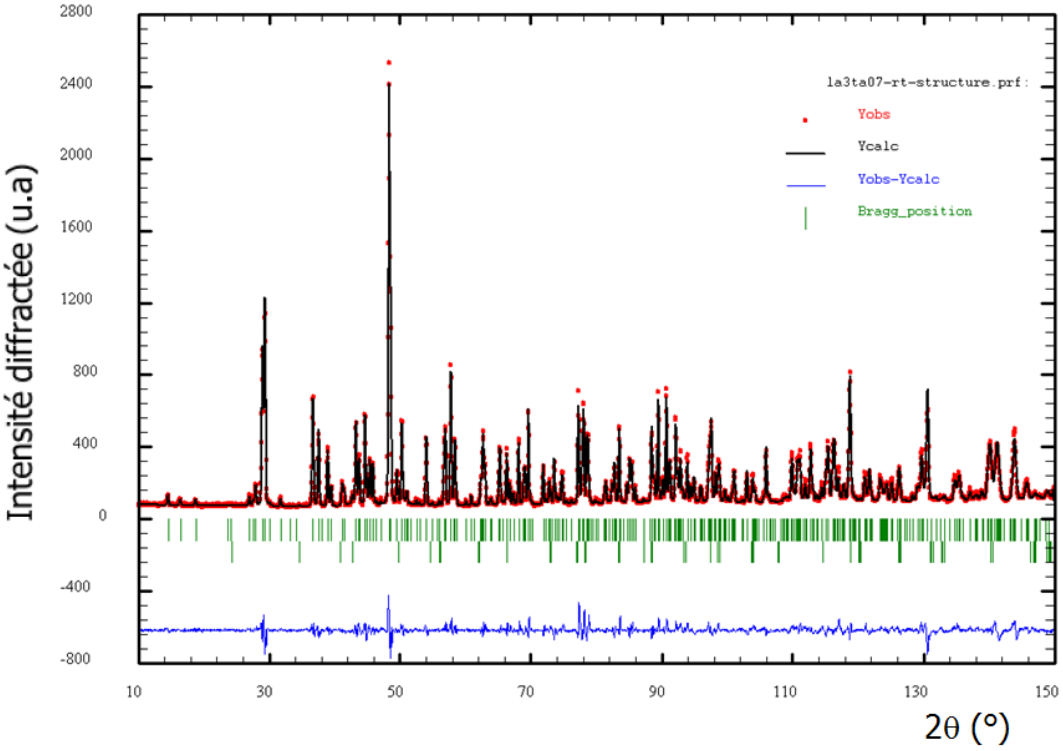
9. Caractérisation par diffraction de neutrons

Après avoir effectué les mesures de conductivités, nous nous sommes intéressés à déterminer les chemins de conduction des ions oxyde dans le matériau. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de diffraction neutronique sur poudre sur le diffractomètre D2B à l'Institut Laue Langevin. L'étude porte sur les composés La_3TaO_7 et $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$. Des mesures ont été réalisées à température ambiante, et à haute température de 400°C à 900°C. Pour les mesures, l'échantillon est introduit dans un tube en vanadium. L'acquisition des diagrammes s'est déroulée sous air à température ambiante et sous vide à haute température. La longueur d'onde utilisée est de 1,594939 Å. Avec l'aide du logiciel FullProf, les diagrammes neutroniques sont affinés dans le groupe d'espace Cmcm, à partir des paramètres de maille et des positions atomiques obtenus après affinement des diagrammes DRX.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

a. La_3TaO_7

Dans un premier temps, les diagrammes neutroniques de La_3TaO_7 obtenus à température ambiante, à 700°C et à 900°C ont été affinés en considérant une agitation isotrope pour tous les atomes. Le diagramme affiné et le diagramme expérimental à température ambiante, sous air sont donnés en figure III.9.a.1. L'étude a révélé des traces de $LaAlO_3$ (environ 1%), impureté obtenue de la synthèse par réaction avec le creuset. Les deux phases ont été prises en compte lors de l'affinement des diagrammes.



R_{Bragg} = 6,11 ; R_{factor} = 3,91 ; Rp = 5,88 ; Rwp = 7,70 ; Rexp = 2,49 ; χ^2 = 9,57

Figure III.9.a.1 : *Diagramme neutronique de La_3TaO_7 à température ambiante, sous air*

Les résultats des affinements neutroniques confirment la tendance observée par DRX. Les valeurs des paramètres de maille et des positions atomiques sont en bon accord avec Wakeshima en 2004 (tableau III.9.a.1) [Wakeshima2004].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Données affinées par neutron					
a (Å)		11,1738(6)			
b (Å)		7,6161(3)			
c (Å)		7,7549(4)			
		x	y	z	Biso
La1	4a	0	0	0	0,725
La2	8g	0,227(2)	0,298(2)	0,25	0,158
Ta1	4b	0	0,5	0	0,133
O1	4c	0	0,435(4)	0,25	0,447
O2	16h	0,124(2)	0,317(2)	-0,035(2)	0,831
O3	8g	0,131(2)	0,026(3)	0,25	0,106

Tableau III.9.a.1 : *Paramètres de maille et positions atomiques de La_3TaO_7 à température ambiante et sous air*

Comme remarqué précédemment, les valeurs des positions des atomes d'oxygène déterminées par DRX sont assez éloignées de celles reportées par Wakeshima. Un meilleur accord est obtenu par diffraction neutronique.

Les valeurs des coefficients d'agitation thermique isotropes des atomes d'oxygène sont faibles à température ambiante, mais augmentent avec la température. Afin de mieux déterminer le désordre des atomes d'oxygène dans la structure, nous avons affiné les diagrammes obtenus à haute température en considérant une agitation anisotrope pour tous les atomes. Nous avons donc fait l'hypothèse, que l'atome vibre sous l'effet de la température dans un ellipsoïde. Les paramètres de maille, les positions atomiques, les coefficients d'agitation thermique ainsi que le coefficient d'agitation équivalent sont donnés dans le tableau III.9.a.2. Les courbes affinées pour ces différentes températures ainsi que les distances atomiques sont données en annexe 1.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

700°C sous vide							
a (Å)		11,2227(5)					
b (Å)		7,7059(4)					
c (Å)		7,7929(4)					
		X	y		z		Beq (Å²)
La1	4a	0	0		0		2,2621
La2	8g	0,228(2)	0,297(2)		0,25		1,4840
Ta	4b	0	0,5		0		1,1316
O1	4c	0	0,438(4)		0,25		2,1174
O2	16h	0,124(2)	0,319(2)		-0,035(2)		2,8975
O3	8g	0,133(2)	0,023(3)		0,25		1,8506
		β11	β22	β33	β12	β13	β23
La1	4a	28(17)	154(44)	72(38)	0	0	-19(31)
La2	8g	29(10)	71(24)	54(23)	-8(12)	0	0
Ta	4b	22(18)	66(41)	29(37)	0	0	7(28)
O1	4c	61(31)	93(56)	43(47)	0	0	0
O2	16h	57(16)	161(33)	82(29)	59(18)	2(15)	-25(22)
O3	8g	33(18)	75(39)	86(39)	-3(21)	0	0
900°C sous vide							
a (Å)		11,2390(5)					
b (Å)		7,7305(4)					
c (Å)		7,8072(4)					
		X	y		z		Beq (Å²)
La1	4a	0	0		0		2,6461
La2	8g	0,228(2)	0,296(2)		0,25		1,9039
Ta	4b	0	0,50		0		1,3566
O1	4c	0	0,438(4)		0,2		2,4613
O2	16h	0,124(2)	0,319(2)		-0,034(2)		3,6542
O3	8g	0,133(2)	0,023(3)		0,25		2,1522
		β11	β22	β33	β12	β13	β23
La1	4a	32(17)	203(49)	61(36)	0	0	-34(32)
La2	8g	38(11)	80(24)	77(25)	-15(13)	0	0
Ta	4b	28(19)	74(42)	36(38)	0	0	14(28)
O1	4c	69(33)	98(55)	63(49)	0	0	0
O2	16h	65(17)	204(36)	115(31)	79(20)	-1(16)	-27(24)
O3	8g	39(18)	77(37)	110(39)	-1(21)	0	0

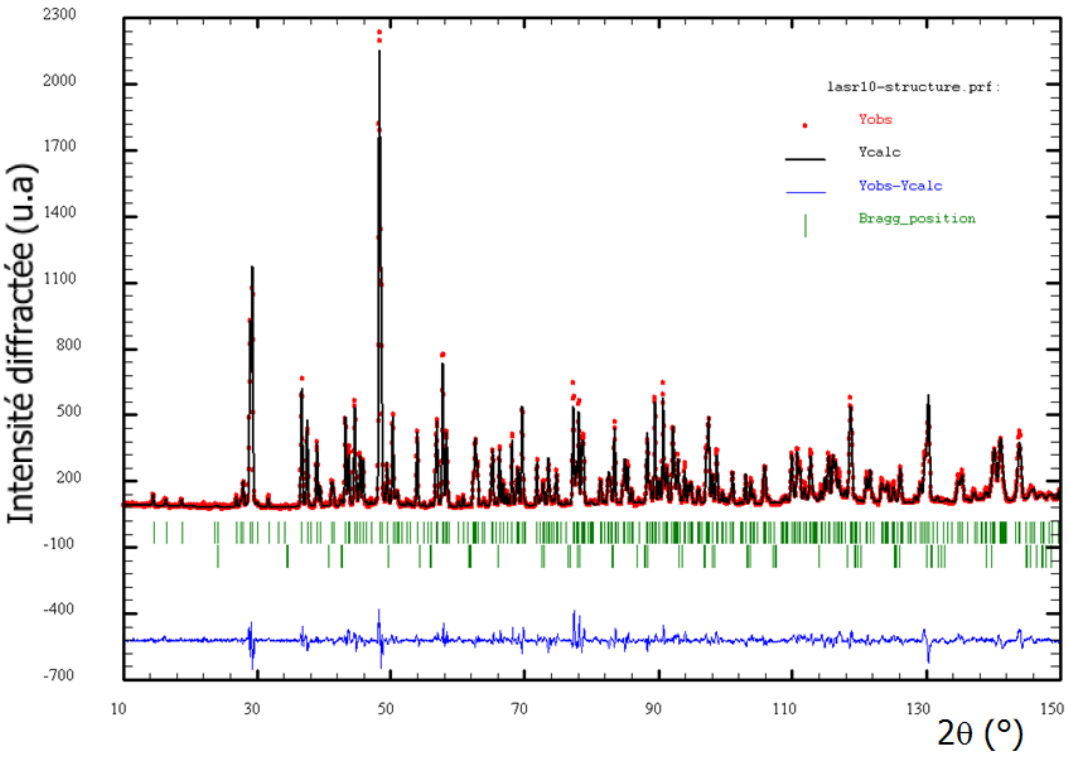
Tableau III.9.a.2 : *Paramètres structuraux de La_3TaO_7 déduits de l'affinement des données de diffraction des neutrons à 700°C et 900°C sous vide. Pour plus de clarté, les valeurs des β_{ij} sont multipliées par 10000.*

Globalement, les coefficients d'agitation équivalents augmentent avec la température. Les sites O1 et O2 (dans les octaèdres TaO) présentent des valeurs supérieures à celles de O3. L'agitation du site O2 augmente fortement avec la température.

b. $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$

Comme pour La_3TaO_7, dans un premier temps, les diagrammes neutroniques de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ obtenus à température ambiante, à 400°C, 600°C, 700°C et à 900°C ont été affinés en considérant une agitation isotrope pour tous les atomes. Les atomes de strontium sont répartis arbitrairement à part égale sur les sites de lanthane. Les diagrammes affiné et expérimental pour le composé substitué à teneur de x = 0,10 à température ambiante, sous air sont donnés en figure III.9.b.1

© 2011 Tous droits réservés. http://doc.univ-lille1.fr



R_{Bragg} = 4,81 ; R_{factor} = 3,23 ; Rp = 4,83 ; Rwp = 6,35 ; Rexp = 2,52 ; χ^2 = 6,37

Figure III.9.b.1 : *Diagramme neutronique de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ à température ambiante et sous air*

De même que pour le composé pur, un meilleur accord est obtenu pour $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ par diffraction neutronique (Tableau III.9.b.1) que par diffraction des rayons X.

Données affinées par neutron					
a (Å)		11,1679(6)			
b (Å)		7,6260(4)			
c (Å)		7,7515(4)			
		x	y	z	Biso (Å²)
La1/Sr1	4a	0	0	0	0,83
La2/Sr2	8g	0,227(2)	0,297(2)	0,25	0,345
Ta1	4b	0	0,5	0	0,238
O1	4c	0	0,435(4)	0,25	0,445
O2	16h	0,124(2)	0,317(2)	-0,035(2)	1,174
O3	8g	0,132(2)	0,026(3)	0,25	0,282

Tableau III.9.b.1 : *Paramètres de maille et positions atomiques de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ à température ambiante, sous air.*

Comme pour La_3TaO_7, les valeurs des coefficients d'agitation thermique isotropes des atomes d'oxygène dans $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sont faibles à température ambiante, mais augmentent avec la température. Afin de mieux déterminer le désordre des atomes d'oxygène dans la structure, nous avons affiné les diagrammes obtenus à haute température en considérant une agitation anisotrope pour tous les atomes. Afin de déterminer la localisation des atomes d'oxygène, les

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

taux d'occupation des trois sites d'oxygène ont été affinés, les valeurs sont données dans le tableau III.9.b.2.

	Taux d'occupation théorique dans La_3TaO_7	Taux d'occupation affiné
La1	0,25	0,242
Sr1		0,008
La2	0,50	0,483
Sr2		0,017
Ta1	0,25	0,250
O1	0,25	0,244
O2	1	1,043
O3	0,5	0,508

Figure III.9.b.2 : *Comparaison des taux d'occupation théorique et affinés*

L'affinement montre des taux d'occupation trop élevés pour les oxygènes O2 et O3. Le taux d'occupation de ces sites a donc été fixé à 1 et 0,5 respectivement, en considérant ainsi que l'ensemble des lacunes créées par la substitution partielle du lanthane par du strontium se trouverait dans le site O1. Les paramètres de maille, les positions atomiques, les coefficients d'agitation thermique ainsi que le coefficient d'agitation équivalent sont donnés dans le tableau III.9.b.3 pour toutes les températures étudiées. Les courbes affinées pour ces différentes températures, ainsi que les distances atomiques sont données en annexe 2.

400°C sous vide							
a (Å)		11,1947(5)					
b (Å)		7,6756(4)					
c (Å)		7,7716(3)					
		x	**y**		**z**	**Beq (Å²)**	
La1/Sr1	**4a**	0	0		0	1,7327	
La2/Sr2	**8g**	0,2274(9)	0,297(2)		0,25	1,0108	
Ta	**4b**	0	0,50		0	0,7239	
O1	**4c**	0	0,437(3)		0,25	1,0800	
O2	**16h**	0,124(2)	0,319(2)		-0,035(2)	2,4167	
O3	**8g**	0,132(2)	0,023(3)		0,25	1,3418	
		β11	**β22**	**β33**	**β12**	**β13**	**β23**
La1/Sr1	**4a**	18(13)	136(36)	47(29)	0	0	-14(25)
La2/Sr2	**8g**	24(9)	44(20)	34(18)	-5(10)	0	0
Ta	**4b**	16(15)	33(33)	24(31)	0	0	-3(23)
O1	**4c**	28(22)	68(44)	10(36)	0	0	0
O2	**16h**	56(14)	127(26)	60(22)	52(15)	2,4(13)	-24(17)
O3	**8g**	29(15)	55(31)	53(30)	5,6(18)	0	0
600°C sous vide							
a (Å)		11,2072(6)					
b (Å)		7,6987(5)					
c (Å)		7,7855(4)					
		x	**y**		**z**	**Beq (Å²)**	
La1/Sr1	**4a**	0	0		0	2,2122	
La2/Sr2	**8g**	0,228(2)	0,297(2)		0,25	1,4140	
Ta	**4b**	0	0,50		0,	1,1950	
O1	**4c**	0	0,437(4)		0,25	1,7466	
O2	**16h**	0,124(2)	0,318(2)		-0,034(2)	2,9606	
O3	**8g**	0,133(2)	0,023(3)		0,25	1,7473	

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

		β11	β22	β33	β12	β13	β23
La1/Sr1	**4a**	32(18)	138(43)	73(38)	0	0	-25(31)
La2/Sr2	**8g**	27(10)	72(25)	48(24)	-12(14)	0	0
Ta	**4b**	27(19)	70(42)	23(38)	0	0	2,4(29)
O1	**4c**	52,6(31)	78(55)	31(48)	0	0	0
O2	**16h**	56(16)	155(32)	100(33)	63(18)	6	-26(23)
O3	**8g**	36(19)	75(40)	68(37)	3(22)	0	0
700°C sous vide							
a (Å)		11,2072(6)					
b (Å)		7,6987(5)					
c (Å)		7,7854(4)					
		x	**y**		**z**		**Beq (Å²)**
La1/Sr1	**4a**	0	0		0		2,0308
La2/Sr2	**8g**	0,228(2)	0,297(2)		0,25		1,6146
Ta	**4b**	0	0,50		0		1,3769
O1	**4c**	0	0,438(4)		0,25		1,8207
O2	**16h**	0,124(2)	0,318(3)		-0,034(2)		3,2553
O3	**8g**	0,132(2)	0,022(2)		0,25		1,8264
		β11	**β22**	**β33**	**β12**	**β13**	**β23**
La1/Sr1	**4a**	27(18)	140(47)	59(39)	0	0	-21(33)
La2/Sr2	**8g**	34(11)	78(27)	54(25)	-15(14)	0	0
Ta	**4b**	32(20)	64(44)	41(42)	0	0	-6(31)
O1	**4c**	49(31)	91(59)	34(50)	0	0	0
O2	**16h**	57(17)	182(37)	106(36)	67(20)	2(17)	-31(25)
O3	**8g**	38(19)	69(40)	79(40)	1(22)	0	0
900°C sous vide							
a (Å)		11,2310(5)					
b (Å)		7,7358(4)					
c (Å)		7,8071(4)					
		x	**Y**	**z**		**Beq (Å²)**	
La1/Sr1	**4a**	0	0	0		2,9084	
La2/Sr2	**8g**	0,229(2)	0,295(2)	0,25		1,9935	
Ta	**4b**	0	0,50	0		1,5632	
O1	**4c**	0	0,440(4)	0,25		2,6643	
O2	**16h**	0,124(2)	0,319(3)	-0,034(2)		3,9574	
O3	**8g**	0,132(2)	0,021(3)	0,25		2,2572	
		β11	**β22**	**β33**	**β12**	**β13**	**β23**
La1/Sr1	**4a**	26(17)	243(53)	65(36)	0	0	-26(36)
La2/Sr2	**8g**	39(11)	80(23)	87(26)	-11(14)	0	0
Ta	**4b**	44(20)	77(41)	26(38)	0	0	3(29)
O1	**4c**	83(37)	99(56)	60(52)	0	0	0
O2	**16h**	73(17)	214(38)	126(33)	88(21)	-2(17)	-37(26)
O3	**8g**	42(18)	83(38)	109(39)	-3(22)	0	0

Tableau III.9.b.3 : *Comparaison des paramètres affinés de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ en fonction de la température et en considérant une agitation thermique anisotrope. Pour plus de clarté, les valeurs des β_{ij} sont multipliées par 10000*

Les coefficients d'agitation équivalents de tous les atomes augmentent avec la température. En ne considérant que les sites d'oxygène, les sites O1 et O2 sont les plus agités. Cependant, les valeurs des coefficients d'agitation restent du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le composé non substitué. Les représentations des ellipsoïdes des structures sont données dans la figure III.9.b.2. Leur volume augmente avec la température. Elles sont comparées aux structures des composés affinées à température ambiante en considérant une agitation isotrope pour tous les atomes.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

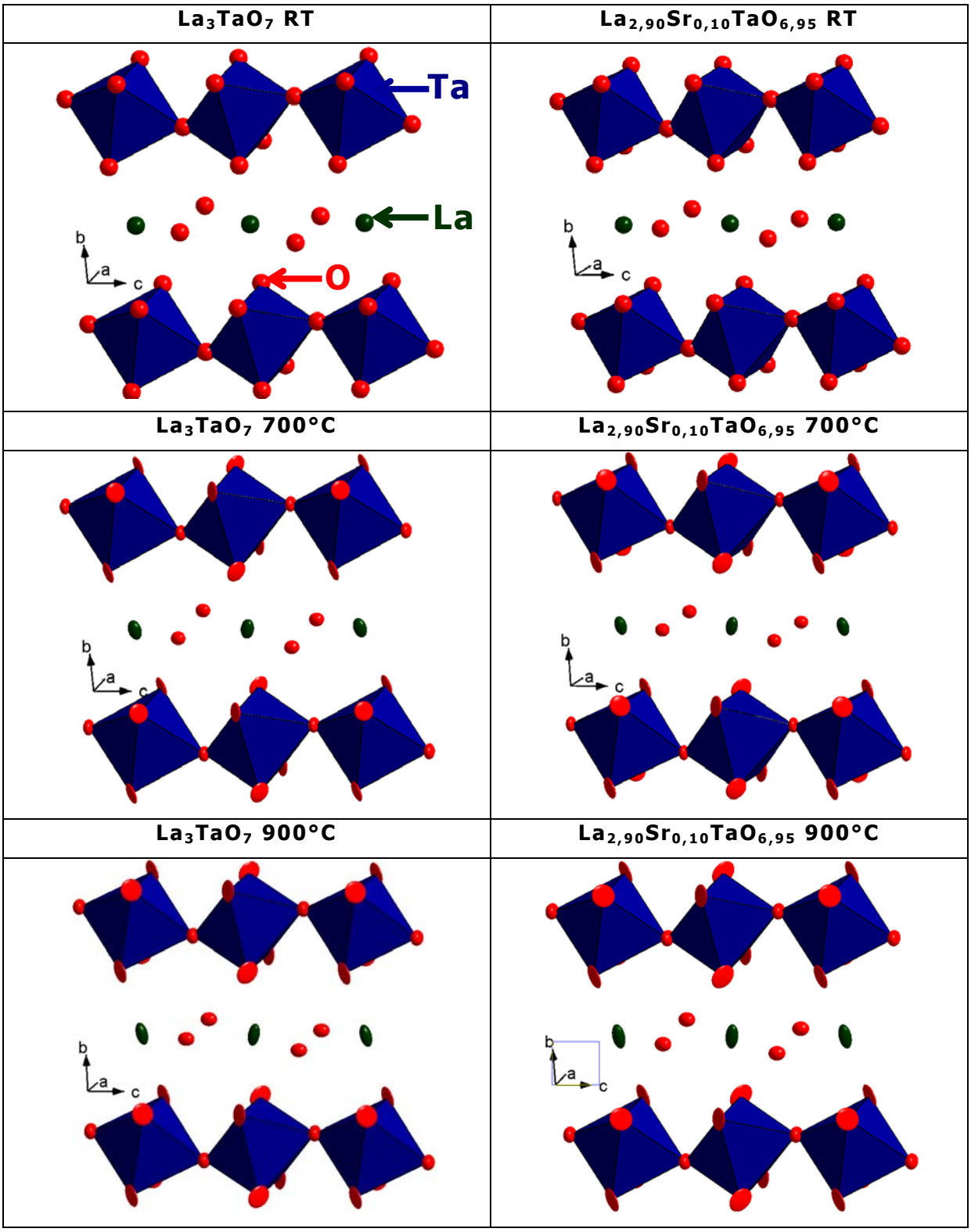
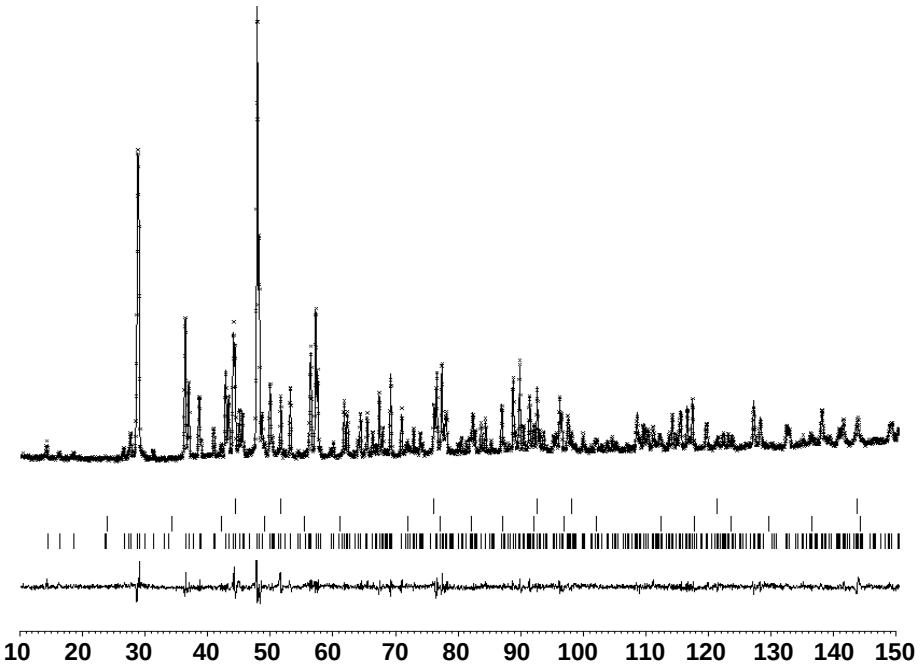


Figure III.9.b.2 : *Evolution des ellipsoïdes en fonction de la température pour La_3TaO_7 et $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$*

Le site O2, étant fortement agité, nous avons repris l'affinement des données mesurées à 900°C pour $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ en considérant une agitation anharmonique pour ce site. Nous avons aussi affiné le diagramme en considérant

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

une agitation anharmonique pour les sites O1 et O2, mais cela n'améliore pas le profil. Le profil calculé est comparé aux données expérimentales sur la figure III.9.b.3. Le tableau III.9.b.4 résume les positions atomiques obtenues.



R_{Bragg} = 4,81 ; R_{factor} = 3,23 ; Rp = 4,83 ; Rwp = 6,35 ; Rexp = 2,52 ; χ^2 = 6,37

Figure III.9.b.3 : *Diagramme neutronique de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ à 900°C sous vide en considérant une agitation anharmonique pour le site O2. En plus de la phase étudiée, l'échantillon contenait des traces de $LaAlO_3$. Un mauvais positionnement de l'échantillon nous a conduit à insérer dans l'affinement une troisième phase, un acier, pour prendre en compte le fait que le haut du porte échantillon, en acier, était légèrement dans le faisceau.*

		900°C sous vide					
a (Å)		11,2375(6)					
b (Å)		7,7402(5)					
c (Å)		7,8118(4)					
		x	**y**		**z**		**Ueq (Å²)**
La1/Sr1	**4a**	0	0		0		0,035(4)
La2/Sr2	**8g**	0,2288(6)	0,2950(8)		0,25		0,023(2)
Ta	**4b**	0	0,5		0		0,017(4)
O1	**4c**	0	0,440(2)		0,25		0,031(6)
O2	**16h**	0,129(2)	0,3221(2)		-0,035(2)		0,048(4)
O3	**8g**	0,131(1)	0,021(2)		0,25		0,028(4)
		U11	**U22**	**U33**	**U12**	**U13**	**U23**
La1/Sr1	**4a**	0,019(6)	0,068(8)2	0,017(6)	0	0	-0,009(6)
La2/Sr2	**8g**	0,022(4)	0,022(4)	0,027(4)	-0,006(3)	0	0
Ta	**4b**	0,021(6)	0,021(7)	0,008(6)	0	0	0,001(5)
O1	**4c**	0,04(2)	0,031(9)	0,016(8)	0	0	0
O2	**16h**	0,045(6)	0,063(6)	0,035(5)	0,033(5)	0,001(4)	-0,011(4)
O3	**8g**	0,025(6)	0,025(6)	0,034(7)	-0,003(5)	0	0
O2	**16h**	**C111**	**C112**	**C113**	**C122**	**C123**	**C133**
		0,007(4)	0,003(4)	0,002(3)	0,007(5)	0,002(3)	0,005(4)
		C222			**C223**	**C233**	**C333**
		0,02(2)			-0,0028(7)	0,0024(6)	-0,012(8)

Tableau III.9.b.4 : *paramètres et positions atomiques affinés de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ à 900°C sous vide en considérant une agitation thermique anharmonique pour le site O2 et anisotrope pour tous les autres sites*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

La courbe affinée et les distances atomiques sont rassemblées en annexe 3.

Afin de définir des sauts ioniques possibles pour les ions oxydes, nous avons tracé les cartes de densité de probabilité de présence des nucléons suivant le plan équatorial d'un octaèdre et suivant un plan axial passant par un atome O1 et de deux atomes O2. Les cartes obtenues pour ses plans sont données ci-dessous (Fig III.9.b.4 et III.9.b.5). Les zones en pointillées correspondent à des puits de potentiel, aucune diffusion ionique ne peut passer à travers ces puits.

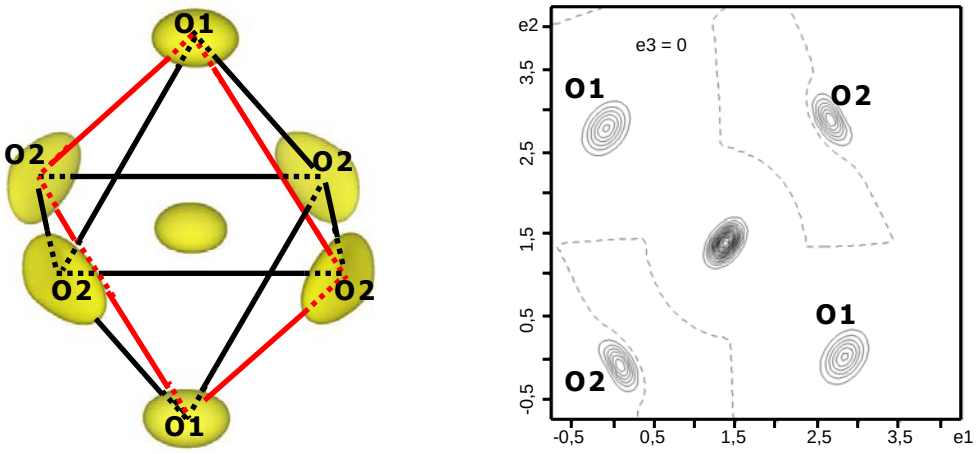


Figure III.9.b.4 : *carte de densité de probabilité de présence de nucléons suivant le plan axial passant par un atome O1 et deux atomes O2 (en rouge)*

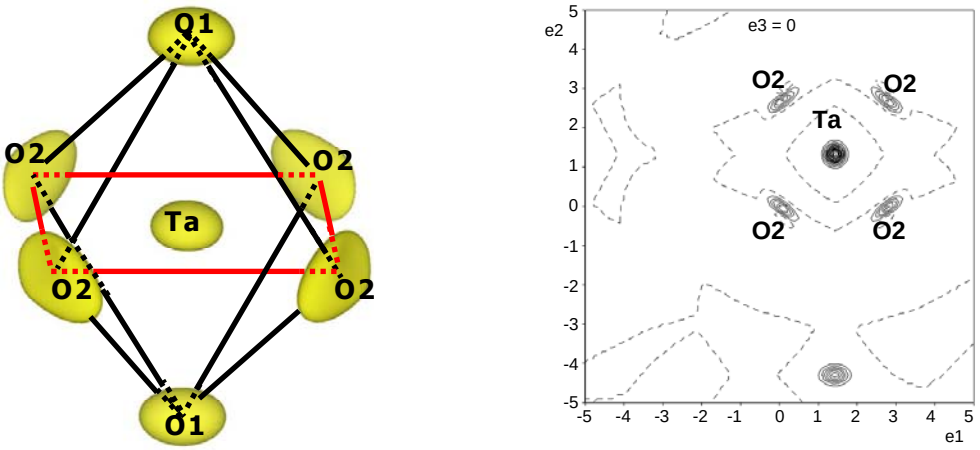


Figure III.9.b.5 : *carte de densité de probabilité de présence de nucléons suivant le plan équatorial d'un octaèdre (en rouge)*

De la densité de nucléons, des pseudo-potentiels peuvent être calculés. L'évolution des ces pseudo-potentiels suivant des chemins de diffusion choisis permet de déterminer des énergies d'activation. Ainsi, dans le cas présent, la diffusion d'un site O2 à un site O1 correspondrait à une énergie de 4 eV, une barrière de seulement 2 eV est observée entre deux oxygènes équatoriaux (Fig III.9.b.6).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

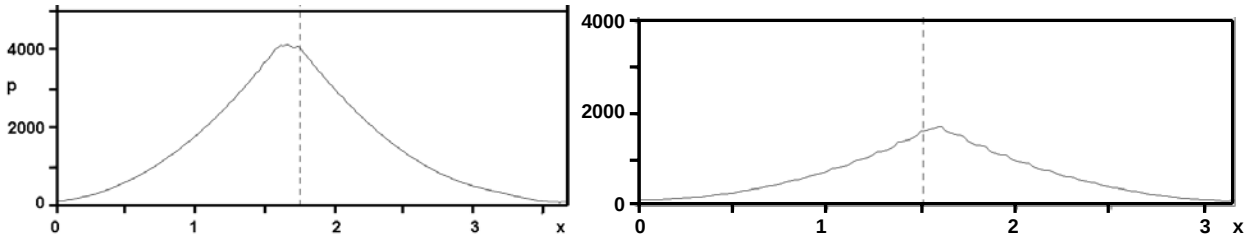


Figure III.9.b.6 : *Energie d'activation de diffusion d'un oxygène d'un site O2 à un site O1 (à gauche) et d'un site O2 à un autre site O2 à droite*

Cependant, la présence d'un puits de potentiel comme indiquée par les pointillés sur les figures III.9.b.5 et III.9.b.6 ne permet qu'une diffusion à courtes distances. Les diffusions d'un oxygène d'un site O1 vers un site O2 et d'un site O2 vers un site O2 sont favorables (figure III.9.b.7). Afin d'établir le chemin de conduction ionique, nous devons considérer les deux types de sauts suivant les distances les plus courtes. Le chemin de conduction se fait en suivant les flèches vertes sur la figure III.9.b.7.

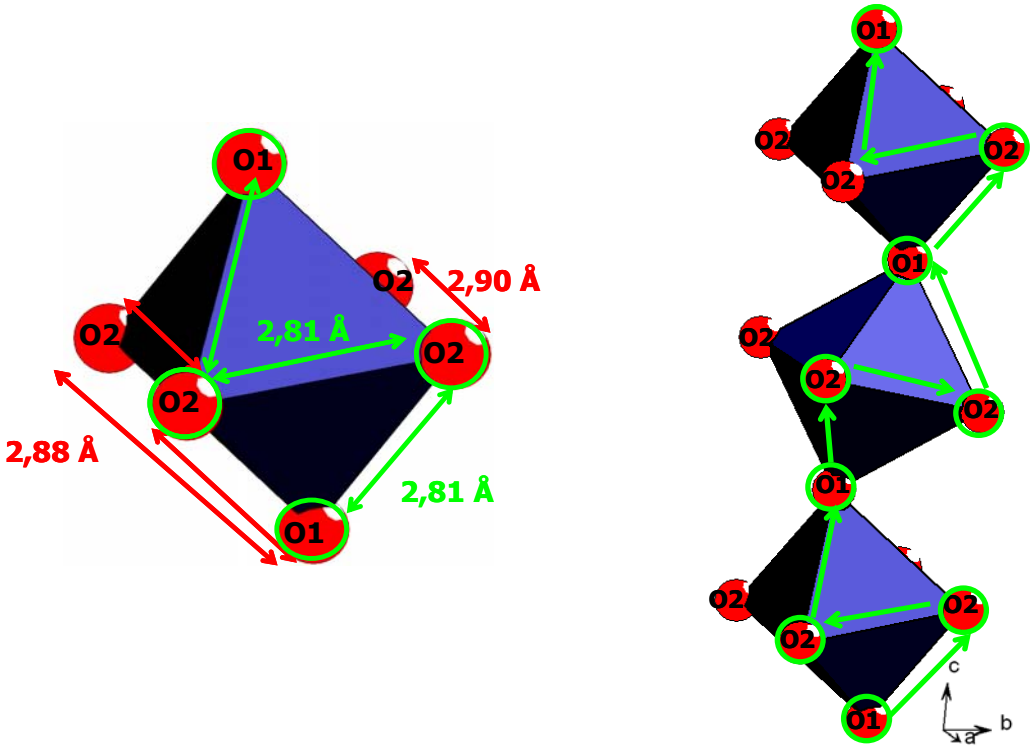


Figure III.9.b.7 : *Chemin de conduction dans les chaines d'octaèdres de tantale dans la solution solide La3-xSrxTaO7-x/2 (0 ≤ x ≤ 0,15)*

c. Bilan

Par substitution partielle du lanthane par du strontium, la conductivité de La_3TaO_7 est augmentée de deux ordres de grandeur maximum. La diffusion se fait au travers des chaînes d'octaèdres par sauts d'ions oxyde d'un site O(1) à un site

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

O(2) puis un autre site O(2) suivant les distances les plus courtes. Le calcul de pseudo-potentiel montre que la barrière en potentiel associée à ce chemin de diffusion est de 4 eV. Cette valeur est assez éloignée de la valeur de l'énergie d'activation mesurée par spectroscopie d'impédance en fonction de la température (~1eV) mais une comparaison stricte de ces valeurs est hasardeuse. Toutefois, les mécanismes mis en jeu sont certainement plus complexes et la possibilité d'une contribution protonique ne peut être écartée. Aussi, nous avons repris l'étude par spectroscopie d'impédance de ces matériaux en contrôlant l'atmosphère de mesure.

10. Conductivité protonique

Afin de vérifier la possibilité de conductivité protonique, des mesures de conductivité ont été réalisées sous atmosphères contrôlées, argon/sec, argon/D_2O et argon/H_2O. Ces mesures ont été réalisées par le Laboratoire Structures Propriétés et Modélisation des Solides de l'Ecole Centrale de Paris par l'équipe de Guilhem Dezanneau. Les mesures ont été effectuées, sous 2-3% d'eau et au cours du refroidissement à 15°C.h^{-1}. L'évolution des courbes d'Arrhénius sous les différentes atmosphères est donnée sur la figure III.10.1.

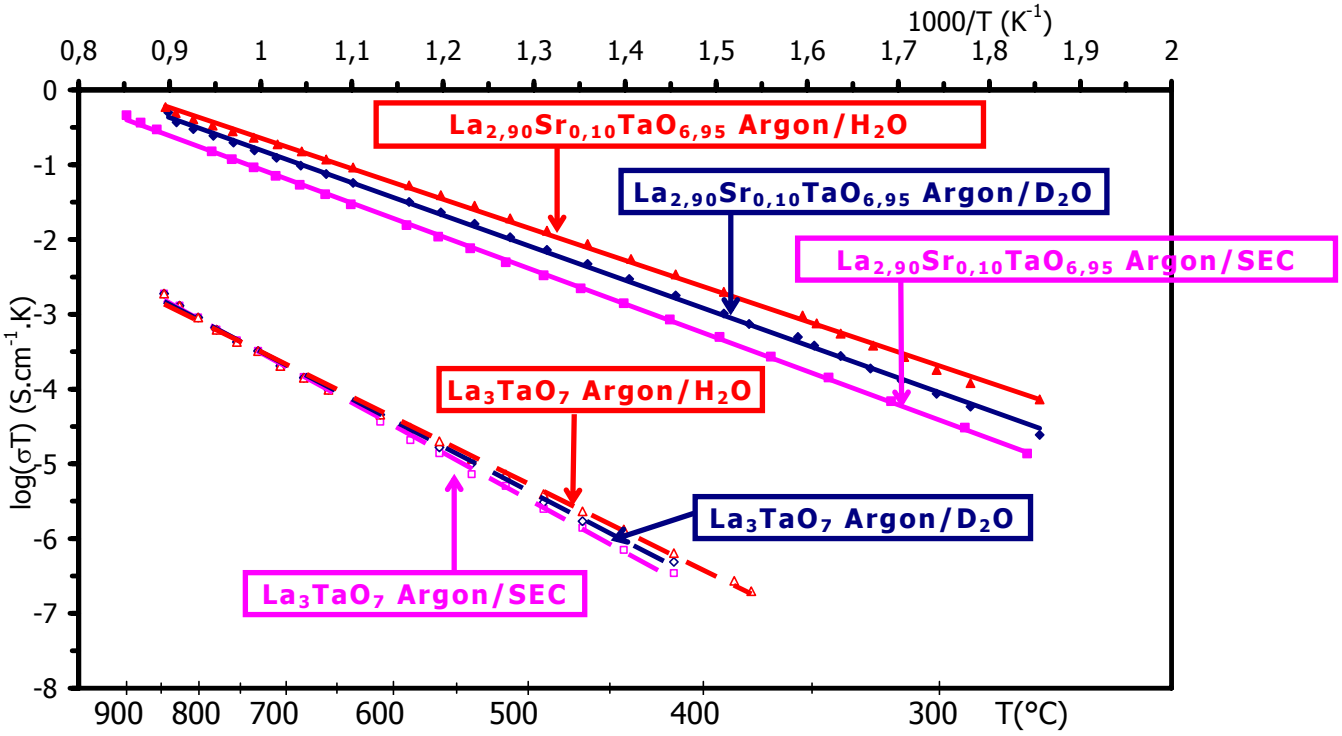


Figure III.10.1 : *Conductivité en fonction de la température sous différentes atmosphères pour La_3TaO_7 et $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$*

Les conductivités sous eau du composé pur et du composé substitué sont plus élevées que celles mesurées sous air sec et sous D_2O. Les courbes d'Arrhénius se

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

rejoignent à 660°C pour La_3TaO_7, mais ne se rejoignent pas dans le cas de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$, démontrant la persistance d'une contribution protonique à la conductivité jusqu'à, au moins, 900°C. Pour $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$, le rapport entre les conductivités mesurées sous D_2O et sous H_2O est compris entre 1,15 et 1,25, il est légèrement inférieur au rapport de $\sqrt{2}$ attendu, mais confirme la mobilité des protons dans ces matériaux. Son évolution est donnée sur la figure III.10.2.

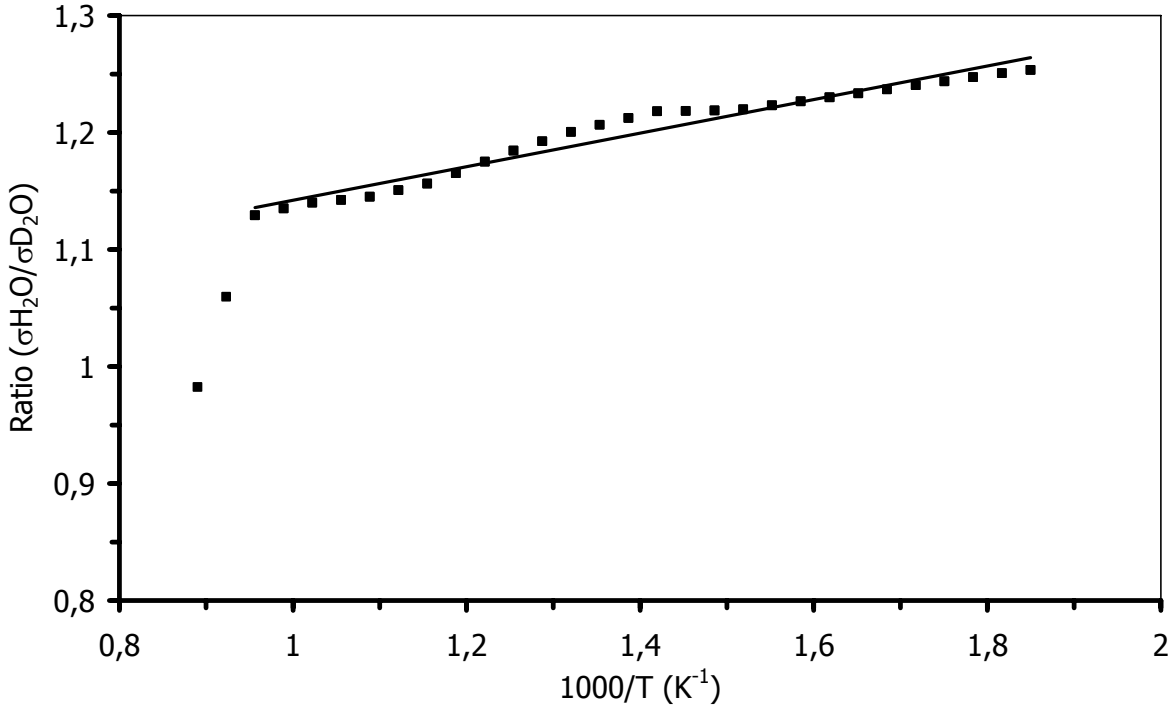


Figure III.10.2 : *Conductivité sous argon/H_2O en fonction de la conductivité sous argon/D_2O pour le composé $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$*

Lorsque la température augmente, nous notons une diminution, qui peut être expliquée par une compétition entre conductivité et déshydratation de la phase. Les énergies d'activation correspondant à chaque composé sont données dans le tableau III.10.1.

