

**THESE DE DOCTORAT**

---

Développement et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à oxyde solide (SOFC) : des titanates de lanthane de structure cuspidine aux cobaltites

---

Présentée et soutenue publiquement à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE  
LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Molécule et Matière Condensée

par

**Ibtissam Kehal**

Soutenue le 24 février 2015 devant la commission d'examen composée de :

-Prof. Michel Cassir (Ecole National Supérieur de Chimie de Paris) (ENSCP)	Rapporteur
-Prof. Olivier Joubert (Université de Nantes)	Rapporteur
-Prof. Elisabeth Djurado (Université Grenoble Alpes)	Examinatrice
-Dr. Nicoleta Cioatera (Université de Craïova)	Examinatrice
-Dr. Aurélie Rolle (Ecole National Supérieur de Chimie de Lille) (ENCL)	Co-encadrante
-Dr. Caroline Pirovano (Ecole National Supérieur de Chimie de Lille) (ENCL)	Co-encadrante
-Prof. Rose Noëlle Vannier (Ecole National Supérieur de Chimie de Lille) (ENCL)	Directrice de Thèse



## ABSTRACT

In the current energy context, solid oxide fuel cells hold great promise as an alternative energy source for electricity generation. However, bottlenecks remain to improve their sustainability, particularly in terms of electrode materials. This work focused on the characterization of new anode and cathode materials. The partial substitution of titanium by vanadium in the lanthanum titanate  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  of cuspidine structure has led to promising anode materials with Area Specific Resistance (ASR) of the order of  $0.2 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  at  $750^\circ\text{C}$  under hydrogen. At the cathode, our research has focused on two types of cobaltites: a perovskite  $\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  with  $x = 0$  and  $0.1$  and an innovative material  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ . In either case, after optimization of the microstructure of the electrodes, ASR less than  $0.1\Omega\cdot\text{cm}^2$  at  $700^\circ\text{C}$  were obtained.

**Key words:** Fuel cell, SOFC, cuspidine, cobaltite, Area Specific Resistance (ASR), impedance spectroscopy.

## RESUME

Dans le contexte énergétique actuel, les piles à combustible à oxyde solide sont très prometteuses comme source d'énergie alternative pour la production d'électricité. Quelques verrous restent cependant à lever pour améliorer leur durabilité, notamment en termes de matériaux d'électrode. Ce travail de thèse s'est intéressé à la caractérisation de nouveaux matériaux d'anode et de cathode. La substitution partielle du titane par du vanadium dans le titanate de lanthane  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  de structure cuspidine a permis de conduire à des matériaux d'anode prometteurs. Des résistances spécifiques surfaciques (ASR, Area Specific Resistance) de l'ordre de  $0,2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  ont été obtenues à  $750^\circ\text{C}$  sous hydrogène. Au niveau de la cathode, nos recherches ont porté sur deux types de cobaltites : une pérovskite de formulation  $\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  avec  $x = 0$  et  $0,1$  et un matériau innovant  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ . Dans les deux cas, après optimisation de la microstructure des électrodes, les ASR sont inférieures à  $0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$ .

**Mots clés :** Pile à combustible, SOFC, cuspidine, cobaltite, résistance de polarisation, spectroscopie d'impédance.

## REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de l'Université Lille1 au sein de l'équipe Matériaux Oxyde pour l'Énergie (MOEN).

Je remercie le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique Algérienne pour son soutien financier sans lequel ces travaux de recherches n'auraient pas pu être réalisés.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Rose-Noëlle Vannier, ma directrice de thèse, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et pour m'avoir encadrée et guidée pendant ces trois années. Mes remerciements vont également à Aurélie Rolle et Caroline Pirovano, mes co-encadrantes de thèses.

Je prie également M. Olivier Joubert, Professeur à l'Université de Nantes et M. Michel Cassir, Professeur à l'ENSCP de Paris, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Mesdames Elisabeth Djurado, Professeur à l'Université de Grenoble Alpes et Nicoleta Cioatera, Maître de Conférences à l'Université de Craïova, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Ma gratitude va à l'ensemble du personnel et des doctorants de l'UCCS que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années. Elle va plus particulièrement à Nora, Laurence, Maxence, Edouard, Romain, Jeremy, Frédéric, Pascal, Sylvie, Xavier, Giuliano, Blaise, Monica, Ignacio, Marine, Florence ...et tant d'autre.

Je tiens enfin à remercier mes parents et ma famille pour leur soutien, leurs conseils et leurs encouragements depuis toujours

## TABLE DES MATIERES

ABSTRACT.....	3
RESUME .....	4
REMERCIEMENTS.....	5
TABLE DES MATIERES .....	6
LISTE DES FIGURES .....	9
LISTE DES TABLEAUX.....	15
ABREVIATIONS .....	18
<b>Introduction Générale</b> .....	20
<b>Chapitre I:</b> Etude Bibliographique .....	23
I. Introduction.....	24
II. Les piles à combustible.....	24
III. Principe de fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide .....	26
IV. Les matériaux de cœur de pile SOFC .....	29
1. Matériaux d'électrolyte.....	29
a. Les structures dérivées de la fluorine .....	30
b. Les structures dérivées de la perovskite .....	32
c. Les apatites : .....	33
2. Matériaux de cathode.....	34
3. Matériaux d'anode.....	41
V. Conclusion .....	43
<b>Chapitre II :</b> Spectroscopie d'impédance et mise en forme des échantillons .....	45
I. Spectroscopie d'Impédance (EIS) .....	46
1. Principe.....	46
2. Interprétation des diagrammes d'impédance .....	47
II. Modélisation par circuit équivalent .....	49
III. Mise en forme des matériaux d'électrolyte .....	52
IV. Mise en forme des matériaux d'électrodes.....	53
1. Préparation des encres .....	53
2. Dépôt par sérigraphie.....	54

V.	Dispositif expérimental pour les mesures d'impédance .....	56
<b>Chapitre III : La cuspidine, matériau anode pour pile à combustible .....</b>		<b>57</b>
I.	Introduction.....	58
II.	Structure de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ de type cuspidine et possibilité de conduction ionique .....	59
III.	Solution solide $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{10+\delta}$ avec $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{W}$ et $\text{Mo}$ .....	63
1.	Synthèse à l'état solide .....	63
2.	Caractérisation par diffraction des rayons X .....	64
a.	Vanadium : .....	64
b.	Niobium : .....	65
c.	Molybdène : .....	67
d.	Tungstène : .....	68
IV.	Etude de la solution solide $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ .....	69
1.	Evolution des paramètres de maille.....	69
2.	Caractérisation par spectroscopie de diffusion Raman.....	71
3.	Analyse microstructurale de la poudre de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ .....	72
4.	Analyse thermogravimétrique des poudres $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	73
5.	Etude structurale de la solution solide $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	75
6.	Caractérisation des composés dopés Vanadium $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ sous atmosphère contrôlée.....	82
V.	Performances des phases $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ comme matériau d'anode pour SOFC .....	87
1.	Etude de la stabilité : électrode $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ / électrolyte : CGO-YSZ-LSGM....	87
2.	Elaboration de cellules symétriques $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ /électrolyte/ $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	88
3.	Caractérisation des cellules symétriques par spectroscopie d'impédance EIS.....	91
a.	Résultats sous air .....	92
b.	Résultats sous 3% $\text{H}_2/\text{N}_2$ .....	93
c.	Résultats sous 100% $\text{H}_2$ .....	94
VI.	Conclusion.....	96
<b>Chapitre IV : Etude de cobaltites comme matériaux de cathode pour pile à combustible à oxyde solide : <math>\text{Ba}_x\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}</math> avec <math>x = 0,9</math> et <math>1</math>.....</b>		<b>97</b>
I.	Introduction.....	98
II.	Préparation et caractérisation des poudres de $\text{BaCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN-1) et $\text{Ba}_{0,9}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN-0,9) .....	99