Composé	**$La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$**			**La_3TaO_7**		
Atmosphère	**argon/sec**	**argon/D_2O**	**argon/H_2O**	**argon/sec**	**argon/D_2O**	**argon/H_2O**
Energie d'activation (eV)	0,89	0,86	0,81	1,32	1,25	1,19

Tableau III.10.1 : *Energie d'activation de La_3TaO_7 et $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$*

Des énergies d'activation plus faibles sont obtenues pour le composé substitué, de l'ordre de 0,8-0,9 eV. Dans les deux cas, la différence entre l'énergie d'activation mesurée sous D_2O et celle mesurée sous H_2O est de l'ordre de 0,05-

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

0,06 eV. Cette différence est en bon accord avec les résultats de W. K. Lee, qui suppose que la différence devrait être égale à 0,055 eV [Lee1986].

Une analyse par spectroscopie infrarouge ne nous a pas permis de mettre en évidence la présence d'eau dans ces composés.

Pour compléter ces résultats, une analyse thermogravimétrique a été effectuée au SPMS. Les mesures ont été réalisées sous 50% d'humidité relative, avec un bullage à saturation dans de l'eau à 30°C, soit sous une pression partielle de 0,02 atm, sous hélium à 50 $ml.min^{-1}$. L'échantillon est d'abord chauffé à 1000°C à 5°$C.min^{-1}$, puis refroidi très lentement à 15°$C.h^{-1}$ sous la même atmosphère. L'évolution de l'hydratation au refroidissement, exprimée en mole de OH^- par mole de composé, est donnée sur la figure III.10.3.

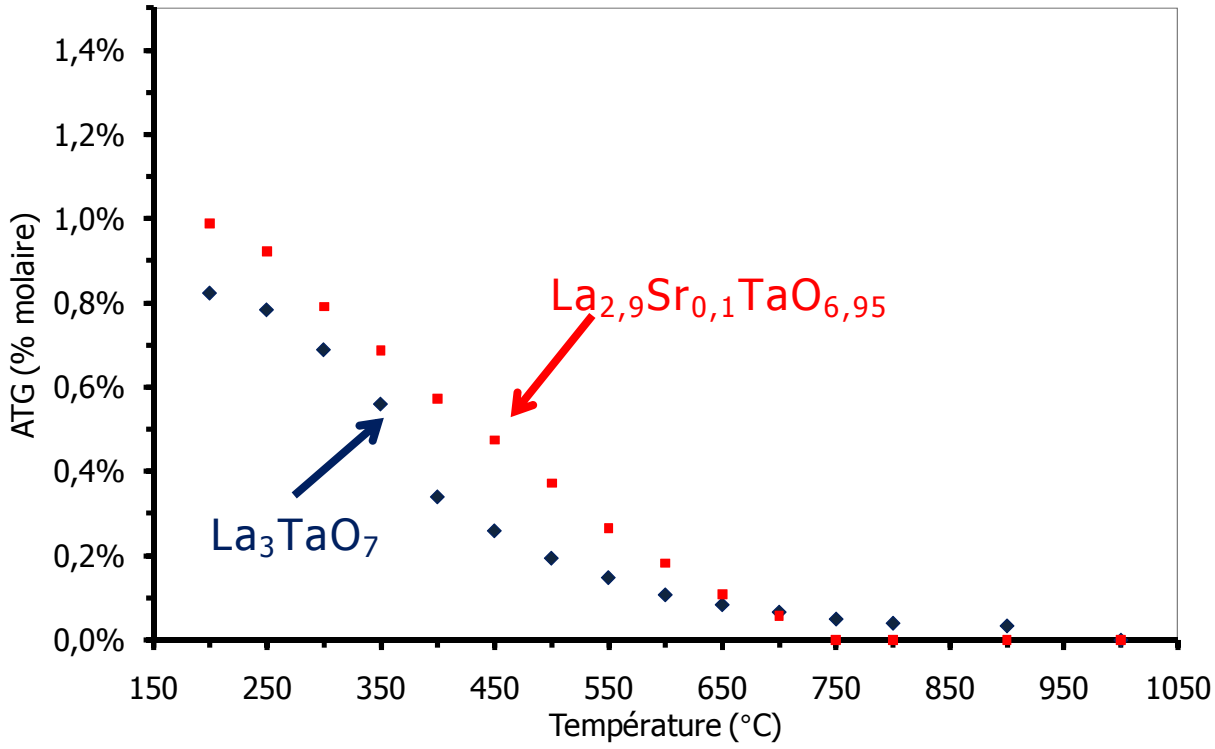


Figure III.10.3 : *ATG des deux composés La_3TaO_7 et $La_{2,9}Sr_{0,1}TaO_{6,95}$*

Ces courbes confirment la présence d'eau dans les deux phases avec une désorption facilitée pour La_3TaO_7, en bon accord avec les mesures de conductivité.

Afin de distinguer une éventuelle contribution électronique à la conductivité, des mesures ont également été effectuées sur $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ à 800°C sous différentes pressions partielles d'oxygène, avec des temps de stabilisation d'au moins 2h30. La courbe obtenue est donnée ci-dessous (Fig III.10.4).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

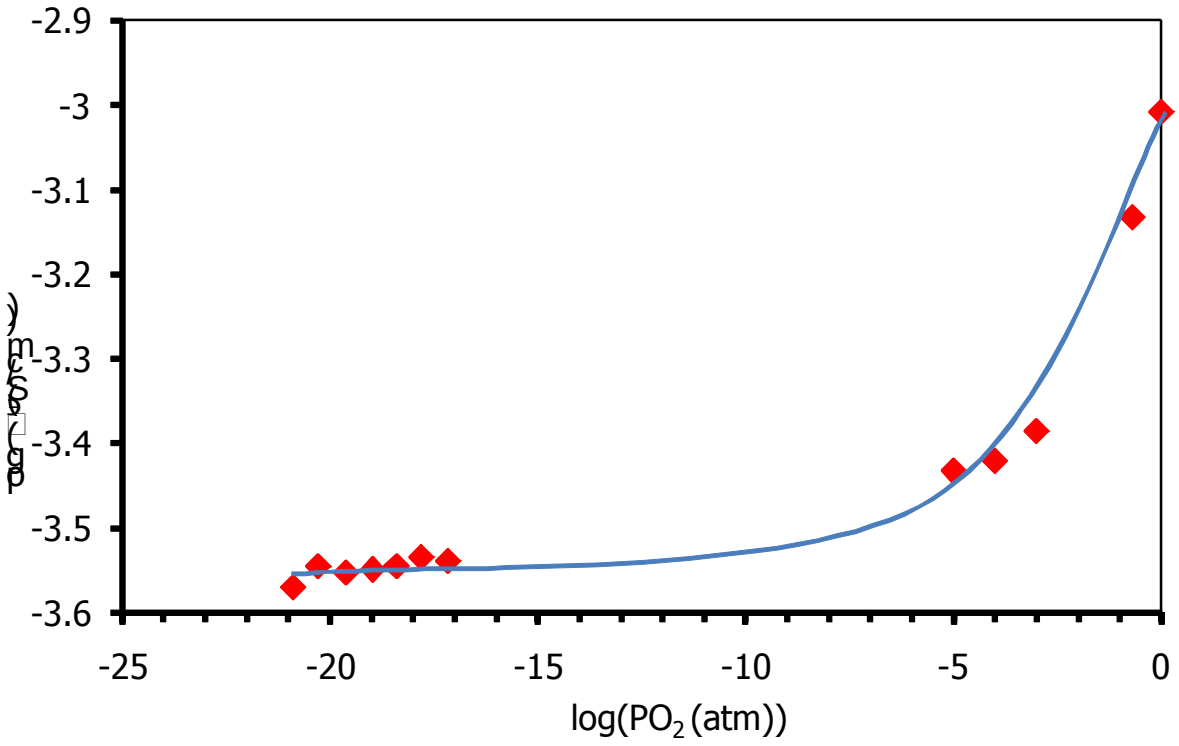


Figure III.10.4 : *Conductivité de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ à 800°C sous différentes pressions partielles d'oxygène*

L'augmentation brutale de la conductivité de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ vers les pressions partielles d'oxygène élevées prouvent que ce composé est un semi-conducteur de type p.

Le matériau est donc conducteur mixte à pression atmosphérique. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux publiés par Haugsrud et al pour la composition $La_{2,85}Ca_{0,15}TaO_{6,925}$ [Haugsrud2009].

IV. Conclusion

De nombreux essais de synthèses ont été considérés dans le but de trouver de nouveaux matériaux conducteurs par ions oxyde. Notre démarche nous a amenés à considérer le système La_2O_3-Ta_2O_5 et plus particulièrement La_3TaO_7. Si nous nous limitons à l'arrangement cationique, sa structure peut être décrite comme une fluorine lacunaire en oxygène, mais ce matériau est, finalement, très peu conducteur. La substitution partielle du lanthane par du strontium permet d'augmenter la conductivité de deux ordres de grandeur. Une solution solide de type $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$ est mise en évidence pour $0 \leq x \leq 0,15$. La structure reste orthorhombique sur tout le domaine de solution solide et peut être décrite dans le groupe d'espace Cmcm. Une analyse par diffraction des neutrons ne nous a pas

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

permis de mettre en évidence des chemins de diffusion préférentielle de l'oxygène, le nombre d'ions oxyde mobiles étant probablement trop faible. Comme montré récemment par Haugsrud [Haugsrud2009], ces composés présentent également de la conduction protonique et une semi-conduction de type p. La conductivité de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ mesurée sous argon/H_2O(2%) est comparée à celles de $BaCe_{0,90}Y_{0,10}O_{3-\delta}$, $La_{2,99}Ca_{0,01}NbO_4$ et $La_{2,97}Ca_{0,03}NbO_7$ sur la figure IV.1 [Haugsrud2006, Haugsrud2009, Katahira2000].

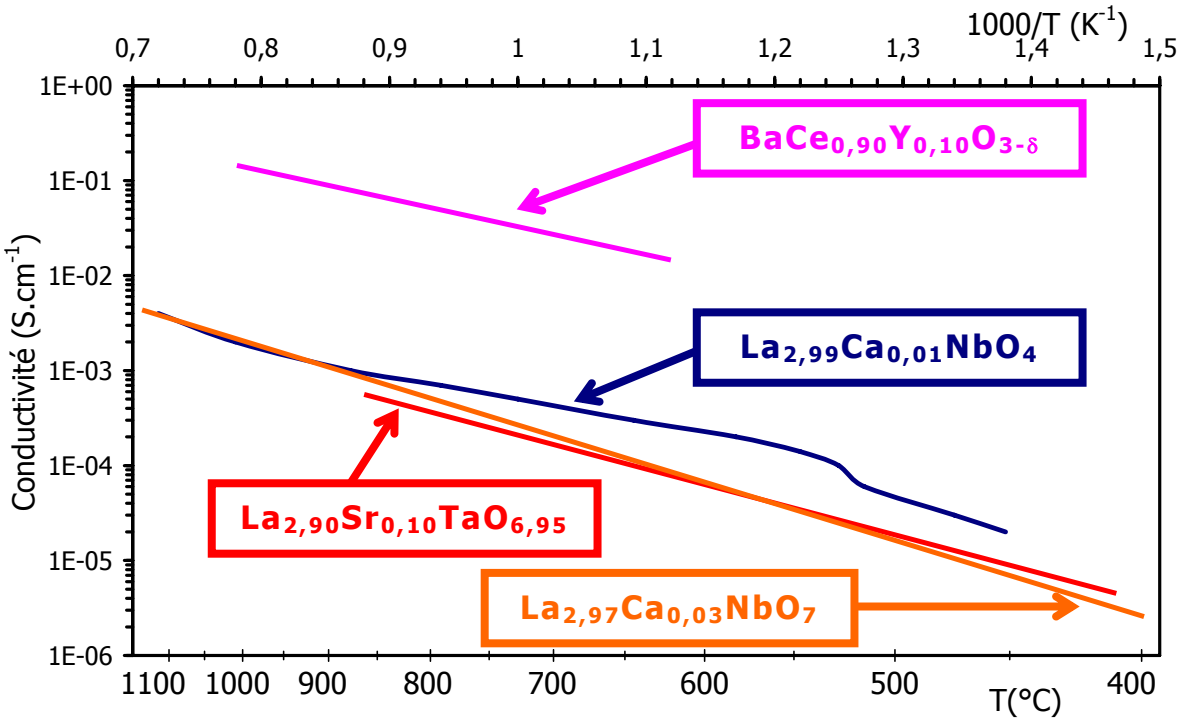


Figure IV.1 : *courbes de conductivité protonique de différents matériaux obtenues sous O_2/H_2O sauf pour celle de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ obtenue sous argon/H_2O [Haugsrud2006, Haugsrud2009, Katahira2000]*

Bien que mesurées sous argon, les performances électriques de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sont comparables à celles du niobate homologue $La_{2,97}Ca_{0,03}NbO_7$ et légèrement inférieures à celles de $La_{2,99}Ca_{0,01}NbO_4$, qui présentent une semi-conductivité de type p. Elles restent, cependant, inférieures à celles des cérates de baryum. Toutefois, comme montré par l'équipe de Norby, les niobates et les tantalates présentent une meilleure stabilité sous CO_2, ce qui en fait des composés prometteurs comme membrane pour la purification ou la séparation de l'hydrogène, notamment lors du reformage des hydrocarbures.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Références bibliographiques

A

Abe2004 : Photocatalytic Water Splitting into H_2 and O_2 over R_3TaO_7 and R_3NbO_7 (R = Y, Yb, Gd, La):effect of crystal on photocatalytic activity, R. Abe, M. Higashi, Z. Zou, K. Sayama, Y. Abe, H. Arakawa, *Journal of Physical Chemistry B, 2004, Vol 3, p811 – p814*

Abrahams2008 : Defect structure and electrical conductivity in Bi_3TaO_7, I. Abrahams, F. Krok, M. Struzik, J.R. Dygas, *Solid State Ionics, 2008, Vol 179, p1013 - p1017*

Afonskii1967 : Investigation of the Phase Composition of the La_2O_3-Ta_2O_5 system, N. S. Afonskii, M. Neiman*, Inorganic Materials, 1967, Vol 3[7], p1137 – p1141*

Annenkov2002 : Lead tungstate scintillation material, A. A. Annenkov, M. V. Korzhik, P. Lecoq, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002, Vol 490 p30 - p50*

B

Baetzold1993 : Calculations of defect properties important in photorefractive $Sr_{0,6}Ba_{0,4}Nb_2O_6$, R. C. Baetzold, *Physical Review B, 1993, Vol 48, p5789 – p5796*

Balducci2000 : Bulk reduction and oxygen migration in the ceria based oxides, G. Balducci, M. S. Islam, J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Chemistry of Materials, 2000, Vol 12, p677 – p681*

Bérar1991 : E.S.D.'s and Estimated Probable Error Obtained in Rietveld Refinements with Local Correlations, J. F. Bérar, P. Lelann, *Journal. Applied Crystallography, 1991, Vol. 24, p1 - p5*

Brenier2004 : Raman lasers at 1,171 and 1,517 μm with self-frequency conversion in SrWO4:Nd^{3+} crystal, A. Brenier, G. Jia, C. Tu, *Journal of Physics Condensed Matter, 2004, Vol 16, p9103 – p9108*

C

Cai2009 : Complex ceramic structures I Weberite, L. Cai, J. C. Nino, *Acta Cristallographica B, 2009, Vol B65, p269 – p290*

Cherry1995 : Computational studies of protons in perovskite-structured oxides, M. Cherry, M. S. Islam, J. D. Gale; C. R. A. Catlow, *Journal of Physical Chemistry, 1995, Vol 99, p14614 – p14618*

D

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Davies1999 : Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates, R. A. Davies, M. S. Islam, J. D. Gale, *Solid State Ionics, 1999, Vol 126, p323 – p335*

Dick1958 : Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals, B. G. Dick, W. Overhauser, *Physical Review, 1958, Vol 112, p90 – p103*

Donnerberg1993 : Local geometry of Fe3+ ions on the potassium sites in KTaO3, H. Donnerberg, M. Exner, C. R. A. Catlow, *Physical Review B, 1993, Vol 47, p14 – p19*

F

Fisher1999 : Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured $Ba_2In_2O_5$, C. A. J. Fisher, M. S. Islam, *Solid State Ionics, 1999, Vol 118, p355 – p363*

Freeman1990 : A computer modeling study of defect and dopant states in SnO_2, C. M. Freeman, C. R. A. Catlow, *Journal of Solid State Chemistry, 1990, Vol 85, p65 – p75*

G

Gale1.3 : General Utility Lattice Program, version 1.3, J. D. Gale, Nanochemistry Research Institute, Curtin University of Technology, P.O. Box U1987, Perth 6845, Western Australia

Greedan1997 : A study of the structure and electronic and thermal properties of quasi-one dimensional La_3MoO_7, J. E. Greedan, N. P. Raju, A. Wegner, *Journal of Solid State Chemistry, 1997, Vol 129, p320 – p327*

H

Ha2008 : A new potential electrolyte $Ba_{11}W_4O_{23}$: Novel structure and electrical conductivity, J. S. Ha, E. Lee, S. T. Hong, H. I. Yoo, *Solid State Ionics, 2008, Vol 179, p1066 – p1070*

Haugsrud2006 : Proton conduction in rare earth ortho-niobates and ortho-tantalates, R. Haugsrud, T. Norby, *Nature Materials, 2006, Vol 5, p193 – p196*

Haugsrud2009 : Protons in Acceptor-Doped La_3NbO_7 and La_3TaO_7, R. Haugsrud, T. Risberg, *Journal of The Electrochemical Society, 2009, Vol 156, p425 - p428*

Hong2007 : Novel perovskite-related barium tungstate $Ba_{11}W_4O_{23}$, S. T. Hong, *Journal of Solid State Chemistry, 2007, Vol 180, p3039 – p3048*

K

Katahira2000 : Protonic conduction in Zr-substituted $BaCeO_3$, K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Solid State Ionics, 2000, Vol 138, p91 –p98*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Khan1998 : Dopant Substitution and Ion Migration in the $LaGaO_3$-Based Oxygen Ion Conductor, M. S. Khan, M. S. Islam, D. R. Bates, *Journal of Physical Chemistry B, 1998, Vol 102, p3099 – p3104*

Kobayashi1993 : Scintillation charactéristics of $PbWO_4$ single crystals at room temperature, M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, H. Yahagi, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1993, Vol 333, p429 – p433*

Kreidler1972 : Phase Equilibria in the System CaO-BaO-WO_3, E .R. Kreidler, *Journal of the American Ceramic Society, 1972, Vol 55, p514 - p519*

Kwak1999 : NOx sensing properties of Ba_2WO_5 element at elevated temperature, M. S. Kwak, J. S. Hwang, C. O. Park, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B, 1999, Vol 56, p59 – p64*

Kwak1999b : NOx sensing characteristics of Ba_2WO_5 element at elevated temperature, M. S. Kwak, J. H. Lee, J. S. Hwang, C. O. Park, *Metals and Materials, 1999, Vol 5, p351 – p355*

L

Lazure1996 : Les BICOVOX: élaboration, structure, conductivité anionique et approche de leur modélisation, S. Lazure, *thèse de l'université des sciences et technologies de lille 1, Lille, 1996*

Lee1986 : Protonic conduction in acceptor-doped $KTaO_3$ crystals, W. K. Lee, A. S. Nowick, *Solid State Ionics, 1986, Vol 18-19, p989 – p933*

Lewis1985 : Potential models for ionic oxides, G. V. Lewis, C. R. A. Catlow, *Journal physical C : Solid State Physics, 1985, Vol 18, p1149 – p1161*

M

Magnus1997 : Emission properties of compounds in the BaO-Sc_2O_3-WO_3 ternary system, S. H. Magnus, D. N. Hill, W.L. Ohlinger, *Applied Surface Science, 1997, Vol 111, p42 – p49*

Magnus1997b : Thermochemistry in the BaO-Sc_2O_3-WO_3 ternary diagram, S. H. Magnus, D. N. Hill, W.L. Ohlinger, *Applied Surface Science, 1997, Vol 111, p50 – p55*

Mott1938 : Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction on solid salts, N. F. Mott, M. J. Littleton, *Transactions of the Faraday Society, 1938, Vol 34, p485 – p499*

N

Neubacher1992 : Ein neues Erdalkalimetall-Chlorooxometallat mit Ir^{5+}: $Ba_5IrIn_2Al_2O_{13}Cl$, M. Neubacher , Hk. Müller-Buschbaum, *Journal of Alloys and Compounds, 1992, Vol 183, p18 – p23*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Nikl2002 : Enhanced efficiency of $PbWO_4$:Mo,Nb scintillator, M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, M. Martini, G. P. Pazzi, P. Fabeni, M. Kobayashi, M. Ishii, *Journal of Applied Physics, 2002, Vol 91, p5041 - p5044*

P

Pirovano2001 : Modelling the crystal structures of Aurivillius phases, C. Pirovano, M. S. Islam, R. N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *Solid State Ionics, 2001, Vol 140, p115 – p123*

Pivovarova2002 : Interactions in the MgO-La_3TaO_7 system at high temperatures, A. P. Pivovarova, V. I. Strakhov, *Refractories and Industrial Ceramics, 2002, Vol 43 (3-4), p120 – p121*

Poeppelmeier1980 : The structure of $Ba_3W_2O_9$: an example of face-shared octaedra with tungsten (VI), K. R. Poeppelmeier, A. J. Jacobson, J. M. Longo, *Materials Research Bulletin, 1980, Vol 15, p339 – p345*

R

Read2000 : Defect Chemistry and Surface Properties of $LaCoO_3$, M. S. D. Read, M. S. Islam, G. W. Watson, F. E. Hancock, *Journal of Materials Chemistry, 2000, Vol 10, p2298 – p2305*

Rolle2008 : A neutron diffraction study of the oxygen diffusion in molybdenum doped Ba2In2O5, A. Rolle, P. Roussel, N. V. Giridhanan, E. Suard, R. V. Vannier, *Solid State Ionics, 2008, Vol 179, p1986 – p1995*

Rootsky1964 : Rare earth niobates and tantalates of defect fluorite and weberite-type structures, H. P. Rootsky, E. A. D. White, *Journal of the American Ceramic Society, 1964, Vol 47, p94 – p96*

S

Schouler1983: In situ study of the sintering process of yttria stabilized zirconia by impedance spectroscopy, E. J. L. Schouler, N. Mesbahi, G. Vitter, *Solid State Ionics, 1983, Vol 9-10, p989 – p996*

Shannon1976 : Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A, 1976, Vol 32, p751 – p767*

Shimura2002 : Protonic conduction in lanthanum strontium aluminate and lanthanum niobate-based oxides at elevated temperatures, T. Shimura, Y. Tokiwa, H. Iwahara*, Solid State Ionics, 2002, Vol 154-155, p653 - p658*

Shpanchenko1994 : Crystal structure of $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$, R. V. Shpanchenko, A. M. Abakumov, E. V. Antipov, L. M. Kovba, *Journal of Alloys and Compounds, 1994, Vol 206, p185 – p188*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Shpanchenko1995 : Structural study of the new complex oxides $Ba_{5-y}Sr_yR_{2-x}Al_2Zr_{1+x}O_{13+x/2}$, R. V. Shpanchenko, A. M. Abakumov, E. V. Antipov, *Journal of Solid State Chemistry, 1995, Vol 118, p180 – p192*

T

Tealdi2004 : Defect and dopant properties of $MgTa_2O_6$, C. Tealdi, M. S. Islam, L. Malavasi, G. Flor, *Journal of Solid State Chemistry, 2004, Vol 177, p 4359 – p4367*

Technique de l'ingénieur AF6620 : Techniques de l'ingénieur, Frittage : aspects physico-chimiques Partie I : frittage en phase solide, AF6620, p1 – p20 (http://www.techniques-ingenieur.fr/book/af6620/frittage---aspects-physico-chimiques.html)

V

Vullum2008 : Solid solubility and phase transitions in the system $LaNb_{1-x}Ta_xO_4$, F. Vullum, F. Nitsche, S. Magnus Selbach, T. Grande, *Journal of Solid State Chemistry, 2008, Vol 181, p2580 – p2585*

W

Wakeshima2004 : Crystal structure and magnetic properties of rare earth tantales RE_3TaO_7 (RE=rare earths), M. Wakeshima, H. Nishimine, Y. Hinatsu, *Journal of Physics Condensed Matter, 2004, Vol 16, p4103 - 4120*

X

Xie2007 : Simulation study of the defect models of Cr-doped $PbWO_4$ crystal and Cr, La-co-doped $PbWO_4$ crystal, R. Xie, Q. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds, 2007, Vol 439, p326 – p329*

Y

Yamamura2006 : Structural phase transition and magnetic properties of double perovskites Ba_2CaWO_6 (M = W, Re, Os), K. Yamamura, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, Journal of Solid State Chemistry, 2006, Vol 179, p605 – p612

Yokogawa1997 : Formation and stability regions of the high-temperature fluorite-related phase in the R_2O_3-Ta_2O_5 system (R = La, Nd, Sm, Ho, Er, YB), Y. Yokogawa, M. Yoshimura, *Journal of the American Ceramic Society, 1997, Vol 80, p1965 – p1974*

Z

© 2011 Tous droits réservés.

Zhang2005 : Computer simulation of the defect pair V_{Pb}–V_O in PbWO4 crystals, F. Zhang, Q. Zhang, T. Liu, K. Tao, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2005, Vol 240, p675 – p680*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre III
Etude de 5 cobaltites innovantes : Structure, microstructure et dimensionnalité

I. Problématique 117

II. Etat de l'art et dimensionnalité des cobaltites retenues 119

1. $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ 119

2. $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 120

3. $YBaCo_4O_{7+\delta}$ 122

4. $Ba_2Co_9O_{14}$ 124

5. $Ca_3Co_2O_6$ 127

III. Préparation des échantillons 128

1. Synthèse 128

2. Analyse par thermogravimétrie 129

3. Réactivité avec les électrolytes standards 131

4. Etude dilatométrique 133

5. Préparation des cellules symétriques 135

a. Frittage des pastilles de CGO 135
b. Broyage des cobaltites 136
c. Préparation des encres 138
d. Technique de dépôt des encres sur les pastilles 139
e. Température de traitement des encres 139

IV. Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance complexe 140

1. Dispositif expérimental 140

2. Les mesures d'impédance 142

3. Stabilisation et tenue dans le temps des cellules électrochimiques 143

V. Analyse de la conductivité 144

1. Composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ 145

a. Composé pur 145
b. Composite 70% $Ca_3Co_4O_9$-30% CGO 152
c. Bilan 155

2. Composite 70% $Ba_2Co_9O_{14}$-30% CGO 157

a. Etude préliminaire des lacunes en oxygène 157
b. Résultats sous air 161
c. Résultats sous diverses pressions partielles d'oxygène 165
d. Bilan après mesures électrochimiques 167

3. Composite 70% $Ca_3Co_2O_{6-\delta}$-30% CGO 168

4. Composite 70% $YBaCo_2O_{5+\delta}$-30% CGO 174

5. Composite 70% $YBaCo_4O_{7+\delta}$-30% CGO 177

6. Conclusion sur les cobaltites 177

© 2011 Tous droits réservés.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

I. Problématique

Comme il a été précisé auparavant, l'objectif principal dans le domaine des piles à combustible de type SOFC est de diminuer la température de fonctionnement dans la gamme de température comprise entre 500°C et 700°C. A ces températures réduites, la réaction de cathode devient rapidement l'étape limitant le fonctionnement de la pile. En effet, la réaction au point triple, présentée précédemment, est responsable des performances électriques, mais aussi des surtensions de la pile. Pour limiter ces surtensions, l'enjeu actuel est donc de trouver de nouveaux matériaux de cathode présentant de meilleures performances électrochimique entre 500°C et 700°C. Cet enjeu est d'autant plus important depuis la découverte d'une conductivité ionique dite "colossale" aux interfaces ZrO_2 :Y_2O_3/$SrTiO_3$ dans une hétéro-structure de couches minces épitaxiées ouvrant de nouvelles perspectives pour les électrolytes à venir. En effet, dans ce travail, les contraintes structurales imposées par un réseau sur l'autre sont responsable de la mobilité ionique, et laisse percevoir des applications à des températures proches de l'ambiante [Garcia-Barriocanal2008]. Trouver des électrodes adaptées devient donc crucial.

Comme déjà mentionné dans le chapitre I, les matériaux de cathode conducteurs mixtes pour SOFC, les plus étudiées, sont les phases pérovskite tridimensionnelles (3D) comme $LaMO_3$ dopé au strontium (M = Mn, Co, Fe) et $SmCoO_3$ [Brandon2003, Matsuzaki1999, Jorgensen2001, Sun2008, Uchida1999, Kishimoto2007, Hjalmarsson2008, Fukunaga2000, Tang2006, Lu2007]. Dans le cadre de cette recherche, les composés à base de cobalt ont été principalement ciblés, parce qu'ils présentent, en général, une meilleure conductivité ionique que celle des manganites dans la gamme de température comprise entre 500°C et 700°C. Leurs structures choisies peuvent accepter des lacunes cationiques et anioniques, permettant de favoriser la conductivité mixte électro–anionique. De plus, les degrés mixtes du cobalt dans ces composés ($Co^{n+}/Co^{(n+1)+}$) est à l'origine de la bonne activité électrocatalytique des cobaltites pour la réaction de réduction de l'oxygène. Cependant, les cobaltites 3D présentent généralement un aspect incompatible avec YSZ en termes de réactivité chimique et de coefficient d'expansion thermique. En effet, ce dernier plus élevé que celui de YSZ ($\alpha = 20.10^{-6}$ K^{-1} pour $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ [Ullmann2000] à comparer à $\alpha = 10.10^{-6}$ K^{-1} pour YSZ) limite la tenue mécanique des cellules. L'approche générale consiste à optimiser ces phases et à les ajuster par la voie de substitutions ou par la mise en œuvre d'électrodes composites. Leur réactivité chimique peut également être limitée par

© 2011 Tous droits réservés. http://doc.univ-lille1.fr

le dépôt de couches protectrices aux interfaces. Cependant, dans ce cas, une baisse des performances physico-chimiques est souvent observée. L'approche alternative, qui a été envisagée dans notre travail, consiste à rechercher des composés de structure innovante, comme par exemple les doubles pérovskite lacunaires en oxygène $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ [Tarancon2007, Kim2007, Kim2008], les phases Ruddlesden-Popper $(La,Sr)_{n+1}MnO_{3n+1}$ [Manthiram2002] ou encore les composés possédant un réseau triangulaire de type couches Kagomé $YBaCo_4O_{7+\delta}$ avec une teneur en oxygène modifiable [Karppinen2006, Tsipis2006, Tsipis2005]. Notons que l'influence de la dimensionnalité du matériau sur ses performances électrochimiques apparaît comme un point particulièrement intéressant et a motivé notre intérêt pour les phases étudiées dans ce travail. Tous ces composés présentent non seulement une mobilité anionique élevée, mais aussi des performances en tant que matériau de cathode encourageantes. Par contre, les compatibilités chimiques et de coefficient d'expansion thermique vis-à-vis de YSZ restent encore un problème. Ces composés semblent néanmoins assez compatibles avec CGO. Dans notre travail, nous avons sélectionné un certain nombre de composés à base de cobalt et nous nous sommes intéressés à leur potentialité comme matériau de cathode, en tachant de dégager l'effet de la dimensionnalité structurale (1D à 3D) sur leurs propriétés électrochimiques. Les 5 phases sélectionnées présentent toutes des propriétés de conduction électronique plus ou moins bonnes et admettent éventuellement des lacunes oxygénées dans leur réseau cristallin, qui peuvent laisser envisager une conduction ionique. Par contre, nous n'avons pas étudié leurs propriétés magnétiques déjà largement décrites par ailleurs [Vogt2000, Bobrovskii2009, Arai2004, Hervoches2007. Les phases retenues sont $Ba_2Co_9O_{14-\delta}$, $Ca_3Co_2O_{6-\delta}$, $YBaCo_2O_{5+\delta}$, $YBaCo_4O_{7+\delta}$, et $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$.

Cette approche sur des matériaux, qui sortent de la tridimensionnalité commence aussi à être envisagée par d'autres équipes et les composés $YBaCo_2O_{5+\delta}$ de même famille que $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = Y, Gd, Sm, Nd, Pr, La, Tb) [Zhang2008, Conder2007] et $YBaCo_4O_{7+\delta}$ de même famille que $LnBaX_4O_{7+\delta}$ (Ln = Ca, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In et X = Co, Al, Zn, Fe) [Valldor2004, Bychkov2005, Tsipis2005, Tsipis2005b, Valldor2004b, Valldor2004c] ont aussi été très étudiés en tant que matériau de cathode pendant la période de ma thèse [Tarancon2007]. En revanche, ces applications pour $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, $Ba_2Co_9O_{14-\delta}$ (de la famille générique $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$ [Sun2006, Ehora2007, Pelloquin2007], $Ca_3Co_2O_6$ (de la famille des phases 1D de formule $A_{n+2}B'B_nO_{3n+3}$ [Takami2007, Boulahya1999]) sont inédites.

Avant de présenter les résultats de caractérisations électrochimiques, l'état de l'art pour chacun des 5 matériaux sera présenté dans la partie suivante.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

II. Etat de l'art et dimensionnalité des cobaltites retenues

1. $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$

Le composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ a été longuement étudié pour ses propriétés thermoélectriques. En effet, il présente une bonne figure de mérite thermoélectrique ZT ($ZT = S^2\sigma T/\kappa$, où S,σ, T et κ sont respectivement le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la température et la conductivité thermique). En effet, la conductivité électrique de ce composé avoisine les 100 $S.cm^{-1}$ de la température ambiante à 800°C [Lin2007]. La structure de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ est incommensurable et bidimensionnelle. Cette apériodicité est à l'origine de la mauvaise conductivité thermique de cette phase assurant un rôle de barrière à la propagation des phonons et augmentant ainsi ZT. Sa structure est composée alternativement de couches hexagonales CoO_2 de type CdI_2 et de couches de type « Rock Salt » $Ca_2CoO_{3-\delta}$ lacunaires en oxygène (Fig II.1) conduisant à une formule générale : $[CoO_2][Ca_2CoO_{3-\delta}]_{0,62}$. Les couches hexagonales CoO_2 (Co^{3+}/Co^{4+}) de ce composé sont similaires à celles observées dans les bronzes hydratés Na_xCoO_2, n H_20, supraconducteurs électronique [Takada2003]. Par analogie à ces phases, la conduction électronique est envisagée majoritairement dans ces couches, qui sont à l'origine des excellentes caractéristiques électroniques du composé. Les couches Rock Salt $Ca_2CoO_{3-\delta}$, quant à elles, présentent de nombreuses lacunes d'oxygène (δ variant de 0 à 0,14 suivant la pression partielle en oxygène [Shimoyama2003]), de ce fait, un certain degré de mobilité ionique peut être envisagé dans ces couches, via ces lacunes.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

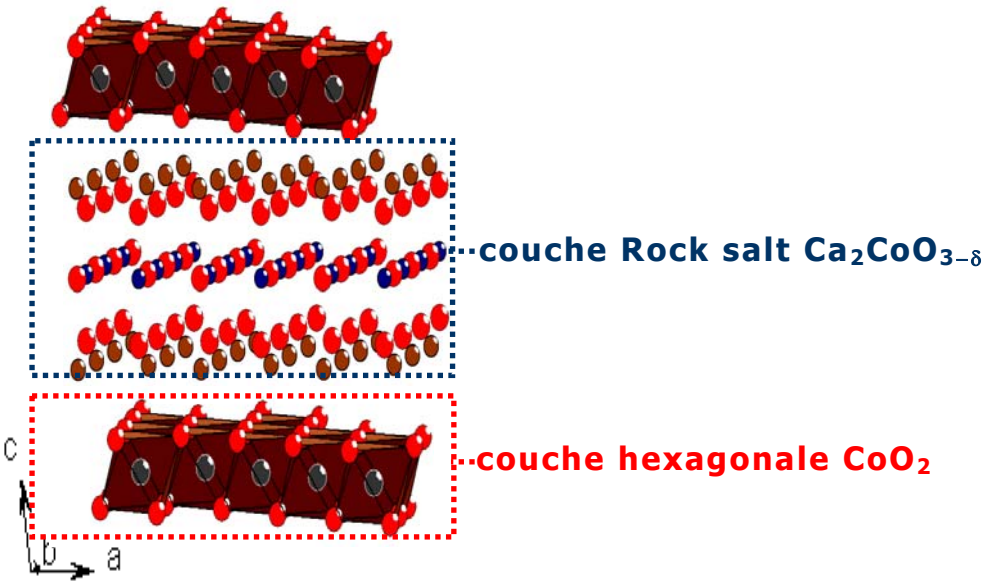


Figure II.1 : *Structure sandwich de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$*

De cette description, $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ peut être considéré comme une inter-croissance naturelle entre des blocs conducteurs ioniques (O^{2-}) et des blocs conducteurs électroniques, ce qui ferait de lui un conducteur mixte, candidat potentiel comme matériau de cathode. De plus, comme nous le verrons par la suite, son coefficient d'expansion thermique est très proche de celui de YSZ et de CGO (α = 9-10.10^{-6} K^{-1} pour $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ [Nagasawa2009]). Ceci laisse attendre une bonne adhésion entre $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ et ces électrolytes et le rend, à ce niveau, plus favorable que les autres matériaux de cathode à base de cobalt. Comme nous l'avons évoqué, il présente une sous-stœchiométrie en oxygène de δ = 0,10 à 900°C à l'air, associée à une réduction partielle des blocs rock-salt [Oide2006] largement suffisante pour impliquer de la mobilité ionique.

L'ensemble de ces caractéristiques électroniques, ioniques et mécaniques font de $Ca_3Co_4O_9$ un excellent candidat potentiel comme matériau de cathode pour pile à combustible de type SOFC.

2. $YBaCo_2O_{5+\delta}$

Le composé $YBaCo_2O_{5+\delta}$ est issu de la famille des $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = Y, Gd, Sm, Nd, Pr, La, Tb) [Zhang2008, Conder2007]. La structure de cette famille est de type double pérovskite avec le coefficient stœchiométrique de l'oxygène pouvant aller de 5 (structure 2D) à 6 (structure 3D). La nature de Ln participe à la stabilisation plus ou moins aisée de certains termes intermédiaires. La structure modulable en termes de dimensionnalité est représentée sur la Figure II.2.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

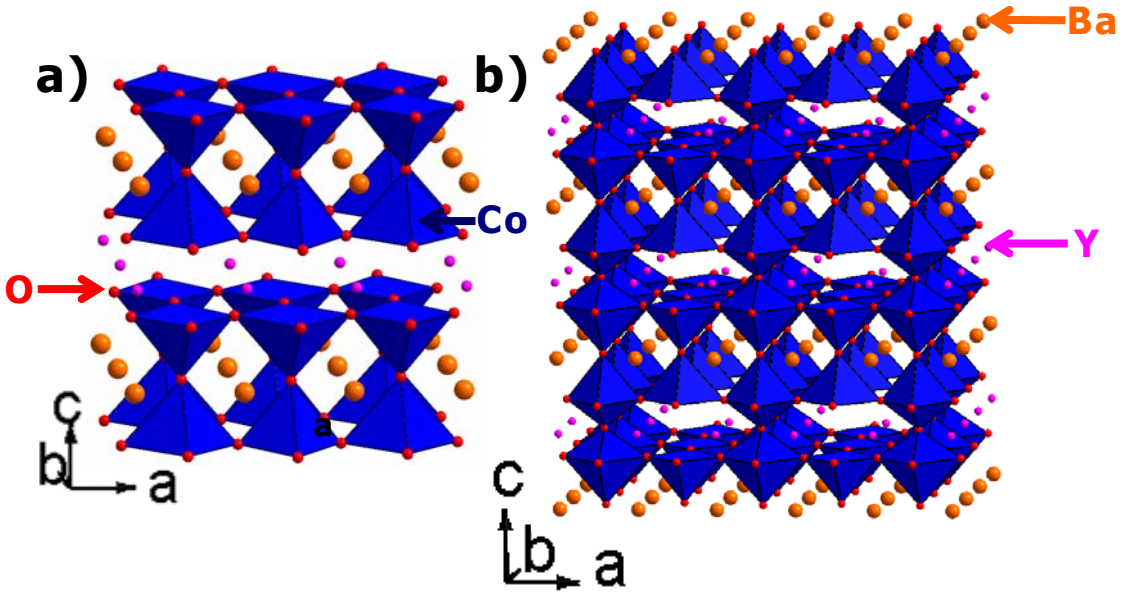


Figure II.2 : *Structure de $LnBaCo_2O_5$ (a) et de $LnBaCo_2O_{5,5}$ (b)*

Pour δ = 0, la structure présente des couches de lacunes d'oxygène (Fig II.2-a), qui se comblent lorsque δ augmente (Fig II.2-b). Pour δ = 0,5, la structure passe d'une symétrie tétragonale P4/mmm (a_p x a_p x $2a_p$) avec a_p faisant référence à la valeur du paramètre de maille d'une pérovskite cubique (a_p = 3,9 Å) [Burley2003], à une symétrie orthorhombique Pmmm (a_p x $2a_p$ x $2a_p$ ou a_p x a_p x $2a_p$), ou encore orthorhombique Pmma ($2a_p$ x a_p x $2a_p$) suivant l'agencement des lacunes d'oxygène. Dans chaque cas, le paramètre de maille c se retrouve doublé ($2a_p$) du fait de l'arrangement ordonné des atomes Ln et Ba dans les couches perpendiculaires à l'axe z [Burley2003].Les valeurs présentées dans le tableau II.2 montrent la grande influence de la nature de Ln sur le taux de lacunes dans des conditions de synthèse identiques.

Ln	δ
Y	0,52 [Akahoshi2001]
Gd	0,66 [Zhang2008]
Sm	0,68 [Zhang2008]
Nd	0,69 [Zhang2008]
Pr	0,77 [Zhang2008]
La	0,80 [Zhang2008]
Tb	0,5 [Conder2007]

Tableau II.2 : *tableau donnant la valeur de la stœchiométrie en oxygène en fonction de la nature de Ln dans $LnBaCo_2O_{5+\delta}$*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

La plupart des composés de la famille $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = terre rare ou Y et $0 \leq \delta \leq 1$) présentent une transition métal-isolant (T = 20°C dans le cas de $BaCoO_{2,55}$ [Kozlenko2009] associée à une transition de phase magnétique (il en existe en général plusieurs consécutives dans ces phases de la température ambiante vers les basses températures) et sont également étudiés pour leur magnétorésistance colossale [Bobrovskii2009]. Pour δ = 0, $YBaCo_2O_5$ passe d'un état paramagnétique à un arrangement antiferromagnétique à une température de 60°C, accompagné par une transition structurale (tétragonale à orthorhombique) [Vogt2000]. En résumé, ces phases sont le lieu de nombreux phénomènes électroniques, en fonction de la stœchiométrie en oxygène et des états de valence du cobalt qui en résultent. Pour δ = 0, sa valence est de 2,5 (50% de Co^{2+} et 50% de $Co^{3+)}$, pour δ = 1, elle est de 3,5 (50% Co^{3+} et 50% Co^{4+} [Bobrovskii2009).

Cette famille de composés présente une structure lacunaire en oxygène, avec un ordre entre les cations du baryum et les terres rares, le transport de l'oxygène est donc supposé relativement facile [Van Heuveln1997]. Cependant, comme nous l'avons vu, la plupart des études réalisées sur ce type de matériaux porte essentiellement sur les effets magnéto-électriques [Liu2009]. Ces bonnes propriétés électroniques combinées aux nombreuses lacunes d'oxygène pouvant induire une conductivité mixte présentent cette famille de composés comme matériau de cathode potentiel pour pile à combustible de type SOFC.

Dans ce cadre, notre choix s'est porté sur le composé $YBaCo_2O_{5+\delta}$ pour lequel la conductivité ionique à haute température, est attendue dans les trois dimensions du réseau cristallin. Son coefficient d'expansion thermique est favorable car proche de celui de la zircone dopée à l'yttrium laissant espérer une bonne tenue mécanique (α = $14,5.10^{-6}$ K^{-1} entre 200°C et 800°C pour $YBaCo_2O_{5+\delta}$ [Liu2009]). Très récemment, les premiers résultats sur le comportement comme matériau de cathode pour SOFC de phases proches ont été publiés [Liu2009, Zhang2008]. Nous effectuerons donc une comparaison entre nos résultats et ceux présentés dans la littérature.

3. $YBaCo_4O_{7+\delta}$

Le composé $YBaCo_4O_{7+\delta}$ appartient à la famille des phases $LnBaX_4O_{7+\delta}$ (Ln = Ca, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In, et X = Co, Al, Zn Fe) [Valldor2004, Bychkov2005, Tsipis2005, Tsipis2005b, Valldor2004b, Valldor2004c]. Il possède une structure, qui présente des couches triangulaires de type kagomé. La symétrie est $P6_3mc$, a = 6,3-6,4 Å et c = 10,1-10,3 Å. Les atomes Ln occupent des sites octaédriques alors que les atomes de cobalt forment des réseaux de tétraèdres de

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

type wurtzite lacunaires en oxygène et les atomes de baryum occupent une position de coordination 12 anti-cuboctaèdrique (Fig II.3) [Valldor2004].

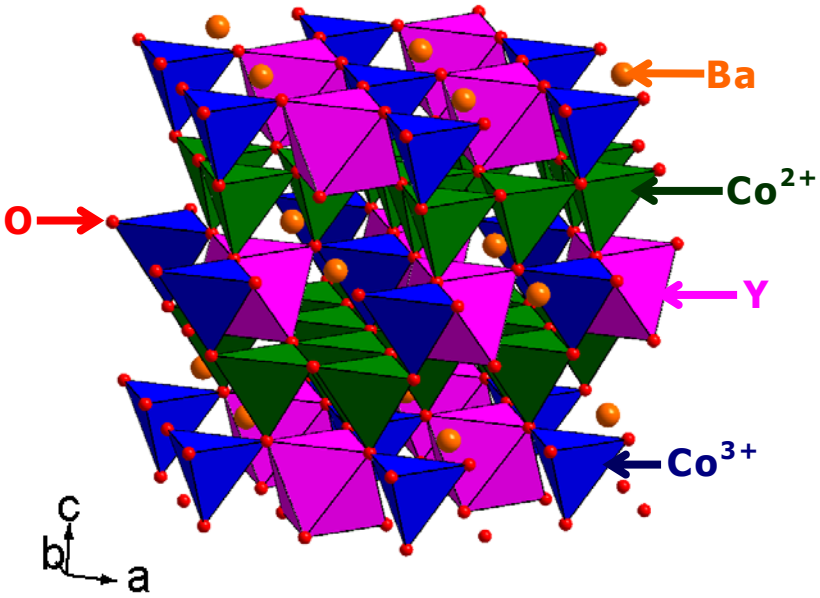


Figure II.3 : *Structure de $LnBaCo_4O_7$ de symétrie $P6_3mc$*

Ces composés sont très étudiés pour leurs propriétés de conductivité mixte ionique et électronique [Bouwmeeter1996, Mazanec1994, Kharton1999], ainsi que pour leur haute activité catalytique et électrocatalytique [Kharton1999]. Ils présentent aussi des propriétés magnétiques intéressantes largement étudiées, notamment par diffraction neutronique [Señarís-Rodríguez1995, Troyanchuk1998, Takada2003, Huq2006, Jia2009, Räsänen2008, Chmaissem2008]. Le composé $YBaCo_4O_7$ montre des grandes variations dans sa teneur en oxygène [Tsipis2005]. Cette phase, sous balayage d'oxygène et à température ambiante, contient approximativement 8,5 atomes d'oxygène par unité formulaire (δ = 1,5) [Tsipis2005], ce qui laisse suggérer que le cobalt est sous une valence de +3. Après un traitement sous haute pression d'oxygène, le taux d'oxygène peut monter jusqu'à 8,56 atomes par unité formulaire (δ = 1,56) [Räsänen2008]. Ce caractère du type « pompe à oxygène » est unique et ouvre des potentialités intéressantes pour ces phases.

Par ailleurs, des substitutions sur le composé $LnBaCo_4O_7$ (Ln = Y, Ca, In) menant aux phases $LnBa(Co,M)_4O_7$ (Ln = Y, Ca, In et M = Zn, Fe, Al) ont été étudiées très récemment pour des applications en tant que matériau de cathode pour SOFC [Kim2010]. Parmi l'ensemble des phases étudiées, $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ ($0 \leq x \leq 1$) montre une bonne stabilité chimique à haute température. En effet, aucune décomposition de la phase n'est observée après une ATD/ATG à 870°C pendant 15h [Kim2010]. Les coefficients d'expansion thermique des phases

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

$LnBa(Co,M)_4O_7$ s'échelonnent de 6.10^{-6} à 13.10^{-6} C^{-1} entre 80 et 900°C, ce qui laisse espérer une bonne compatibilité avec les matériaux d'électrolyte standard (YSZ, CGO) [Kim2010]. Le composite $YBaCo_3ZnO_7$/CGO présente une faible résistance de polarisation, des performances comparables à celles obtenues pour des cathodes de type pérovskite à base de cobalt, ainsi qu'un coefficient d'expansion thermique avoisinant celui des électrolytes standards [Kim2010].

Pour notre étude, nous avons choisi le composé $YBaCo_4O_{7+\delta}$ qui est reconnu comme conducteur mixte [Tsipis2005]. Le coefficient de perméation mesuré est très haut z = $3,9.10^{-7}$ $mol.cm^{-2}s^{-1}$ à 900°C [Brinkman1994], avec une diffusion de l'oxygène attendue dans les trois dimensions du réseau cristallin [Brinkman1994]. De plus, son coefficient d'expansion thermique proche de $7,3.10^{-6}$ K^{-1} pour δ = 0 et $9,7.10^{-6}$ K^{-1} pour δ = 0,4 est compatible avec celui de la cérine dopée au gadolinium CGO et la zircone dopée à l'yttrium YSZ.

4. $Ba_2Co_9O_{14}$

Le composé $Ba_2Co_9O_{14}$ est l'un des matériaux de la famille $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$ décrite par Junliang Sun et dans la thèse de Gislaine Ehora réalisée à l'UCCS [Sun2006, Ehora2007]. Elle peut être associée aux ferrites hexagonales, mais une description plus intéressante en terme d'assemblage modulaire peut le situer par rapport à une méga-série de formule $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$. Dans ce cas, il est possible de la décrire comme une inter-croissance d'un bloc de type pérovskite et d'un bloc Co_8O_8, qui contient des couches de type CdI_2 (Fig II.4.1). Ces couches sont reliées les unes aux autres par des trimères (Co_3O_{12}) d'octaèdres partageant leurs faces. Les octaèdres des blocs Co_8O_8 sont reliés entre eux le long du plan (a,b) et des tétraèdres CoO_4 sont liés à ces couches par l'intermédiaire d'un de leurs sommets. Le bloc $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}$ complétant l'ensemble est de type pérovskite car il est composé de n+1 couches (BaO_3) empilées de façon variable :

- Dans le composé $Ba_2Co_9O_{14}$ correspondant au terme n = 1, la séquence d'empilement dans le bloc $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}$ est (hh)
- Dans le composé $Ba_3Co_{10}O_{17}$ correspondant au terme n = 2, la séquence d'empilement dans le bloc $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}$ est (hch) [Sun2006]
- Récemment, Pelloquin et al [Pelloquin2007] ont identifié la nouvelle phase $Ba_6Ga_2Co_{11}O_{26}$ qui correspond au terme n = 5 de cette famille malgré l'existence du site mixte Co/Ga. Pour ce composé, la séquence d'empilement est (hchhch)

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

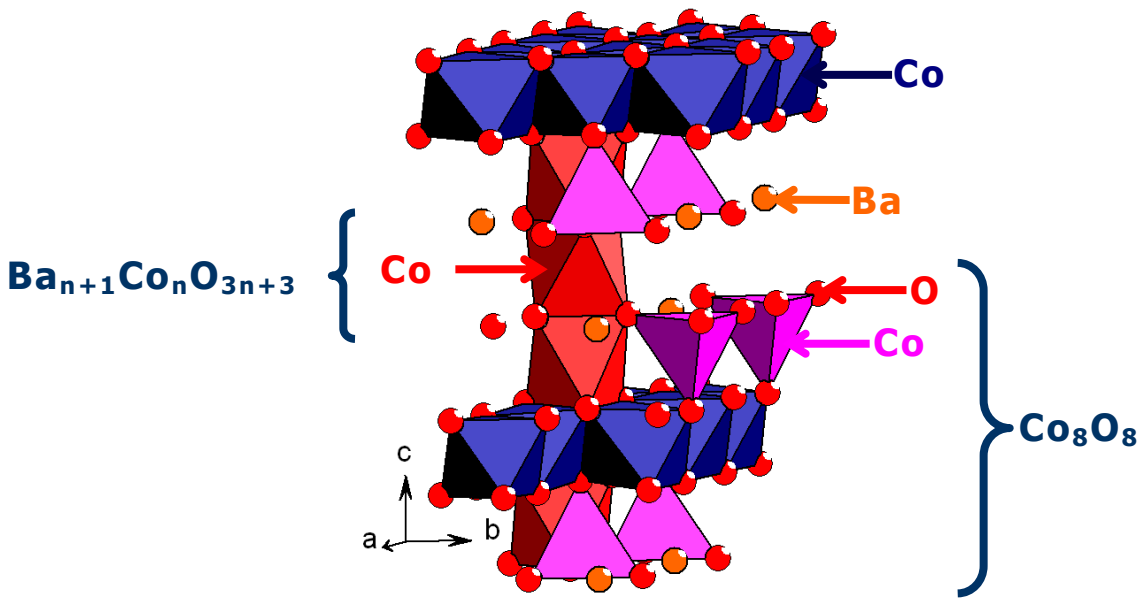


Figure II.4.1 : *structure de $Ba_2Co_9O_{14}$ de symétrie R-3m*

$Ba_2Co_9O_{14}$ montre une conductivité électrique élevée (σ = 100-240 $S.cm^{-1}$ de 450°C à 650°C) comparable au LSM (σ = 50-350 $S.cm^{-1}$ de 700°C à 1000°C) (Fig II.4.2) [Ehora2007].

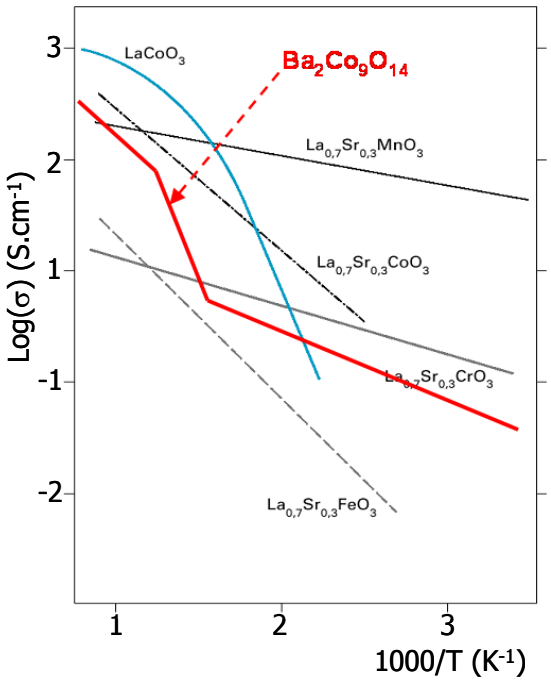


Figure II.4.2 : *conductivité électrique de $Ba_2Co_9O_{14}$ et des LSM en fonction de la température*

Il a été également étudié pour ses propriétés magnétiques [Ehora2007b]. En dessous de la température de Néel, ce composé présente une mise en ordre antiferromagnétique [Ehora2007b]. La valence moyenne du cobalt déterminée après

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

affinement de la structure par la diffraction neutronique à haute résolution donne une valeur mixte de 2,66 calculée à partir de la formule du composé. Cela implique un mélange de cobalt +2 et +3 [Ehora2007b]. La résolution de la structure magnétique montre que les atomes de cobalt sont présents au degré III dans les octaèdres des trimères, au degré II dans les tétraèdres et aux degrés II et III dans les couches CoO_2 [Ehora2007b]. Les études préliminaires par ATG sous air de cette phase indique une réductibilité partielle réversible aux environ de 400°C sans modification structurale (Fig II.4.3). Cela peut laisser envisager une conductivité mixte dans ce matériau. Mais comme nous allons le voir, ces résultats (encore en cours d'étude au laboratoire) peuvent être contestés par des mesures plus récentes (ATG, perméation de l'oxygène, diffraction de neutrons en température).

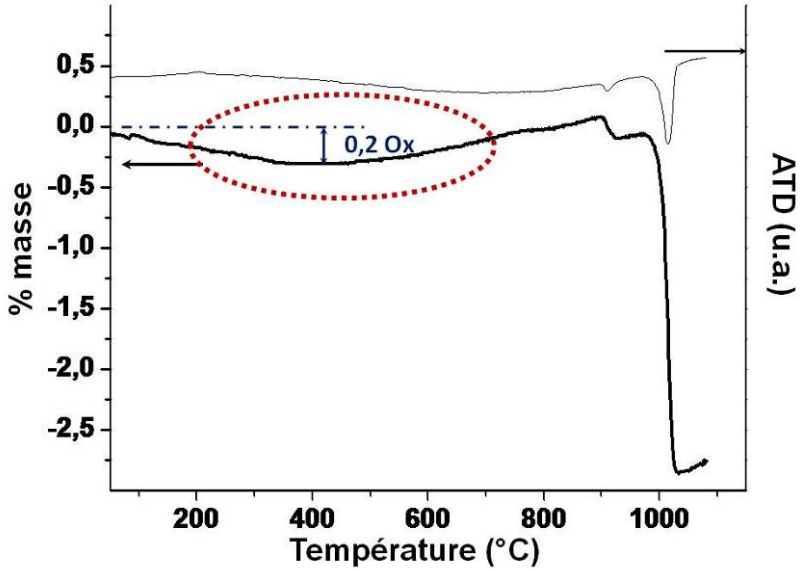


Figure II.4.3 : *Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du composé $Ba_2Co_9O_{14}$*

Du fait de sa bonne conductivité électrique, et de sa possible conductivité ionique et malgré son coefficient d'expansion thermique du même ordre de grandeur que celui des autres cobaltites (α = 20.10^{-6} K^{-1}), le composé $Ba_2Co_9O_{14}$ a été étudié comme matériau de cathode pour pile à combustible de type SOFC. Gislaine Ehora a étudié ce matériau en mélange composite avec YSZ déposé sur des électrolytes de zircone dopée à l'yttrium vis à vis desquels il présente une très faible réactivité [Ehora2007]. Pour notre étude, nous reprendrons ce matériau, mais cette fois ci, en le déposant sur des électrolytes de cérine dopée à 10% en mole en gadolinium.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

5. $Ca_3Co_2O_6$

Le composé $Ca_3Co_2O_6$ appartient à la famille A'_3ABO_6 (A' = Ca, Sr…, A = Ni, Cu, Zn, B = Co, Ir, Pt…) [Broto2005]. Il est le terme le plus simple (n = 1) de la famille homologue de formule générale $A_{n+2}B'B_nO_{3n+3}$ dans lesquels les cations prismatiques B' et octaédriques B sont tous deux du cobalt [Takami2007]. Sa structure monodimensionnelle est constituée, de chaînes de polyèdres séparées par des ions Ca^{2+} [Broto2005]. Ces chaînes sont composées alternativement de prismes trigonaux CoO_6 et d'octaèdres CoO_6 le long de l'axe c selon une séquence 1 octaèdre - 1 prisme [Iwasaki2003] (Fig II.5).

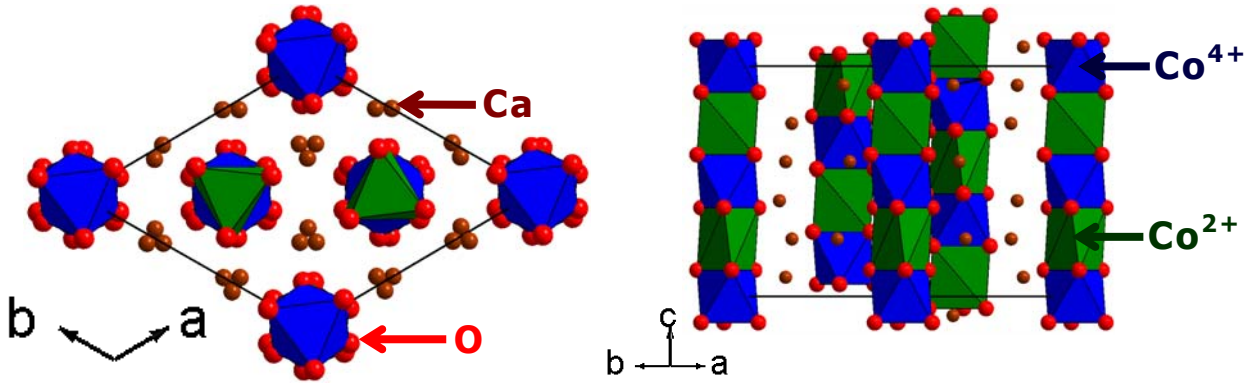


Figure II.5 : *Structure de $Ca_3Co_2O_6$ selon le plan (a,b) à gauche et selon l'axe c à droite*

Le matériau $Ca_3Co_2O_6$ a déjà été très étudié pour ses propriétés magnétiques et thermoélectriques [Hervoches2007, Takami2007, Iwasaki2003]. Il présente une transition antiferromagnétique/ferromagnétique à une température de 24 K [Aasland1997, Arai2004]. En-dessous de cette température, le composé est ferromagnétique [Aasland1997, Takeshita2007]. D'un point de vue thermoélectrique, le coefficient de Seebeck de ce composé augmente avec la température dans la gamme 25°C à 530°C. Ce coefficient est positif, ce qui indique un transport électronique de type p [Senthilkumar2009]. Cependant, ce composé $Ca_3Co_2O_6$ présente une faible conductivité électrique de 6,3 $S.cm^{-1}$ à 800°C [Iwasaki2003]. Elle résulte d'état de valence très localisé dans la structure monodimensionnelle. Afin d'optimiser les propriétés magnétiques et thermoélectriques du matériau $Ca_3Co_2O_6$, plusieurs substitutions du cobalt par du manganèse [Hervoches2009, Rayaprol2003], du cuivre [Iwasaki2005, Miyazaki2005], de l'iridium [PB2009], et du scandium [Hervoches2007b] ont été réalisées. En outre la littérature annonce une sous-stœchiométrie en oxygène très limitée [Kim2005].

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Nous avons donc considéré ce matériau en tant que cathode pour SOFC, sans à priori par rapport aux performances attendues. Il nous servira plutôt comme une référence apte à vérifier la mauvaise influence d'une conductivité limitée et confinée dans une direction de l'espace. De plus, la potentialité d'une conductivité mixte est fortement compromise pour cette phase. Cela se traduira-t-il par des performances effectivement inférieures aux autres cathodes proposées, dans les mêmes conditions expérimentales ?

III. Préparation des échantillons

1. Synthèse

Les cinq composés ont été synthétisés par réaction à l'état solide en proportions stœchiométriques des oxydes et carbonates suivants : $BaCO_3$ (Sigma Aldrich ≥98%), $CaCO_3$ (JMC puratronic grade 2), Y_2O_3 (Acros Organics ≥99,99%) et Co_3O_4 (Alfa Aesar ≥99,7%). Les mélanges sont broyés intimement dans un mortier en agate et traités dans un creuset en alumine avec plusieurs broyages intermédiaires Les températures de traitement pour chacune des phases sont rassemblées dans le tableau III.1.1 ci-dessous.

Phase	Température de traitement
$Ca_3Co_4O_9$	**880°C** pendant 12h sous air
$Ba_2Co_9O_{14}$	**800°C** pendant 48h puis **900°C** pendant 48h sous air
$Ca_3Co_2O_6$	**900°C** pendant 48h, puis **1000°C** pendant 48h sous air
$YBaCo_2O_5$	**900°C** pendant 48h, puis **1000°C** pendant 48h et enfin **1100°C** pendant 48h
$YBaCo_4O_7$	**900°C** pendant 48h, puis **1000°C** pendant 48h et enfin **1200°C** pendant 10h

Tableau III.1.1 : *Températures de synthèse des différentes cobaltites*

Après les traitements thermiques, les mélanges sont broyés, puis la pureté est contrôlée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de configuration de type Guinier G670 (Huber). Les diagrammes DRX des phases obtenues pures sont présentés sur la figure III.1.1.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

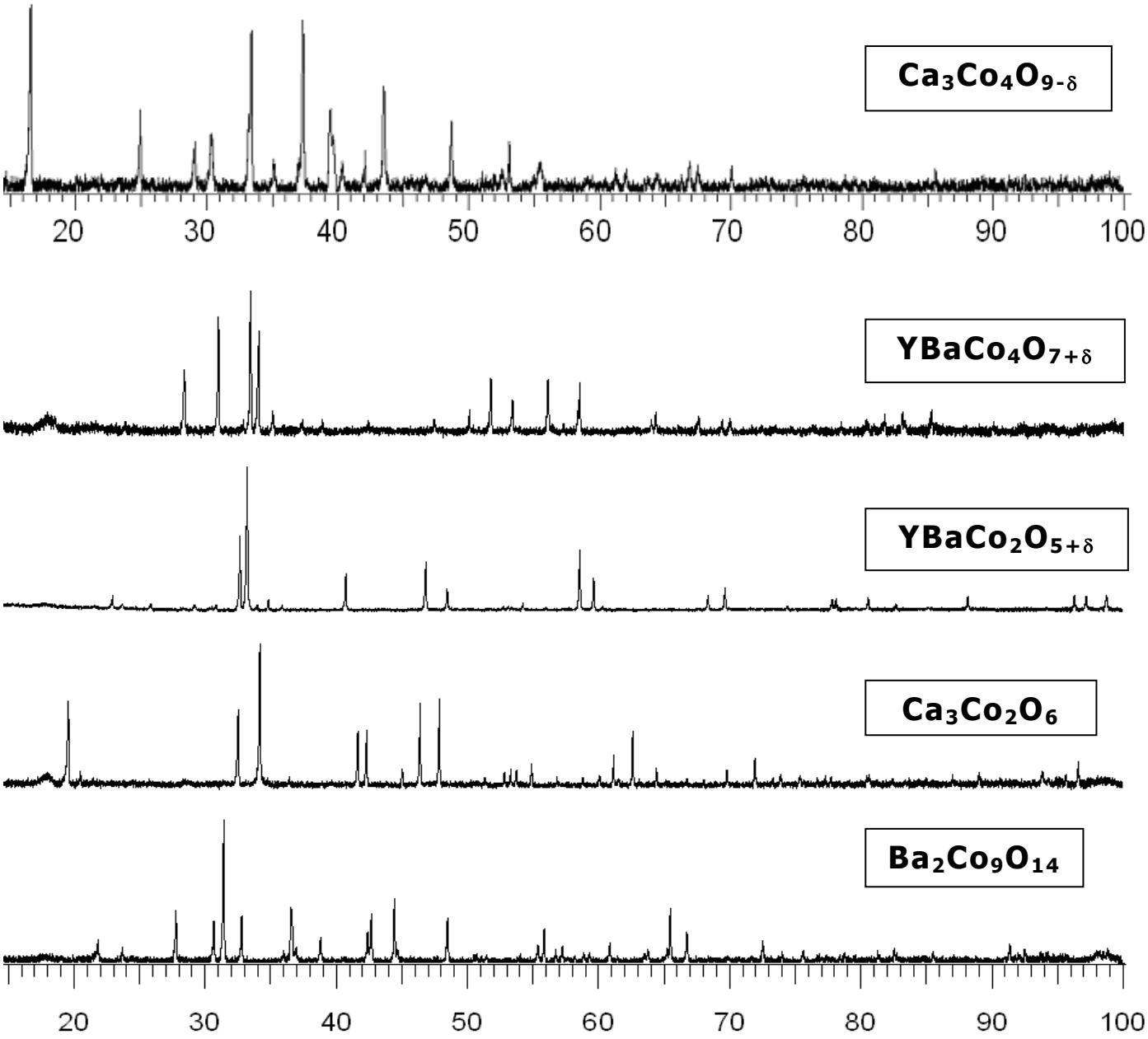


Figure III.1.1 : *Diagrammes DRX des différentes cobaltites*

2. Analyse par thermogravimétrie

Afin de suivre l'évolution des différents matériaux en fonction de la température et pour observer d'éventuels gains ou pertes d'oxygène dans ces composés en accord avec la littérature, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées. L'appareil utilisé est de marque Seteram setsys evolution et les échantillons sont placés dans des petits creusets en platine. Pour le composé $Ba_2Co_9O_{14}$, les courbes présentées en figure II.4.3 sont issues des études précédentes. Pour les autres, les courbes sont regroupées en figure III.2.1.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

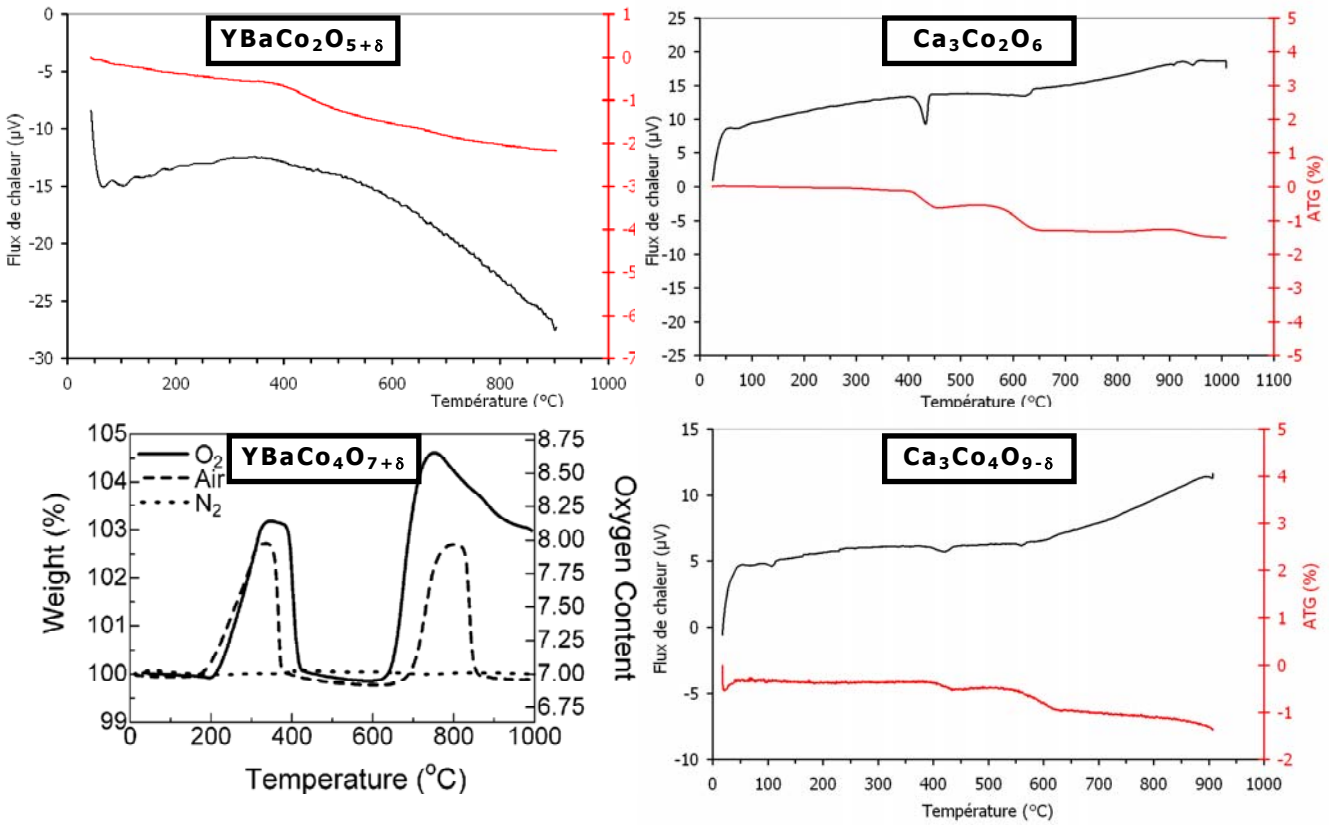


Figure III.2.1 : *Courbes ATD / ATG de $Ca_3Co_2O_6$, de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, de $YBaCo_2O_{5-\delta}$ et de $YBaCo_4O_{7-\delta}$ [Karppinen2006]*

Pour $Ca_3Co_2O_6$, 2 pertes de masses sont observées à 400°C et 600°C. Elles correspondent à une perte totale de 0,2 oxygène de la structure. Cependant, elles sont considérées comme négligeables dans la littérature [Kim2005]. Des pertes de même ordre de grandeur sont observées pour le composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$. Pour le composé $YBaCo_2O_{5+\delta}$, une perte de 2% est observée à 1000°C, ce qui correspond à une perte de 0,5 oxygène. Pour $YBaCo_4O_{7+\delta}$, M. Karppinen observe un gain suivi d'une perte de masse entre 200°C-400°C et un autre entre 600°C-900°C. Le premier gain/perte de masse est attribué à la capacité du composé à piéger l'oxygène environnant et à le relâcher [Karppinen2006]. Le second serait attribué à une décomposition du composé en $BaCoO_{3-\delta}$ + débris. Cette décomposition n'aurait pas lieu lors de la synthèse à 1200°C, quand la vitesse de refroidissement est assez rapide [Karppinen2006]. Nous signalons, tout de même, que pour notre part, nous avons une perte et un gain d'environ 0,5% pour ce composé, ce qui est assez éloigné de ce qui est reporté par M. Karppinen.

Pour conclure, une perte de masse est observée pour chaque composé, qui peut être attribuée à une perte d'oxygène dans la structure avec une possible augmentation du nombre de lacunes. Ceci implique une certaine mobilité des atomes d'oxygènes dans la structure.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

3. Réactivité avec les électrolytes standards

Les composés $Ca_3Co_4O_9$, $Ca_3Co_2O_6$, $Ba_2Co_9O_{14}$, $YBaCo_2O_5$ et $YBaCo_4O_7$ seront testés comme matériau de cathode sur des électrolytes standards (CGO et YSZ) et axés vers des applications aux basses températures. Afin de s'assurer que pendant les mesures électrochimiques, aucune réaction ne se produira entre la cobaltite et l'électrolyte, plusieurs tests de réactivités ont été réalisés. Pour cela, des mélanges intimes de 50% en masse du composé à base de cobalt et 50% en masse du matériau d'électrolyte ont été placés dans un four à 800°C pendant 4 jours avec des broyages intermédiaires.

Après le traitement thermique, les mélanges sont récupérés et analysés par diffraction des rayons X sur poudre. L'étude du composite $Ba_2Co_9O_{14}$/YSZ ayant déjà été effectuée par Gislaine Ehora lors de sa thèse, nous ne testerons que le mélange $Ba_2Co_9O_{14}$/CGO. Les figure III.3.1 à III.3.5 présentent les diagrammes obtenus pour a) $Ba_2Co_9O_{14}$/CGO, b) $Ca_3Co_2O_6$/YSZ-CGO, c) $YBaCo_2O_5$/YSZ-CGO, d) $YBaCo_4O_7$/YSZ-CGO et e) $Ca_3Co_4O_9$/YSZ-CGO après traitement.

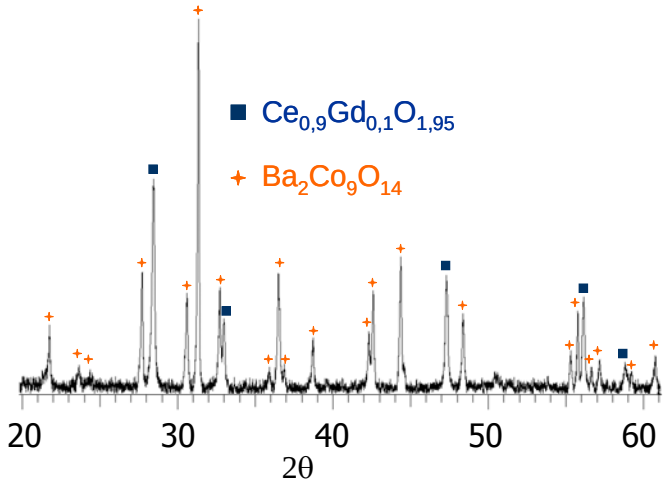


Figure III.3.1 : *Diagramme DRX du mélange $Ba_2Co_9O_{14}$/CGO*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

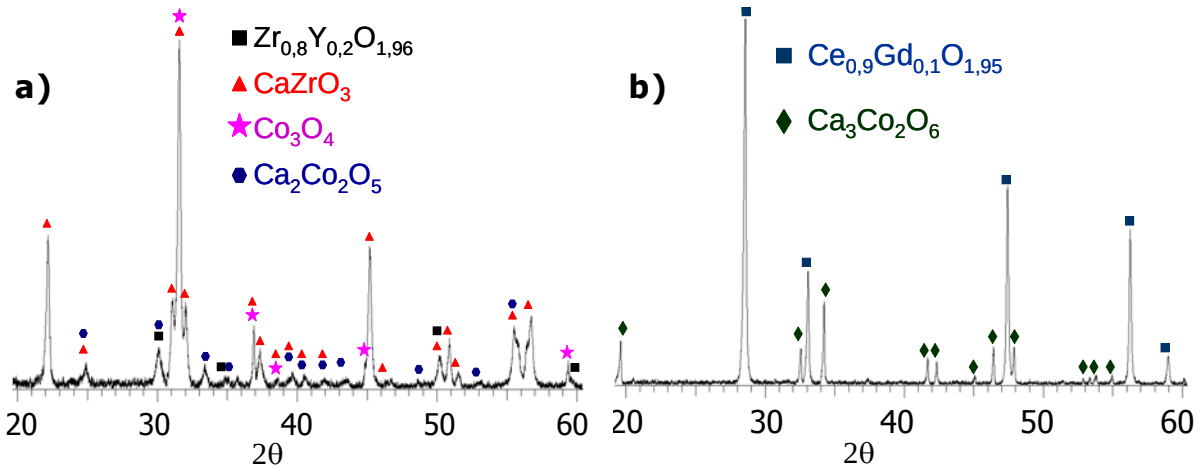


Figure III.3.2 : *Diagramme DRX du mélange $Ca_3Co_2O_6$/YSZ (a) et $Ca_3Co_2O_6$/CGO (b)*

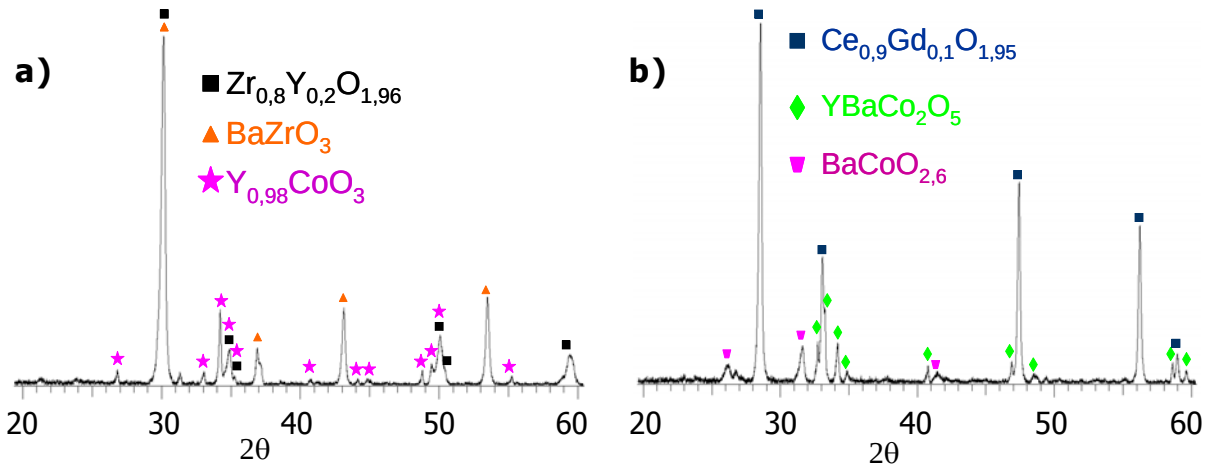


Figure III.3.3 : *Diagramme DRX du mélange $YBaCo_2O_{5+\delta}$/YSZ (a) et $YBaCo_2O_{5+\delta}$/CGO (b)*

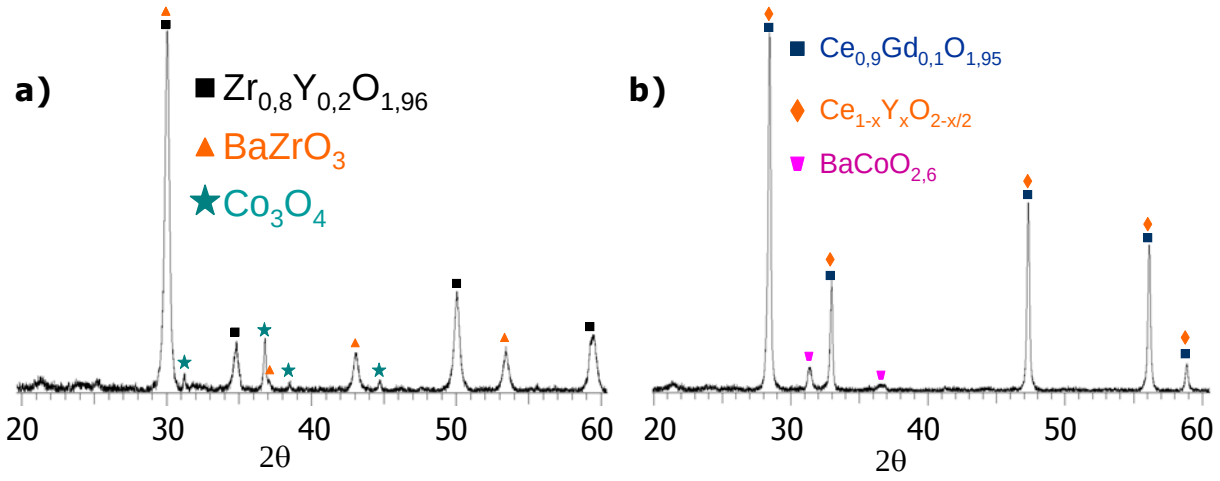


Figure III.3.4 : *Diagramme DRX du mélange $YBaCo_4O_{7+\delta}$/YSZ (a) et $YBaCo_4O_{7+\delta}$/CGO (b)*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

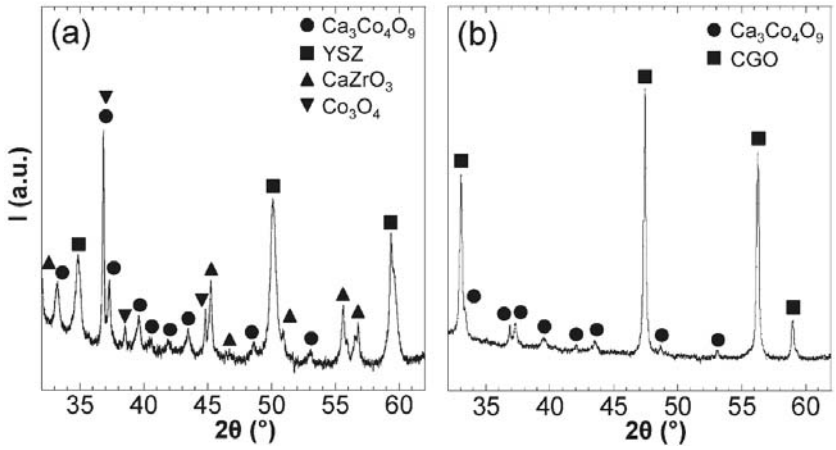


Figure III.3.5 : *Diagramme DRX du mélange $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$/YSZ (a) et $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$/CGO (b) [Nagasawa2009]*

Suite à ces tests, nous pouvons constater que les composés $Ca_3Co_2O_6$, $Ca_3Co_4O_9$ $YBaCo_2O_5$ et $YBaCo_4O_7$ réagissent avec la zircone dopée à 8% en mole d'yttrium (YSZ), et ne réagissent pratiquement pas avec la cérine dopée à 10% en mole de gadolinium (CGO). Ces matériaux de cathode seront donc testés sur CGO. En fait, comme nous le verrons la réactivité électrode/électrolyte considérée comme faible au niveau d'un mélange de poudre s'avérera totale pour des composés déposés en couches minces. Gislaine Ehora, en 2007 [Ehora2007b], avait déjà montré la stabilité de $Ba_2Co_9O_{14}$ vis-à-vis de YSZ et de CGO et elle avait mené son étude sur YSZ comme matériau d'électrolyte, Pour notre part, nous confirmons qu'aucune réaction n'est observée avec CGO et nous réaliserons l'étude de ce dernier sur CGO.

4. Etude dilatométrique

Avant d'étudier ces différents composés comme matériau de cathode avec CGO comme électrolyte, il est important de contrôler les coefficients de dilatation thermique. Des mesures dilatométriques ont donc été réalisées sur les phases : $Ca_3Co_4O_9$, $Ca_3Co_2O_6$, $Ba_2Co_9O_{14}$, $YBaCo_2O_5$ et $YBaCo_4O_7$. Chacune des phases a été préalablement pastillée (5 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur) par pressage uni-axial. L'appareil utilisé est de marque Linseis. Il est équipé d'un piston en alumine, et peut monter jusqu'à 1500°C. Les températures maximum de chauffage des différents composés sont les températures de synthèse. Plusieurs montées et descentes en températures ont été effectuées pour densifier au maximum les barreaux jusqu'à avoir superposition de deux cycles consécutifs. Les coefficients de dilatation thermique sont calculés sur le dernier cycle et la longueur de référence

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

L_0 correspond à la longueur du barreau à 60°C prise à la fin de la dernière descente en température (Fig III.4.1).

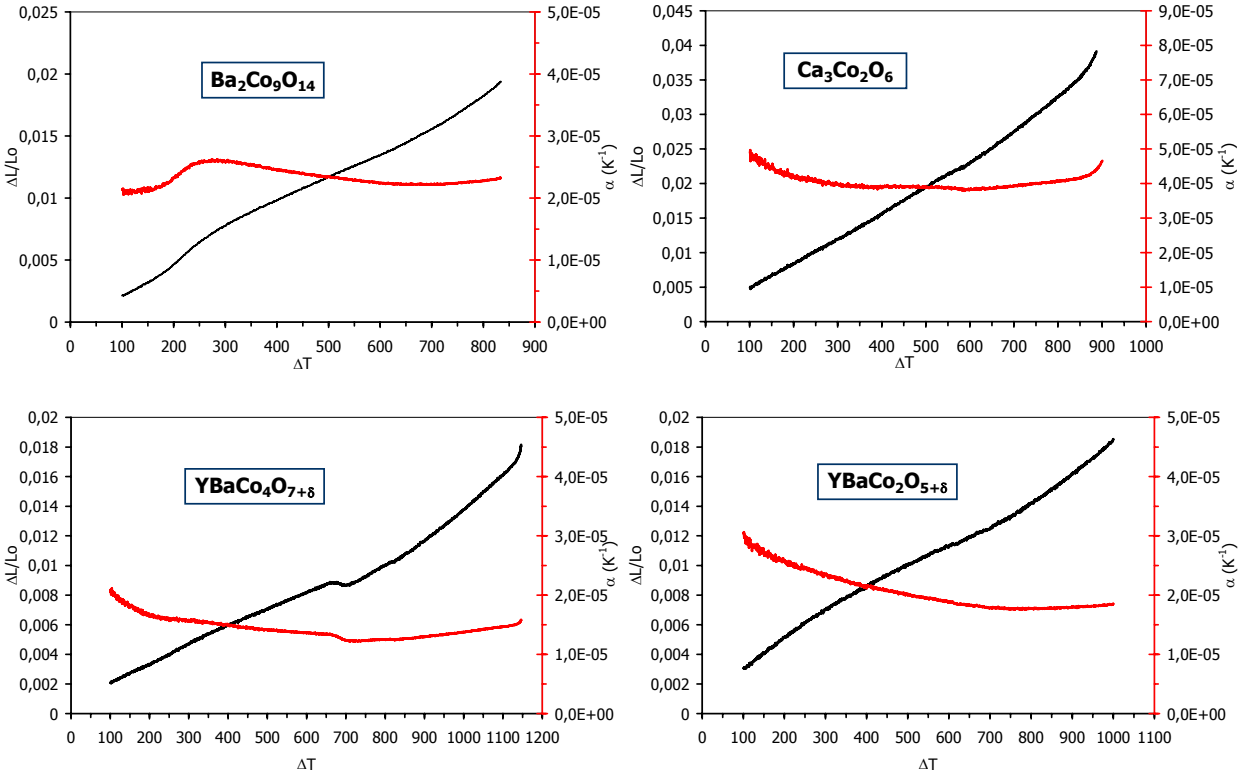


Figure III.4.1 : *Dilatation thermique et coefficient d'expansion thermique en fonction de la température pour les différentes cobaltites.*

Les coefficients d'expansion thermique des composés $Ca_3Co_2O_6$, $Ba_2Co_9O_{14}$, $YBaCo_2O_5$ et $YBaCo_4O_7$ se trouvent être plus élevés que celui de la cérine dopée au gadolinium à teneur de 10% en mole (α ($Ca_3Co_2O_6$) = 40.10^{-6} K^{-1} à 900°C, α ($Ba_2Co_9O_{14}$) = 23.10^{-6} K^{-1} à 900°C, α ($YBaCo_2O_5$) = 19.10^{-6} K^{-1} à 900°C, α ($YBaCo_4O_7$) = 14.10^{-6} K^{-1} à 900°C et α (CGO) = $10\text{-}12.10^{-6}$ K^{-1} à 900°C [Kharton2003]). Le coefficient d'expansion thermique mesuré pour $YBaCo_4O_7$ est relativement éloigné des valeurs annoncées dans la littérature pour différents termes de la solution solide $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ (vers 10.10^{-6} vers 900°C [Kim2010]), mais les caractéristiques de ce composé dépendent fortement de sa teneur en oxygène originelle, et l'influence du zinc peut être suggérée. Pour $YBaCo_2O_5$ la littérature annonce un TEC de $14{,}5.10^{-6}$ K^{-1} entre 200°C et 800°C [Liu2009].