III. Tests de réactivité.....	102
IV. Préparation de cellules symétriques .....	103
V. Caractérisation des cellules symétriques par spectroscopie d'impédance .....	106
1. Le composé BCFN-1 .....	106
2. Le composé BCFN-1 : CGO (1:1 en masse) .....	111
3. Le composé BCFN-0,9 : CGO (1:1 en masse) .....	113
VI. Conclusion.....	118
<b>Chapitre V :Etude de cobaltites comme matériaux de cathode pour pile à combustible à oxyde solide : Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>.....</b>	<b>119</b>
I. Introduction.....	120
II. Préparation et caractérisation de la poudre Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> .....	121
III. Préparation de cellules symétriques Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub>  CGO Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> .....	124
IV. Caractérisation des cellules symétriques de Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> par spectroscopie d'impédance en configuration 2 électrodes.....	127
1. Effet de l'épaisseur d'une électrode Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> -CGO sur les performances électrochimiques .....	127
2. Effet de la taille des grains de la poudre de Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> sur les performances électrochimiques d'une cellule Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> -CGO .....	134
3. Optimisation de la cellule de mesures .....	137
4. Influence de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte sur les performances d'une électrode composite BCO-CGO .....	138
a. Dépôt d'une couche mince de BCO par ablation laser .....	139
b. Caractérisation des couches interfaciales .....	140
c. Influence d'une couche interfaciale sur les performances électrochimiques .....	144
5. Influence de la composition sur les performances d'une électrode composite BCO-CGO .....	146
V. Conclusion .....	151
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>152</b>
<b>References.....</b>	<b>155</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>162</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Caractéristiques des différents types de pile à combustible .....	25
Figure I-2. Schéma de principe de fonctionnement d'une pile SOFC .....	26
Figure I-3. Caractéristique tension/densité de courant d'une pile à combustible [3] .....	28
Figure I-4. Structure de l'électrolyte YSZ .....	30
Figure I-5. Structure de $\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : modèle de Sillen [9] .....	31
Figure I-6. Structure de Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de type Brownmillerite .....	33
Figure I-7. Schéma présentant le point triple (TPB), lieu de la réaction de réduction de l'oxygène [30].....	35
Figure I-8. Structure de (La,Sr)MO <sub>3</sub> de type perovskite.....	36
Figure I-9. Structure de RuBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+<math>\delta</math></sub> (Ru = Pr, Nd, Gd, Eu, Sm, Tb et Dy) [51] .....	38
Figure I-10. Structure de Ln <sub>n+1</sub> Ni <sub>n</sub> O <sub>3n+1</sub> [54].....	39
Figure I-11. Structure de Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (olivine) de type spinelle.....	39
Figure I-12. Résistance spécifique de différents composés dérivés de Sm <sub>0,5</sub> Sr <sub>1,5</sub> CoO <sub>4</sub> en fonction de la température (les nombres entre parenthèse indiquent les températures de frittage pour chaque composé) [55] .....	40
Figure I-13. Structure de La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> .....	42
Figure II-1. Présentation de Nyquist d'un conducteur ionique monocristallin [70] .....	47
Figure II-2. Spectre d'impédance obtenu pour une céramique.....	48
Figure II-3. Diagramme d'impédance avec son circuit équivalent correspondant à un CPE .....	50
Figure II-4. Représentation d'un circuit (R//CPE) en fonction du paramètre p [73].....	51
Figure II-5. Diagramme d'impédance correspondant à une réponse de type Warburg .....	52
Figure II-6. Matériau d'électrolyte après frittage .....	53
Figure II-7. Schéma et photo du tricylindre.....	54
Figure II-8. Photo de l'appareil de sérigraphie utilisé pour cette étude.....	55
Figure II-9. Pastilles avec dépôt d'électrodes : (a) dépôt de Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> et (b) La <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>10</sub> sur CGO .....	55
Figure II-10. Cellule de mesure des impédances .....	56
Figure III-1. Structure de La <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>10</sub> .....	59
Figure III-2. Solution solide La <sub>4</sub> (Ga <sub>2-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>7+x/2</sub> □ <sub>1-x/2</sub> )O <sub>2</sub> .....	60

Figure III-3. (a) Conductivité totale en fonction de la composition pour la solution solide $\text{La}_4\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9+x/2}$ sous air à 873 K et 1123 K et sous 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ humide à 873 K, (b) Evolution de la conductivité de la composition $\text{La}_4\text{GaTiO}_{9,5}$ sous différents atmosphères, (c) Analyse thermogravimétrique réalisée sur $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ (Ti0.0), $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ (Ti2.0) et $\text{La}_4\text{GaTiO}_{9,4}$ d'après Martin-Sedeño <i>et al.</i> [79].....	61
Figure III-4. (a) Position de la lacune d'oxygène la plus favorable dans les chaînes « $\text{TiO}_4$ » de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , (b) Site interstitiel le plus favorable dans les chaînes « $\text{TiO}_4$ » de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , (c) Chemin de diffusion lacunaire par rotation des sites O(2) et O(3) et (d) Chemin de diffusion via un site interstitiel [22] .....	62
Figure III-5. Position de l'oxygène interstitiel (en vert) dans la structure $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ .....	62
Figure III-6. Broyeur planétaire et bols en zircone utilisés pour le broyage .....	64
Figure III-7. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ .....	65
Figure III-8. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ .....	66
Figure III-9. Diffractogrammes de rayons X correspondant à la composition $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ ayant subi un premier traitement à 1300°C (en noir), puis un second traitement pendant 24h à la même température (en rouge). Aucune révolution n'est à noter .....	66
Figure III-10. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ .....	67
Figure III-11. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ .....	68
Figure III-12. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ .....	68
Figure III-13. Paramètres de maille en fonction du taux de vanadium pour les compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ .....	70
Figure III-14. Evolution du volume de la maille en fonction du taux de Vanadium pour les compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ .....	71
Figure III-15. Spectres Raman mesurés sur les compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ .....	72
Figure III-16. Image MEB de la poudre : (a) $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , (b) $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ , (c) $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ .....	73
Figure III-17. ATG pour les compositions $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ et $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ (avec $x=0,1$ ou $0,2$ ) ..	74
Figure III-18. Profil calculé (en noir) comparé aux points expérimentaux (en rouge) correspondant à l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction X mesurées sur le composé $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ avec prise en compte d'un site O(6) supplémentaire ( $a=11,0048(2)$ Å, $b=11,3993(2)$ Å, $c=3,94213(6)$ Å, $R_p=7,04\%$ , $R_{wp}=9,14\%$ , $R_E=5,81\%$ , $R_B=4,60\%$ , $R_F=3,86\%$ ,	