Pour les autres phases, nos données reproduisent assez bien les effets thermiques attendus. Nous notons une valeur importante du TEC dans le composé 1D $Ca_3Co_2O_6$ (TEC = 40.10^{-6} K^{-1}) probablement liée à sa structure 1D. Afin d'avoir une bonne adhérence entre ces matériaux et CGO, des composites cobaltite/CGO ont été réalisés. Ces mélanges ont été portés à 800°C pendant plusieurs jours afin

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

de contrôler leur réactivité. Pour le composé $Ca_3Co_4O_9$, la courbe de dilatation donnée en figure III.4.2 donne un coefficient d'expansion thermique proche de celui de CGO. Ce matériau a donc été étudié déposé pur et en composite sur CGO.

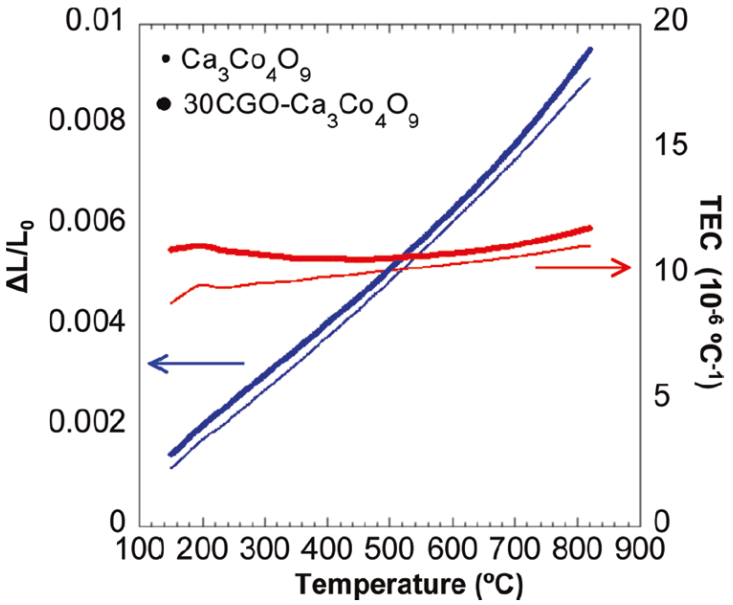


Figure III.4.2 : *Dilatation thermique et coefficient d'expansion thermique en fonction de la température pour $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$*

Les études précédentes du matériau $Ba_2Co_9O_{14}$ sur YSZ, effectuées en 2007 par Gislaine Ehora, montraient que la phase pure n'accrochait pas sur YSZ. Plusieurs composites $Ba_2Co_9O_{14}$/YSZ ont été testés avec des pourcentages massiques différents et les résultats ont montré que les meilleures performances électrochimiques étaient atteintes pour une teneur de 70% en masse de $Ba_2Co_9O_{14}$ et 30% en masse de YSZ. De plus, dans la littérature, les composites réalisés avec d'autres matériaux de cathode à base de cobalt sont souvent formulés sur des pourcentages similaires. Pour permettre une comparaison des résultats, chaque composé sera donc testé à teneur de 70% en masse de cobaltites et 30% en masse de CGO.

5. Préparation des cellules symétriques

a. Frittage des pastilles de CGO

La poudre est placée dans la presse uni-axiale pour la mise en forme des pastilles (0,75 g de poudre par pastille afin d'avoir à chaque fois les mêmes dimensions). Ces pastilles sont ensuite pressées par voie isostatique à 1800 Bars pendant 15 minutes. Enfin elles sont placées dans un four pour un traitement

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

thermique à 1100°C pendant 2 heures. Les pastilles ainsi obtenues ont une compacité comprise entre 94% et 96%.

Avant le dépôt du matériau de cathode, les pastilles ainsi frittées sont polies au papier Si-C 800 pour homogénéiser leurs surfaces.

b. Broyage des cobaltites

Les poudres des composés, synthétisées par synthèses solide-solide, sont composées de grains de taille inhomogène. Une étape de broyage est réalisée au préalable de la préparation des encres. Son objectif est de casser les agrégats pour obtenir des particules de tailles les plus fines et les plus homogènes possibles. Les poudres sont broyées par broyage planétaire (Ball Milling, Planetary micro mill Pulverisette 7 Fritsch) dans des bols de zircone dans lesquels sont placés des billes de zircone, en présence d'éthanol. Le broyage s'effectue à une vitesse constante de 700 tours.min^{-1}. Le temps de broyage avait été optimisé par Gislaine Ehora sur $Ba_2Co_9O_{14}$ (Fig III.5.b.1).

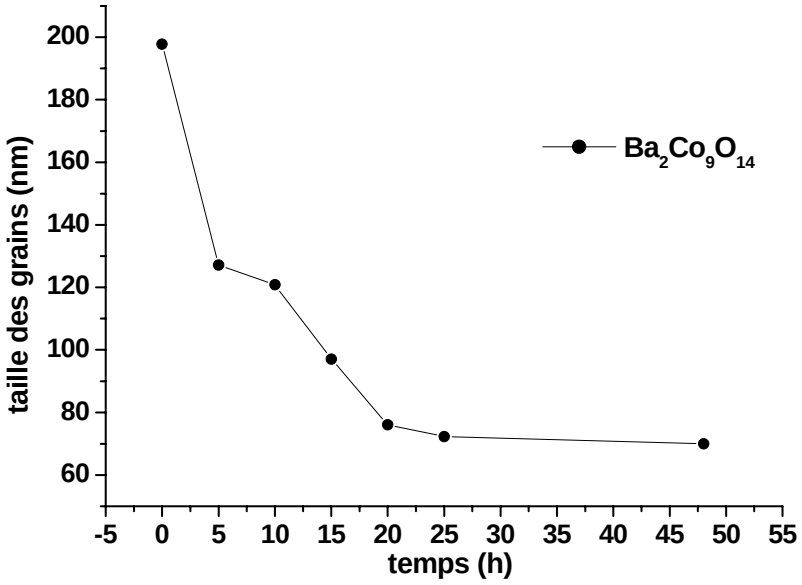


Figure III.5.b.1 : *Evolution de la taille des particules au cours du broyage [Ehora2007b]*

La taille des particules n'évoluant plus après 25 heures de broyage, c'est donc cette durée de broyage qui avait été sélectionnée et que nous avons conservée. Pour analyser l'aspect des poudres et ainsi évaluer la réduction de la taille des grains, les poudres avant et après broyage sont observées au microscope électronique à balayage (FEG Hitachi S4700). Comme nous pouvons le constater sur

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

les photos MEB pour toutes les phases, après broyage, les poudres présentent des grains de taille voisine du micron (Fig III.5.b.2 à III.5.b.5).

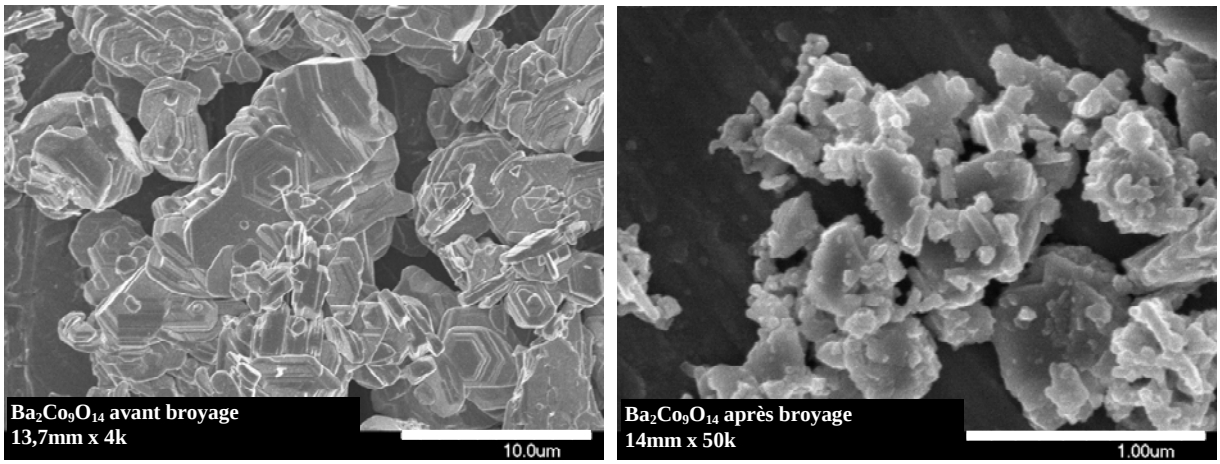


Figure III.5.b 2 : *Aspect de la taille des grains avant et après broyage pendant 25 heures pour la phase $Ba_2Co_9O_{14}$*

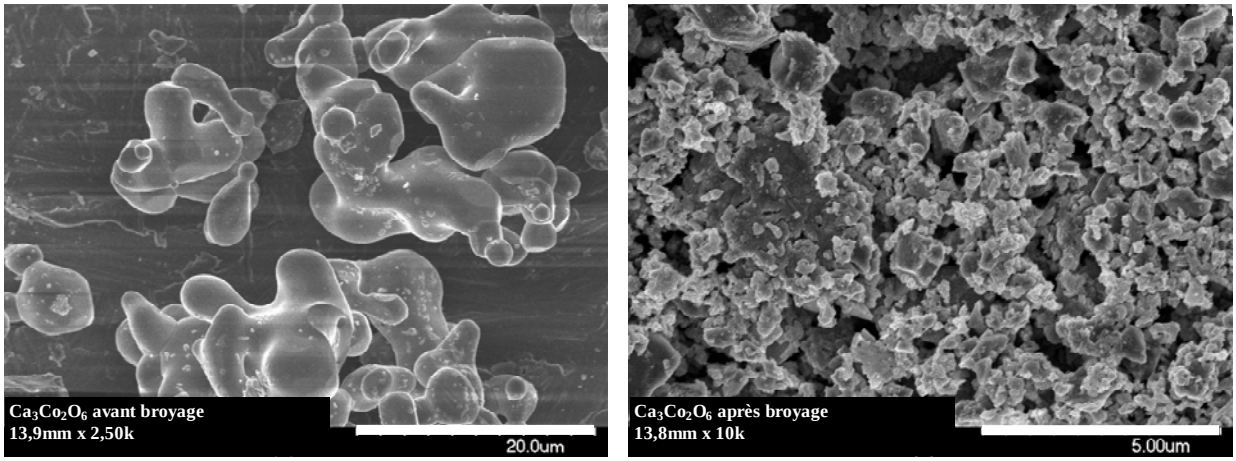


Figure III.5.b.3 : *Aspect de la taille des grains avant et après broyage pendant 25 heures pour la phase $Ca_3Co_2O_6$*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

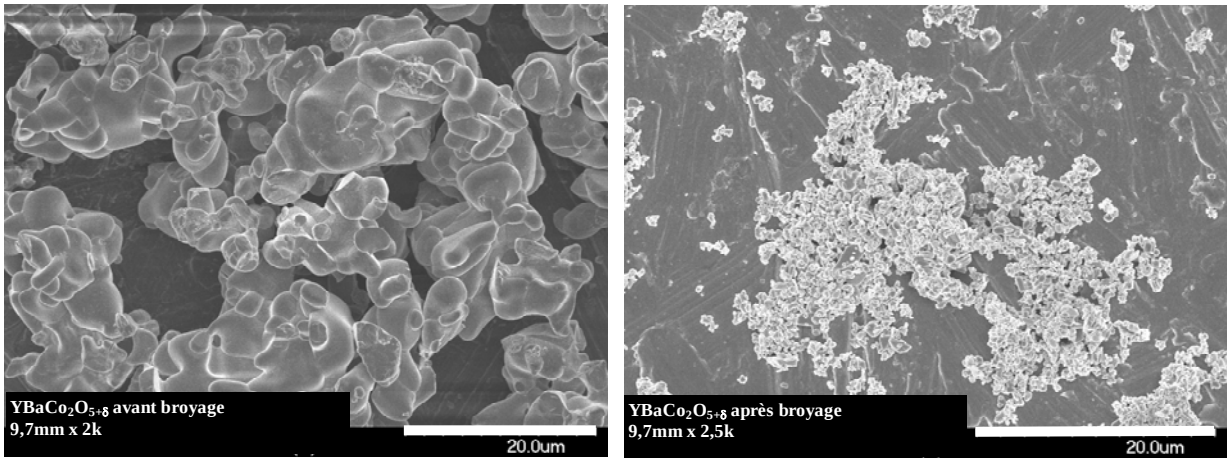


Figure III.5.b.4 : *Aspect de la taille des grains avant et après broyage pendant 25 heures pour la phase $YBaCo_2O_{5+\delta}$*

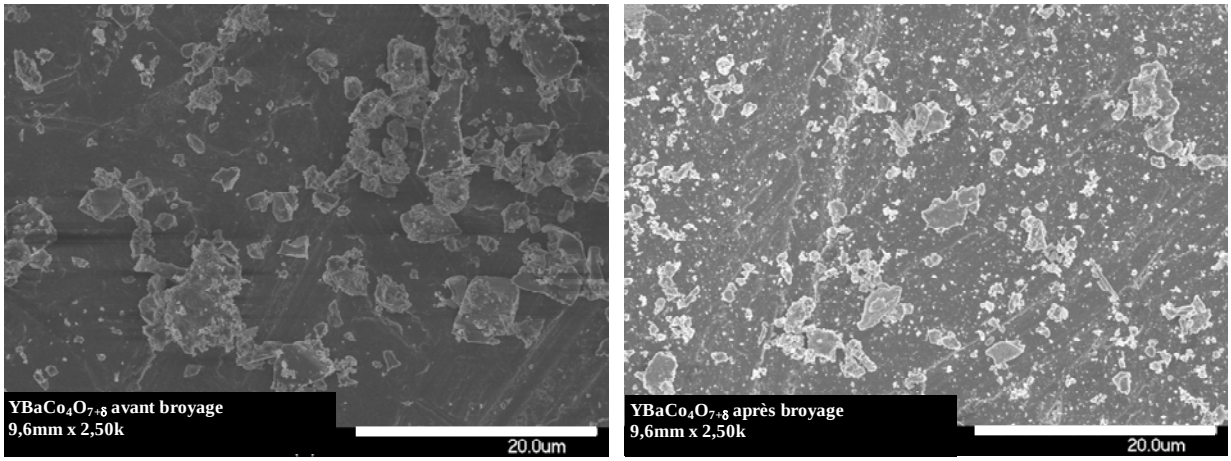


Figure III.5.b.5 : *Aspect de la taille des grains avant et après broyage pendant 25 heures pour la phase $YBaCo_4O_{7+\delta}$*

c. Préparation des encres

Dans des études antérieures, plusieurs proportions massiques différentes de composite ont été étudiées sur des composés similaires [Ehora2007b, Ehora2008] et les meilleures performances avaient été obtenues pour les proportions massiques de 70% de matériau de cobaltite et 30% de YSZ (70/30). Pour cette première étude, nos composites sont basés sur ces teneurs, qui devront sans doute être optimisées par la suite, cependant, les tenues des cathodes 70/30 sur les pastilles d'électrolyte s'avèrent très satisfaisantes.

La préparation de chacune des encres est réalisée selon le protocole suivant :

- Les poudres de composites 70/30 préparées sont introduites dans les jarres du broyeur planétaire avec 2% sur la masse sèche de dispersant (T01 cerlase) et de l'acétone pour un broyage d'une durée d'une heure.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

- Après broyage, le mélange solvant+poudre est versé dans un bécher, ainsi que l'acétone qui a servi au lavage des jarres et des billes pour récupérer la poudre résiduelle. 65% de liant terpénoïde est ensuite introduit et l'ensemble est tenu sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. L'acétone est ensuite partiellement évaporée pour augmenter la viscosité de l'encre. Pour cela, le bécher est recouvert d'un film plastique transparent percé de petits trous et placé sous une hotte avec une agitation magnétique très lente. Dans ce cas, l'évaporation du solvant est très lente, entre 48h et 72h en fonction de la quantité d'acétone rajoutée. Les encres ainsi obtenues ont une viscosité satisfaisante et surtout nous pouvons noter leur bonne homogénéité et l'absence de grumeaux.

d. Technique de dépôt des encres sur les pastilles

Deux types de techniques ont été testés, à savoir le dépôt classique par pinceau, et le dépôt par sérigraphie semi-automatique. Pour la technique par pinceau, la surface latérale de pastille est protégée par du téflon et l'électrode est déposée au pinceau sur les deux faces de la pastille.

Pour la technique par sérigraphie, la pastille est placée dans un socle troué, à travers lequel une aspiration est faite pour maintenir la pastille lors du dépôt. Une toile constituant le cache est ensuite placée au-dessus de la pastille. Ce cache ne laissera passer l'encre que sur seulement un disque de 8 mm de diamètre composé d'un maillage de 50 µm environ. La distance surface de pastille/toile est d'environ 1,5 mm. L'encre est ensuite appliquée sur la pastille à l'aide de patins qui la poussent sur la surface du disque avec une vitesse de 70 $mm.s^{-1}$ et une pression de 6 kg. La pastille avec son dépôt d'encre est ensuite placée dans une étuve à 100°C pendant 1 heure pour permettre l'évaporation du liant. Quand le premier dépôt est sec, l'encre est déposée sur la seconde surface selon la même méthode.

e.Température de traitement des encres

Pour des dépôts au pinceau, plusieurs températures de chauffage avaient été testées auparavant pour des composites similaires [Ehora2007b]. Les meilleurs résultats avaient été obtenus pour une température d'accroche de 800°C. Nous avons conservé cette température de traitement pour toutes les pastilles où l'encre est déposée par pinceau car les couches ainsi traitées présentent des tenues mécaniques tout à fait satisfaisantes. Ceci nous permettra aussi de comparer nos résultats avec ceux obtenus auparavant avec les mêmes conditions de traitement thermique.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Pour les dépôts effectués par sérigraphie, trois températures de chauffage ont été testées : 700°C, 750°C et 800°C.

Quel que soit le type de dépôt, le programme de chauffe suivi reste identique : une montée lente de la température ambiante à 500°C en 12 heures, puis une montée rapide de 500°C à la température d'accrochage en 2h, suivi d'un refroidissement de la température d'ancrage à la température ambiante en environ 6 heures.

Quelle que soit la température de traitement, les dépôts effectués par sérigraphie ne présentent aucune différence notable de texture ou d'adhérence. La température de 800°C est donc finalement retenue pour garder une homogénéité de traitement avec les dépôts réalisés par pinceau.

IV. Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance complexe

1. Dispositif expérimental

Les cellules montées pour la caractérisation des matériaux de cathode sont de deux types qui se différencient légèrement en fonction de la méthode de dépôt.

Lorsque le matériau de cathode est déposé par pinceau, les cellules montées sont constituées de deux couches symétriques de matériau déposé sur les deux surfaces de la pastille de CGO. Sur ce type de montage, l'électrode de travail et la contre-électrode sont constituée du même matériau (Fig IV.1.1)

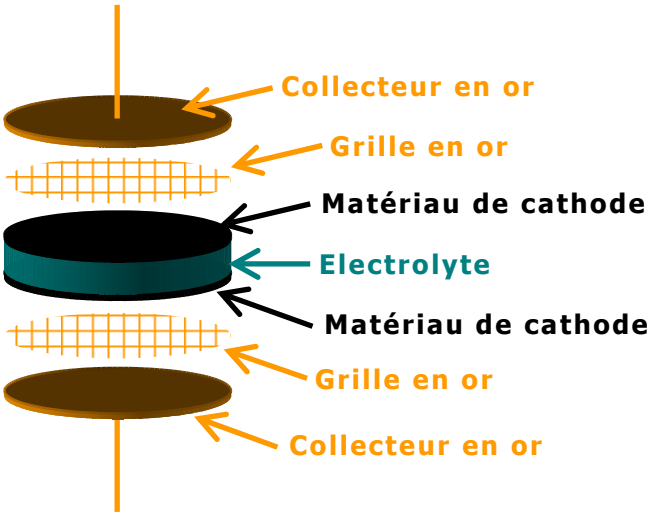


Figure IV.1.1 : *Cellules symétrique cobaltite/CGO/cobaltite*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Lorsque le matériau de cathode est déposé par sérigraphie, les cellules montées sont également constituées de deux couches symétriques de matériau déposé sur les deux surfaces de la pastille de CGO. Le dépôt ne couvre pas totalement la surface de l'électrolyte. En effet, le diamètre de la surface est d'environ 10 mm, et le diamètre du matériau déposé est d'environ 8 mm. Sur ce type de montage, l'électrode de travail et la contre-électrode sont constituées du même matériau (Fig IV.1.2). Cette spécificité nous est imposée par le fonctionnement du sérigraphieur.

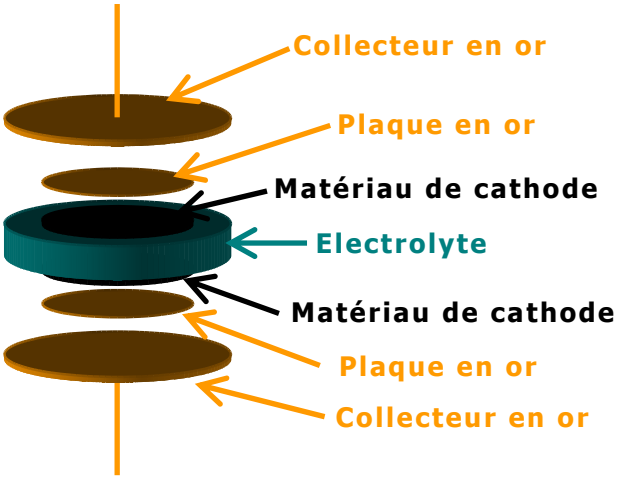


Figure IV.1.2 : *Cellules symétrique cobaltite/CGO/cobaltite*

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, les cellules cobaltite/CGO/cobaltite sont disposées dans une cellule de mesure élaborée au laboratoire. Les tubes porteurs sont en alumine, les collecteurs et les plaques sont en or. Les plaques en or servent à éviter tout contact entre le collecteur et l'électrolyte. La cellule de mesure est étanche pour permettre de travailler sous atmosphère contrôlée. Elle est conçue pour travailler à une température maximale de 1100°C (Fig IV.1.3).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

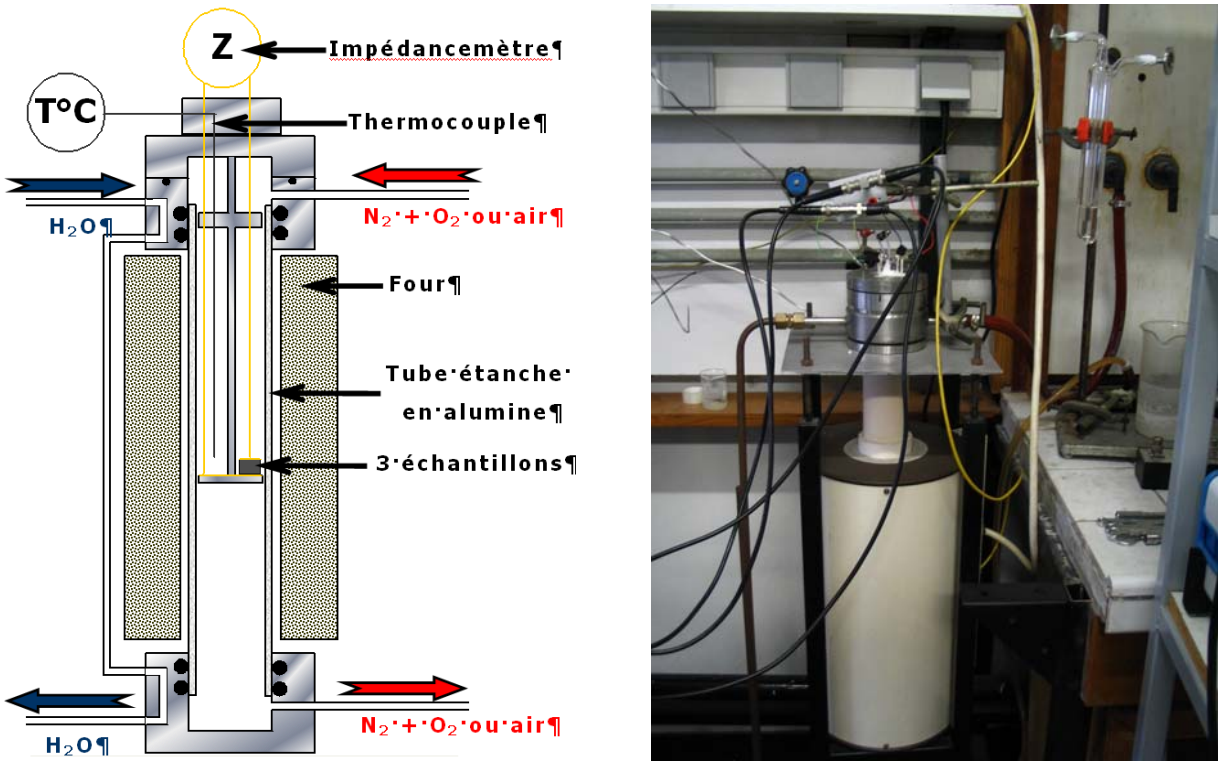


Figure IV.1.3 : *Schéma de la cellule de mesure électrochimique à gauche et la photo à droite*

2. Les mesures d'impédance

Tous les échantillons ont étés étudiés suivant le même protocole : L'appareillage utilisé pour les mesures d'impédance des matériaux de cathode est le solartron 1260, qui fonctionne dans une gamme de fréquence de 10^{-5} - $3{,}2.10^{7}$ Hz. L'amplitude du signal imposé au cours des mesures est de 50 mV, de ce fait, les mesures sont effectuées dans des conditions proches du courant nul. Les spectres d'impédance mesurés sont traités et affinés à l'aide du programme ZView 3.1 (Zview version3.1 Scribner Associates Inc. copyright 1990-2007).

Pour aider à la séparation des différents phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la réaction de cathode, les spectres ont été successivement enregistrés à l'air puis sous différentes pressions partielles d'oxygène (variation de pO_2 de 1 à 10^{-5} atm) en utilisant un mélange de O_2/N_2. Le domaine de température étudié s'échelonne entre 500°C et 750°C.

L'étude que nous avons menée a pour objectif d'une part, d'évaluer les performances des différents matériaux de cathode en fonction de leur dimensionnalité et d'autre part, d'analyser les spectres d'impédance pour essayer d'identifier et d'analyser les différents phénomènes qui se produisent au sein de la cathode lors de la réaction d'électrode. Les mesures d'impédances ont été effectuées sur 5 composés : $Ba_2Co_9O_{14}$, $Ca_3Co_2O_6$, $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, $YBaCo_2O_{5+\delta}$,

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

$YBaCo_4O_{7+\delta}$. Les résistances mesurées pour chaque matériau sont normalisées par la surface de l'électrode pour obtenir les valeurs des résistances de polarisation selon la formule :

$$R_P = \frac{R_E \times S}{2}$$

Avec R_P en $\Omega.cm^2$ ou R_E = résistance de l'électrode mesurée en Ω et S = la surface de dépôt en cm^2. Cette normalisation est effectuée en considérant que les deux dépôts de matériau de cathode de part et d'autre de l'électrolyte sont identiques.

3. Stabilisation et tenue dans le temps des cellules électrochimiques

Au cours des mesures, les temps de stabilisation des résistances de polarisation des matériaux varient suivant de la nature des phases ainsi que la technique de dépôt des cathodes utilisée. Pour cette étude, les mesures ont donc été effectuées après avoir atteint la stabilisation. Celle-ci est considérée comme atteinte lorsque l'évolution de la résistance entre deux mesures de polarisation (R_p) consécutives séparées d'une heure est inférieure à 10%. Avant la mise en route des cycles de mesures, les cellules sont d'abord stabilisées à 750°C à l'air, en général la stabilité est atteinte au bout de 400 heures en moyenne et les cycles de mesures peuvent alors commencer.

A titre d'exemple, voici les évolutions observées pour le composite $Ba_2Co_9O_{14}$/CGO déposé par sérigraphie, la stabilisation de Rp est atteinte au bout de 600 heures. Une diminution progressive de la valeur totale de la résistance de polarisation est observée. Le spectre d'impédance évolue nettement avec disparition au cours du temps du cercle à plus hautes fréquences (Fig. IV.3.1).

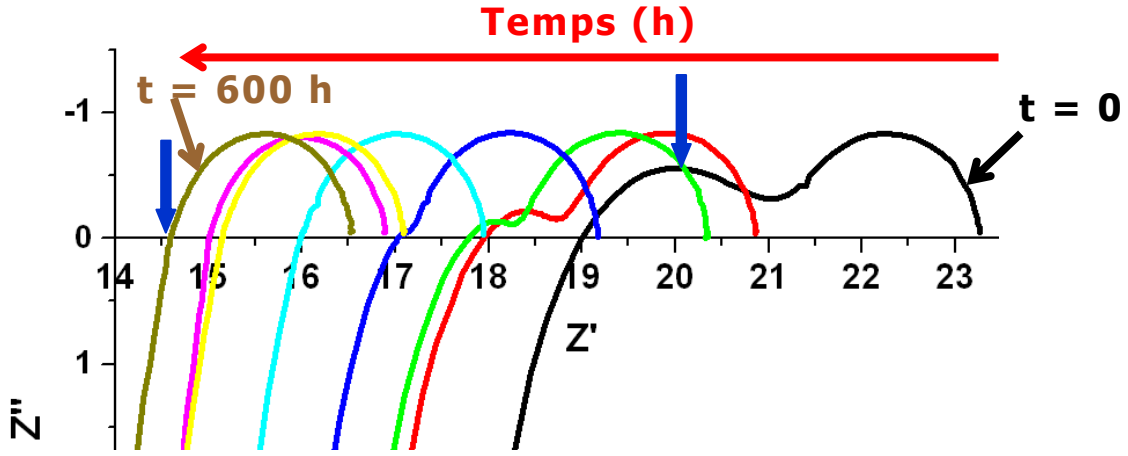


Figure IV.3.1 : *Evolution des spectres d'impédances au cours du temps à 750°C du composite $Ba_2Co_9O_{14}$/CGO déposé par sérigraphie*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Pour le composite $Ca_3Co_2O_6$/CGO déposé par sérigraphie, la stabilisation de Rp est atteinte au bout de 600 heures. La valeur de la résistance de polarisation diminue avec le temps (Fig. IV.3.2), mais l'allure générale du spectre n'est pas modifiée.

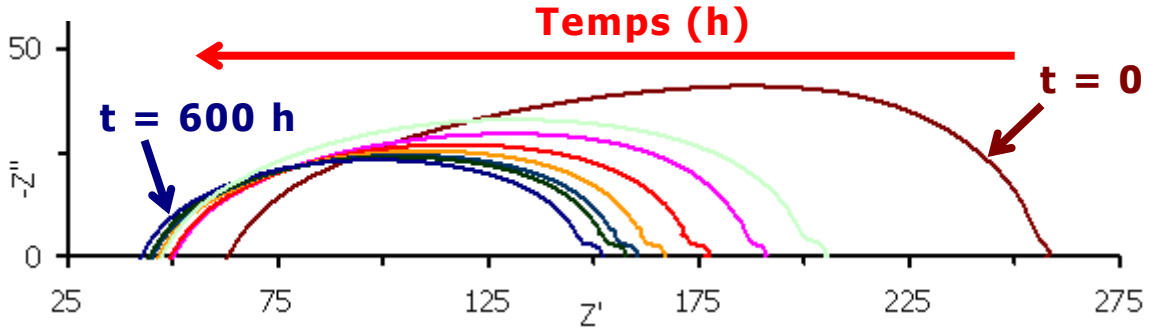


Figure IV.3.2: *Evolution des spectres d'impédances du composite $Ca_3Co_2O_6$/CGO déposé par sérigraphie au cours du temps à 750°C*

Les performances d'un matériau d'électrode dépendent fortement de sa microstructure (taille des particules, fabrication des encres, température d'accrochage), les comparaisons des performances d'un matériau à l'autre sont de ce fait délicates. Le temps de stabilisation initial doit permettre à la couche de cathode de s'homogénéiser d'un point de vue morphologique (porosité) et de permettre une amélioration du contact à l'interface électrode/électrolyte, qui souvent se traduit par une diminution de la résistance de polarisation. Cependant, si le spectre d'impédance d'un matériau évolue constamment au cours du temps sans se stabiliser, alors nous pouvons suspecter une détérioration de la cathode, qui peut s'accompagner par exemple de l'apparition de nouvelles phases. Pour contrôler la qualité des couches de cathode et leur évolution lors des mesures électrochimiques, des analyses MEB et DRX ont été menées systématiquement sur les différents composites, avant et après les mesures d'impédances.

V. Analyse de la conductivité

Comme il a déjà été mentionné précédemment, les diagrammes d'impédances sont constitués de demi-cercles associés à des gammes de fréquences caractéristiques des phénomènes se déroulant au niveau de la cellule. En général, plus le domaine de fréquence est faible et plus la cinétique du mécanisme mis en jeu est lente. Dans notre domaine de température de travail (500-750°C), les spectres d'impédance enregistrés sur nos cellules ne montrent pas les demi-cercles relatifs à la réponse de l'électrolyte car CGO est très bon conducteur dans ces

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

domaines de températures. Les spectres commencent à une valeur R_I correspondant à la somme de la résistance d'électrolyte avec celle globale des contacts et des fils du montage. Les demi-cercles qui suivent correspondent donc à la réponse de la cathode:

- A haute fréquence (HF) : diffusion des ions dans les grains, réaction à l'interface électrode/électrolyte
- A moyenne fréquence (MF) : diffusion des espèces
- A basse fréquence (BF) : phénomènes électrochimiques au niveau de la surface de l'électrode, réaction d'électrode.

Les courbes d'impédance des différents composites ainsi que celles du composé pur $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ ont été enregistrées sous air, sous différentes pressions partielles d'oxygène et sous oxygène pur. Leur exploitation et les résultats qui en découlent seront présentées ci-dessous composite par composite.

1. Composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$

a. Composé pur

Les diagrammes d'impédance du composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ déposé sur CGO enregistrés sous air en fonction de la température sont donnés figure V.1.a.1.

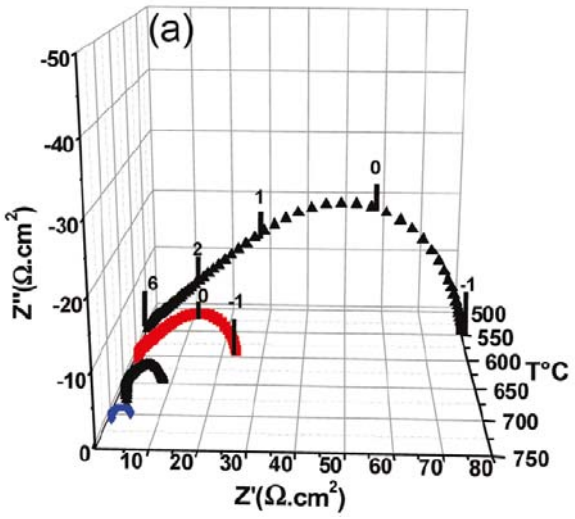


Figure V.1.a.1 : *Evolution des diagrammes d'impédance sous air en fonction de la température pour le composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pur*

Ils présentent un arc de cercle coupant l'axe des abscisses avec un angle de 45° aux hautes fréquences, ce qui est caractéristique d'un circuit équivalent « short Warburg (Ws) » ou d'un circuit type « Gerischer ». Le meilleur affinement est obtenu avec un élément Warburg, mais ceci implique une diffusion anionique dans

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

le matériau (conductivité mixte) qui sera discutée par la suite. La chute verticale négative obtenue aux très hautes fréquences est liée à l'inductance du montage et dépend fortement de l'appareillage utilisé. Au-dessus de 400°C, aucune contribution de l'électrolyte (CGO) et des joints de grain ne sont observée. La résistance de polarisation (Rp) correspond à la réponse de la cathode. Elle obéit à la loi d'Arrhenius avec des valeurs variant de 4 à 400 $\Omega.cm^2$ pour des températures comprises entre 700°C et 500°C. A 700°C, la résistance de polarisation du composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pur (4 $\Omega.cm^2$) est plus petite que celle d'un LSM (environ 30 $\Omega.cm^2$), mais plus grande que celle d'un LSCF (environ 0,5 $\Omega.cm^2$) [Ralph2003]. L'énergie d'activation du composé est de 1,55 eV, ce qui est de même ordre de grandeur que celle de LSM ou de LSCF (Fig. V.1.a.2). A ce niveau, il est important de préciser que dans notre montage, les couches de cobaltites ne sont pas recouvertes d'une couche de laque de platine, comme cela est fréquemment utilisé par d'autres groupes. Ainsi, même si nous nous pénalisons probablement au niveau de la résistance totale mesurée (effet de collecte de courant et effet électro-catalytique), notre mesure correspond réellement à l'ensemble des mécanismes intrinsèques au matériau déposé.

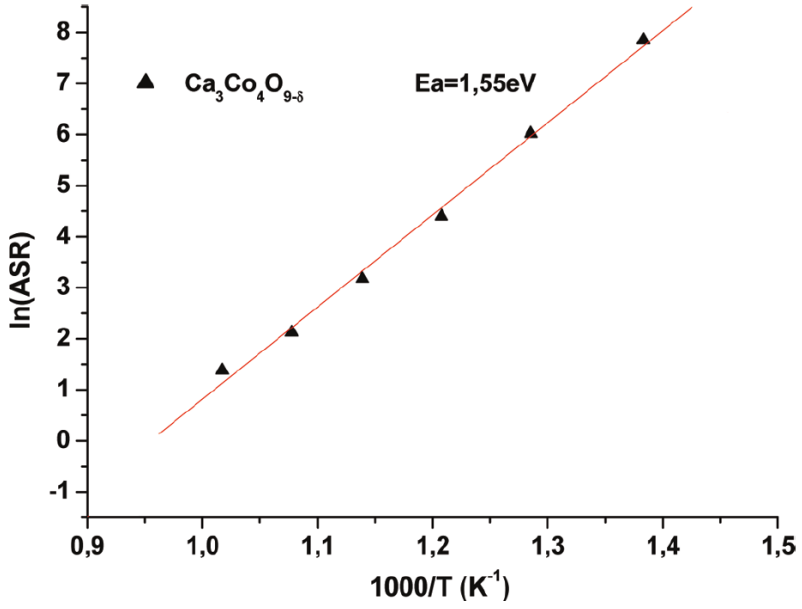


Figure V.1.a.2 : *Courbe d'Arrhenius de la résistance de polarisation et l'énergie d'activation calculée pour le composé pur $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pur*

La littérature a largement discuté des différentes étapes de la réaction d'électrode au point triple [Adler2004, Li2010], qui, selon les conditions, peuvent devenir limitantes. En général, elles sont décrites comme suit [Adler1996, Liu1998] :

i) La diffusion du gaz

ii) L'adsorption/dissociation de l'oxygène à la surface des grains

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

iii) Le transfert de charges

iv) La diffusion des espèces ioniques dans le massif et la surface

v) La diffusion des espèces ioniques aux interfaces électrode/électrolyte

La déconvolution du diagramme d'impédance en demi-cercles élémentaires, affinés par un circuit équivalent correspondant, permet donc d'atteindre les différentes étapes de cette réaction d'électrode. Pour le composé pur $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, les diagrammes sont déconvolués par le circuit équivalent donné en figure V.1.a.3. L1 correspond donc à l'inductance du montage discuté plus haut et la résistance R1 traduit la somme des résistances de l'électrolyte, des fils et de l'ensemble des contacts dans la cellule de mesure.

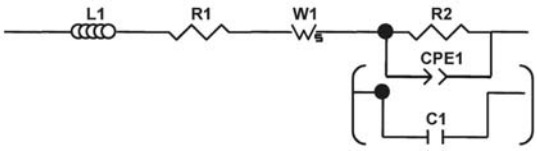


Figure V.1.a.3 : *circuit équivalent utilisé par l'affinement du composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$*

La réaction d'électrode implique donc un short Warburg (Ws) aux hautes fréquences et en deuxième partie, à plus basse fréquence, une résistance (R2) en parallèle avec un CPE (Elément à Phase Constante). Ces deux circuits sont en général associés à des phénomènes de diffusion de l'oxygène. L'impédance d'un CPE peut être exprimée selon la formule suivante :

$$Z = \frac{1}{B \times (j \times \omega)^{\alpha}}$$

Où B est une constante indépendante de la fréquence, ω est la fréquence angulaire et α un terme exponentiel. Lorsque α = 1, le CPE devient une capacité pure, c'est ce qui est observé aux températures supérieures à 650°C.

Ce circuit est utilisé pour affiner les diagrammes d'impédance sous air, sous différentes pressions partielles d'oxygène et sous différentes températures. Il est similaire à celui utilisé pour affiner les diagrammes d'impédance du composé $Sr_{1-x}La_xCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCF), déposé sur CGO [Grunbaum2006]. Ce dernier est reconnu comme étant un conducteur mixte (électronique et ionique ou MIEC) et est considéré comme un matériau d'électrode prometteur du fait de sa conductivité ionique élevée [Mantzavinos2000]. Pour LSCF, l'arc de cercle observé aux hautes fréquences (affiné par un Warburg) est attribué aux procédés de transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte et le Warburg a été utilisé pour expliquer la diffusion ionique à cette interface. En considérant les lacunes en oxygène dans les couches rocksalt et les possibles chemins de diffusion ionique dans ces blocs, nous pouvons par analogie avec LSCF, associer le Ws au même phénomène de

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

diffusion ionique à l'interface électrode/électrolyte. De plus, de très récentes mesures de perméation sur des pastilles denses frittées par Spark Plasma Sintering (SPS) montrent une diffusion de l'oxygène dans $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, qui confirme ses capacités de conduction ionique. Dans ce cas, rappelons-nous de la description de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ donnée dans la section précédente : sandwich de blocs conducteurs électroniques et d'autres blocs potentiellement mixte iono/électronique. L'arc de cercle à basse fréquence (affiné par une résistance en parallèle avec un CPE) peut être associé à un mécanisme plus lent lié à la diffusion de l'oxygène. Ce dernier englobe l'adsorption-désorption de l'oxygène (gaz), la diffusion de l'oxygène à l'interface cathode/gaz et la surface de diffusion de l'oxygène (gaz et ions). L'absence de demi-cercle supplémentaire sur les diagrammes d'impédance aux températures plus basses peut montrer un procédé de transfert de charge rapide aux interfaces collecteur de courant/électrode et électrode/électrolyte.

Sous air, la comparaison entre W_R (la partie résistance d'un Warburg) et la résistance (R2) montre des ordres de grandeurs similaires en fonction de la température, bien qu'ils soient associés à deux phénomènes électrochimiques distincts (Tableau V.1.a.1).