les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [21]. La différence entre le profil calculé et les points expérimentaux (courbe bleue) atteste de la qualité de l'affinement).....	77
Figure III-19. Profil calculé (en noir) comparé aux points expérimentaux (en rouge) correspondant à l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction X mesurées sur le composé $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10+\delta}$ avec prise en compte d'un site O(6) supplémentaire ( $a=11,0233(3)$ Å, $b=11,3152(3)$ Å, $c=3,9624(1)$ Å, $R_p=7,62\%$ , $R_{wp}=10,0\%$ , $R_E=7,65\%$ , $R_B=5,14\%$ , $R_F=4,52\%$ , les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [21]. La différence entre le profil calculé et les points expérimentaux (courbe bleue) atteste de la qualité de l'affinement). .....	80
Figure III-20. Profil calculé (en noir) comparé aux points expérimentaux (en rouge) correspondant à l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction X mesurées sur le composé $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10+\delta}$ avec prise en compte d'un site O(6) supplémentaire ( $a=11,0334(4)$ Å, $b=11,2698(4)$ Å, $c=3,9722(2)$ Å, $R_p=8,28\%$ , $R_{wp}=10,7\%$ , $R_E=8,08\%$ , $R_B=6,0\%$ , $R_F=5,37\%$ . Les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [21]). Le modèle structural de $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ qui apparait comme seconde phase a également été introduit dans l'affinement. La différence entre le profil calculé et les points expérimentaux (courbe bleue) atteste de la qualité de l'affinement. ....	81
Figure III-21. Schéma des cycles appliqués pour l'étude sous atmosphère contrôlée.....	83
Figure III-22. Diffractogrammes DRX-HT pour $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ : (a) 1 <sup>er</sup> Montée sous air, (b) Descente sous air, (c) Montée sous $\text{H}_2$ , (d) 2 <sup>eme</sup> Montée sous air.....	83
Figure III-23. Diffractogrammes DRX-HT pour $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ : (a) 1 <sup>er</sup> Montée sous air, (b) 1 <sup>er</sup> descente sous air, (c) Montée sous $\text{H}_2$ et (d) 2 <sup>eme</sup> Montée sous air. ....	84
Figure III-24. Diffractogrammes DRX-HT pour $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ : (a) 1 <sup>er</sup> Montée sous air, (b) 1 <sup>er</sup> descente sous air, (c) Montée sous $\text{H}_2$ et (d) 2 <sup>eme</sup> Montée sous air. ....	84
Figure III-25. Évolutions des paramètres de maille en fonction de la température sous air et 3% ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) pour $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ .....	85
Figure III-26.Évolutions des paramètres de maille en fonction de la température sous air et 3% ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) pour $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ .....	85
Figure III-27. Évolutions des paramètres de maille en fonction de la température sous air et 3% ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) pour $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ .....	86
Figure III-28. Tests de réactivité de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ avec (a) CGO, (b) YSZ, (c) LSGM.....	87
Figure III-29. Tests de réactivité de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ et de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ : (a) CGO, (b) YSZ, (c) LSGM.....	88
Figure III-30. MEB des poudres de $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ après broyage pendant 5h pour la préparation des encres.....	89
Figure III-31. Dépôt de l'anode sur l'électrolyte CGO.....	90

Figure III-32. Micrographies des sections de cellules de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ déposé sur CGO : (a) 1 couche, (b) 2 couches, et (c) 3 couches .....	90
Figure III-33. Micrographies des sections de cellules de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ déposé sur CGO : (a) 1 couche, (b) 2 couches, et (c) 3 couches .....	90
Figure III-34. Micrographies des sections de cellules de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ déposé sur CGO : (a) 1 couche, (b) 2 couches, (c) 3 couches et (d) 4 couches .....	91
Figure III-35. Diagrammes d'impédance Nyquist enregistrés à $750^\circ\text{C}$ pour les composé $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ avec différentes épaisseurs (1, 2, 3 couches) sous air .....	92
Figure III-36. Diagrammes d'impédance Nyquist enregistrés à $750^\circ\text{C}$ pour les composés $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ avec différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches) sous 3% $\text{H}_2$ .....	93
Figure III-37. Diagrammes d'impédance Nyquist enregistrés à $750^\circ\text{C}$ pour les composés $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ avec différentes épaisseurs (1, 2, 3 couches) sous 100% $\text{H}_2$ .....	94
Figure III-38. Aspect des pastilles après mesures EIS.....	95
Figure IV-1. Résultats de l'affinement de la structure de BCFN-1 dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ .....	100
Figure IV-2. Résultats de l'affinement de la structure de BCFN-0,9 dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ .....	100
Figure IV-3. MEB de la poudre de BCFN-1 obtenue par voie solide .....	101
Figure IV-4. MEB de la poudre BCFN-0,9 obtenue par voie solide .....	101
Figure IV-5. MEB de la poudre de BCFN-1 après broyage pendant 5h.....	101
Figure IV-6. MEB de la poudre de BCFN-1 après broyage pendant 5h.....	101
Figure IV-7. Tests de réactivités de BCFN-1 : (a) avec CGO, (b) avec YSZ .....	102
Figure IV-8. Courbe dilatométrique obtenue sur BCFN-1 .....	103
Figure IV-9. Micrographies des dépôts BCFN : CGO (1 : 1 en masse) sur CGO après traitements à 900, 1000 et $1100^\circ\text{C}$ .....	104
Figure IV-10. ATG de la poudre BCFN avec suivi des masses de $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2$ par spectrométrie de masse .....	104
Figure IV-11. MEB des couches de BCFN-1(100%) déposées sur des pastilles de CGO : (a) 1 couche, (b) 2 couches, (c) 3 couches et (d) 4 couches .....	105
Figure IV-12. MEB des couches de BCFN-1: CGO (1 :1) déposées sur des pastilles de CGO : (a) 1 couche, (b) 2 couches, (c) 3 couches et (d) 4 couches.....	105
Figure IV-13. MEB des couches de BCFN-0,9 : CGO (1 :1 en masse) déposées sur des pastilles de CGO : (a) 1 couche, (b) 2 couches, (c) 3 couches et (d) 4 couches .....	106
Figure IV-14. Diagrammes de Nyquist enregistrés à différentes températures pour une cathode BCFN-1 pur de différentes épaisseurs. ....	107

Figure IV-15. Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des cercles d'impédance des cellules BCFN-1 : a) à 600 et 650°C, b) entre 700 et 800°C.....	108
Figure IV-16. Réactions mises en jeu à la cathode .....	109
Figure IV-17. Diagrammes de Nyquist enregistrés à différentes températures pour des cathodes de BCFN-1 : CGO de différentes épaisseurs (1, 2, 3 couches).....	111
Figure IV-18. Diagrammes de Nyquist enregistrés à différentes températures pour des cathodes de BCFN-0,9 : CGO de différentes épaisseurs (1, 2, 3, 4 couches).....	114
Figure IV-19. Evolution des fréquences propres (a) : f2, (b) : f3 et (c) : f4 en fonction de la température et de l'épaisseur des électrodes .....	115
Figure IV-20. Evolution des fréquences propres (a) : C2, (b) : C3 et (c) : C4 en fonction de la température et de l'épaisseur des électrodes .....	116
Figure V-1. Structure de Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> .....	120
Figure V-2. Affinement de Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> .....	122
Figure V-3. Image MEB de la poudre Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> .....	122
Figure V-4. MEB de la poudre obtenue après attrition.....	123
Figure V-5. Poudre de BCO préparée par voie solide après broyage pendant 5h .....	123
Figure V-6. Poudre de BCO attritée après broyage pendant 5h .....	123
Figure V-7. Diagrammes DRX des mélanges : a) Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> -CGO, b) Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> -YSZ et c) Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> -LSGM.....	124
Figure V-8. Pastille de CGO avec dépôt d'électrode composite à base de Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> .....	125
Figure V-9. MEB de la section des cellules constituées de composite Ba <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> O <sub>14</sub> -CGO déposé sur CGO : a) 1 couche, b) 2 couches, c) 3 couches et d) 4 couches .....	125
Figure V-10. MEB d'une section de la couche déposée de la poudre attritée (4 couches) .....	126
Figure V-11. Diagrammes de Nyquist mesurés pour des électrodes composite BCO + CGO de différentes épaisseurs pour des températures comprises entre 600 et 800°C .....	127
Figure V-12. Diagrammes d'impédance mesurés pour des électrodes composite BCO + CGO de différentes épaisseurs à 700°C .....	128
Figure V-13. Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des cercles d'impédance des cellules BCO-CGO 4 couches : a) à 600 et 650°C, b) à 700 et 750°C et c) à 800°C .....	128
Figure V-14. Résultats des affinements par circuit équivalent des cercles d'impédance mesurés sur une cellule BCO-CGO 4 couches entre 600 et 800°C .....	129
Figure V-15. Diagramme de type Arrhenius des évolutions des fréquences de relaxation (a) et des capacités propres (b) relatives aux différentes contributions en fonction de 10 <sup>3</sup> /T.....	130

Figure V-16. Diagrammes de Nyquist mesurés pour des électrodes composites BCO-CGO 70:30 préparée par sérigraphie par Rolle <i>et al</i> [6] .....	131
Figure V-17. Résistances des différents contributions en fonction de la température : (a) R2, (b) R3 et (c) R4.....	132
Figure V-18. ASR à 700°C de BCO-CGO en fonction de l'épaisseur des couches.....	133
Figure V-19. Courbes d'Arrhenius des ASR et énergies d'activation correspondantes pour le composé BCO-CGO .....	134
Figure V-20. Diagramme d'impédance enregistré à différentes températures pour le composé BCO-CGO (4 couches).....	135
Figure V-21. Représentation schématique du montage à 2 électrodes .....	137
Figure V-22. Représentation schématique du montage à 4 électrodes .....	137
Figure V-23. Comparaison des résultats obtenus avec les deux montages : 2 et 4 électrodes pour le composé BCO-CGO (4 couches).....	138
Figure V-24. Montage de l'enceinte d'ablation laser à l'UCCS de Lens .....	139
Figure V-25. (a) : pastille de CGO avant dépôt, (b) : pastille de CGO+dépôt de couche mince de BCO et (c) : pastille de CGO+dépôt couche mince+dépôt par sérigraphie de 4 couches de BCO-CGO .....	140
Figure V-26. Diagramme de rayons X mesuré en incidence rasante sur une couche mince de BCO .....	141
Figure V-27. Spectres EDS pour une couche mince BCO : (a) à 2 Hz et (b) à 3 Hz. ....	142
Figure V-28. Topographie-AFM pour une couche mince de BCO déposée à 2 Hz.....	143
Figure V-29. Topographie-AFM pour une couche mince BCO déposée à 3 Hz.....	143
Figure V-30. Images MEB des couches déposées : a) sans interface, b) avec couche mince déposée à 2 Hz et c) avec couche mince déposée à 3 Hz .....	144
Figure V-31. Diagrammes d'impédance mesurés sur des cellules sans et avec couche interfaciale .....	144
Figure V-32. Images MEB des sections correspondant à chaque composition BCO-CGO.....	147
Figure V-33. Diagrammes de Nyquist enregistrés à 700°C en fonction de la composition du composite .....	148
Figure V-34. ASR à 700°C en fonction de la composition (1-x) BCO + x CGO.....	149

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1. Conductivités de différents matériaux d'électrolyte à 800 et 600°C .....	34
Tableau II-1. Température de traitement des pastilles de CGO.....	53
Tableau III-1. Coordonnées de l'oxygène interstitiel et distances aux atomes voisins .....	63
Tableau III-2. Paramètres de maille correspondant aux compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ pour $0 \leq x \leq 0,5$ .....	70
Tableau III-3. Résultat de l'affinement du modèle structural de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ dans le groupe d'espace Pnam d'après le modèle proposé par Kasunič <i>et al.</i> [11] ( $a=11,0048(2)$ Å, $b=11,3993(2)$ Å, $c=3,94212(6)$ Å, $R_p=7,09\%$ , $R_{wp}=9,32\%$ , $R_E=5,81\%$ , $R_B=4,53\%$ , $R_F=4,02\%$ , les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [21]). .....	75
Tableau III-4. Résultat de l'affinement du modèle structural de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ dans le groupe d'espace Pnam d'après le modèle proposé par Kasunič <i>et al.</i> [11] avec un site O(6) supplémentaire placé en $(0, 0,46, \frac{3}{4})$ . Les coefficients d'agitation thermiques relatifs aux sites occupés par des atomes d'oxygène ont été contraints égaux, le taux d'occupation du site O(6) a été affiné ( $a=11,0048(2)$ Å, $b=11,3993(2)$ Å, $c=3,94213(6)$ Å, $R_p=7,04\%$ , $R_{wp}=9,14\%$ , $R_E=5,81\%$ , $R_B=4,60\%$ , $R_F=3,86\%$ , les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [21]).	76
Tableau III-5. Distances interatomiques inférieures à 3Å dans $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ .....	78
Tableau III-6. Résultat de l'affinement du modèle structural de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10+\delta}$ dans le groupe d'espace Pnam d'après le modèle proposé par Kasunič <i>et al.</i> [11] avec un site O(6) supplémentaire placé en $(0, 0,46, \frac{3}{4})$ . Les coefficients d'agitation thermiques relatifs aux sites occupés par des atomes d'oxygène ont été contraints égaux, le taux d'occupation du site O(6) a été affiné ( $a=11,0233(3)$ Å, $b=11,3152(3)$ Å, $c=3,9624(1)$ Å, $R_p=7,62\%$ , $R_{wp}=10,0\%$ , $R_E=7,65\%$ , $R_B=5,14\%$ , $R_F=4,52\%$ , les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [21]).	79
Tableau III-7. Distances interatomiques inférieures à 3Å dans $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10+\delta}$ .....	79
Tableau III-8. Résultat de l'affinement du modèle structural de $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10+\delta}$ dans le groupe d'espace Pnam d'après le modèle proposé par Kasunič <i>et al.</i> [11] avec un site O(6) supplémentaire placé en $(0, 0,46, \frac{3}{4})$ . Les coefficients d'agitation thermiques relatifs aux sites occupés par des atomes d'oxygène ont été contraints égaux, le taux d'occupation du site O(6) a été affiné ( $a=11,0334(4)$ Å, $b=11,2698(4)$ Å, $c=3,9722(2)$ Å, $R_p=8,28\%$ , $R_{wp}=10,7\%$ , $R_E=8,08\%$ , $R_B=6,0\%$ , $R_F=5,37\%$ , les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [21]).	80
Tableau III-9. Distances interatomiques inférieures à 3Å dans $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10+\delta}$ .....	81
Tableau III-10. Valeurs des coefficients d'expansion thermique pour les phases $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ déterminées à partir des données de diffraction X mesurées à température variable .....	89
Tableau III-11. Epaisseurs des couches de $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ .....	91