Température	W_R ($\Omega.cm^2$)	R2 ($\Omega.cm^2$)
700°C	1,29	2,72
600°C	13,1	11,4
500°C	297	71,66

Tableau V.1.a.1 : *Comparaison des valeurs de W_R et R2 en fonction de la température*

Sous pression partielle d'oxygène, comme attendu, l'effet de la diminution de la pression partielle accentue la séparation entre des cercles haute fréquence et basse fréquence (Fig. V.1.a.4). Les faibles PO_2 induisent une forte augmentation de la résistance R2 alors que le Ws est faiblement touché. Ceci est en bonne adéquation avec l'attribution faite plus haut où le circuit à basse fréquence est associé à des mécanismes mettant préférentiellement en jeu l'oxygène gazeux : en diminuant la pression partielle d'oxygène, la vitesse d'échange gaz/cathode s'en retrouve amoindrie et la résistance augmente.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

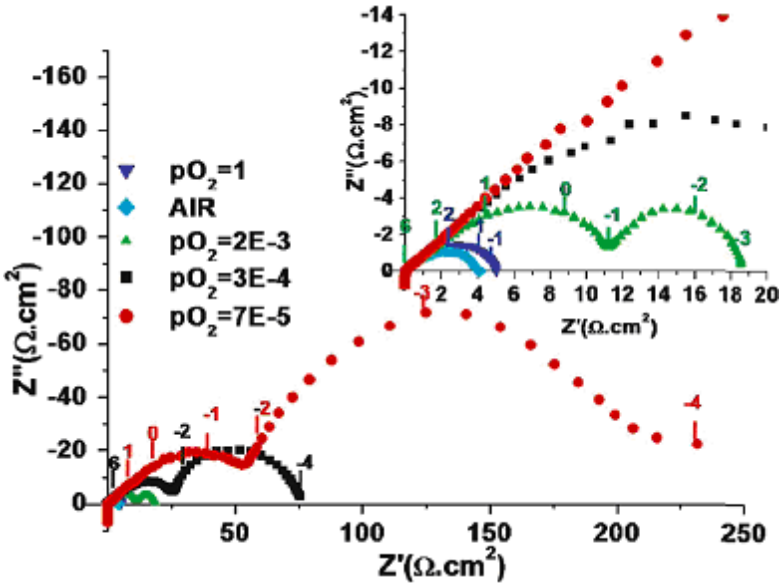


Figure V.1.a.4 : *influence de la pression partielle d'oxygène sur les diagrammes d'impédances de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ à 700°C*

Comme attendu, nous pouvons observer que pour $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, la valeur de la résistance de polarisation augmente quand la pression varie de la pression atmosphérique (PO_2 = 0,2 atm) à une pression PO_2 = 1 atm, dans la gamme de température étudiée. L'amplitude de ce phénomène attendu pourrait également être la conséquence d'une forte sensibilité des blocks rocksalt vis-à-vis de l'oxydation conduisant à une sous-stœchiométrie en oxygène variable et à un ratio Co^{III}/Co^{II} plus élevé. Dans ce cas, la concentration en lacunes d'oxygène diminuerait de façon suffisante pour abaisser la mobilité ionique de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ et induirait la détérioration des performances électrochimiques sous pression partielle d'oxygène élevée. Ce comportement est actuellement en cours d'étude, mais il apporte un indice supplémentaire sur la mobilité ionique intrinsèque de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ qui dépendrait fortement de la concentration de lacunes d'oxygène.

L'analyse des diagrammes d'impédance en fonction de la pression partielle d'oxygène peut permettre de distinguer les phénomènes associés à chaque partie du circuit équivalent. Il a été montré qu'en général, lorsque la concentration en lacunes d'oxygène reste constante en fonction de la pression partielle d'oxygène, la résistance de polarisation varie selon la relation suivante [Takeda1987, Siebert1995, Mizusaki1987] :

$$Rp = (Rp)_0 \times (PO_2)^{-m}$$

Le facteur m caractérise l'étape limitante de la réaction de réduction de l'oxygène au niveau de l'électrode. :

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

- m = 1, l'étape limitante est la diffusion moléculaires dans la microstructure de l'électrode
- m = 0,5, l'étape limitante est la réaction de dissociation de l'oxygène incluant l'adsorption/désorption et la réduction
- m ≤ 0,25, l'étape limitante est la réaction de transfert de charges et la diffusion ionique.

Les variations logarithmiques exprimant les résistances W_R et R2 en fonction de la pression partielle d'oxygène sont donnée en figure V.1.a.5.

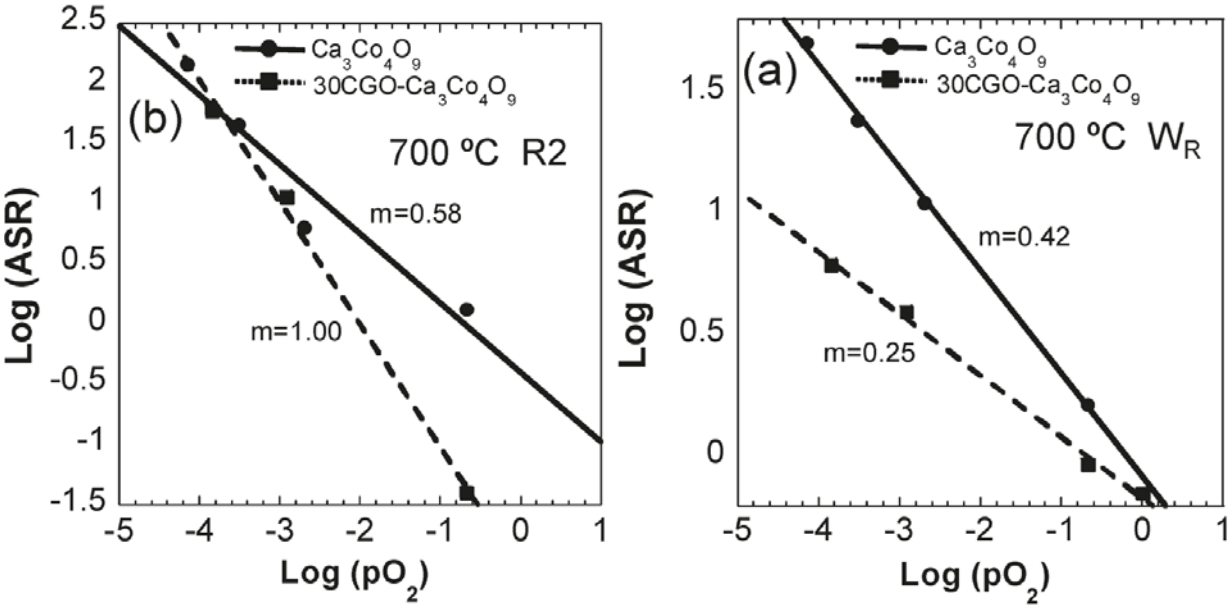


Figure V.1.a.5 : *Evolution de la résistance de polarisation de R2 (a) et WR (b) en fonction de la pression partielle d'oxygène*

Ces valeurs ne sont que des approximations, mais elles peuvent être des indications sur les phénomènes considérés.

Pour la résistance R2, la valeur calculée est m = 0,58. Ceci montre que la dissociation de l'oxygène gazeux, avec ses intermédiaires, est l'étape limitante. Nous pouvons considérer que cette dissociation est freinée par la faible porosité de la cathode observée par microscopie, qui limite la diffusion de l'oxygène gazeux au sein de l'électrode. C'est donc l'adsorption/désorption qui contrôle la réduction. De plus, comme nous avons pu le voir précédemment, la réactivité électrochimique de la cathode semble aussi limitée par la concentration en lacunes d'oxygène. Ces dernières vont surtout jouer un rôle pour la réduction des différentes espèces de l'oxygène potentiellement présentes à l'interface électrode/électrolyte et pour aider à la diffusion dans l'électrolyte.

En effet, pour l'évolution de la partie résistance du Warburg (W_R), une valeur de m = 0,42 est calculée, ce qui laisse supposer que les phénomènes de

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

réduction et de diffusion à l'interface électrode/électrolyte sont limités. Il semble exister une barrière de diffusion des ions entre la cathode et l'électrolyte associée à l'interface électrode/électrolyte.

Dans le cas d'un conducteur mixte (ionique et électronique), la surface de contact électrode/électrolyte est utilisée pour le transfert des ions oxygène (O^{2-}), mais le volume de la cathode est utilisé pour la réaction de dissociation conduisant à la formation des ions O^{2-}. Ceci indique que les étapes intermédiaires se déroulant dans le matériau de cathode seront plus dépendantes de la pression partielle d'oxygène, alors qu'à l'interface les espèces limitantes seront les espèces oxygène dissocié (O^-, $O^{\cdot}$, O^{2-}…). Ceci est en accord avec la diminution observée de la résistance à basse fréquence lors de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène, alors que son influence reste limitée sur la partie résistance à haute fréquence. Cependant, la valeur de la résistance R2 ne chute pas jusqu'à zéro sous oxygène pur, ceci indique qu'il existe une limite pour la réaction de dissociation du gaz.

D'après les images MEB données en figure V.1.a.6, la texture épaisse et assez dense du composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pourrait être partiellement responsable des phénomènes de résistance (haute fréquence, basse fréquence) détaillés précédemment.

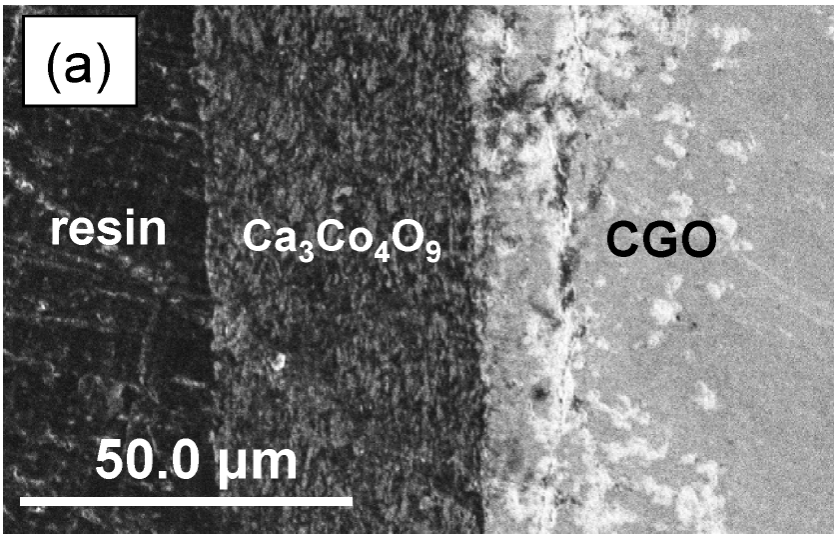


Figure V.1.a.6 : *Images MEB d'une tranche de la pastille avec le matériau $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pur déposé*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

b. Composite 70% $Ca_3Co_4O_9$-30% CGO

Il est reconnu dans le domaine des cathodes, que le fait de mélanger le matériau de cathode avec un conducteur ionique peut améliorer ses propriétés électrochimiques. En effet, dans le cas du composé $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$ étudié sur CGO, les meilleurs performances sont obtenues pour un ratio 70% $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$/30%CGO [Li2008]. Pour essayer d'améliorer les performances de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ et notamment diminuer la résistance à l'interface, nous avons commencé l'étude de composites $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$/CGO. La première composition abordée est de 70% en masse de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ avec 30% de CGO. Les évolutions des spectres d'impédances en fonction de la température (Fig. V.1.b.1), montrent une nette diminution de la résistance de polarisation du composite par rapport au composé pur (Rp = 1 à 20 $\Omega.cm^2$ pour des températures variant de 760°C à 540°C). Le circuit utilisé pour affiner les diagrammes d'impédance est le même que celui utilisé pour le composé pur en fonction des températures, sous air et sous différentes pressions partielles d'oxygène.

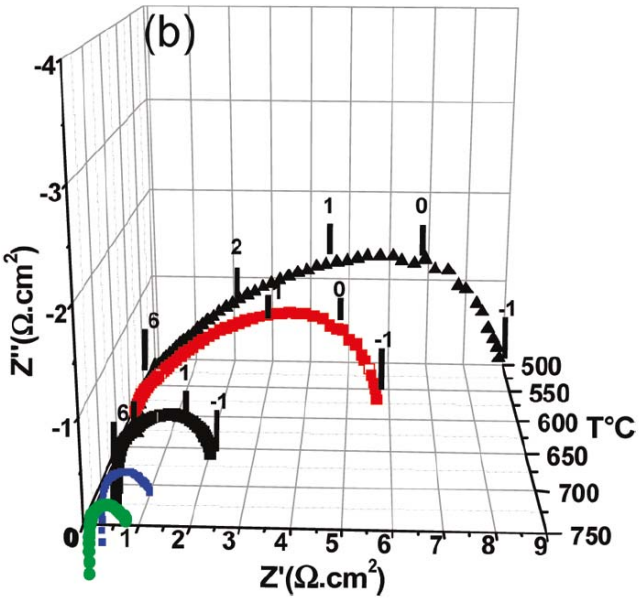


Figure V.1.b.1 : *Evolution des diagrammes d'impédance sous air en fonction de la température pour le composite 70%$Ca_3Co_4O_{9-\delta}$/30% CGO*

L'énergie d'activation calculée pour le composite est de 1,22 eV, ce qui est légèrement plus faible que celle calculée pour le composé pur (E_a = 1,55 eV) (Fig. V.1.b.2).

Le contrôle des échantillons par DRX, après les tests électrochimiques, ne montre aucune phase nouvelle, aucune réaction n'a été observée entre le composé $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ et CGO.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

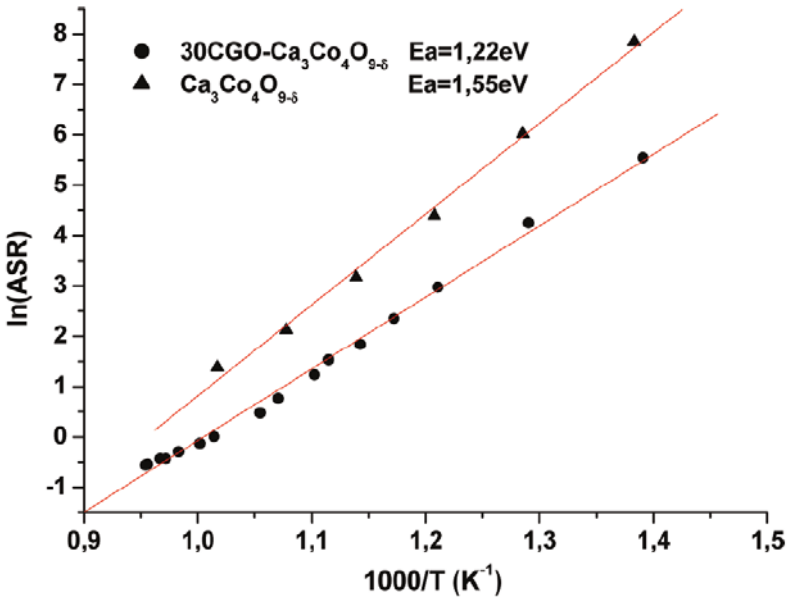


Figure V.1.b.2 : *Courbe d'Arrhenius de la résistance de polarisation et l'énergie d'activation calculée pour le composé pur $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pur et le composite 70%$Ca_3Co_4O_{9-\delta}$/30% CGO*

Trois raisons majeures peuvent expliquer l'effet positif de l'ajout de CGO sur la réaction d'électrode:

- La réduction de la différence de coefficient d'expansion thermique entre la cathode et l'anode (Fig. V.1.b.3) : α = 9 – 10.10^{-6} K^{-1} pour $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pur, α = 10 – 11.10^{-6} K^{-1} pour 70% $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$/30% CGO et α = 11 – 12.10^{-6} K^{-1} pour CGO [Nagasawa2009], qui améliore l'interaction entre la cathode et l'électrolyte en réduisant la barrière de diffusion ionique. Cependant les nuances sont faibles, et il est notable que $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ apparaît comme très prometteur en termes de compatibilité mécanique avec CGO.

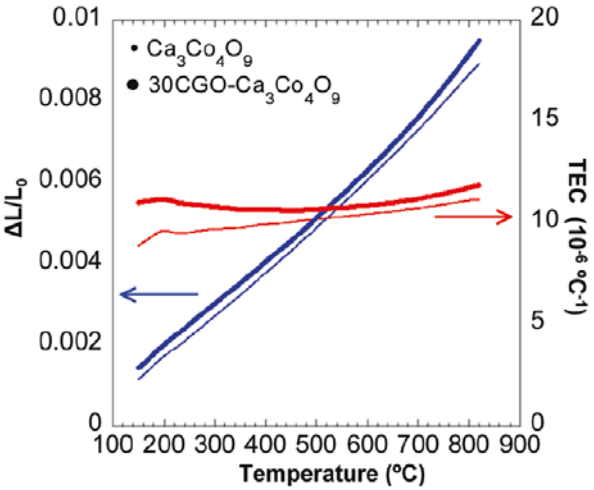


Figure V.1.b.3 : *Expansions thermiques linéaire et coefficients d'expansion thermique en fonction de la température pour $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pur et le composite 70%$Ca_3Co_4O_{9-\delta}$/30% CGO*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

- L'amélioration des processus électrochimiques ayant lieu dans le volume de la cathode, notamment en aidant à la diffusion des espèces, surtout sous forme O^{2-}, par l'augmentation de la concentration en points triples. Les chemins de diffusions sont alors plus nombreux et la résistance diminue (Fig. V.1.b.4).

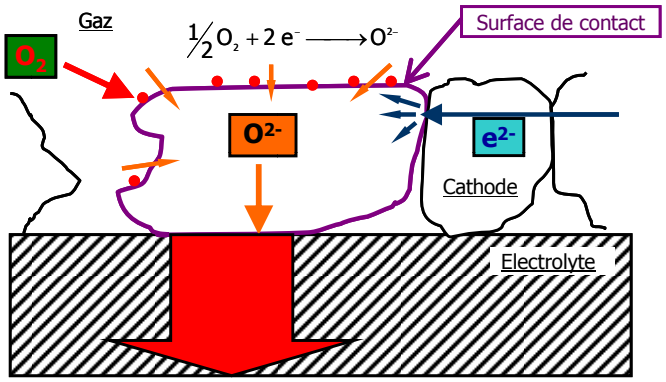


Figure V.1.b.4 : *Réduction de l'oxygène via un conducteur mixte, montrant l'accroissement de la surface réactionnelle*

Ces deux raisons vont jouer un rôle majeur sur l'abaissement des valeurs de la partie résistance W_R à haute fréquence.

- La troisième raison est la porosité : dans le cas du composite, la porosité est augmentée, comme observé sur la figure V.1.b.5. Cette amélioration va favoriser les étapes d'absorption/désorption et jouer un rôle sur la diminution de la résistance R2 à basse fréquence.

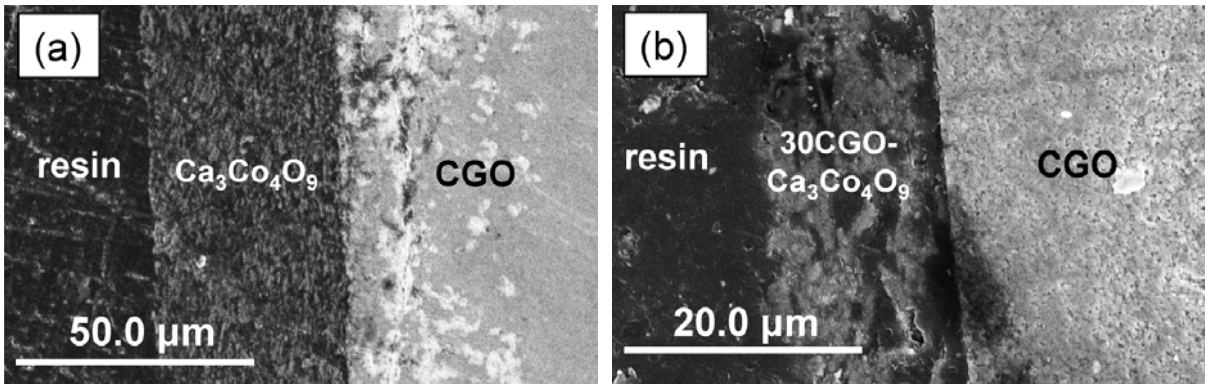


Figure V.1.b.5 : *Images MEB d'une tranche de la pastille avec le matériau $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pur déposé (a) et le composite déposé (b)*

Ceci est corroboré par l'affinement des diagrammes d'impédances obtenus pour le composite, qui montre des valeurs plus basses pour les résistances R2 (meilleure diffusion ionique) et W_R (concentration de points triples plus élevé) (Fig. V.1.b.6).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

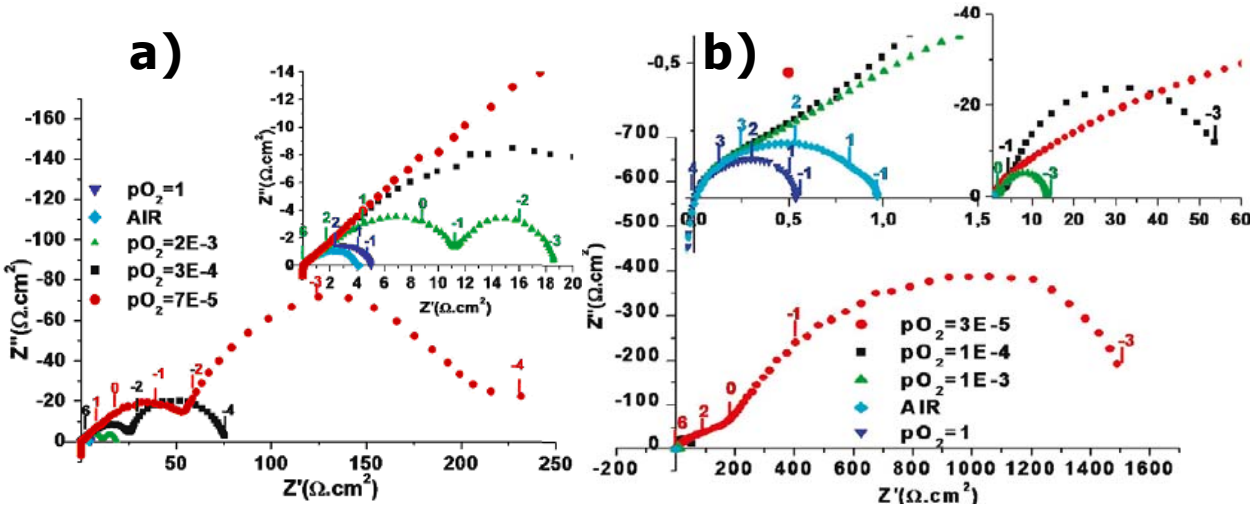


Figure V.1.b.6 : *Influence de la pression partielle d'oxygène sur les diagrammes d'impédances de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ (a) et du composite(b) à 700°C*

Pour les évolutions en fonction des pressions partielles d'oxygène à 700°C et 760°C, Il est observé :

- Pour la résistance R2, une valeur de m ≈ 1 environ, ce qui montre l'importance de l'effet de l'ajout de CGO sur la mobilité ionique (O^{2-}) dans le matériau. En effet, cette valeur montre que l'étape limitante de ce processus est essentiellement associée aux phénomènes d'absorption de l'oxygène gazeux et de sa diffusion dans le matériau poreux. D'ailleurs, les arcs de cercle relatifs à ces derniers disparaissent sous air et ne sont pas observée sous oxygène pur (Fig. V.1.b.6).
- Comme attendu pour un conducteur mixte (électronique et ionique), pour le Warburg, m = 0,25, ce qui est caractéristique des phénomènes de transfert de charges aux points triples, la diffusion des ions O^{2-} dans le composite n'est plus gênée par une barrière de diffusion à l'interface électrode/électrolyte.

c. Bilan

Après plusieurs cycles de mesures sous air, sous différentes pressions partielles d'oxygène à différentes températures, les diagrammes d'impédances enregistrés lors d'un dernier cycle après retour à l'air ne montrent aucune évolution notable de résistance ohmique R1 de la cellule (Fig. V.1.c). En général, une détérioration mécanique de la couche de cathode conduit à une augmentation de cette résistance. Il en est de même pour une réaction chimique qui pourrait se produire à l'interface électrode/électrolyte ou pour une décomposition du matériau dans le temps, qui conduirait à la formation d'une phase secondaire amorphe que nous n'aurions pas pu détecter par DRX.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Nous pouvons donc conclure que le matériau pur ainsi que le composite montrent une bonne stabilité chimique vis-à-vis de CGO ainsi qu'une bonne stabilité mécanique et chimique dans le temps.

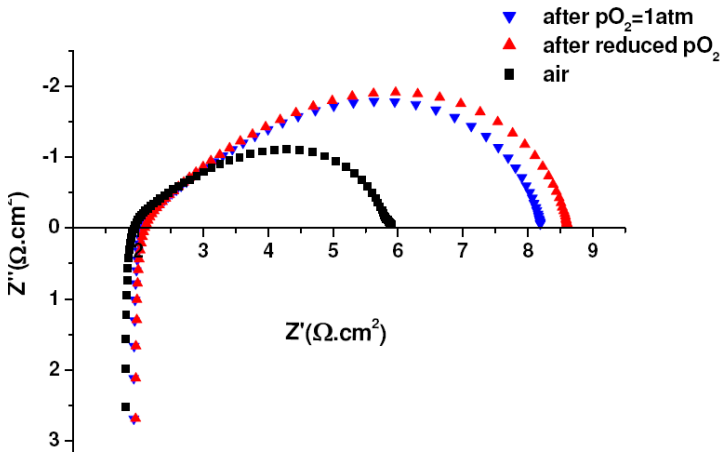


Figure V.1.c : *Résistances ohmiques sous air après plusieurs mesures sous différentes températures et différentes pressions partielles d'oxygène*

En comparant les deux électrodes, il est clair que le matériau pur est moins performant que le composite du fait de sa diffusion ionique (O^{2-}) plus limitée et de la barrière de diffusion des ions à l'interface électrode/électrolyte. Le composite permet d'améliorer ces deux points, notamment en augmentant la concentration des points triples. Néanmoins, d'après les résultats obtenus sur le composé pur ($Ca_3Co_4O_{9-\delta}$), une certaine mobilité ionique intrinsèque au matériau a été mise en évidence. En effet, les valeurs des résistances de polarisation sont faibles et les contributions (basse fréquence)/(haute fréquence) ne sont pas facilement séparable sous air. Les performances électrochimiques du composé pur devraient être améliorées par substitution aliovalente du calcium Ca^{2+} qui conduirait à une proportion $Co^{II/III}$ plus favorable à la création de lacunes dans les blocks rocksalt. De plus, nous avons pu constater l'importance de la microstructure. Entre le composé pur et le composite, les effets sont difficilement comparables du fait des conductions ioniques et des interactions avec CGO qui viennent aussi influencer sur les résultats. Mais elle semble jouer un rôle favorable dans la réactivité du composite. A l'heure actuelle des études sont en cours pour améliorer l'épaisseur et la porosité des couches déposées en optimisant la taille des particules et en utilisant des additifs dans l'encre, comme la cellulose, pour créer de la porosité interne lors de la phase d'accroche.

De plus, des mesures de perméation sur des pastilles denses de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ pur sont en cours pour évaluer les propriétés de conduction ionique de ce

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

matériau, les premiers résultats extrêmement prometteurs confirment son comportement de conducteur mixte ionique/électronique.

2. Composite 70% $Ba_2Co_9O_{14}$-30% CGO

a. Etude préliminaire des lacunes en oxygène

Notre étude vient à la suite d'une étude préliminaire sur cette phase réalisée pendant la thèse de Ghislaine Ehora. Dans ce travail, $Ba_2Co_9O_{14}$ était déposée sur de la zircone stabilisée et a montré des performances intéressantes. Cependant, comme nous l'avons déjà évoqué à propos de cette phase, même si les courbes thermogravimétriques laissent présager une possible non-stœchiométrie en oxygène en fonction de la température, des résultats très récents par perméation n'ont pas montré de diffusion ionique. Il nous a donc semblé nécessaire d'étudier, en conditions réductrices la stabilité ou non de phases $Ba_2Co_9O_{14-x}$. Dans ce cas, les performances de cette phase pourraient être associées à des bonnes propriétés électrocatalytiques liées à une valence mixte active.

La figure V.2.a.1 montre l'ATG de $Ba_2Co_9O_{14}$ sous flux d'un mélange 3% H_2 dans l'argon. Nous remarquons dés 150°C une perte progressive de 3% en masse qui correspondrait à une zone de stabilité de $Ba_2Co_9O_{14}$ réduit. A partir de 400°C, la phase se réduit brutalement pour donner du cobalt métal et du BaO (perte prévue ~20% ; perte observée ~19 % à 800°C). Rappelons que nous sommes dans des conditions fortement réductrices et que la stabilité de la phase jusqu'à 400°C est de bonne augure.

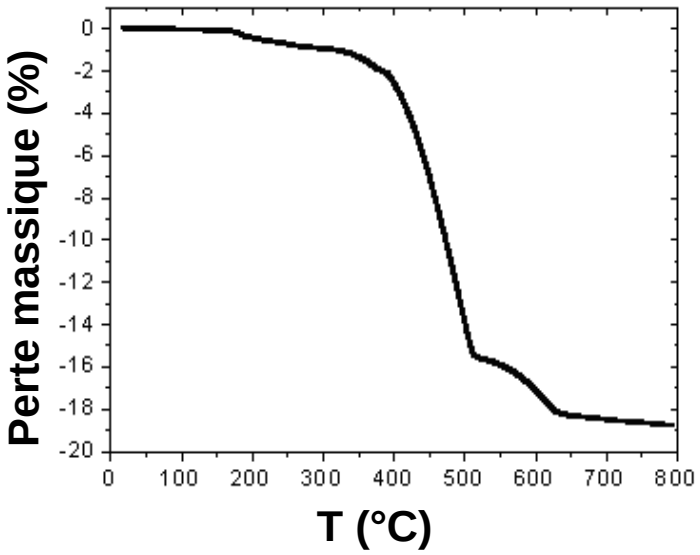


Figure V.2.a.1 : *ATG de $Ba_2Co_9O_{14}$ sous flux d'un mélange 3% H_2 dans l'argon*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Nous avons également pu bénéficier d'expériences en diffraction de neutrons (DN) au LLB sur le spectromètre 3T2. Dans ce cas, de la poudre de $Ba_2Co_9O_{14}$ est placée dans un tube de quartz ouvert, et l'enceinte extérieure (enceinte du four) est tirée sous vide secondaire (P = 10^{-6} mbar). Les conditions sont également plutôt réductrices, mais de manière moindre que précédemment. Les diagrammes de DN ont été collectés, à température ambiante (échantillon standard), à 450°C et 650°C (tube de quartz). Les diagrammes sont présentés sur la figure V.2.a.2. Nous remarquons la ligne de base très modulée par la présence du tube de quartz.

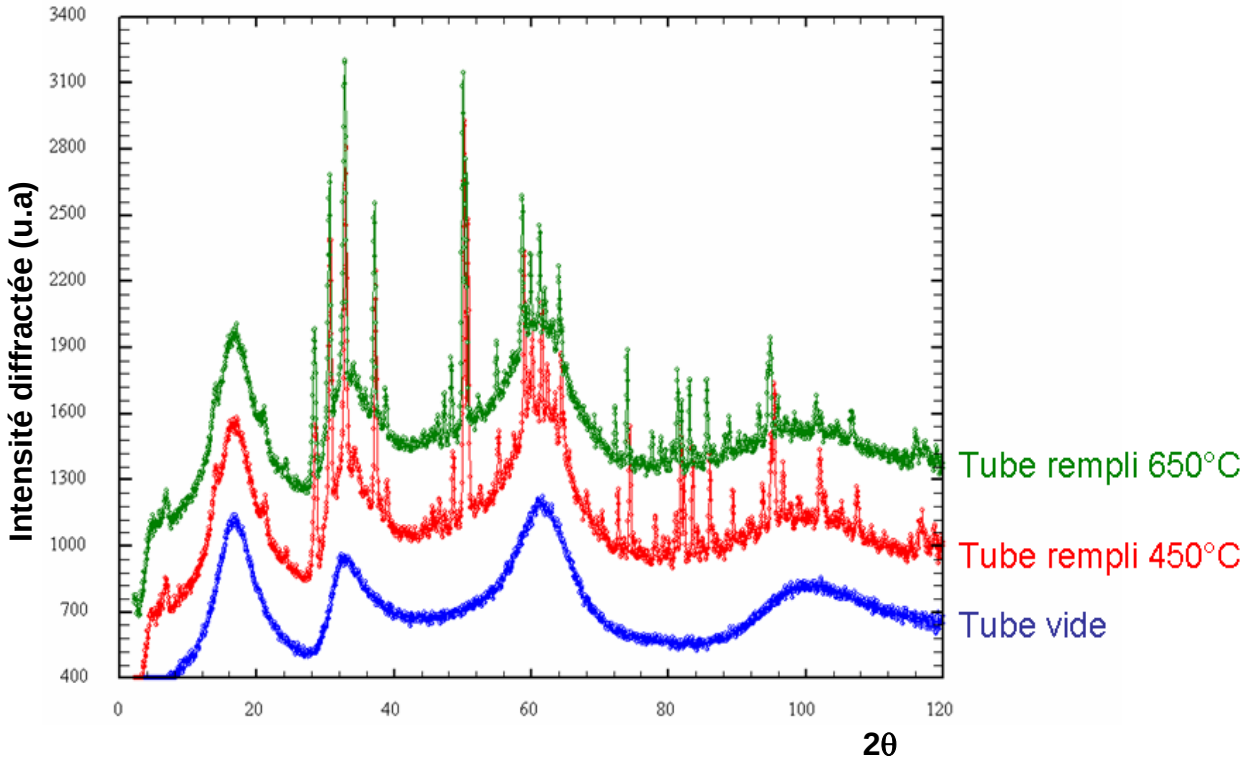


Figure V.2.a.2 : *Diagrammes neutronique du tube vide, de $Ba_2Co_9O_{14}$ à 450°C et de $Ba_2Co_9O_{14}$ à 650°C*

Cependant, cette ligne de base a été simulée point à point et l'affinement consécutif par la méthode Rietveld s'en affranchit. Les affinements sont faits à partir du modèle structural répertorié dans la littérature. Les principaux résultats sont tabulés sur dans le tableau V.2.a.1. Les principaux résultats sont listés ci-dessous :

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

atome	mult	occ	x	y	z	B(Å²)	T (°C), (χ^2, R_{Bragg}, R_f)
Ba1	6	1	1/3	2/3	0,5501(2)	0,17(8)	25°C (2,91, 6,57, 6,80)
					0,5507(3)	1,42(2)	450°C (2,28, 9,37, 10,6)
					0,5498(3)	1,7(1)	650°C (2,02, 10,1, 12,4)
Co1	6	1	0	0	0,5876(4)	0,32(7)	25°C (2,91, 6,57, 6,80)
					0,5861(5)	1,2(1)	450°C (2,28, 9,37, 10,6)
					0,5866(6)	2,2(1)	650°C (2,02, 10,1, 12,4)
Co2	3	1	0	0	½	0,4(8)	25°C (2,91, 6,57, 6,80)
						1,3(1)	450°C (2,28, 9,37, 10,6)
						2,2(2)	650°C (2,02, 10,1, 12,4)
Co3	6	1	2/3	1/3	0,5659(3)	0,3(8)	25°C (2,91, 6,57, 6,80)
						1,2(1)	450°C (2,28, 9,37, 10,6)
						2,2(2)	650°C (2,02, 10,1, 12,4)
Co4	9	1	5/6	1/6	2/3	0,39(8)	25°C (2,91, 6,57, 6,80)
						1,4(1)	450°C (2,28, 9,37, 10,6)
						1,4(1)	650°C (2,02, 10,1, 12,4)
Co5	3	1	1/3	2/3	2/3	0,39(8)	25°C (2,91, 6,57, 6,80)
						1,4(1)	450°C (2,28, 9,37, 10,6)
						1,4(1)	650°C (2,02, 10,1, 12,4)
O1	18	1,00(1)	0,2996(6)	0,1498(3)	0,54337(7)	0,57(4)	25°C (2,91, 6,57, 6,80)
		0,89(1)	0,313(1)	0,1565(5)	0,5440(1)	1,93(7)	450°C (2,28, 9,37, 10,6)
		0,85(1)	0,316(1)	0,158(4)	0,5431(1)	2,5(1)	650°C (2,02, 10,1, 12,4)
O2	6	0,98(1)	0	0	0,6998(2)	0,39(3)	25°C (2,91, 6,57, 6,80)
		0,81(1)			0,6992(3)	0,99(4)	450°C (2,28, 9,37, 10,6)
		0,76(1)			0,6996(3)	1,51(4)	650°C (2,02, 10,1, 12,4)
O3	18	0,99(1)	0,9716(5)	0,4858(3)	0,7043(7)	0,39(3)	25°C (2,91, 6,57, 6,80)
		0,92(1)	0,982(1)	0,4910(5)	0,7032(1)	0,99(4)	450°C (2,28, 9,37, 10,6)
		0,90(1)	0,986(1)	0,493(1)	0,7027(1)	1,51(5)	650°C (2,02, 10,1, 12,4)

Tableau V.2.a.1 : *Résultat de l'affinement Rietveld de $Ba_2Co_9O_{14-x}$ par diffraction de neutrons sous vide secondaire, en fonction de la température*

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température sont conformes à celles observées au chauffage sous air [Ehora2007], et ce malgré le vide secondaire imposé. Le Tableau V.2.a.2 rassemble les valeurs trouvées.

Température (°C)	a (Å)	c (Å)
30°C	5,695(1)	28,913(5)
450°C	5,751(2)	29,491(6)
650°C	5,774(2)	29,659(6)

Tableau V.2.a.2 : *Paramètres de maille de $Ba_2Co_9O_{14}$ en fonction de la température*

Nous ne trouvons pas de présence de phase secondaire avec la température. Les affinements des occupations des cations baryum et cobalt ne

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

conduisent pas à des déviations significatives par rapport à des sites remplis. Les occupations cristallographiques sont fixées à 1 dans les cycles d'affinement finaux.

Les agitations thermiques de l'ensemble des atomes augmentent sensiblement avec la température. Pour limiter le nombre de paramètres affinés, les paramètres d'agitation sont imposés à des valeurs identiques pour certains atomes, en fonction de leur similitude cristallochimique. Malgré des coefficients d'agitation thermique B compris entre 1,5 et 2,5 $Å^2$ à 650°C pour les atomes d'oxygène, un examen détaillé des cartes de Fourier différence résiduelle ne laisse pas entrevoir de chemins de diffusion particuliers. Les agitations sont considérées comme isotropes dans les cycles finaux de nos affinements.

Comme le montre assez nettement le tableau V.2.a.1, les occupations des sites oxygénés sont, dans nos conditions expérimentales, très sensibles à la température, en particulier, le site O2 qui correspond au sommet apical des tétraèdres. A 650°C pour ce site, l'occupation est proche de 75%. La figure V.2.a.3 permet de rappeler les noms associés aux différents sites cristallochimiques.

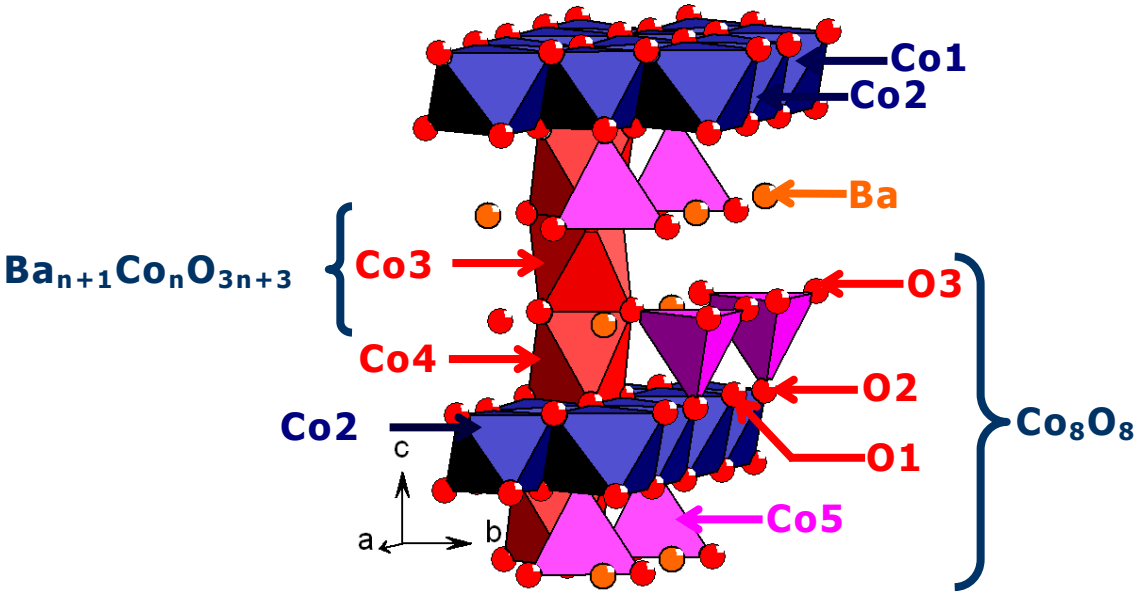


Figure V.2.a.3 : *Structures de $Ba_2Co_9O_{14}$ avec les noms associés aux différents sites cristallochimiques*

Les formules et degrés d'oxydation moyens associés aux différentes températures sont donnés dans le tableau V.2.a.3.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Température (°C)	Formule
30°C	$Ba_2Co_9^{+2,65}O_{13,9}$
450°C	$Ba_2Co_9^{+2,33}O_{12,48}$
650°C	$Ba_2Co_9^{+2,22}O_{12,02}$

Tableau V.2.a.3 : *Perte d'oxygène et valence moyenne du cobalt pour le composé $Ba_2Co_9O_{14-x}$ en fonction de la température*

A 650°C, la perte totale associée la stœchiométrie en $O_{12,02}$ par rapport à la stœchiométrie en O_{14} idéale est de 3,3%, valeur pour laquelle l'ATG sous hydrogène indique un début de dégradation.

Pour conclure cette étude préliminaire, nous dirons que la possibilité de stabiliser une concentration importante de lacunes dans $Ba_2Co_9O_{14}$ existe. Il faut signaler les difficultés que nous avons rencontrées avec cette phase pour obtenir des ATG reproductibles sous air. Et même si la non-stœchiométrie est démontrée en conditions réductrices (3% H_2 dans l'Argon, vide secondaire), nous ne l'avons pas pour l'instant confirmée sous air. La possibilité de lacunes peut expliquer la conductivité électronique déjà mentionnée dans la section précédente et les performances en tant qu'électrode initialement mise en évidence par Ghislaine Ehora. De plus, il ne faut pas négliger que les mesures électrochimiques se font en polarisation, ce qui peut influencer (dans le sens de la réduction) les changements de valence locales.

b. Résultats sous air

Nous avons étudié le composite 70% $Ba_2Co_9O_{14}$ + 30% CGO (70-30CGO) déposé par sérigraphie sur des pastilles de CGO comme électrolyte. Les diagrammes d'impédance pour le composite 70-30CGO ont été enregistrés tous les 50°C de 500°C à 750°C et sont présentés en figure V.2.b.1. La résistance totale du composite diminue quand la température augmente pour atteindre une valeur de Rp = 0,49 $\Omega.cm^{-2}$ à 750°C, qui passe à 1,92 $\Omega.cm^{-2}$ à 650°C. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues par Ghislaine Ehora lors de son étude sur le composite 70% $Ba_2Co_9O_{14}$ + 30% YSZ (70-30YSZ) avec YSZ comme électrolyte, la valeur de Rp déterminée alors à 770°C était de 4 $\Omega.cm^{-2}$. L'allure des diagrammes d'impédances est aussi différente entre les deux composite. Pour 70-30CGO, les diagrammes présentent deux arcs de cercles. Le premier, aux hautes fréquences, est déformé ce qui laisse envisager deux contributions dans un domaine de fréquence très proche qui sont noyées dans le même signal. Comme nous pouvons le voir sur la figure V.2.b.1, cet arc de cercle est très sensible à la température, quasi inexistant à 750°C il devient très majoritaire au dessous de 650°C. Une deuxième contribution,

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

plus faible, est observée à basse fréquence. Son l'évolution est beaucoup moins sensible en fonction de la température.