Tableau III-12. Valeurs des ASR obtenues pour les compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ enregistrées à 750°C sous air.....	93
Tableau III-13. Valeurs des ASR obtenues pour les compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ enregistrées à 750°C sous 3% $\text{H}_2/\text{N}_2$ .....	94
Tableau III-14. Valeurs des ASR obtenues pour les compositions $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ enregistrées à 750°C sous 100 % $\text{H}_2$ .....	95
Tableau IV-1. Paramètres des structures BCFN-1 et BCFN-0,9 après affinement.....	100
Tableau IV-2. Récapitulatif des valeurs d'épaisseur correspond à chaque couche déposée pour le composé BCFN :CGO.....	106
Tableau IV-3. Valeurs des éléments de circuits équivalents obtenues pour le composé BCFN-1 (1 couche) à différentes températures.....	108
Tableau IV-4. Valeurs de capacités équivalentes et fréquences propres associé à chaque contribution pour le composé BCFN-1(1couche).....	108
Tableau IV-5. ASR obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-1 (1 couche).....	110
Tableau IV-6. Valeurs des éléments de circuits équivalent obtenues à 700°C pour le composé BCFN-1 :CGO de différentes épaisseurs.....	112
Tableau IV-7. Valeurs des fréquences et capacités propres pour le composé BCFN-1:CGO de différentes épaisseurs.....	112
Tableau IV-8. ASR obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-1:CGO avec différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches).....	113
Tableau IV-9. Capacité et fréquences propres obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-0,9 : CGO avec différentes épaisseurs (1couche).....	116
Tableau IV-10. Capacité et fréquences propres obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-0,9 : CGO avec différentes épaisseurs (2 couches).....	116
Tableau IV-11. Capacité et fréquences propres obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-0,9 : CGO avec différentes épaisseurs (3 couches).....	117
Tableau IV-12. Capacité et fréquences propres obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-0,9 : CGO avec différentes épaisseurs (4 couches).....	117
Tableau IV-13. ASR obtenus pour le composé BCFN-0,9 avec différents épaisseurs.....	117
Tableau V-1. Paramètres de maille affinés $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ .....	122
Tableau V-2. Récapitulatif des épaisseurs des couches $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ -CGO déposées sur CGO....	126
Tableau V-3. Valeurs numériques des éléments de circuit après modélisation pour le composé BCO+CGO (4 couches).....	130

Tableau V-4. Valeurs des capacités et fréquences propres à différentes températures pour le composé BCO-CGO (4 couches).....	130
Tableau V-5. ASR obtenue pour le composé BCO-CGO à différentes températures .....	133
Tableau V-6. Valeurs des capacités et fréquences propres à différentes températures pour le composé BCO-CGO (4 couches).....	135
Tableau V-7. Résultats de modélisation par circuit équivalent pour BCO <sub>attritée</sub> (4 couches).....	136
Tableau V-8. ASR à différentes températures du composé BCO <sub>attritée</sub> -CGO (4 couches).....	136
Tableau V-9. Résultats de l'analyse élémentaire par EDS pour les composés déposés par ablation laser (% atom).....	142
Tableau V-10. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenus pour les composés BCO-CGO avec et sans couche interfaciale .....	145
Tableau V-11. ASR obtenues pour les composite BCO-CGO avec et sans interfaciale .....	146
Tableau V-12. Valeurs des ASR et épaisseurs correspondant à chaque composition .....	148
Tableau V-13. Valeurs des éléments de circuits équivalents obtenus pour les composés BCO-CGO pour différentes compositions .....	150
Tableau V-14. ASR obtenues pour les composites BCO-CGO pour différentes compositions.	150

## ABREVIATIONS

➤ **Produits :**BCO :  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ BCFN :  $\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0$  et  $0,1$ )YSZ : Zircone dopée à l'oxyde d'Yttrium,  $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,95}$ CGO : Cérite dopée Gadolinium,  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ LSM : Manganite de Lanthane dopé Strontium,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ LSGM : Gallate de Lanthane dopé Strontium et Magnésium,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ LSCF :  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ BSCF : Cobaltite de Baryum  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ BIMEVOX :  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_z$ BSCY :  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ SDC :  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ ➤ **Techniques de caractérisations:**

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

EDS : Spectroscopie à Dispersion d'Energie

AFM : Microscopie à Force Atomique

ATG : Analyse Thermogravimétrique

DRX : Diffraction des Rayons X

SIE (ou EIS) : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

PLD : Dépôt par Ablation Laser

➤ **Autres:**

CET (ou TEC) : Coefficient d'Expansion Thermique

SOFC : Pile à combustible à oxyde solide

AFC : Pile à combustible alcaline

PCFC : Pile à combustible à céramique protonique

PEMFC : Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

PAFC : Pile à combustible à acide phosphorique

MCFC : Pile à combustible à carbonate fondu

OCV : Open Circuit Voltage

I-E : Intensité-Potentiel

ASR : Résistance Spécifique Surfaccque

TPB : Zone de triple contact (air/cathode/électrolyte) (Triple phase Boundary)

CPE : Constant Phase Element

# Introduction Générale

---

## INTRODUCTION GENERALE

L'accroissement naturel de la population mondiale au fil des années a inévitablement comme conséquences une augmentation de la consommation de produits issus des énergies fossiles (pétroles, gaz,...), qui s'accompagne souvent d'émission de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone ou d'autres gaz polluants. Devant cette prise de conscience des enjeux environnementaux, il devient indispensable de concentrer les efforts dans la recherche de nouvelles sources d'énergies plus respectueuses de l'environnement.

Dans ce contexte, les piles à combustible connaissent un grand intérêt. Ces nouvelles technologies ont prouvé leur efficacité. La commercialisation de véhicules équipés de tels dispositifs est prévue pour 2015, au Japon des chaudières électrogènes sont déjà commercialisées.

Une pile à combustible est définie comme un dispositif de conversion d'énergie permettant de transformer l'énergie chimique de la réaction d'un combustible gazeux avec l'oxygène de l'air directement en énergie électrique et chaleur. Leur principe de fonctionnement est semblable à celui des batteries, à savoir, la production d'électricité suite à des réactions d'oxydo-réduction d'un combustible gazeux (hydrogène) et d'un comburant (air) séparés par une membrane conductrice d'ions.

Il existe plusieurs types de piles à combustible. Dans le cadre de ce travail, les piles à combustible à oxyde solide (en anglais : Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) qui fonctionnent à haute température (entre 700 et 1000°C) ont retenu notre attention car elles présentent de très bons rendements et l'avantage de pouvoir être alimentées directement en méthane. Cette technologie, bien que moins mature que les piles à combustible à membranes polymères, est prometteuse pour des applications stationnaires et commence à être développée à l'échelle industrielle. Quelques verrous restent cependant à lever, notamment pour ce qui concerne la stabilité des anodes en présence de méthane et le développement de matériaux de cathode plus performants à basse température.

**C'est dans ce contexte que se positionnent les travaux de cette thèse avec comme objectif principal le développement et la caractérisation électrochimique de nouveaux matériaux d'électrodes (cathode et anode) destinés aux piles à combustible à oxyde solide.**

Ce mémoire de thèse est constitué de cinq chapitres. Après une étude bibliographique sur les piles à combustible, une description des matériaux habituellement utilisés pour cette application est présentée dans le premier chapitre. La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique avec la modélisation des spectres d'impédance en termes de circuit équivalent, largement utilisée au cours de ce travail, est présentée dans le deuxième chapitre ainsi que la mise en forme des matériaux d'électrolyte utilisés et la description de la préparation des encres qui ont été utilisées pour le dépôt par sérigraphie. Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à un nouveau matériau de structure de type cuspidine qui pourrait présenter un grand potentiel en tant que matériau d'anode pour pile à combustible à oxyde solide. Après la préparation et la caractérisation de matériau de type  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , une étude approfondie a été menée sur la substitution partielle du titane par des cations de valence supérieure à 4, en particulier par le vanadium, dans le but de préparer des phases sur-stœchiométriques en oxygène avec un accent mis sur la réponse électrochimique de ce type de matériaux sous différentes atmosphères (air, 3%  $\text{H}_2$  et 100%  $\text{H}_2$ ). Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec le Dr. Nicoleta Cioatera de l'Université de Craïova dans le cadre d'un programme d'échange PHC Brancusi. Des matériaux de cathodes ont ensuite été considérés dans les deux derniers chapitres. Dans le cadre d'une étude menée en collaboration avec l'équipe de Professeur Q. Zhen de l'Université de Shanghai soutenue par un programme d'échange CNRS/NSFC, le chapitre 4 résume les résultats de la caractérisation électrochimique d'une cathode de structure pérovskite  $\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  avec  $x = 0$  et  $0,1$ . Enfin dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à un matériau innovant,  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ , pour lequel l'influence de différents paramètres (épaisseur de l'électrode, microstructure, interface) nous a permis d'optimiser sa réponse électrochimique.

# Chapitre I: Etude Bibliographique

## I. Introduction

Les nombreuses études menées par la communauté scientifique ces dernières années ont démontré que les piles à combustible pouvaient être utilisées comme alternative énergétique. En effet ces systèmes sont considérés comme des technologies prometteuses dans une perspective de développement durable. Ils sont assujettis à de nombreuses recherches afin de les rendre compatibles avec les exigences du marché. Il devient donc nécessaire de les amener à un niveau de performance suffisant en particulier en termes de durée de vie et de fiabilité. La diminution des coûts et l'augmentation des performances passent notamment par le développement de nouveaux matériaux.

Dans ce chapitre, après une synthèse bibliographique sur les différents types de piles à combustible et leurs caractéristiques, nous nous focaliserons sur la technologie des piles à combustible à oxyde solide à haute température. Nous terminerons ensuite par la présentation des différents matériaux d'électrodes (cathode et anode) et des électrolytes utilisés pour cette application.

## II. Les piles à combustible

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques qui permettent de convertir directement l'énergie chimique d'une réaction entre un gaz combustible et un comburant en énergie électrique et en chaleur, au contraire les générateurs électriques conventionnels reposent sur la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique. Ces dernières offrent un faible rendement (environ 30%) et sont limités par le rendement de Carnot (cycle de transformation thermodynamique). Dans ce contexte, les piles à combustible sont plus intéressantes car elles présentent une efficacité électrique plus élevée (rendement supérieur à 50%) en éliminant les étapes intermédiaires de combustion (souvent désordonnées et relativement inefficaces) et la conversion de l'énergie mécanique.

Ils existent différents types de piles à combustible suivant la nature du transport ionique au sein de l'électrolyte utilisé et la température de fonctionnement. Par ailleurs, chaque pile présente également des exigences variées en termes de combustible [1, 2].

Ces différents types de piles sont :

- ✓ Les piles alcalines AFC (Alcaline Fuel Cell).
- ✓ Les piles à céramique conductrice protonique PCFC (Proton Ceramic Fuel Cell).
- ✓ Les piles à membrane polymère PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).
- ✓ Les piles à acide phosphorique PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell).
- ✓ Les piles à carbonate fondu MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell).
- ✓ Les piles à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