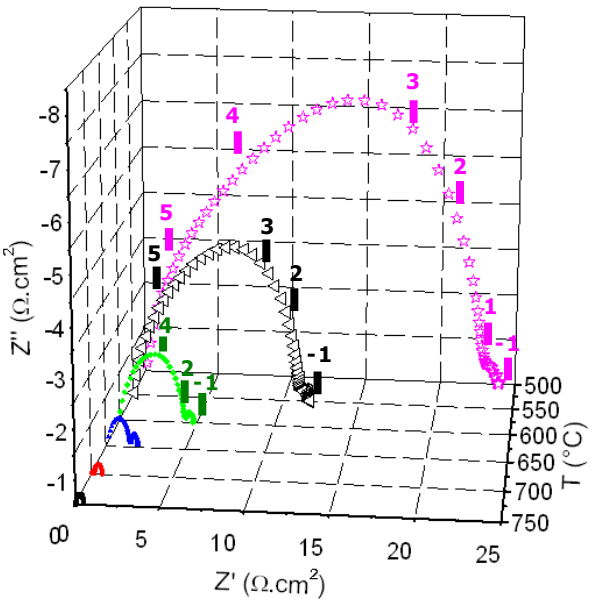


Figure V.2.b.1 : *Evolution des diagrammes d'impédance sous air en fonction de la température*

L'allure des spectres d'impédance montre donc que plusieurs phénomènes électrochimiques interviennent en fonction de la température. Afin de pouvoir les dissocier, chaque diagramme d'impédance a été affiné par le logiciel Zview, de 500°C à 750°C, avec le circuit équivalent présenté (Fig V.2.b.2).

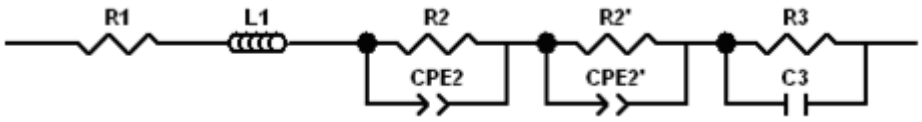


Figure V.2.b.2 : *circuit équivalent utilisé par l'affinement du composite*

De 700°C à 750°C, les diagrammes d'impédances sont déconvolués avec seulement deux contributions, les valeurs de la résistance R2' et de la capacité CPE2' sont nulles. De plus, pour ces deux températures, un meilleur affinement est obtenu lorsque la capacité C3 est remplacée par un CPE3. L'évolution des différentes résistances ainsi que celle de la résistance totale en fonction de la température est donnée dans la figure V.2.b.3.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

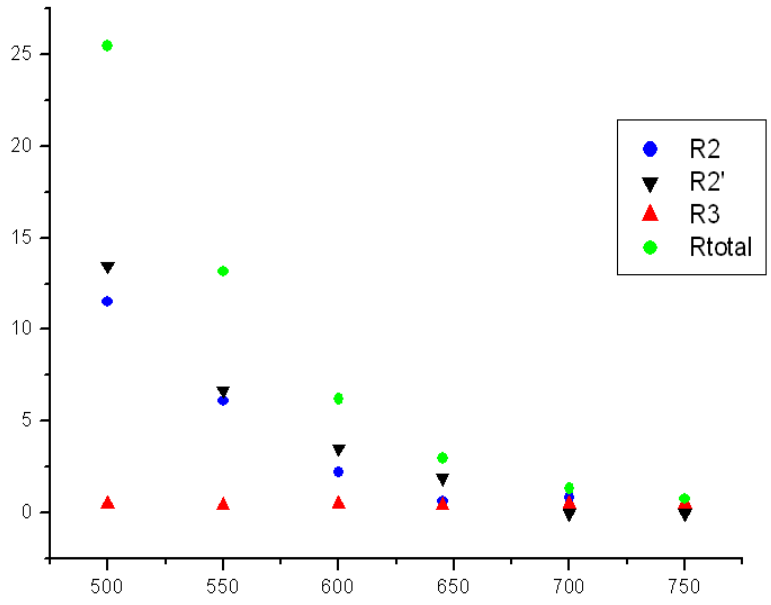


Figure V.2.b.3 : *Evolution des différentes résistances ainsi que la résistance totale en fonction de la température*

Pour comparaison, nous avons reporté figure V.2.b.4, l'allure des diagrammes d'impédance enregistrés pour 70-30YSZ en fonction de la température avec les circuits équivalents utilisés pour leur modélisation.

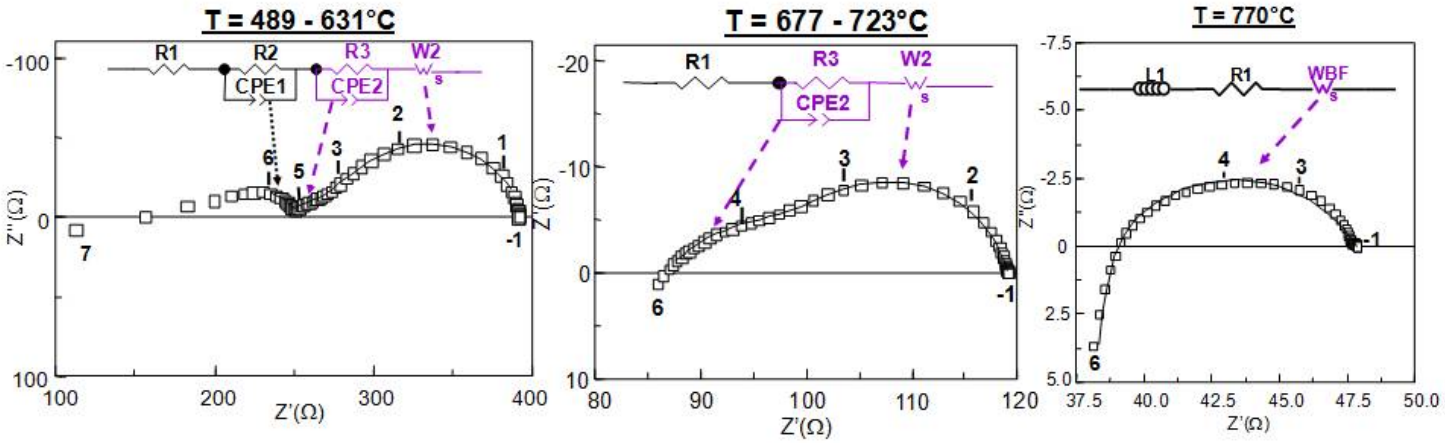


Figure V.2.b.4 : *Evolution de 290°-700°C, des diagrammes Nyquist et les circuits équivalents correspondant (en violet), 70-30YSZ à l'air [Ehora2007b]. Ces courbes ne sont pas normalisées par la surface spécifique de l'électrode*

De même que sont présentés sur la figure V.2.b.5, l'évolution de la résistance totale de la cellule en fonction de la température pour les deux électrolytes. Il apparait que le composite est moins résistant avec CGO qu'avec YSZ avec une valeur d'énergie d'activation de Ea = 0,98 pour 70-30CGO à comparer avec celle de Ea = 1,09 pour 70-30YSZ.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

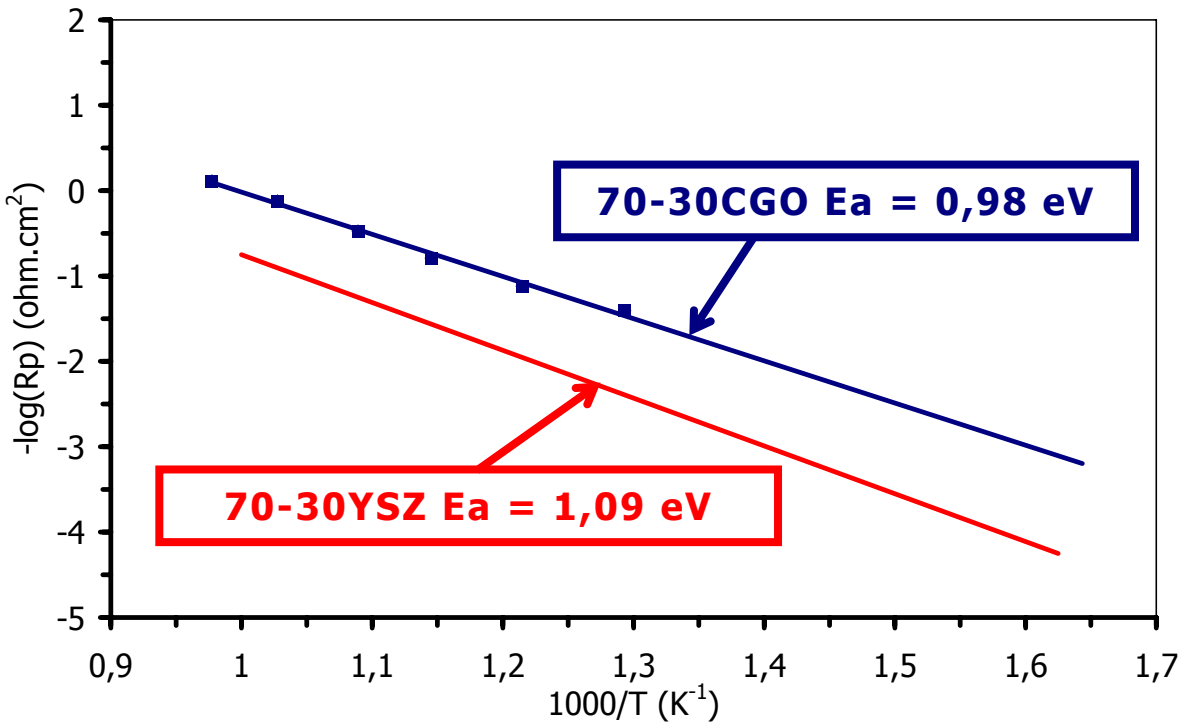


Figure V.2.b.5 : *Courbe d'Arrhenius des composites 70-30CGO (bleu) et 70-30YSZ (rouge)*

Les circuits permettant de modéliser les deux composites sont comparables, si le short Warburg Ws observé à basse fréquence pour 70-30YSZ est considéré comme étant un cas particulier d'un CPE en parallèle avec une résistance, comme observé dans la partie basse fréquence du 70-30CGO. Dans les deux cas, ces circuits modélisent des phénomènes de diffusion. Cependant, l'évolution des valeurs des deux circuits en fonction de la température est différente avec une sensibilité à la température beaucoup plus marquée pour la partie haute fréquence de 70-30CGO par rapport à celle de 70-30YSZ. Les mécanismes limitants dans les deux matériaux de cathode ne sont donc pas les mêmes.

Pour les températures comprises entre 500°C et 645°C, d'après les domaines de fréquences, la résistance (R2) en parallèle avec la CPE2 peut être attribuée à la réaction à l'interface électrode/électrolyte alors que R2' en parallèle avec CPE2' serait plutôt associé à la diffusion des espèces dans les grains de la cathode. Pour les températures plus élevées, supérieures à 700°C seule la résistance R2 en parallèle avec le CPE2 apparait. Le processus limitant qui intervient alors est uniquement associé au transfert à l'interface électrode/électrolyte.

La résistance R3 correspond à la partie basse fréquence du signal, variant faiblement en fonction de la température. Le domaine de fréquence associé montre que la résistance R3 en parallèle avec une capacité serait plutôt liée à la réaction

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

d'électrode en surface de la cathode faisant intervenir un mécanisme plus lent lié à la diffusion d'oxygène, englobant l'adsorption-désorption de l'oxygène gazeux, la diffusion de l'oxygène à l'interface cathode/gaz et la surface de diffusion de l'oxygène (gaz et ions). Contrairement au mécanisme de dissociation de l'oxygène qui est fortement activé thermiquement, le mécanisme de diffusion du gaz est lui plus faiblement activé par la température, par contre il est très sensible à la porosité de la cathode. Des tests seront prochainement réalisés après dépôt préalable d'une couche de laque d'argent pour distinguer ou non des améliorations des phénomènes catalytiques de surface.

Comme nous pouvons le voir sur les images MEB de la surface et la tranche de la cathode montrent une couche homogène dense et épaisse pour le composite 70-30CGO déposé par sérigraphie (Fig. V.2.b.6). Cette très faible porosité, qui va limiter fortement la diffusion de l'oxygène gazeux dans la cathode et donc sa réaction, est sans doute à l'origine de la réponse basse fréquence.

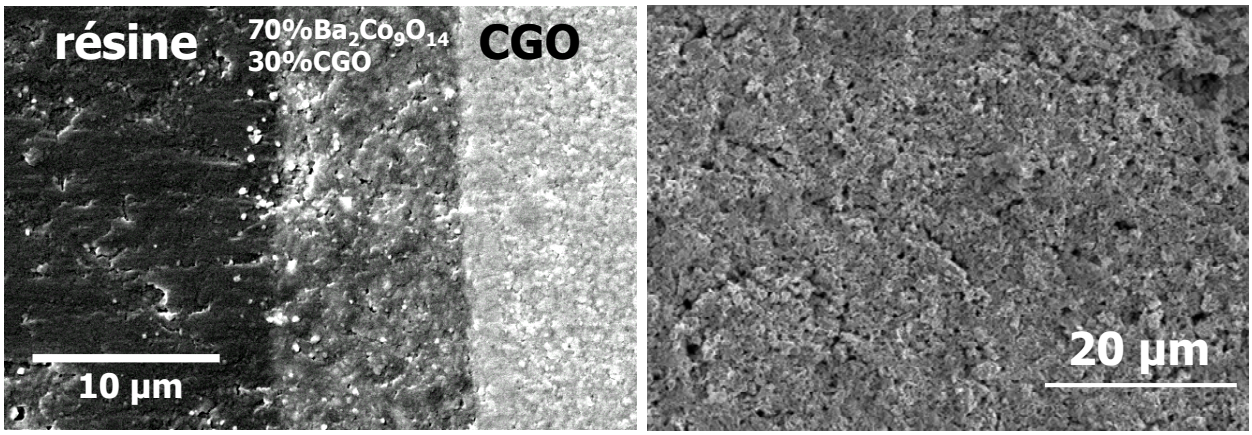


Figure V.2.b.6 : *Images MEB d'une tranche et de la surface de la pastille avec le matériau du composite avant les mesures électrochimiques*

c. Résultats sous diverses pressions partielles d'oxygène

Pour essayer de séparer les différentes contributions de la réaction de cathode, nous avons travaillé sous différentes pressions partielles d'oxygène. Les pressions partielles d'oxygène sont obtenues à partir d'un mélange argon/oxygène effectué grâce à une pompe et une jauge électrochimique. Le domaine de PO_2 exploré s'étend de 10^{-5} atm à 1 atm (balayage sous oxygène pur). Le domaine de température étudié varie de 500°C à 750°C. La figure V.2.c.1, ci-dessous, représente l'évolution des diagrammes d'impédances obtenus sous différentes PO_2 à 700°C et 750°C.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

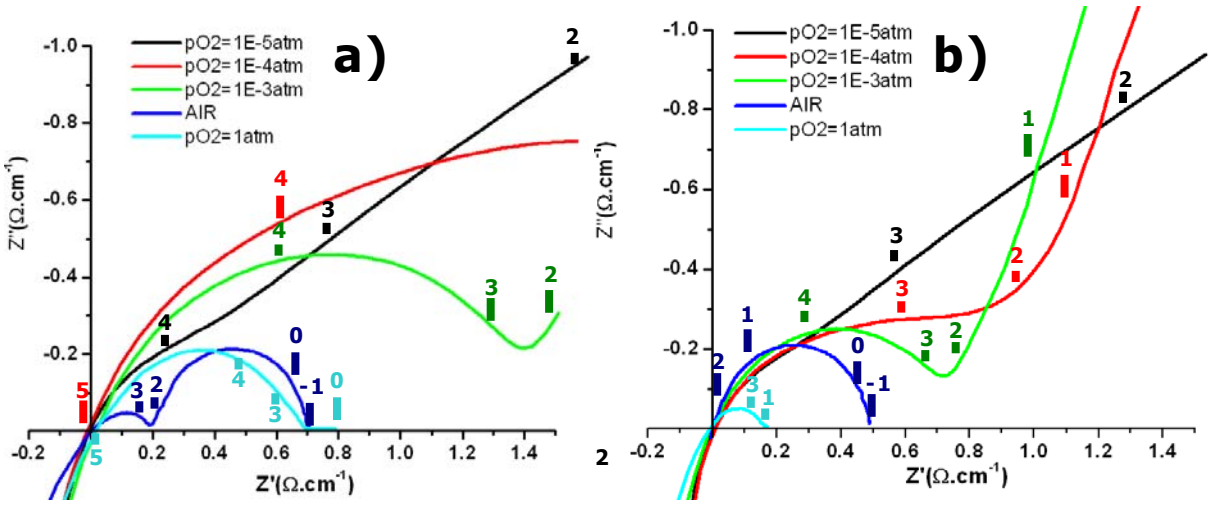


Figure V.2.c.1 : *Influence de PO_2 à 700°C (a) et 750°C (b) pour le composite 70% $Ba_2Co_9O_{14}$-30% CGO*

Comme prévu, la résistance de polarisation augmente lorsque la pression partielle en oxygène diminue. Comme nous avons pu le voir pour les mesures sous air, le diagramme d'impédance se compose de deux arcs de cercles attribuables à deux étapes limitantes. Sous PO_2 = 1atm, nous pouvons noter la disparition de l'arc de cercle de la partie basse fréquence, que nous avons attribué au processus de diffusion de l'oxygène gazeux. Cette disparition confirme cette attribution puisqu'en atmosphère riche en oxygène l'apport en oxygène n'est pas limité.

Pour la partie haute fréquence, l'évolution en fonction de PO_2 est beaucoup plus limitée, donc dans ce cas, l'étape limitante concerne bien les espèces mises en jeux à l'interface électrode/électrolyte, à savoir les espèces oxygène dissocié (O^-, $O^{\cdot}$, O^{2-}…). Sur la figure V.2.c.2, sont présentées les évolutions à T = 700°C des résistances associées aux différentes parties du circuit équivalent en fonction des pressions partielles. Nous pouvons noter que la partie R'2 visible à l'air en dessous de 650°C intervient ici lorsque la pression partielle d'oxygène est inférieure à égale à 10^{-3} atm. Nous avions attribué cette contribution à la diffusion dans les grains de cathode, cette évolution sous PO_2 est en accord avec cette attribution puisque lorsque la pression partielle en oxygène est plus faible en surface, la diffusion dans les grains sera plus limitée.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

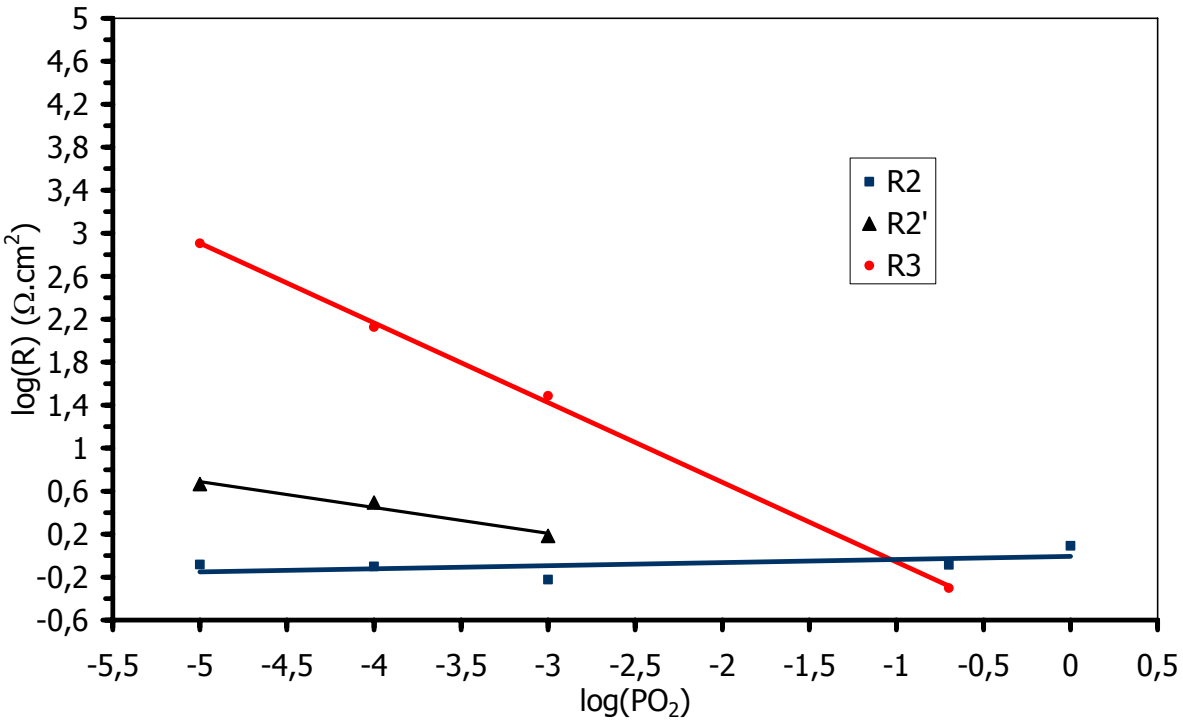


Figure V.2.c.2 : *Evolution des résistances de polarisation en fonction de la pression partielle en oxygène*

d. Bilan après mesures électrochimiques

Suite à l'adhésion des échantillons sur la surface des électrodes en or, les couches ont été partiellement arrachées de leur électrolyte lors du démontage des cellules après les tests électrochimiques. Aucune image MEB de bonne qualité de la tranche ni de la surface n'a donc pu être effectuée après test. Par contre, pour contrôler la stabilité des cathodes, nous avons effectué des DRX des échantillons avant et après mesures électrochimiques sur des fragments de pastilles. Aucune phase parasite n'apparait après test, donc aucune réaction n'est observée avec CGO (Fig. V.2.d), le composite 70-30CGO semble stable.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

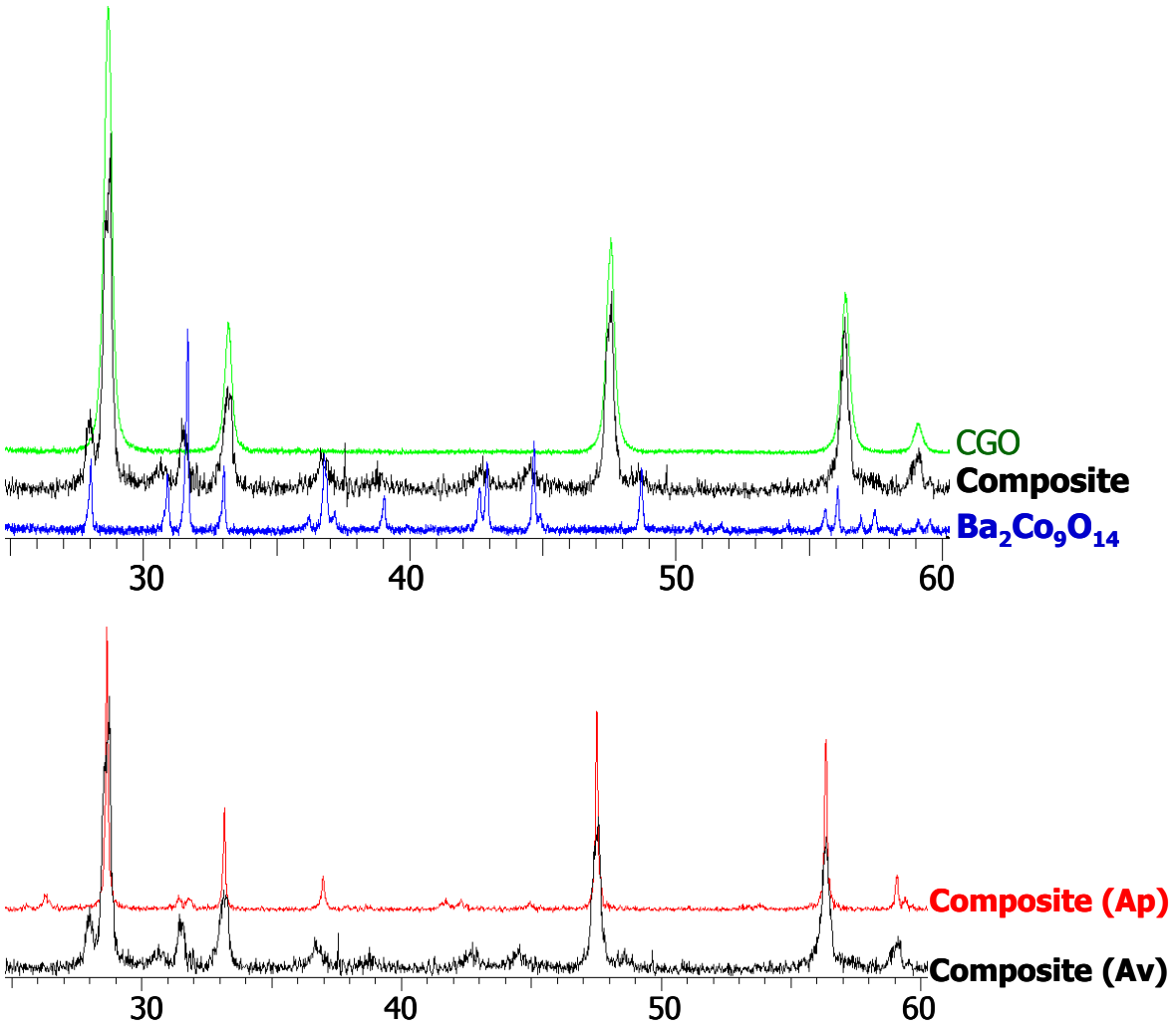


Figure V.2.d : *Diagrammes DRX du composite 70% $Ba_2Co_9O_{14}$ + 30% CGO avant (Av) et après (Ap) mesures d'impédance*

Les résultats de cette étude montrent des performances plus intéressantes pour le composite 70-30CGO que celles obtenues par G. Ehora sur 70-30YSZ. Nous avons pu mettre en évidence l'influence de la porosité dans la réaction de cathode et les performances électrochimiques de la cathode 70-30CGO peuvent être encore améliorées en optimisant sa microstructure. Des études sont en cours pour optimiser la porosité de la couche et c'est pourquoi, nous envisageons l'ajout dans l'encre, de composés porogènes carbonés (cellulose) qui en se dégradant au moment du traitement thermique d'accroche pourront créer les pores pour améliorer la microstructure.

3. Composite 70% $Ca_3Co_2O_{6-\delta}$-30% CGO

$Ca_3Co_2O_6$ représente l'archétype de la structure 1D avec des propriétés électroniques très anisotropes. La sous-stœchiométrie en oxygène mesurée pour ce

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

composé est de δ = 0,2 et elle est considérée comme « négligeable » dans la littérature [Kim2005]. C'est pourquoi, la possibilité d'une conductivité mixte dans ce composé est plutôt improbable. Comme nous l'avons suggéré, cette phase a donc été choisie comme une référence aux performances attendues assez limitées.

Les diagrammes d'impédance pour le composite 70% $Ca_3Co_2O_6$-30% CGO ont été enregistrés tous les 50°C, de 500°C à 750°C. Ce mélange composite a été déposé selon deux techniques : par pinceau et par sérigraphie. Les résultats pour ces deux méthodes seront présentés simultanément. La résistance de polarisation est relativement élevée à 700°C (R_p = 149,24 $\Omega.cm^2$ par pinceau et R_p = 114,77 $\Omega.cm^2$) mais du même ordre de grandeur pour les deux techniques de dépôts. Elle augmente considérablement quand la température baisse (Fig. V.3.1). Nous pouvons noter, cependant, une légère amélioration de la résistance de polarisation lorsque la couche est déposée par sérigraphie.

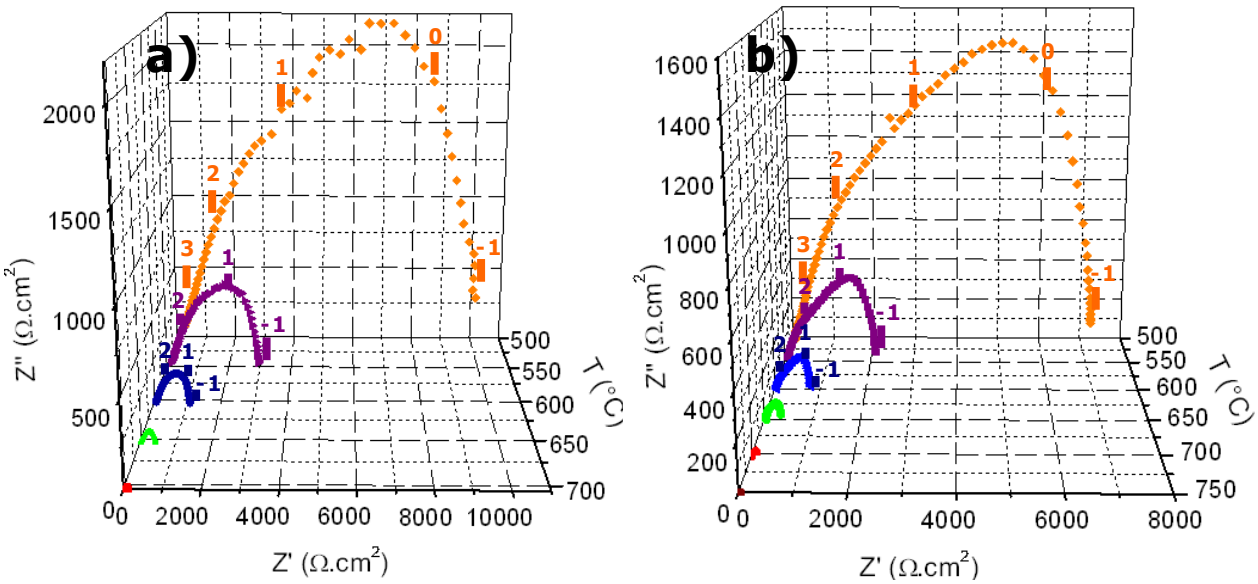


Figure V.3.1 : *Evolution des diagrammes d'impédances sous air en fonction de la température pour le composite déposé par pinceau (a) et le composite déposé par sérigraphie (b)*

Les résultats présentés traduisent immédiatement l'impact du caractère anisotropique et faiblement sous-stœchiométrique de $Ca_3Co_2O_6$ par comparaison aux autres phases. Tous les diagrammes d'impédance de ce composite ont été affinés avec le circuit équivalent ci-dessous (Fig. V.3.2).

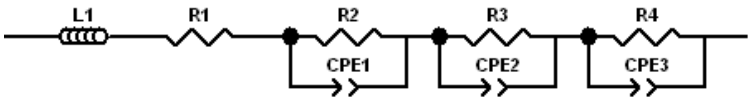


Figure V.3.2 : *circuit équivalent utilisé par l'affinement du composite*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Lorsque le composite est déposé par pinceau, les valeurs de la résistance R4 ainsi que du CPE3 sont nulles au dessus de 650°C, ce qui laisse suggérer que la réaction de réduction de l'oxygène n'est plus l'étape limitante à haute température. A ces températures, le mécanisme limitant qui freinerait le processus serait la diffusion des espèces dans les grains. Cela indique aussi que le mécanisme associé à R4 et CPE3 est un mécanisme fortement activé thermiquement, que nous pouvons donc associer directement à la catalyse de la réaction de dissociation de l'oxygène gazeux. Cet effet de catalyse limitant à basse température peut être associé à la plus faible conductivité électronique que présente $Ca_3Co_2O_6$ (6,3 $S.cm^{-1}$ à 800°C) à comparer aux 100 $S.cm^{-1}$ atteint par $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ à 800°C [Iwasaki2003].

Sous pression partielle d'oxygène, les valeurs de R4 sont trop élevées pour enregistrer le diagramme complet à basse fréquence (Fig. V.3.3).

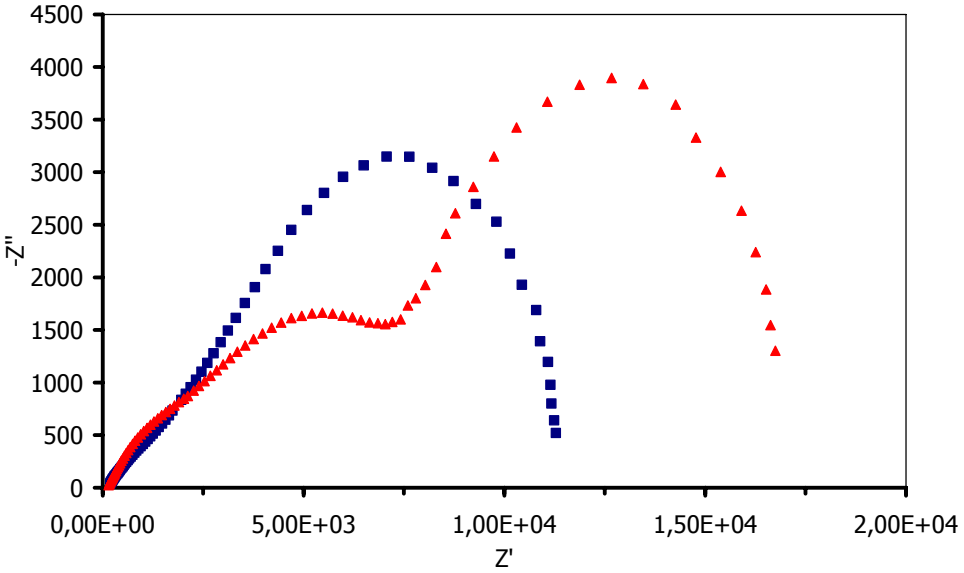


Figure V.3.3 : *diagrammes d'impédances de 70-30CGO déposé par pinceau (bleu) et par sérigraphie (rouge) à PO_2 = 10^{-4} atm et à 600°C*

La résistance R4 en parallèle avec un CPE peut être associée au mécanisme plus lent lié à la réaction de réduction de l'oxygène gazeux à la surface, mais qui, dans ce cas, est limité par le faible apport d'oxygène.

Dans tous les cas, les valeurs de la résistance R3 sont aussi élevées, ce qui montre que la diffusion des espèces dans le composite n'est pas non plus facile. $Ca_3Co_2O_6$ est un oxyde, qui, d'après les courbes ATG présente très peu de lacunes d'oxygène susceptibles d'aider à la diffusion des ions O^{2-} dans le matériau. De ce fait, la diffusion ionique dans composite sera donc limitée aux grains de CGO et elle sera d'autant plus faible que la catalyse de la réaction de dissociation de l'oxygène par $Ca_3Co_2O_6$ est faible et ne favorise pas les réactions aux points triples.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

De plus, comme nous pouvons le constater sur les images MEB (Fig. V.3.4 et V.3.5), les couches déposées par pinceau et par sérigraphie sont denses et présentent une faible porosité, ce qui freine d'avantage le mécanisme d'adsorption et de désorption de l'oxygène.

Pour contrôler la qualité des couches, des images MEB du composite déposée par pinceau et par sérigraphie avant et après mesures électrochimiques ont été réalisées (Fig V.3.4 et V.3.5). Cependant, pour celles déposées par sérigraphie, nous avons rencontré un problème d'adhésion au collecteur en or de la cellule, comme précédemment pour le composite 70-30CGO. De ce fait, les couches sont fortement dégradées au démontage du système et aucune image MEB de la tranche ni de la surface du composite 70% $Ca_3Co_2O_6$ + 30% CGO n'a pu être effectuée après les mesures électrochimiques.

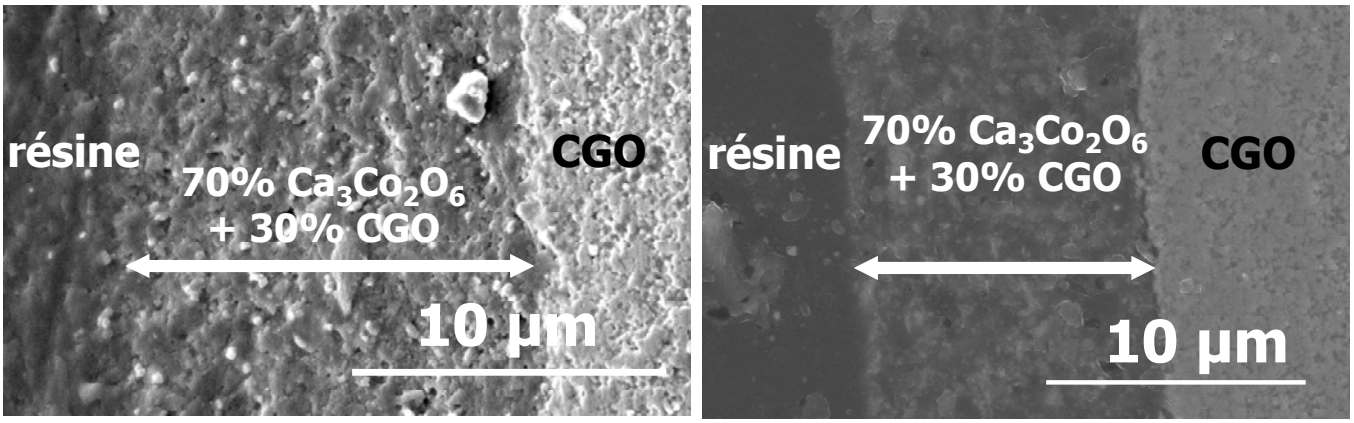


Figure V.3.4 : *Images MEB de la tranche du composite déposé au pinceau avant et après mesures d'impédances*

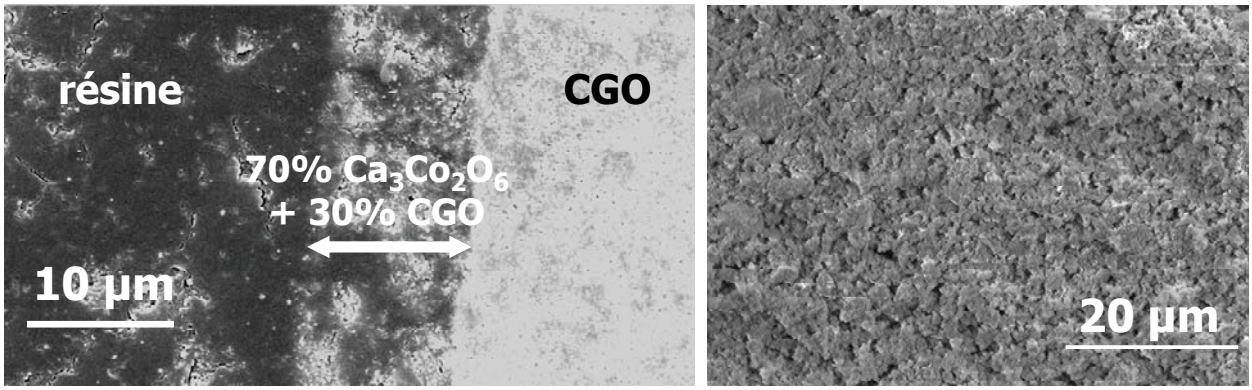


Figure V.3.5 : *Images MEB d'une tranche et de la surface de la pastille avec le matériau du composite déposée par sérigraphie avant les mesures électrochimiques*

Les énergies d'activation ont été calculées pour les deux couches (Fig V.3.6). Des valeurs similaires sont trouvées (Ea = 1,36 eV (pinceau) Ea = 1,35 eV (sérigraphie)). Ceci signifie que ces deux techniques de dépôt conduisent à des

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

couches de microstructure voisine (Fig V.3.4 et V.3.5), et qu'elles ont peu d'effet sur les performances électrochimiques du matériau.

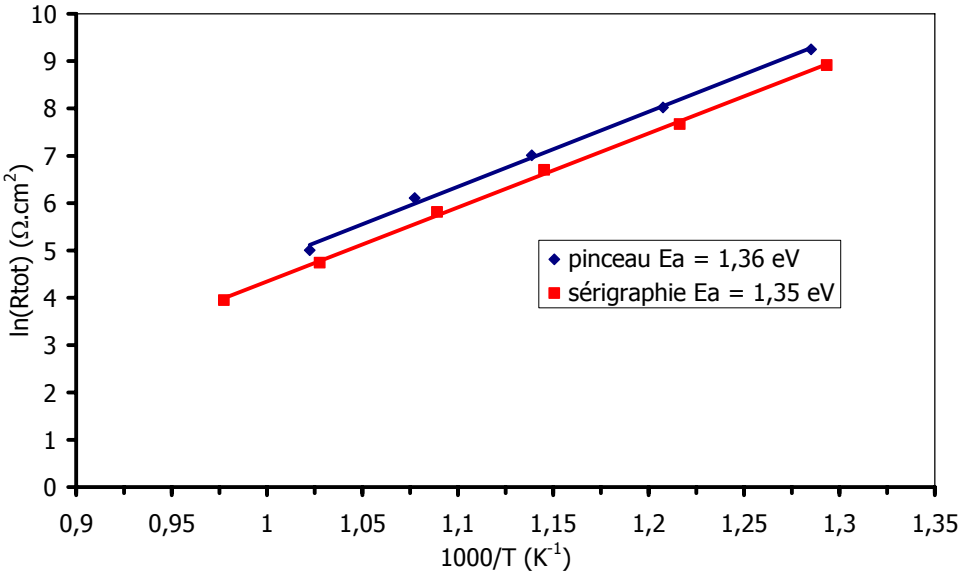
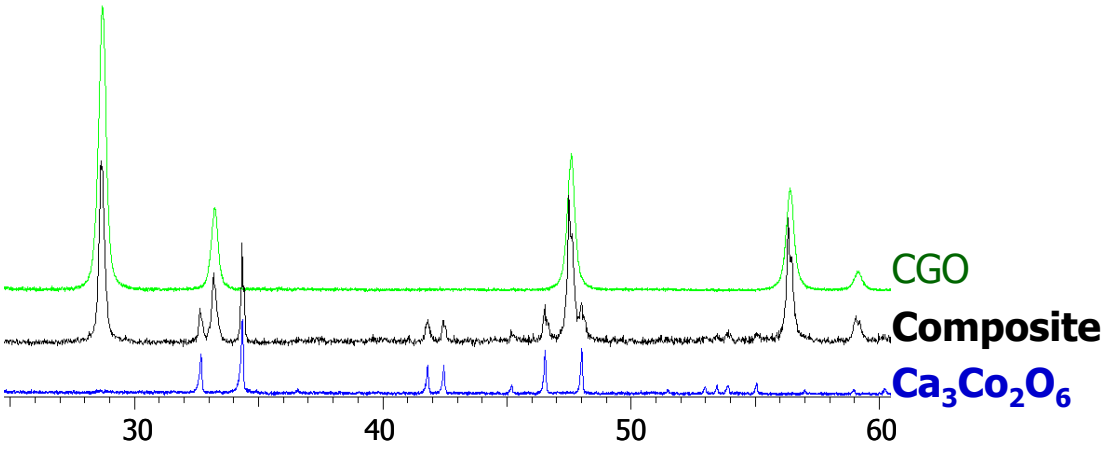


Figure V.3.6 : *Courbe d'Arrhenius de la résistance de polarisation et l'énergie d'activation calculée pour le composite déposé par pinceau et par sérigraphie*

L'ensemble de ces résultats montre que ce matériau n'est pas un bon matériau de cathode pour SOFC du fait de ses faibles propriétés de catalyseur pour la réaction de dissociation de l'oxygène. Quelle que soit la technique de dépôt, aucune réaction n'a été observée par DRX entre le composé $Ca_3Co_2O_6$ et CGO ni avant, ni après les tests électrochimiques (Fig. V.3.7 et V.3.8). Un affinement des raies de diffraction est observé après les mesures d'impédance, lorsque le composite est déposé par sérigraphie (Fig. V.3.8). Il peut être associé à une amélioration de la cristallinité de la cathode sans doute liée à une croissance des grains lors des chauffages successifs de la pastille au cours des cycles de mesures d'impédances.



© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

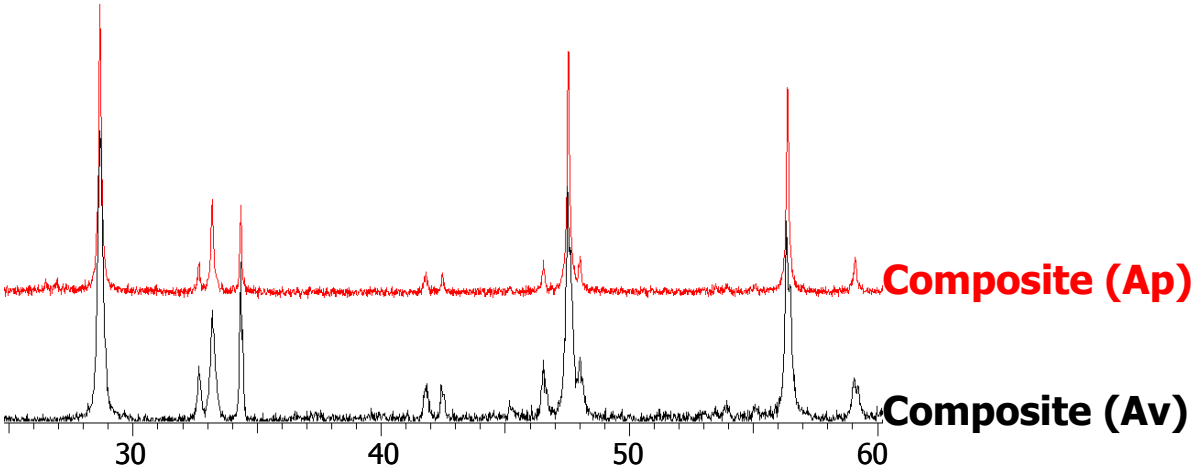


Figure V.3.7 : *Diagrammes DRX du composite 70% $Ca_3Co_2O_6$ + 30% CGO déposé par pinceau avant (Av) et après (Ap) mesures d'impédance*

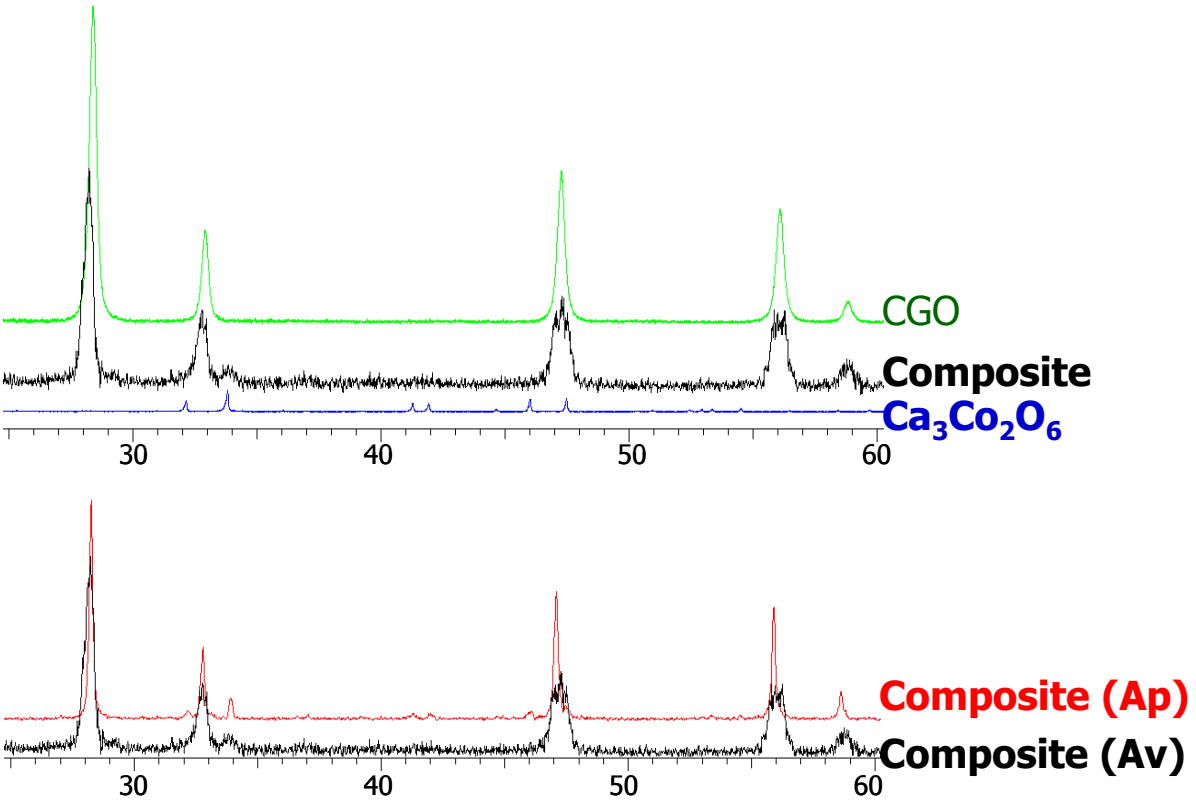


Figure V.3.8 : *Diagrammes DRX du composite 70% $Ca_3Co_2O_6$ + 30% CGO déposé par sérigraphie avant (Av) et après (Ap) mesures d'impédance*

Le matériau $Ca_3Co_2O_6$ est étudié pour ses propriétés magnétiques et thermoélectriques [Hervoches2007, Takami2007, Iwasaki2003] tout comme le matériau $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ [Lin2007]. Toutefois, $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ présente de bonnes propriétés électrochimiques, comme nous avons pu le voir précédemment, contrairement à $Ca_3Co_2O_6$. Cette différence dans les performances peut être associée à différents

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

facteurs : d'une part à la différence de conductivité électronique entre ces deux matériaux, ($Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ présente une conductivité électronique de 100 $S.cm^{-1}$ à 800°C et $Ba_2Co_9O_{14}$ une valeur de 100-240 $S.cm^{-1}$ de 450°C à 650°C) alors que $Ca_3Co_2O_6$ ne présente qu'une conductivité électronique de 6,3 $S.cm^{-1}$ à 800°C. Ceci peut donc jouer un rôle non négligeable sur les propriétés de catalyse de la réaction de dissociation du fait d'un apport plus limité d'électrons.

D'autre part, le cobalt, bien connu pour ses propriétés catalytique, est présent à un degré mixte (II/III) dans $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ et $Ba_2Co_9O_{14}$ ou dans les LSCF alors que dans $Ca_3Co_2O_6$, il n'est présent qu'au degré III uniquement.

Pour finir, la structure même du composé s'avère défavorable. En effet, $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ présente des couches, qui seraient soit conductrices électroniques soit conductrices ioniques, alors que $Ca_3Co_2O_6$ présente une structure monodimensionnelle constituée de chaînes composées alternativement de prismes trigonaux CoO_6 et d'octaèdres CoO_6 le long de l'axe c [Iwasaki2003] (Fig V.3.9). Comme nous l'avons vu, cette phase est très peu lacunaire en oxygène. De ce fait, même s'il possède une conductivité électronique suffisante, un composé, dont la structure est monodimensionnelle de ce type, ne serait pas favorable pour une utilisation en tant que matériau de cathode. Le manque de lacune et la faible mobilité des ions O^{2-} serait une fois de plus défavorable à la réaction de dissociation en empêchant l'écoulement des porteurs de charges.

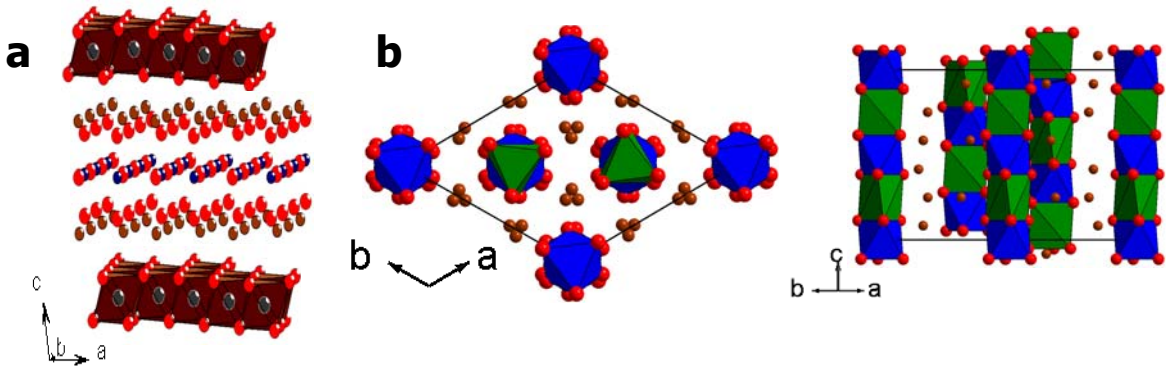


Figure V.3.9 : *Comparaison des structures de $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ (a) et de $Ca_3Co_2O_6$ (b)*

4. Composite 70% $YBaCo_2O_{5+\delta}$-30% CGO

Les tests de réactivité menés sur des mélanges des phases $YBaCo_2O_{5+\delta}$ et CGO montraient une faible réactivité avec une très légère dégradation de la phase $YBaCo_2O_{5+\delta}$ (Fig. III.3.3) à 800°C. Les mesures d'impédances se faisant à températures inférieures, nous avons supposé que la réactivité serait d'autant plus limitée et nous avons donc enregistré les diagrammes d'impédances pour le

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

composite 70% $YBaCo_2O_{5+\delta}$-30% CGO déposé par pinceau tous les 50°C de 500°C à 750°C. Même si la résistance de polarisation est relativement faible à haute température (Rp = 7 $\Omega.cm^{-1}$), elle augmente considérablement quand la température baisse (Fig. V.4.1).

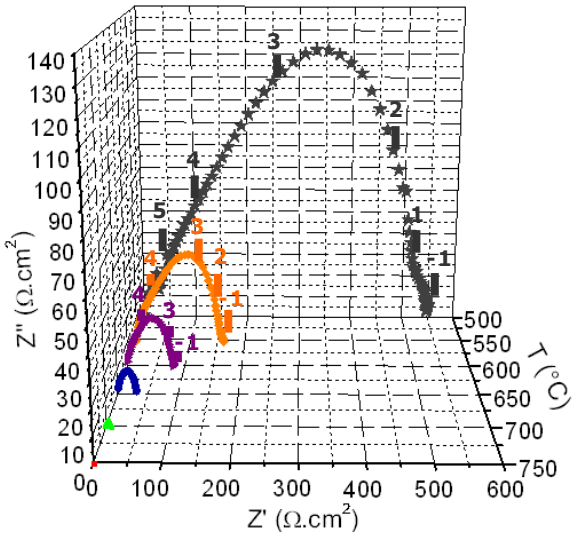


Figure V.4.1 : *Evolution des diagrammes d'impédance sous air en fonction de la température pour le composite déposé par pinceau*

Les diagrammes d'impédance ne sont pas stables et les résistances de polarisation évoluent en augmentant au cours du temps. Cela laisse présumer d'une dégradation de la couche de cathode, qui est confirmée par DRX. En effet, les diagrammes DRX obtenus après les mesures d'impédances montrent une réaction totale entre les deux matériaux $YBaCo_2O_{5+\delta}$ et CGO menant à la création de nouvelles phases : $Y_{0,30}Ce_{0,70}O_{1,85}$, Y_2O_3, $Y_{0,98}CoO_3$, $BaCoO_3$ et CGO plus isolantes (Fig. V.4.2).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

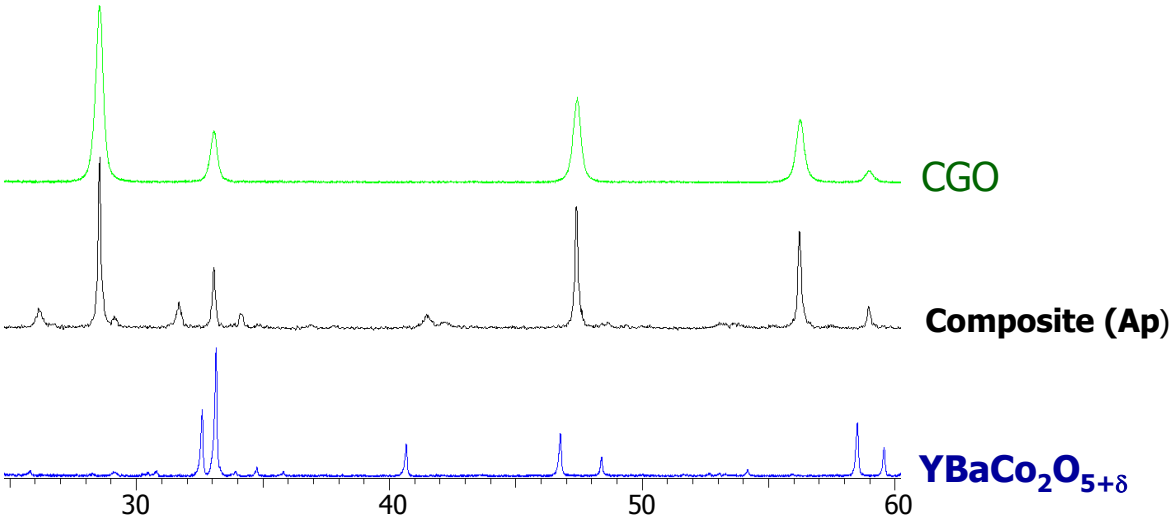


Figure V.4.2 : *Diagrammes DRX du composite 70% $YBaCo_2O_{5+\delta}$ + 30% CGO déposé par pinceau après (Ap) mesures d'impédance*

Cependant, quelle que soit la température, les cercles d'impédances présentent toujours la même allure et aucun cercle supplémentaire n'est observé. Ceci montre que la réaction n'est pas juste localisée à l'interface électrode/électrolyte, mais diffuse dans l'ensemble du composite. La conductivité observée est donc due essentiellement à CGO ainsi qu'aux nombreuses impuretés créées. De ce fait, aucun affinement des cercles d'impédance n'a été effectué.

Cependant, L. Liu a testé cette phase comme matériau de cathode pour SOFC sur des électrolytes YSZ [Liu2009]. Il a pour cela mélangé dans un premier temps la phase avec du nitrate d'argent et des additifs organiques, puis, dans un second temps, il l'a déposé sur les deux surfaces d'une pastille de YSZ avec au final un traitement thermique à 1000°C pendant 5h pour l'accroche. Il a mesuré une conductivité σ = 153-155 $S.cm^{-1}$ de 100°C à 800°C. Par contre, aucun test de réactivité entre $YBaCo_2O_{5+\delta}$ et l'argent, puis entre $YBaCo_2O_{5+\delta}$ et YSZ n'a été effectué au préalable. Nous pouvons donc nous demander si la conductivité mesurée par L. Liu est bien celle de la phase $YBaCo_2O_{5+\delta}$. De plus, A. Taroncon a testé la phase $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ comme matériau de cathode sur CGO. Il a déposé la phase pure sur les deux surfaces de CGO et a fritté les cellules dans une gamme de température allant de 900°C à 1150°C. Il a trouvé une résistance de polarisation de 0,25 $\Omega.cm^2$ à 625°C [Tarancon2007]. Par contre, il n'a pas non plus effectué de contrôle de la réactivité entre CGO et $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ au préalable.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

5. Composite 70% $YBaCo_4O_{7+\delta}$-30% CGO

Pour ce composite, les tests de réactivité menés sur les phases $YBaCo_4O_{7+\delta}$ et CGO montraient une réactivité totale (Fig. III.3.4). Pourtant, aucune réactivité n'avait été observée entre la phase $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ ($x \geq 1$) et CGO [Kim2010] après un traitement thermique à 1100°C pendant 2h. Pour notre part, nos tests de réactivité s'effectuant à plus basse température (800°C), nous espérions observer aucune réaction entre $YBaCo_4O_{7+\delta}$ et CGO, ce qui n'est pas le cas. De ce fait, aucune mesure d'impédance n'a pu être effectuée sur ce composite. L'effet de la substitution du zinc annoncé comme bon stabilisateur par Kim et al doit donc être drastique pour la solution solide $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$.

6. Conclusion sur les cobaltites

Des mesures d'impédance ont été effectuées sur trois matériaux $Ca_3Co_2O_6$, $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$, $Ba_2Co_9O_{14}$ de dimensionnalité différente : 1D, 2D, 3D respectivement. L'évolution de la résistance de polarisation de chaque cellule (cobaltite + CGO) en fonction de la température est présentée figure V.6.1. Dans le cas des phases $YBaCo_4O_{7+\delta}$ et $YBaCo_2O_{5+\delta}$ pourtant très récemment annoncées comme prometteuses sur YSZ (conductivité mixte avérée), nos tests de réactivité montrent une dégradation quasi-totale de la phase. Focalisons nous donc sur les trois cobaltites originales étudiées dans mon travail de thèse.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

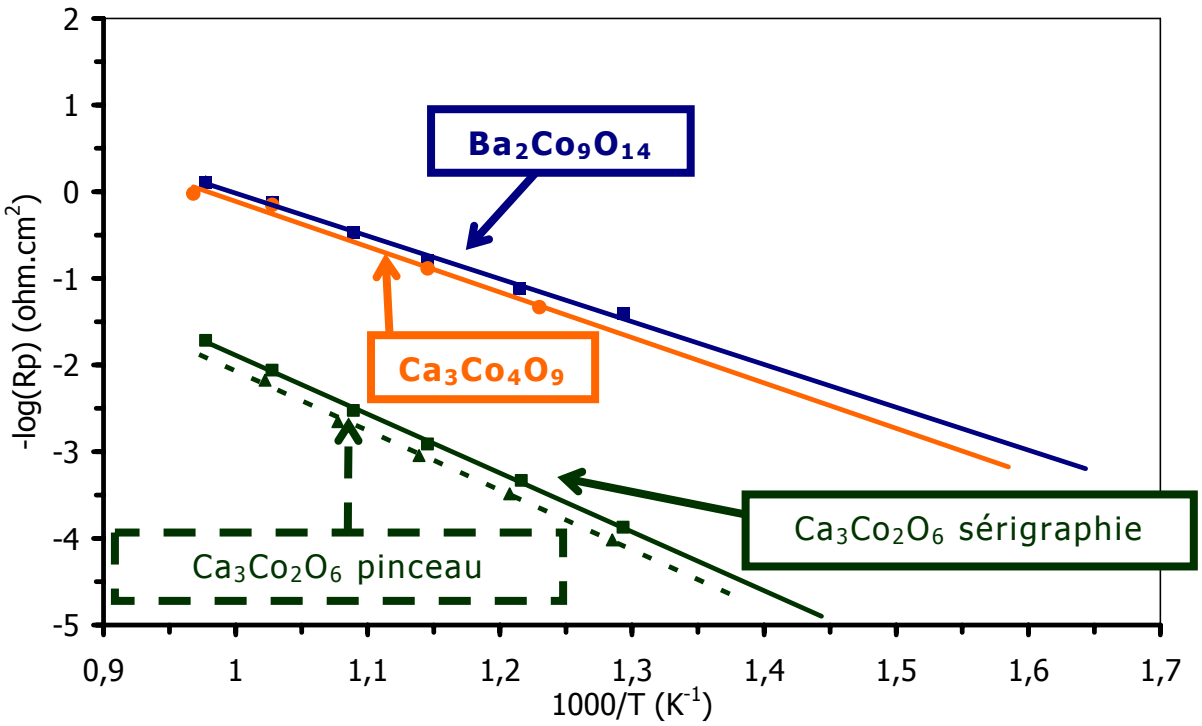


Figure V.6.1 : *Evolution de la résistance totale des composites en fonction de la température*

D'après la figure, les moins bonnes performances sont trouvées pour le matériau $Ca_3Co_2O_6$ de dimensionnalité 1D, ce qui peut montrer qu'une structure de ce type associée à du cobalt à un seul degré d'oxydation et une conductivité électronique moyenne ne sont pas favorables pour une application en tant que matériau de cathode. L'évolution des performances électrochimiques peuvent être classifiée suivant la dimensionnalités des structures, même s'il est clair que cette notion doit être manipulée avec prudence. En particuliers, les effets de microstructure différente entre les deux types de dépôts sont des facteurs primordiaux, pourtant difficile à généraliser entre nos trois phases.

Il est vrai que $Ba_2Co_9O_{14}$ (3D), montre une conductivité électrique plus élevée que $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ (2D) (σ = 100-240 $S.cm^{-1}$ de 450°C à 650°C pour $Ba_2Co_9O_{14}$ contre σ = 100 $S.cm^{-1}$ à 800°C pour $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$) qui se traduit par les meilleures performances observées. Cependant, malgré la mise en évidence de lacunes oxygénées en conditions réductrices, nos expériences récentes en perméation ne montrent pas de conductivité ionique à travers une membrane dense. Toutefois, $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ montre une conductivité électrique assez bonne et présente une certaine diffusion ionique. Dans ce dernier composé, nous supposons que les conductivités électroniques et ioniques s'opèrent dans deux couches différentes (électronique dans les couches hexagonales et ionique dans les couches de type Rock Salt). En

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

comparant les performances des deux phases, il apparaîtrait que l'aspect conduction électronique tridimensionnelle semble dominer.

Même s'il est difficile de conclure sur le bon profil dans un matériau pour une utilisation comme cathode, il semble important que ce composé présente une forte conductivité électrique et des performances électriques non limités en termes de dimensionnalité.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Références bibliographiques

A

Aasland1997 : Magnetic properties of the one-dimensional $Ca_3Co_20_6$, S. Aasland, H. Fjellvlg, B. Haubackb, *Solid State Communications, 1997, Vol 101-3, p187 – p192*

Akahoshi2001 : Oxygen Nonstoichiometry structures and physical properties of $YBaCo_2O_{5+x}$ (0,00<x<0,52), D. Akahoshi, Y. Ueda, *Journal of Solid State Chemistry, 2001, Vol 156, p355 – p363*

Arai2004 : Mossbauer study of impurity effect on ferrimagnet $Ca_3Co_2O_6$ with 1-D ferromagnetic chains, J. Arai, H. Shinmen, S. Takeshita, T. Goko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, Vol 272-276, p809 – p810*

B

Bobrovskii2009 : Spontaneous and field-induced magnetic transitions in $YBaCo_2O_{5,5}$, V. Bobrovskii, V. Kazantsev, A. Mirmelstein, N. Mushnikov, N. Proskurnina, V. Voronin, E. Pomjakushina, K. Conder, A. Podlesnyak, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, Vol 321, p429 – p437*

Boulahya1999 : The $A_{n+2}B_nB'O_{3n+3}$ Family (B = B' = Co) : Ordered Intergrowth between 2H–$BaCoO_3$ and $Ca_3Co_2O_6$ Structures, K. Boulahya, M. Parras, J. M. González-Calbet, *Journal of Solid State Chemistry, 1999, Vol 145, p116 – p127*

Bouwmeeter1996 : Dense ceramic membranes for oxygen separation, H. J. M. Bouwmeeter, A. J. Burggraaf, *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, édité par A. J. Burggraaf et L. Cot, Elsevier, Amsterdam, 1996, p435 – p528*

Brandon2003 : Recent advances in materials for fuel cells, N.P. Brandon, S. Skinner, B.C.H. Steele, *Annual Review of Materials Research, 2003, Vol 33, p183 – p213*

Brinkman1994 : Mixed conducting yttrium-barium-cobalt-oxide for high oxygen permeation, H. W. Brinkman, H. Kruidhof, A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics, 1994, Vol 68, p173 – p176*

Broto2005 : Electronic transport in one-dimensional $Ca_3Co_2O_6$ single crystal, J. M. Broto, B. Raquet, M. N. Baibich, M. Costes, H. Rakoto, S. Lambert, A. Maignan, *Microelectronics Journal, 2005, Vol 36, p900 – p906*

Burley2003 : Structural and Magnetic Chemistry of $NdBaCo_2O_{5+\delta}$, J. C. Burley, J. F. Mitchell, S. Short, D. Miller, Y. Tang, *Journal of Solid State Chemistry, 2003, Vol 170, p339 - p350*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Bychkov2005 : Primary crystallization fields, growth features and properties of rare earth and barium-based cobaltates, G. L. Bychkov, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, D. V. Sheptyakov, S. N. Ustinovich, A. Podlesnyak, M. Baran, R. Szymczak, A. Furrer, *Journal of Crystal Growth, 2005, Vol 275, pe313 – pe318*

C

Chmaissem2009: Formation of Co^{3+} octahedra and tetrahedra in $YBaCo_4O_{8,1}$, O. Chmaissem, H. Zheng, A. Huq, P. W. Stephens, J. F. Mitchell, *Journal of Solid State Chemistry, 2008, Vol 181, p664 – p672*

Conder2007 : Transport properties and oxygen isotope effect in layered cobaltites $RBaCo_2O_{5+x}$, K. Conder, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, V. Pomjakushin, M. Stingaciu, A. E. Karkin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, Vol 310, p907 – p909*

E

Ehora2007 : $Ba_2Co_9O_{14}$: New Inorganic Building Blocks with Magnetic Ordering through Super-Super Exchanges Only, G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M. Colmont, G. André, O. Mentré, *Chemistry of materials journal, 2007, Vol 19, p2180 – p2188*

Ehora2007b : Nouveaux oxydes à valence mixte : transfert de la chimie à l'électrochimie du solide, G. Ehora, *thèse de l'université des sciences et technologies de lille 1, Lille, 2007*

Ehora2008 : Ru-pyrochlores: Compositional tuning for electrochemical stability as cathode materials for IT-SOFCs, G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M. C. Steil, L. Gengembre, M. Frère, S. Bellayer, O. Mentré, *Chemistry of materials, 2008, Vol 20, p7425 – p7433*

F

Fukunaga2000 : Reaction model of dense $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$ as SOFC cathode, H. Fukunaga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, K. Yamada, *Solid State Ionics, 2000, Vol 132, p279 – p285*

G

Garcia-Barriocanal2008 : Colossal Ionic Conductivity at Interfaces of Epitaxial ZrO_2:Y_2O_3/$SrTiO_3$ Heterostructures, J. Garcia-Barriocanal , A. Rivera-Calzada,1 M. Varela, Z. Sefrioui, E. Iborra, C. Leon, S. J. Pennycook, J. Santamaria, *Science, 2008, vol 321, p676 - p680*

H

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Hervoches2007 : Structure and magnetism of rare-earth-substituted $Ca_3Co_2O_6$, C. H. Hervoches, H. Fjellvag, A. Kjekshus, V. M. Fredenborg, B. C. Hauback, *Journal of Solid State Chemistry, 2007, Vol 180, p628 – p635*

Hervoches2007b : Crystal structure and magnetic properties of the solid-solution phase $Ca_3Co_{2-v}Sc_vO_6$, C. H. Hervoches, V. M. Fredenborg, A. Kjekshus, H. Fjellvag, B. C. Hauback, *Journal of Solid State Chemistry, 2007, Vol 180, p834 – p839*

Hervoches2009 : Crystal structure and magnetic properties of the solid-solution phase $Ca_3Co_{2-v}Mn_vO_6$, C.H. Hervoches, H. Okamoto, A. Kjekshus, H. Fjellvag, B. C. Hauback, *Journal of Solid State Chemistry, 2009, Vol 182, p331 – p338*

Hjalmarsson2008 : Electrochemical performance and degradation of $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,99}CoO_{3-\delta}$ as porous SOFC-cathode, P. Hjalmarsson, M. Sogaard, M. Mogensen, *Solid State Ionics, 2008, Vol 179, p1422 – p1426*

Huq2006 : Structural and magnetic properties of the Kagomé antiferromagnet $YbBaCo_4O_7$, A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, K. S. Knight, P. W. Stephens, *Journal of Solid State Chemistry, 2006, Vol 179, p1136 – p1145*

I

Iwasaki2003 : Power factors of $Ca_3Co_2O_6$ and $Ca_3Co_2O_6$- based solid solutions, K. Iwasaki, H. Yamane, S. Kubota, J. Takahashi, M. Shimada, *Journal of Alloys and Compounds, 2003, Vol 358, p210 – p215*

Iwasaki2005 : Influences of Bi and Cu substitutions on the power factor of $Ca_3Co_2O_6$, K. Iwasaki, H. Yamane, J. Takahashi, S. Kubota, T. Nagasaki, Y. Arita, Y. Nishi, T. Matsui, M. Shimadag, *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, Vol 66, p303 – p307*

J

Jia2009: Oxygen Ordering and Mobility in $YBaCo_4O_{7+\delta}$, Y. Jia, H. Jiang, M. Valkeapaa, H. Yamauchi, M. Karppinen, E. I. Kauppinen, *Journal of American Chemical Society, 2009, Vol 131, p4880 – p4883*

Jorgensen2001 : Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM–YSZ composite cathodes, M. J. Jorgensen, S. Primdahl, C. Bagger, M. Mogensen, *Solid State Ionics, 2001, Vol 139, p1 – p11*

K

Karppinen2006 : Oxygen nonstoichiometry in $YBaCo_4O_{7+\delta}$: large low temperature absorption / desorption capability, M. Karppinen, H. Yamauchi, S. Otani, T. Fujita, T. Motohashi, Y.H. Huang, M. Valkeapää, H. Fjellvåg, *Chemistry of Materials, 2006, Vol 18, p490 – p494*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Kharton1999 : Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. II. Perovskite-related oxides, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich, *Journal of Solid State Electrochemistry, 1999, Vol 3, p303 – p326*

Kharton2003 : Oxygen transport in $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$-based composite membranes, V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, A. L. Shaula, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, *Solid State Ionics, 2003, Vol 160, p247 – p258*

Kim2005 : Tuning of magnetic ordering by Y substitution in $Ca_3Co_2O_6$, C. H. Kim, K. H. Kim, S. H. Park, H. J. Paik, J. H. Cho, B. G. Kim, *Journal of the Physical Society of Japan, 2005, Vol 74, p2317 – p2322*

Kim2007 : Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $PrBaCo_2O_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations, G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, C. A. Mims, *Journal of Materials Chemistry, 2007, Vol 17, p2500 – p2505*

Kim2008 : LnBaCo2O5+δ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, J. H. Kim, A. Manthiram, *Journal of Electrochemical Society, 2008, Vol 155, p385 – p390*

Kim2010: Low thermal expansion cathode materials based on tetrahedral-site cobalt ions for solid oxide fuel cells, J. H. Kim, A. Manthiram, *Chemistry of materials journal, 2010, DOI:10.1021/cm9015244*

Kishimoto2007 : Cation transport behavior in SOFC cathode materials of $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$ and $La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_3$ with perovskite structure, H. Kishimoto, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, M. E. Brito, H. Yokokawa, *Solid State Ionics, 2007, Vol 178, p1317 – p1325*

Kozlenko2009 : Magnetic ground state and the spin-state transitions in $YBaCo_2O_{5,5}$, D.P. Kozlenko, Z. Jirák, N.O. Golosova, B.N. Savenko, *The European Physical Journal B, 2009, Vol 70, p327 – p334*

L

Li2010 : Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes, Y. Li, R. Gemmen, X. Liu, *Journal of Power Sources, 2010, Vol 195, p3345 - p3358*

Lin2007 : High-Temperature Electrical Transport and Thermoelectric Power of Partially Substituted $Ca_3Co_4O_9$-Based Ceramics, Y. H. Lin, C. W. Nan, Y. Liu, J. Li, T. Mizokawa, Z. Shen, *Journal of the American Ceramic Society, 2007, Vol 90, p132 - p136*

Liu2009 : $YBaCo_2O_{5+\delta}$ as a new cathode material for zirconia-based solid oxide fuel cells, Y. Liu, *Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol 477, p860 – p862*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Lu2007 : Effect of B-site doping on $Sm_{0,5}Sr_{0,5}MxCo_{1-x}O_{3-\delta}$ properties for IT-SOFC cathode material (M = Fe, Mn), H. Lu, B. Y. Zhao, Y. J. Wu, G. Sun, G. Chen, K. A. Hu, *Materials Research Bulletin, 2007, Vol 42, p1999 – p2012*

M

Manthiram2002 : Oxygen separation membranes based on intergrowth structures, A. Manthiram, F. Prado, T. Armstrong, *Solid State Ionics, 2002, Vol 152-153, p647 - p655*

Matsuzaki1999 : Relationship between the steady-state polarization of the SOFC air electrode, $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3+\delta}$ / YSZ, and its complex impedance measured at the equilibrium potential, Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics, 1999, Vol 126, p307 – p313*

Mazanec1994 : Prospects for ceramic electrochemical reactors in industry, T. J. Mazanec, *Solid State Ionics, 1994, Vol 70-71, p10 – p19*

Miyazaki2005 : Compounds and subsolidus phase relations in the $CaO–Co_3O_4–CuO$ system, Y. Miyazaki, X. Huang, T. Kajitani, *Journal of Solid State Chemistry, 2005, Vol 178, p2973 – p2979*

Mizusaki1987 : Electrode reaction at Pt, O2(g) / stabilized zirconia interfaces. Part I : theoritical consideration of reaction model, J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, *Solid State Ionics, 1987, Vol 22, p313 – p322*

Mogensen2000 : Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices, M. Mogensen, S. Primdahl, M. Juhl, J. Bagger, C. Bagger, Journal of Electroceramics, 2000, Vol 5-2, p141 – p152

N

Nagasawa2009 : $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$: a thermoelectric material for SOFC cathode, K. Nagasawa, S. Daviero-Minauda, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H. Nakatsugawa, O. Mentré, *Chemistry of materials journal, 2009, Vol 21, p4738 – p4745*

Nagasawa2009 : $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$: a thermoelectric material for SOFC cathode, K. Nagasawa, S. Daviero-Minauda, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H.Nakatsugawa, O.Mentré, *Chemistry of materials journal, 2009, Vol 21, p4738 – p4745*

O

Oide2006 : Thermogravimetric Study and High-Temperature Thermoelectric Properties of $[Ca_2(Co_{1-x}A_x)0_3]_{0,62}CoO_2$, Y.Oide, Y.Miyazaki, X. Y.Huang, T.Kajitani, *International Conference on Thermoelectrics, 2006, Vol 25, p402 - p405*

P

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Pelloquin2007 : The Oxide $Ba_6Ga_2Co_{11}O_{26}$: A New Close-Packed Stacking Derived from the Hexagonal Perovskite, D. Pelloquin, O. Perez, G. Martinet, S. Hebert, A. Maignan, *Chemistry of materials journal, 2007, Vol 19, p2658 – p2662*

R

Räsänen2008 : Oxygen Absorption Capability of $YBaCo_4O_{7-\delta}$, S. Räsänen, H. Yamauchi, M. Karppinen, *Chemistry Letters, 2008, Vol 37-6, p638 – p639*

Rayaprol2003 : Magnetic behaviour of quasi-one-dimensional oxides, $Ca_3Co_{1+x}Mn_{1-x}O_6$, S. Rayaprol, K. Sengupta, E. V. Sampathkumaran, *Solid State Communications, 2003, Vol 128, p79 – p84*

S

Señarís-Rodríguez1995 : Magnetic and Transport Properties of the System $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0,50$), M. A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough, Journal of Solid State Chemistry, 1995, Vol 118, p323 – p336

Senthilkumar2009 : High-temperature resistivity and thermoelectric properties of coupled substituted $Ca_3Co_2O_6$, M. Senthilkumar, R. Vijayaraghavan, *Science and Technology of Advanced Materials, 2009, Vol 10, p015007_1 – p015007_5*

Shimoyama2003 : Oxygen Nonstoichiometry in Layered Cobaltite $Ca_3Co_4O_y$, J. I. Shimoyama, S. Horii, K. Otzschi, M. Sano, K. Kishino, *Japonese Journal of Applied Physics, 2003, Vol 42, p194 – p197*

Siebert1995 : Impedance spectroscopy analysis of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ yttria stabilized zirconia electrode kinetics, E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz, *Electrochimica Acta, 1995, Vol 40, p1741 – p1753*

Sun2006 : New Barium Cobaltite Series $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$: Intergrowth Structure Containing Perovskite and CdI_2-Type Layers, J. Sun, M. Yang, G. Li, T. Yang, F. Liao, Y. Wang, M. Xiong, J. Lin, *Inorganic Chemistry, 2006, Vol 45, p9151 – p9153*

Sun2008 : Fabrication and performance of $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ / YSZ graded composite cathodes for SOFC, K. Sun, J. Piao, N. Zhang, X. Chen, S.Xu, D.Zhou, *Rare Metals, 2008, Vol 27, p278 – p281*

T

Takada2003 : Superconductivity in two-dimensional CoO2 layers, K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, *Nature, 2003, Vol 422, p53 – p55*

Takami2007 : Magnetic properties of one-dimensional compounds $A_{n+2}Co_{n+1}O_{3n+3}$ (A = Ca, Sr, Ba; n=1–5), T. Takami, H. Nozaki, J. Sugiyama, H. Ikuta, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, Vol 310, pe438 – pe440*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Takeda1987 : Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto, *Journal of the Electrochemical Society, 1987, Vol 134, p2656 – p2661*

Takeshita2007 : Magnetic phase diagram of frustrated triangular-lattice system $Ca_3Co_2O_6$, S. Takeshita, T. Goko, J. Arai, K. Nishiyama, *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, Vol 68, p2174 – p2177*

Tang2006 : Sol–gel processing of $Sr_{0,5}Sm_{0,5}CoO_3$ film, Z. Tang, Y. Xie, H. Hawthorne, D. Ghosh, *Journal of Power Sources, 2006, Vol 157, p385 – p388*

Tarancon2007 : Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, A. Tarancon, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernandez-Ramırez, J. A. Kilner, *Journal of Materials Chemistry, 2007, Vol 17, p3175 – p3181*

Troyanchuk1998 : Magnetic and structural phase transitions in some orthocobaltites doped by Ba or Sr ions, I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, A. N. Chobot, H. Szymczak, *Journal of Physics : Condensed Matter, 1998, Vol 10, p6381 - p6389*

Tsipis2005 : Electrical and magnetic properties of $YBaCo_4O_{7+\delta}$, E. V. Tsipis, D. D. Khalyavin, S. V. Shiryaev, K. S. Redkina, P. Nunez, *Materials Chemistry and Physics, 2005, Vol 92, p33 – p38*

Tsipis2005b : High-temperature transport and electrochemical properties of $YBaCo_4O_{7+\delta}$, E. V. Tsipis, V. V. Kharton, J. R. Frade, P. Núñez, *Journal of Solid State Electrochemistry, 2005, Vol 9, p547 – p557*

Tsipis2006 : Transport properties and electrochemical activity of $YBa(Co,Fe)_4O_7$ cathodes, E. V. Tsipis, V. V. Kharton, J. R. Frade, *Solid State Ionics, 2006, Vol 177, p1823 – p1826*

U

Uchida1999 : High Performance Electrode for Medium- Temperature Solid Oxide Fuel Cells $La(Sr)CoO_3$ Cathode with Ceria Interlayer on Zirconia Electrolyte, H. Uchida, S. I. Arisaka, M. Watanabe, *Electrochemical and Solid-State Letters, 1999, Vol 2, p428 – p430*

Ullmann2000 : Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite type oxides for SOFC cathodes, H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics, 2000, Vol 138, p79 – p90*

V

Valldor2004 : Syntheses and structures of compounds with $YBaCo_4O_7$-type structure, M. Valldor, *Solid State Sciences, 2004, Vol 6, p251 – p266*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Valldor2004b : Disordered magnetism in the homologue series $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ (x = 0, 1, 2, 3), M. Valldor, *Journal of Physics Condensed Matter, 2004, Vol 16, p9209 - p9225*

Valldor2004c : The structure of the new compound $YBaCo_4O_7$ with a magnetic feature, M. Valldor, M. Andersson, *Solid State Sciences, 2002, Vol 4, p923 - p931*

Van Heuveln1997 : Electrode properties of Sr-doped LaMnO3 on yttria stabilized zirconia, F. H. van Heuveln, H. J. M. Bouwmeester, *Journal of the Electrochemical Society, 1997, Vol 144, p134 – p140*

Vogt2000 : Low to High Spin-State Transition Induced by Charge Ordering in Antiferromagnetic $YBaCo_2O_5$, T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, B. A. Hunter, P. Henning, A. R. Moodenbaugh, *Physical Review Letters, 2000, Vol 84, p2969 – p2972*

Z

Zhang2008 : Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs, K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, S. Liu, *Acta Materialia, 2008, Vol 56, p4876 – p4889*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Conclusion générale

L'objectif de mon travail de thèse était la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour les piles à combustibles de type « Solid Oxid Fuel Cell » SOFC. Les différents types de matériaux utilisés actuellement comme électrolyte ou cathode dans les SOFC ont été décrits dans le premier chapitre. Les recherches pour de nouveaux matériaux d'électrolyte pour pile à combustible sont fructueuses, même si, actuellement, les problèmes liés à la diminution de la température de fonctionnement persistent et que la zircone substituée à 8% en mole d'oxyde d'yttrium reste le matériau de référence. Il en est de même pour les matériaux de cathode, pour lesquels les composés les plus développés sont les manganites de lanthane substitué au strontium (LSM).

Dans notre recherche de nouveaux électrolytes solides, sur la base de critères de stabilité, plusieurs systèmes ont été sélectionnés. Nos travaux se sont finalement focalisés sur le système La_2O_3-Ta_2O_5, et plus particulièrement sur le composé La_3TaO_7, de structure weberite. Avec un environnement cubique faces centrées des cations, cette phase peut être décrite comme une fluorine lacunaire en oxygène. Cependant, les cavités laissées libres dans la structure sont trop petites pour permettre la diffusion des ions. La conductivité est multipliée par 1000 lorsque 3,33% de lanthane est substitué par du strontium. Toutefois, elle reste inférieure à celle de la zircone stabilisée à l'yttrium. Des phases pures sont obtenues par synthèse à l'état solide à 1600°C. Une solution solide formulée $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$ est mise en évidence par DRX pour $0 \leq x \leq 0,15$, ces limites sont confirmées par diffusion Raman. Des céramiques denses (avec des compacités supérieures à 97%) sont facilement obtenues à partir de poudre attritée. Le frittage SPS permet l'obtention de céramiques avec des tailles de grain plus homogènes, de l'ordre du micron. Une analyse par diffraction des neutrons n'a pas permis la mise en évidence de chemin de diffusion préférentielle, cependant, les lacunes semblent être localisées préférentiellement dans les sites O1 situés dans l'environnement du tantale. Comme montré par Shimura pour les niobates homologues et plus récemment par Haugsrud pour des phases substituées au calcium, des mesures de conductivités sous atmosphères contrôlées (argon/sec, argon/H_2O et argon/D_2O) montrent une contribution protonique à la conductivité totale. De plus, une semi-conductivité de type p est mise en évidence pour les fortes pressions partielles en oxygène. Ces matériaux ne peuvent pas être développés comme électrolyte pour piles à combustibles à oxyde solide, mais leurs propriétés de conduction mixte en font des matériaux prometteurs comme

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

membranes pour la séparation de l'hydrogène dans des procédés tels que le reformage des hydrocarbures. Ces matériaux sont d'autant plus intéressants que, comme montré par l'équipe de Norby, les phases à base de lanthane présentent une meilleure stabilité sous CO_2 que les cérates et zirconates de baryum, aujourd'hui, considérés comme les meilleurs conducteurs protoniques à température intermédiaire, 400°C-600°C.

Dans notre recherche de nouveaux matériaux de cathode, nous nous sommes intéressés à la possibilité de rationnaliser l'effet de la dimensionnalité structurale sur les propriétés électrochimiques des matériaux de cathode à base de cobalt. Dans ce but, 5 phases de dimensionnalité structurale différente (1D à 3D) ont été sélectionnées, présentant toutes des propriétés de conduction électronique avec possibilité de lacunes oxygénées dans leur réseau, laissant envisager une conduction ionique partielle. Les phases sélectionnées sont $Ba_2Co_9O_{14-\delta}$, $Ca_3Co_2O_6$, $YBaCo_2O_{5+\delta}$, $YBaCo_4O_{7+\delta}$, et $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$. Précisons que dans ce travail, nous ne nous sommes pas directement intéressés au caractère magnétique des phases sélectionnées, déjà largement étudiés par ailleurs [Vogt2000, Bobrovskii2009, Arai2004, Hervoches2007, Ehora2007]. Après avoir résumé l'état de l'art pour chacun des composés, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques, afin de suivre l'évolution des différents matériaux en fonction de la température. Une perte d'oxygène est systématiquement observée sur ces cobaltites, avec possible augmentation du nombre de lacunes. Ceci implique une certaine mobilité des atomes d'oxygènes dans la structure. Dans le but de mesurer leurs performances comme matériaux de cathode sur de la cérine substituée au gadolinium (CGO) et afin de s'assurer de la compatibilité entre la cobaltite et l'électrolyte, des tests de réactivités ont été réalisés. Pour cela, des mélanges intimes de 50% en masse du composé à base de cobalt et 50% en masse du matériau d'électrolyte ont été placés à 800°C pendant 4 jours avec des broyages intermédiaires. Une réactivité totale est observée pour $YBaCo_4O_{7+\delta}$, de ce fait, aucune mesure électrochimique ne sera effectuée sur ce composé. Même si une réactivité partielle est observée pour $YBaCo_2O_{5+\delta}$, nous avons choisi de tester ce composé. Pour tous les autres matériaux aucune réaction n'est observée. Nous avons, ensuite, effectué des mesures de dilatation et les coefficients d'expansion thermique des composés $Ca_3Co_2O_6$, $Ba_2Co_9O_{14}$, $YBaCo_2O_5$ et $YBaCo_4O_7$ se trouvent être plus élevés que celui de la cérine dopée au gadolinium à teneur de 10% en mole (α ($Ca_3Co_2O_6$) = 40.10^{-6} K^{-1} à 900°C, α ($Ba_2Co_9O_{14}$) = 20.10^{-6} K^{-1} à 900°C, α ($YBaCo_2O_5$) = 15.10^{-6} K^{-1} à 900°C, α ($YBaCo_4O_7$) = 20.10^{-6} K^{-1} à 900°C et α (CGO) = 10-12.10^{-6} K^{-1} à 900°C [Kharton2003]. Pour le composé $Ca_3Co_4O_9$, la courbe de dilatation donne un coefficient d'expansion thermique proche de celui de CGO. Il a donc été étudié

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

déposé pur et en composite sur CGO. Suite aux précédents travaux sur le matériau $Ba_2Co_9O_{14}$ sur YSZ effectuées en 2007 par Gislaine Ehora et suite aux études sur d'autres matériaux de cathode à base de cobalt, nous avons caractérisé par spectroscopie d'impédance des composites à teneur de 70% en masse de cobaltites et 30% en masse de CGO. Chacun des composites a été broyé et mélangé avec de l'acétone, un dispersant et un liant afin d'obtenir une encre avec une viscosité adéquate pour être déposé sur CGO. Deux techniques ont été considérées : le dépôt par pinceau et le dépôt par sérigraphie. Après une étude de traitement thermique, chaque dépôt a été traité à 800°C pour un bon accrochage électrode/électrolyte. Les cellules ainsi obtenues ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance.