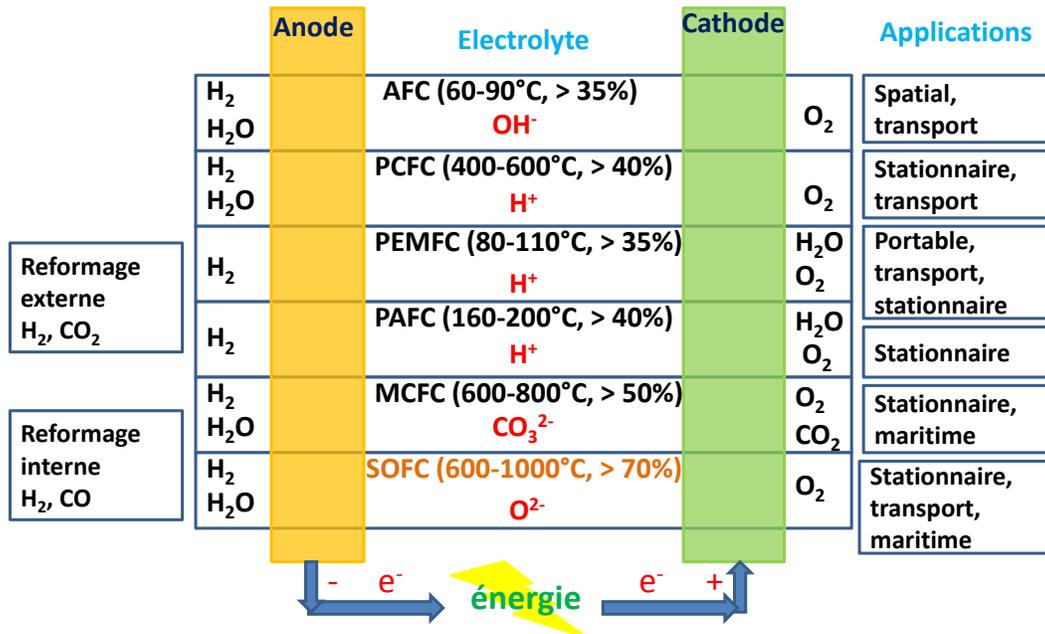


Figure I-1. Caractéristiques des différents types de pile à combustible

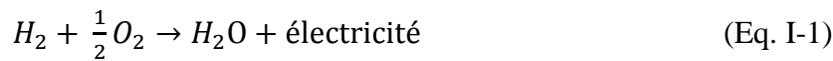
Actuellement, les recherches sont essentiellement orientées sur les piles à basse température PEMFC et les piles à haute température SOFC.

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude des piles à combustible à oxyde solide (SOFC). La spécificité de ce type de pile est qu'elle repose sur une céramique comme électrolyte, ce qui nécessite des températures de fonctionnement élevées, typiquement comprises entre 700 et 1000°C, afin d'obtenir une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte solide. Ces températures élevées leur permettent : i) de fonctionner sans catalyseur coûteux (métaux nobles), ii) de ne pas être sensibles au monoxyde de carbone (CO) et iii) de pouvoir utiliser le monoxyde de carbone comme un combustible. Si le combustible généralement utilisé est

l'hydrogène, les SOFC présentent également l'avantage de pouvoir être alimentées directement en méthane.

### III. Principe de fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide

Les piles à combustible à oxyde solide sont des systèmes qui permettent de transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique par l'intermédiaire de la combustion de l'hydrogène qui produit de l'électricité et de l'eau (Eq. I-1).



Ces piles consistent en un assemblage de matériaux céramiques : anode / électrolyte / cathode. Le principe de fonctionnement des SOFC est basé sur le mécanisme suivant : l'oxygène est dissocié à la cathode en ions oxyde,  $O^{2-}$ , qui migrent à travers l'électrolyte conducteur ionique à haute température et se combinent à l'anode avec l'hydrogène pour produire de l'eau et des électrons. En dehors de la cellule, les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode au travers d'un circuit externe, convertissant l'énergie chimique du combustible en énergie électrique (Figure I-2).

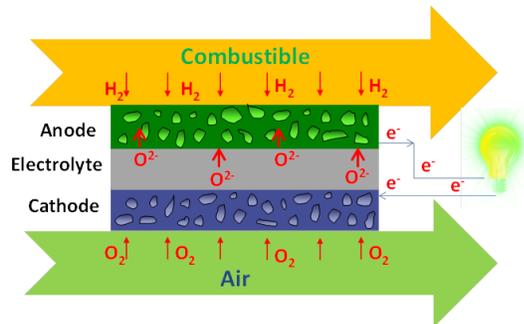
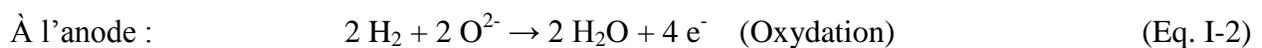


Figure I-2. Schéma de principe de fonctionnement d'une pile SOFC

Les équations aux électrodes et la réaction globale sont les suivantes :



Le rendement idéal d'une pile à combustible dépend des réactions électrochimiques qui se produisent à l'anode et à la cathode, comme indiqué dans les équations (I-2) et (I-3) [1].

La différence de potentiel théorique aux bornes de la cellule est donnée par l'équation de Nernst :

$$\Delta E_{th} = \Delta E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (\text{Eq. I-5})$$

Où :  $\Delta E_{th}$ : est le potentiel thermodynamique à l'équilibre (V)

$\Delta E^0$  : est la différence de potentiel aux électrodes (V)

R : est la constante de gaz parfait

T : est la température (K)

2 : est le nombre d'électrons échangés lors des réactions

F : est la constante de Faraday (C.mol<sup>-1</sup>)

L'équation de Nernst fournit la relation entre la différence de potentiels standards ( $\Delta E^0$ ) pour la réaction de la cellule et la différence de potentiel à l'équilibre aux bornes de la pile ( $\Delta E_{th}$ ) suivant la température et les pressions partielles des réactifs et des produits.

Cependant, dans le cas d'une pile en fonctionnement ce potentiel est inférieur au potentiel théorique à cause des pertes irréversibles et des effets de polarisation. Le potentiel réel de la cellule peut donc être exprimé comme suit :

$$\Delta E_{cellule} = \Delta E_{th} - |\eta_{cathode}| - \eta_{anode} - RI \quad (\text{Eq. I-6})$$

Avec :  $R = R_{electrolyte} + R_{contact}$

$\eta_{cathode}$  : la surtension cathodique

$\eta_{anode}$  : la surtension anodique

RI : chute ohmique due à l'électrolyte et aux contacts

Si aucun courant ne circule à travers la pile :  $\eta_{\text{cathode}} = \eta_{\text{anode}} = 0$ . La force électromotrice de la pile devient alors  $\Delta E = \Delta E_i = 0$ . Ce potentiel correspond au potentiel en circuit ouvert, il est appelé OCV (Open Circuit Voltage).