En fait, il apparaît par comparaison entre les performances propres de chacune de nos phases, que la multiplication des chemins de conduction électronique dans une structure 3D est souhaitable, malgré la possible absence de conductivité mixte. En effet, les meilleures performances sont observées pour $Ba_2Co_9O_{14}$ (3D), qui présente une conductivité électronique élevée, mais pour lequel nos tests récents (et non inclus dans ce manuscrit) n'ont pas montré de perméation de l'oxygène dans une membrane dense. Par opposition, la phase lamellaire $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ (2D) peut être considérée comme un empilement de blocs alternativement conducteurs électroniques et ioniques, et nous avons pu très récemment mettre en évidence un flux de perméation sous oxygène. Malgré une bonne conductivité électronique dans les feuillets adéquats, les performances observées sont moindres que précédemment. Finalement, $Ca_3Co_2O_6$ qui présente de la conductivité électronique suivant des chemins monodimensionnels s'avère une piètre cathode, comme attendue de part sa conductivité totale normalisée aux 3 directions de l'espace.

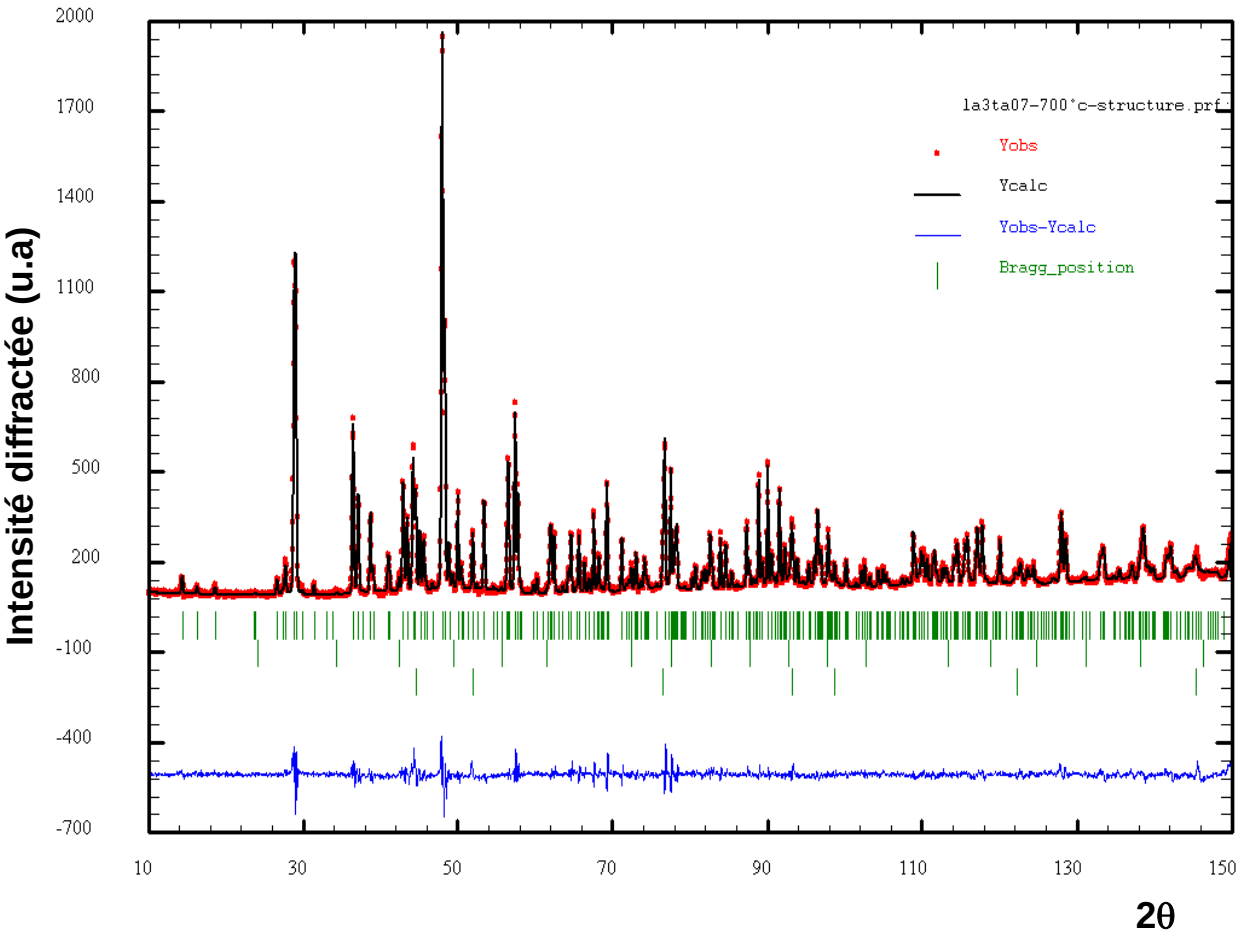
Bien sûr, cet effort de rationalisation ne se suffit pas en soit pour établir des règles générales, et nous devons bien sûr considérer l'influence majeure de la qualité des dépôts et de la microstructure des électrodes sur les performances de la cellule. Il n'empêche que notre effort de généralisation s'appuie sur des considérations physico-chimiques simples, parfois négligées par la « communauté des SOFC », et tend à montrer que la notion de conductivité iono-électronique comme cathode idéale n'est pas toujours nécessaire, et peut montrer ses limites.

Pour ma part, ce travail m'a permis de découvrir le domaine des piles à combustible de type SOFC. J'ai également eu l'occasion de travailler sur deux parties distinctes d'une SOFC : l'électrolyte et la cathode. Ces deux parties demandent des approches et des caractérisations différentes. Ce travail décomposé selon deux axes m'a permis de bien comprendre les problématiques rencontrées

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

pour l'élaboration d'une SOFC. En effet, la recherche de performances à des températures plus basses implique de nombreux problèmes aussi bien chez l'électrolyte que chez le matériau de cathode. J'ai eu l'occasion aussi de visiter des laboratoires étrangers dans le but d'effectuer des mesures d'impédances et des dépôts par sérigraphie. Je conclurai ce manuscrit sur le fait que ce travail de 3 ans m'a permis d'approfondir mes connaissances en électrochimie des céramiques, DRX, DN, MEB et de mieux cerner le domaine de la recherche scientifique.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr



R_{Bragg} = 6,34 ; R_{factor} = 5,15 ; Rp = 4,39 ; Rwp = 5,99 ; Rexp = 2,48; χ^2 = 5,84

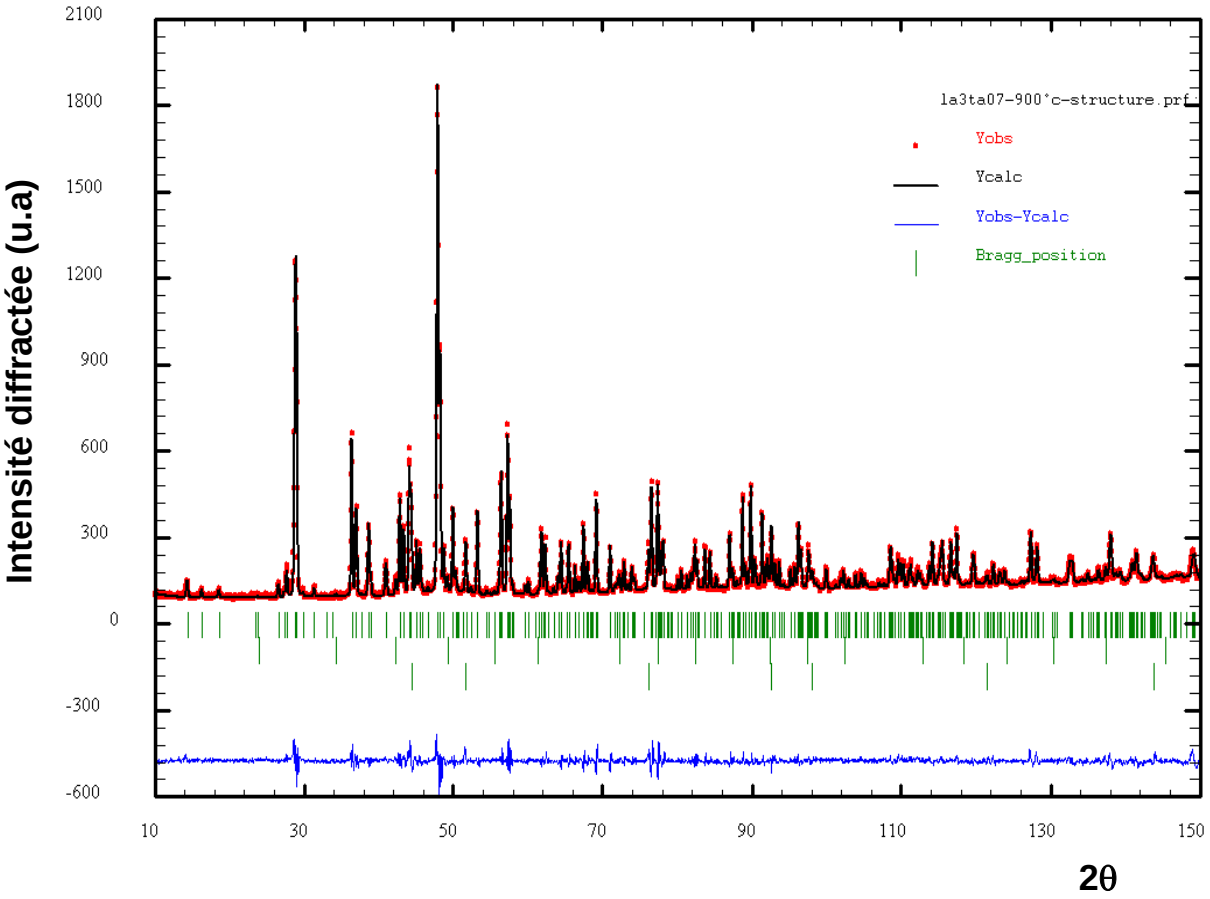
Figure 3 : *Diagramme neutronique de La_3TaO_7 sous vide à 700°C*

Atome a	Atome b	Distance (Å)
La1	O3	2,461(2)
La1	O2	2,834(2)
La2	O3	2,336(2)
La2	O3	2,366(2)
La2	O2	2,515(2)
La2	O2	2,523(2)
La2	O1	2,783(2)
Ta	O2	1,988(2)
Ta	O1	2,007(2)
O1	O2	2,773(2)
O1	O2	2,876(2)
O2	O2	2,778(2)
O2	O2	2,845(3)
O3	O3	2,986(2)

Tableau 2 : *Tableau des distances atomiques pour La_3TaO_7 sous vide à 700°C*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr



R_{Bragg} = 5,18 ; R_{factor} = 4,33 ; Rp = 4,06 ; Rwp = 5,58 ; Rexp = 2,48; χ^2 = 5,04

Figure 4 : *Diagramme neutronique de La_3TaO_7 sous vide à 900°C*

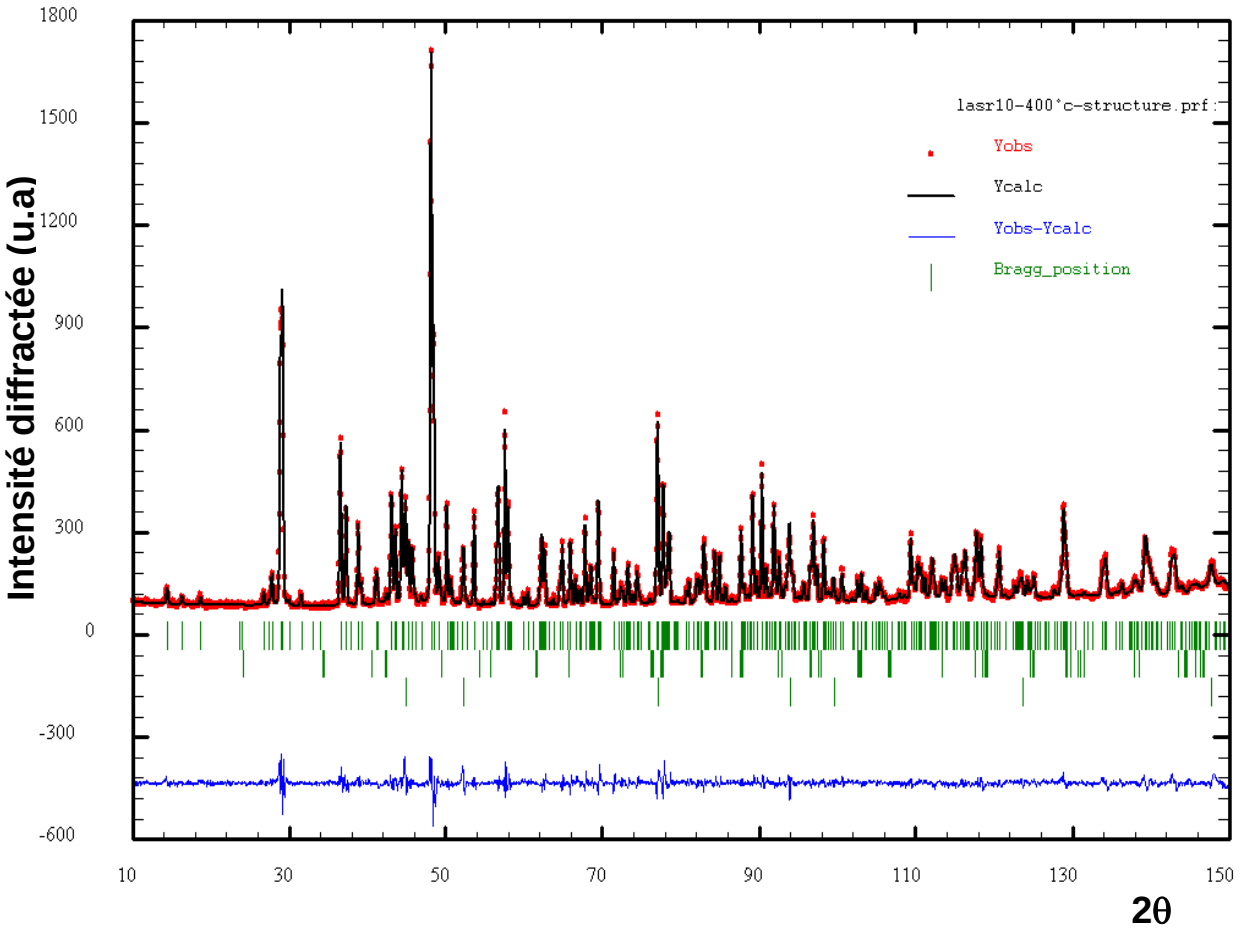
Atome a	Atome b	Distance (Å)
La1	**O3**	2,465(2)
La1	**O2**	2,844(2)
La2	**O3**	2,347(2)
La2	**O3**	2,367(2)
La2	**O2**	2,515(2)
La2	**O2**	2,528(2)
La2	**O1**	2,789(2)
Ta	**O2**	1,993(2)
Ta	**O1**	2,010(2)
O1	**O2**	2,775(2)
O1	**O2**	2,885(2)
O2	**O2**	2,785(2)
O2	**O2**	2,850(3)
O3	**O3**	2,990(2)

Tableau 3 : *Tableau des distances atomiques pour La_3TaO_7 sous vide à 900°C*

Rq : Précisons que pour cette composition, $LaAlO_3$, impureté présente dans l'échantillon à hauteur de 1%, et le haut du porte échantillon en acier ont été pris en compte dans l'affinement.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr



R_{Bragg} = 4,63 ; R_{factor} = 3,36 ; Rp = 4,20 ; Rwp = 5,77 ; Rexp = 2,63; χ^2 = 4,80

Figure 5 : *Diagramme neutronique de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sous vide à 400°C*

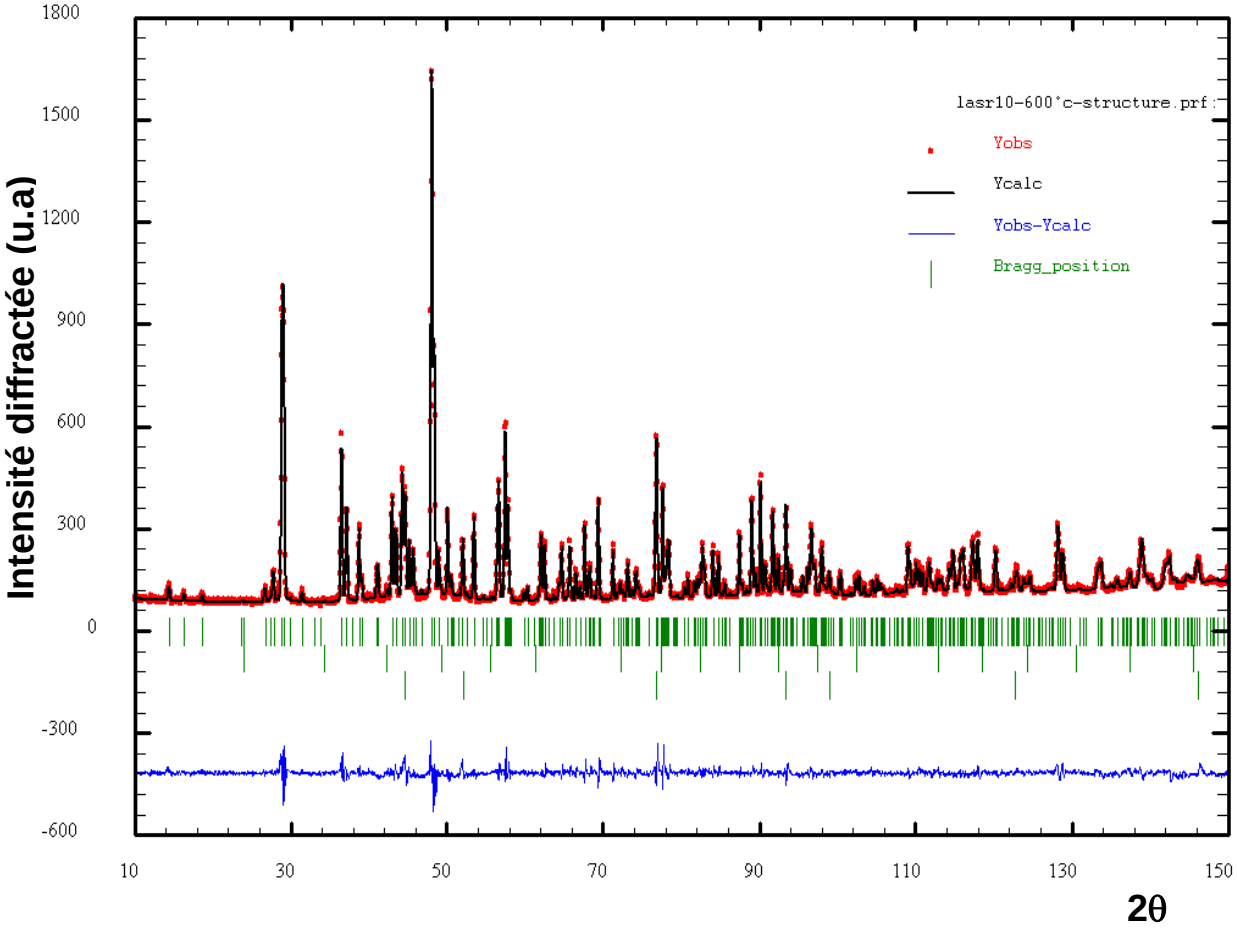
Atome a	Atome b	Distance (Å)
La1/Sr1	O3	2,450(2)
La1/Sr1	O2	2,827(2)
La2/Sr2	O3	2,336(2)
La2/Sr2	O3	2,361(2)
La2/Sr2	O2	2,505(2)
La2/Sr2	O2	2,521(2)
La2/Sr2	O1	2,762(2)
Ta	O2	1,984(2)
Ta	O1	2,002(2)
O1	O2	2,768(2)
O1	O2	2,868(2)
O2	O2	2,777(2)
O2	O2	2,834(3)
O3	O3	2,964(2)

Tableau 4 : *Tableau des distances atomiques pour de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sous vide à 400°C*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Annexe 2



R_{Bragg} = 6,41 ; R_{factor} = 5,78 ; Rp = 4,28 ; Rwp = 5,75 ; Rexp = 2,64; χ^2 = 4,73

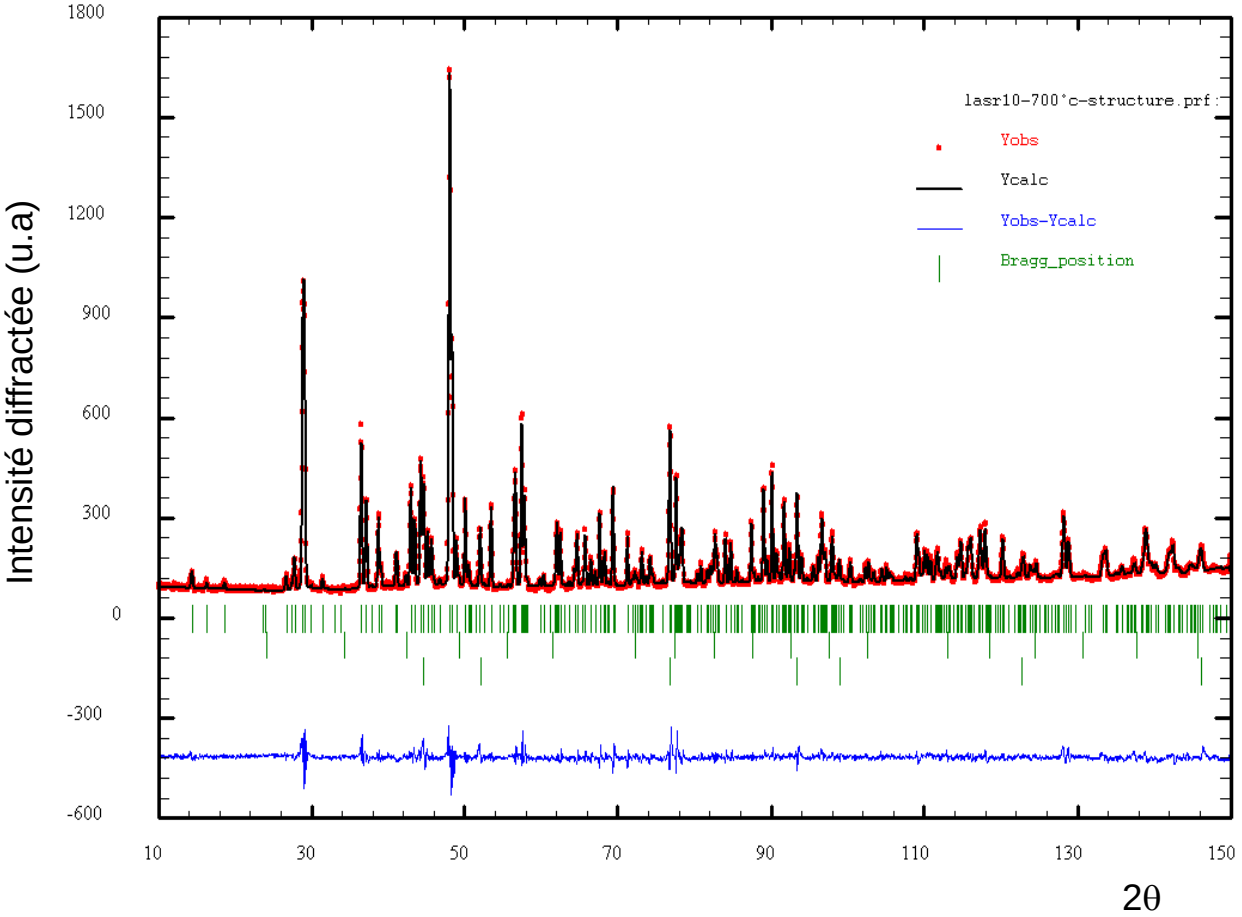
Figure 6 : *Diagramme neutronique de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sous vide à 600°C*

Atome a	Atome b	Distance (Å)
La1/Sr1	O3	2,4555
La1/Sr1	O2	2,8302
La2/Sr2	O3	2,3353
La2/Sr2	O3	2,366
La2/Sr2	O2	2,5094
La2/Sr2	O2	2,5169
La2/Sr2	O1	2,7796
Ta	O2	1,9903
Ta	O1	2,0053
O1	O2	2,7702
O1	O2	2,8794
O2	O2	2,7807
O2	O2	2,8482
O3	O3	2,9737

Tableau 5 : *Tableau des distances atomiques pour de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sous vide à 600°C*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr



R_{Bragg} = 6,92 ; R_{factor} = 7,56 ; Rp = 4,43 ; Rwp = 5,90 ; Rexp = 2,64; χ^2 = 4,98

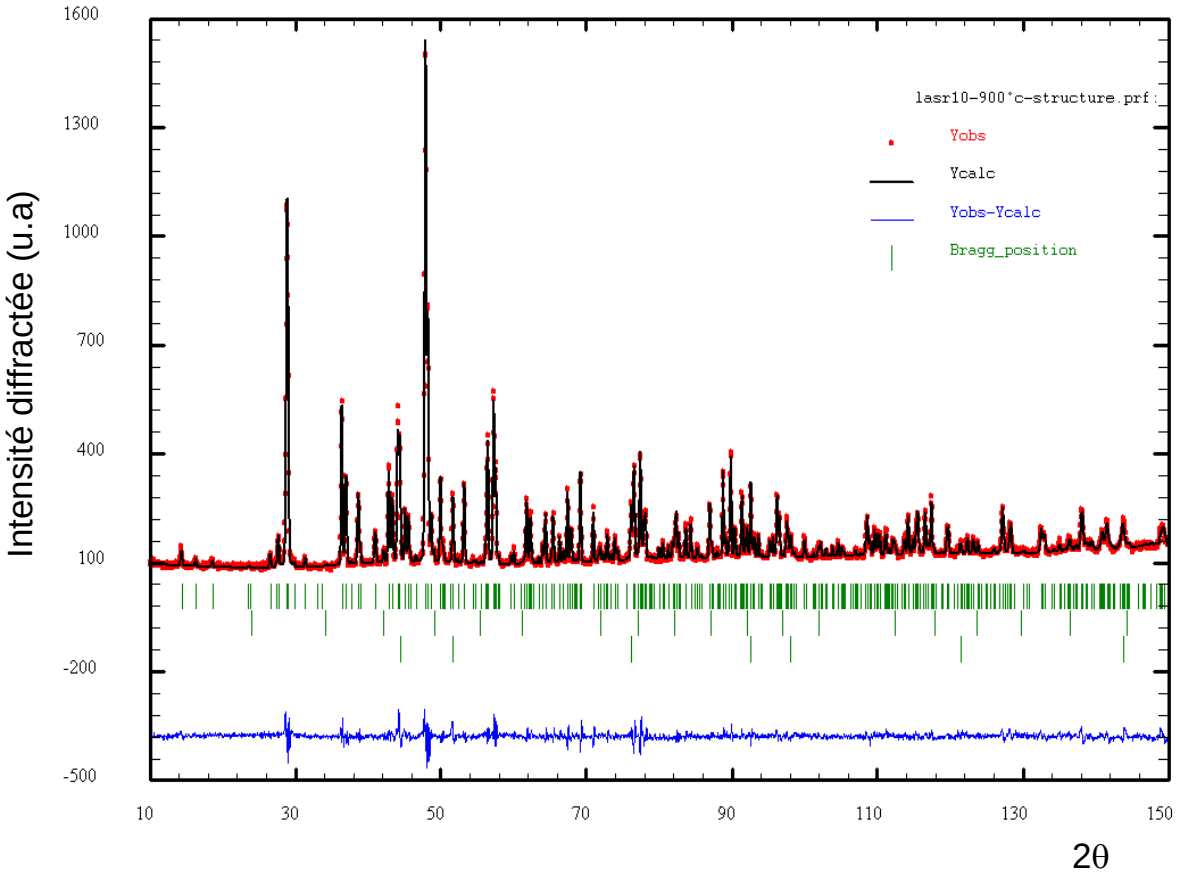
Figure 7 : *Diagramme neutronique de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sous vide à 700°C*

Atome a	Atome b	Distance (Å)
La1/Sr1	O3	2,451(2)
La1/Sr1	O2	2,824(2)
La2/Sr2	O3	2,338(2)
La2/Sr2	O3	2,372(2)
La2/Sr2	O2	2,505(2)
La2/Sr2	O2	2,519(2)
La2/Sr2	O1	2,778(2)
Ta	O2	1,994(2)
Ta	O1	2,005(2)
O1	O2	2,771(2)
O1	O2	2,883(2)
O2	O2	2,780(2)
O2	O2	2,859(3)
O3	O3	2,961(2)

Tableau 6 : *Tableau des distances atomiques pour de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sous vide à 700°C*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr



R_{Bragg} = 6,09 ; R_{factor} = 5,44 ; Rp = 3,94 ; Rwp = 5,30 ; Rexp = 2,63; χ^2 = 4,05

Figure 8 : *Diagramme neutronique de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sous vide à 900°C*

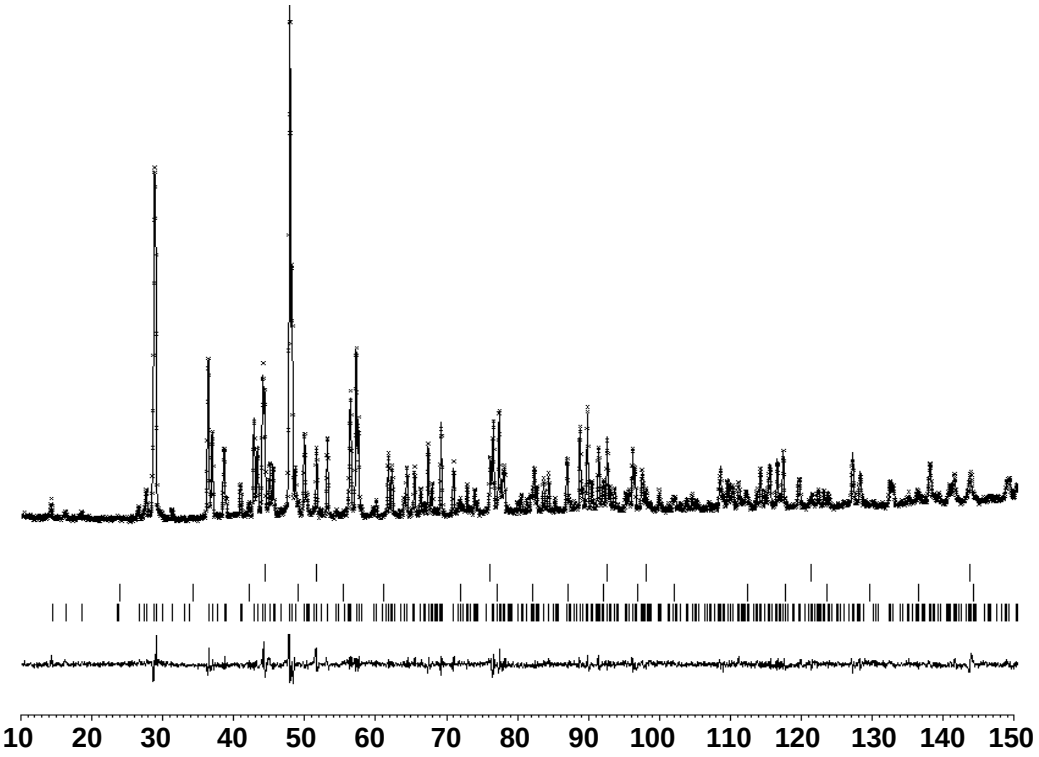
Atome a	Atome b	Distance (Å)
La1/Sr1	O3	2,459(2)
La1/Sr1	O2	2,846(2)
La2/Sr2	O3	2,339(2)
La2/Sr2	O3	2,385(2)
La2/Sr2	O2	2,515(2)
La2/Sr2	O2	2,523(2)
La2/Sr2	O1	2,800(2)
Ta	O2	1,993(2)
Ta	O1	2,007(2)
O1	O2	2,781(2)
O1	O2	2,875(2)
O2	O2	2,787(2)
O2	O2	2,850(3)
O3	O3	2,975(2)

Tableau 7 : *Tableau des distances atomiques pour de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ sous vide à 900°C*

Rq : Précisons que pour cette composition, $LaAlO_3$, impureté présente dans l'échantillon à hauteur de 1%, et le haut du porte échantillon en acier ont été pris en compte dans l'affinement.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr



R_{Bragg} = 4,81 ; R_{factor} = 3,23 ; Rp = 4,83 ; Rwp = 6,35 ; Rexp = 2,52 ; χ^2 = 6,37

Figure III.9.b.3 : *Diagramme neutronique de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ à 900°C sous vide en considérant une agitation anharmonique pour le site O2*

Atome a	Atome b	Distance (Å)
La1/Sr1	**O3**	2,454(2)
La1/Sr1	**O2**	2,895(2)
La2/Sr2	**O3**	2,353(2)
La2/Sr2	**O3**	2,384(2)
La2/Sr2	**O2**	2,490(2)
La2/Sr2	**O2**	2,506(2)
La2/Sr2	**O1**	2,807(2)
Ta	**O1**	2,007(2)
Ta	**O2**	2,015(2)
O1	**O2**	2,810(2)
O1	**O2**	2,877(2)
O2	**O2**	2,809(2)
O2	**O2**	2,890(2)
O2	**O2**	2,999(3)
O3	**O3**	2,953(2)

Tableau 8 : Tableau des distances atomiques pour de $La_{2,90}Sr_{0,10}TaO_{6,95}$ à 900°C sous vide en considérant une agitation anharmonique pour le site O2

Rq : Précisons que pour cette composition, $LaAlO_3$, impureté présente dans l'échantillon à hauteur de 1%, et le haut du porte échantillon en acier ont été pris en compte dans l'affinement.

© 2011 Tous droits réservés. http://doc.univ-lille1.fr

Annexe 4

Description anharmonique de l'agitation thermique

En première approximation, une structure peut être considérée connue lorsque les positions atomiques sont déterminées. L'agitation thermique représente alors une perturbation de la structure induisant une diminution des intensités des pics de diffraction. Cependant, les paramètres d'agitation thermique s'avèrent être une source d'informations à traiter [Kuhs1992, Willis1975]. Les intensités des pics de Bragg sont, en effet, reliées aux facteurs d'agitation thermique par la relation :

$$I(Q) = \left| \sum_j f_j(Q) \times e^{2i\Pi Q} \times T_j(Q) \right|^2$$

Avec f_j facteur de diffusion atomique du j^{th} atome,

Q vecteur de diffusion,

$T_j(Q)$ facteur d'agitation thermique.

A T = 0 K, les atomes sont figés à leur position d'équilibre. Quand la température augmente, ces derniers vibrent autour de leur position d'équilibre. L'approximation harmonique émet l'hypothèse que les forces de rappel entre les atomes sont proportionnelles aux déplacements relatifs des atomes entre eux. Dans l'approximation harmonique, les facteurs d'agitation thermique peuvent être écrits sous la forme d'une fonction Gaussienne :

$$T_j(Q) = \exp\left(-\frac{1}{2} \times \left\langle (Q \times u(j))^2 \right\rangle \right)$$

où u(j) est le déplacement global de l'atome k généré par tous les modes de vibration.

Tout écart à la description normale de l'agitation est appelé anharmonicité. La fonction de densité de probabilité de présence (PDF : probability density function) représente la probabilité de trouver à la température T un atome dans le volume d^3u lorsque ce dernier est éloigné de sa position d'équilibre u. La PDF correspond à la transformée de Fourier des facteurs d'agitation thermique :

$$PDF(u) = \frac{1}{(2\Pi)^3} \times \iiint T_j(Q) \times e^{-iQu} \times d^3u$$

$$\text{Et} \quad \iiint PDF(u) \times d^3u = 1$$

Les facteurs d'agitation thermique représentent donc l'inverse de la transformée de Fourier de la fonction de densité de probabilité de présence :

© 2011 Tous droits réservés. http://doc.univ-lille1.fr

Annexe 4

$$T_j(Q) = \iiint PDF(u) \times e^{iQu} \times d^3u$$

La fréquence de vibration d'un atome autour de sa position d'équilibre dépend des interactions tendant à le ramener vers sa position d'équilibre. Il est alors possible de décrire des interactions par une énergie potentielle liée à la probabilité d'un déplacement donné [Bachmann1984]. La PDF et ce pseudo-potentiel V(u) sont reliés par la relation :

$$PDF(u) = \exp\left(\frac{-V(u)}{k_B T}\right) \times \frac{1}{Z}$$

où Z représente la fonction de partage de la statistique de Boltzman :

$$Z = \iiint \exp\left(\frac{-V(u)}{k_B T}\right) \times d^3u$$

En remplaçant la valeur de Z (obtenue en considérant l'énergie nulle à la position d'équilibre), le pseudo-potentiel peut être exprimé par :

$$V(u) = -k_B \times T \times \ln\left(\frac{PDF(u)}{PDF(0)}\right) \quad \text{Eq } \alpha$$

Cette expression n'est valide qu'à haute température. Dans le formalisme classique harmonique, les facteurs d'agitation thermique $T_j(Q)$ sont limités aux facteurs de Debye-Weller anisotropiques U^{ij}, extraits des données de diffraction. Plusieurs approches du traitement anharmonique du mouvement dans les cristaux ont été considérées [Kuhs1992, Zucker1982]. Une description de l'expansion par le formalisme de Gram-Charlier s'avère être la meilleure. Les facteurs d'agitation thermique $T_j(Q)$ s'expriment alors par la relation :

$$T_j(Q) = T_j^0(Q) \times \left[\begin{array}{l} 1 + \left(\frac{i^3}{3!}\right) \times C^{jkl} Q_j Q_k Q_l + \left(\frac{i^4}{4!}\right) \times D^{jklm} Q_j Q_k Q_l Q_m + \left(\frac{i^5}{5!}\right) \times E^{jklmn} Q_j Q_k Q_l Q_m Q_n + \\ \left(\frac{i^6}{6!}\right) \times F^{jklmno} Q_j Q_k Q_l Q_m Q_n Q_o + \ldots \end{array} \right]$$

où C^{jkl}, D^{jklm}, E^{jklmn}, ... représentent les facteurs anharmoniques du 3ème, 4ème, 5ème, ... ordre.

A partir des données de diffraction, la détermination des intensités diffractées fournit des informations sur les facteurs d'agitation thermique, à partir desquels il est possible de calculer la fonction de densité de probabilité de

© 2011 Tous droits réservés. http://doc.univ-lille1.fr

présence (transformée de Fourier de $T_j(Q)$). Les pseudo-potentiels, fournissant des informations sur les chemins de migration, peuvent être calculés à partir de la relation (Eq α). Le calcul de pseudo-potentiels selon différents chemins permet de définir des chemins de migration privilégiés, notamment les chemins préférentiels de migration de l'oxygène.

Le logiciel JANA 2006 est utilisé ici pour le traitement anharmonique des données de diffraction des neutrons. Le programme WxDragon 1.1.4. [Eck1.1.4] est utilisé pour représenter en trois dimensions les fonctions de densité de probabilité de présence.

L'utilisation de description anharmonique est courante dans le cas de composés possédant des atomes à forts coefficients d'agitation thermique, en particulier pour les conducteurs ioniques. Seules les données de diffraction des neutrons peuvent ici nous apporter des informations. Les atomes d'oxygène ne sont en, effet, pas localisables par diffraction des rayons X. De plus, dans le cas des rayons X, le facteur atomique décroît en fonction de $\sin\theta/\lambda$, ce qui entraîne une décroissance rapide aux grands angles de l'intensité diffractée ; donc peu d'informations aux grands angles. Par contre, dans le cas des neutrons, il est possible d'obtenir des informations exploitables aux grands angles, car le facteur atomique est constant quel que soit l'angle θ. Ces données aux grands angles sont sources d'informations précieuses sur l'agitation thermique des atomes. Ce qui permet alors d'appliquer une description anharmonique des coefficients d'agitation thermique.

Références bibliographiques

Kuhs1992 : Generalized atomic displacements in crystallographic structure Analysis, W. F. Kuhs, *Acta crystallographica A, 1992, Vol 48, p80 – p98*

Willis1975 : Thermal vibrations in cristallography, B. T. M. Willis, A. W. Pryor, *1975, London, U.K : Cambridge University Press*

Bachmann1984 : Anharmonic Potentials and Pseudo Potentials in Ordered and Disordered Crystals, R. Bachmann, H. Schulz, *Acta crystallographica A, 1984, Vol 40, p668 – p675*

Zucker1982 : Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals I : a comparison of the most frequently used formalisms of anharmonic thermal vibrations, U. H. Zucker, H. Shulz, *Acta crystallographica A, 1982, Vol 38, p563 – p568*

Eck1.1.4 : B. Eck, wxdragon : Institut für Anorganische Chemie der RWTH, Aachen

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Avec pour objectif la recherche de nouveaux matériaux pour piles à combustible à oxyde solide, ce travail s'est orienté sur l'étude de nouveaux électrolytes, d'une part, et la caractérisation de nouveaux matériaux de cathode d'autre part. La première partie porte sur la caractérisation des phases de structure weberite, dérivées de La_3TaO_7. Une solution solide $La_{3-x}Sr_xTaO_{7-x/2}$ est mise en évidence pour $0 \leq x \leq 0,15$. La substitution partielle du lanthane par le strontium permet d'augmenter la conductivité de La_3TaO_7 d'un facteur 1000. Les performances des matériaux obtenus restent, cependant, en-dessous de celle de la zircone stabilisée à l'yttrium. En outre, ces phases présentent des propriétés de conduction protonique, qui pourraient s'avérer intéressantes pour une utilisation comme membrane pour la séparation de l'hydrogène dans des procédés tels que le reformage des hydrocarbures. En parallèle, nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux de cathode à base de cobalt: $Ba_2Co_9O_{14-\delta}$, $Ca_3Co_2O_6$, $YBaCo_2O_{5+\delta}$, $YBaCo_4O_{7+\delta}$, et $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$ en mettant l'accent sur l'influence des lacunes oxygénées et de la dimensionnalité de la structure. Les mesures électrochimiques ont été effectuées, et les meilleures performances sont obtenues pour les composés $Ba_2Co_9O_{14-\delta}$, et $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$.

Mots clés : SOFC, weberite, conduction électrochimique, électrolyte, cathode

With the aim to research new materials for Solid Oxid Fuel Cells, this work is focused on the study of new electrolyte materials, on one hand, and on the characterisation of new cathode materials, on the other hand. The first part concerns the characterisation of weberite structure derived from La_3TaO_7. A solid solution is evidenced for $0 \leq x \leq 0.15$. The conductivity of La_3TaO_7 is increased by a factor of 1000 by partial substitution of lanthanum with strontium. However, the performances of materials remain under those of yttria stabilised zirconia. In addition, these phases display protonic conduction, which would be attractive for use as membrane for the hydrogen separation in hydrocarbon reforming. In parallel, new cathode materials were characterised. Cobaltites with different structural dimensionality were studied: $Ba_2Co_9O_{14-\delta}$, $Ca_3Co_2O_6$, $YBaCo_2O_{5+\delta}$, $YBaCo_4O_{7+\delta}$, and $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$. Several electrochemical measurements were carried out and best results were obtained for $Ba_2Co_9O_{14-\delta}$, and $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$.

Key words : SOFC, weberite, electrochemical conduction, electrolyte materials, cathode materials

© 2011 Tous droits réservés.