La courbe intensité-potential (I-E) permet de caractériser l'évolution de la tension de la cellule en fonction du régime de courant demandé. Dès qu'un courant non nul est débité par la pile, une chute de potentiel est observée. Cette perte de tension est due aux phénomènes de polarisation au niveau des électrodes ainsi qu'à la chute ohmique à travers l'électrolyte. Selon les valeurs de l'intensité, il est possible de distinguer trois domaines (**Figure I-3**) [3] :

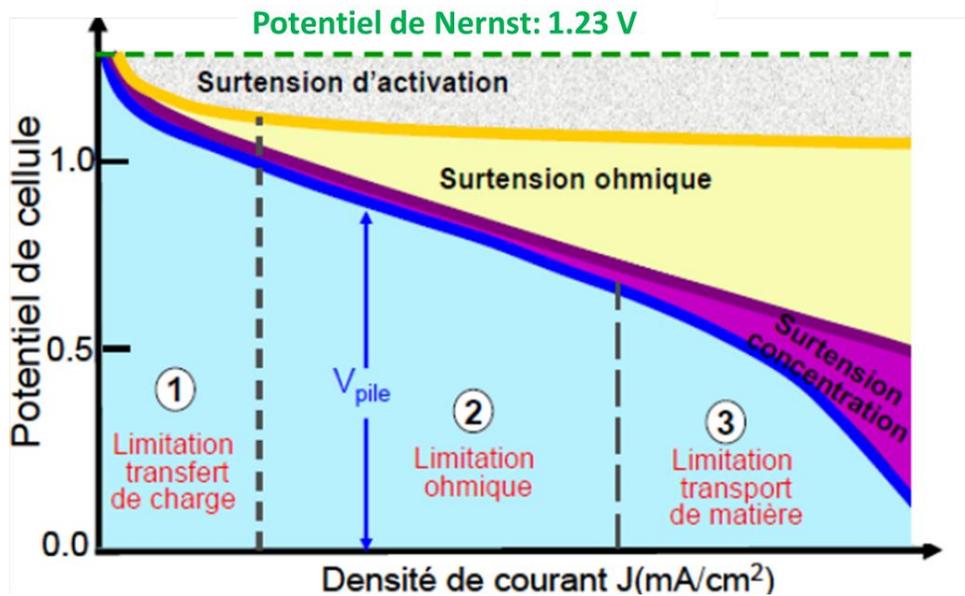


Figure I-3. Caractéristique tension/densité de courant d'une pile à combustible [3]

-Le premier domaine se situe aux faibles densités de courant ; la cinétique est contrôlée par les transferts de charges aux électrodes générant des surtensions.

-Les densités de courant moyennes sont caractérisées par un régime linéaire et gouvernées par la chute ohmique liée aux différentes résistances du circuit (principalement la résistance de l'électrolyte RI).

-Enfin, pour de fortes densités de courant, la cinétique des réactions est contrôlée par le transport de matière par diffusion provoquant à nouveau des surtensions aux électrodes.

Afin de limiter la chute ohmique, des électrolytes très fins en termes d'épaisseur (de l'ordre du micron) sont actuellement développés.

L'étape la plus limitante reste néanmoins la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode. L'objectif actuel est d'atteindre une résistance spécifique surfacique (ASR, Area Specific Resistance) inférieure à  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$  [4].

## IV. Les matériaux de cœur de pile SOFC

### 1. Matériaux d'électrolyte

Pour les piles SOFC, une céramique dense est utilisée comme électrolyte afin de pouvoir séparer les gaz combustibles du comburant. Cette membrane doit être conductrice ionique ( $\sigma > 0,01 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$ ) pour permettre la circulation des ions  $\text{O}^{2-}$  de la cathode vers l'anode. Afin d'éviter les court-circuits entre les deux électrodes, le matériau utilisé doit : i) être un isolant électronique ii) être stable chimiquement par rapport aux autres composants de la pile, iii) être stable sous une large gamme de pression partielle d'oxygène ( $10^{-21} < \text{PO}_2 < 0,21 \text{ atm}$ ), iv) posséder de bonnes propriétés thermiques et mécaniques et v) avoir un coefficient de dilatation compatible avec les autres composants de la pile [2]. La plupart des matériaux d'électrolyte qui ont été étudiés présentent des structures dérivées de la fluorine (oxydes partiellement dopés tels que les oxydes de bismuth, de zirconium et de cérium) ou de la pérovskite (gallate de lanthane, brownmillerite). Il existe aussi les silicates de lanthane qui présentent une structure apatite. Les structures fluorine et pérovskites sont relativement ouvertes et ont une tolérance exceptionnelle pour des niveaux élevés de désordre atomique qui peut être introduit par substitution partielle d'un élément [5].

### a. Les structures dérivées de la fluorine

#### i. Les oxydes dérivés de la zircone

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) (**Figure I-4**) reste le matériau le plus largement utilisé comme électrolyte dans les SOFC en raison de sa stabilité chimique et de sa bonne résistance mécanique. Deux compositions sont principalement étudiées : YSZ-8 ( $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ ) et YSZ-4 ( $(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}$ ). La première composition, de structure cubique, présente une conductivité élevée ( $\sigma = 0,2 \text{ S/cm}$  à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [6]. En revanche la seconde composition de structure quadratique affiche de meilleures propriétés mécaniques.

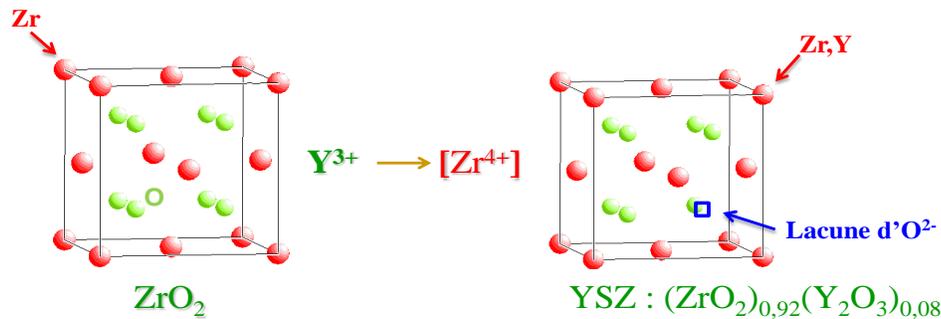


Figure I-4. Structure de l'électrolyte YSZ

Le seul inconvénient de la zircone stabilisée est sa faible conductivité ionique à basse température (en dessous de  $700^\circ\text{C}$ ). Deux solutions ont été envisagées pour faire face à ce problème : diminuer l'épaisseur de l'électrolyte YSZ d'une part et trouver des substituants plus efficaces que l'yttrium d'autre part. Les meilleures propriétés sont obtenues pour la zircone partiellement substituée par du scandium ScSZ avec 8-12% en mole. Le composé ScSZ (10-15% en mol de Sc) présente une structure rhomboédrique, qui se transforme en une structure cubique au-dessus de  $600^\circ\text{C}$  ayant une conductivité plus élevée. La structure cubique peut être stabilisée à température ambiante par substitution partielle on utilisant d'autres éléments tels que  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La zircone scandiée est prometteuse mais les coûts élevés du scandium et des effets de vieillissement nuisibles ralentissent sa commercialisation [5, 7-9].

## ii. Les oxydes dérivés de la Cérine

Les électrolytes de cérine dopés gadolinium (Gd) ou samarium (Sm) sont les plus intéressants pour les SOFC fonctionnant à température intermédiaire en raison de leur forte conductivité ionique (une valeur de  $0,025 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  contre une valeur inférieure à  $0,005 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour la zircone) et de leur compatibilité avec les autres matériaux d'électrodes de haute performance tels que les cathodes à base d'oxyde de cobalt. Ils présentent cependant une certaine réductibilité au-dessus de  $600^\circ\text{C}$  [10, 11].

## iii. Les oxydes de bismuth

Parmi les différentes structures cristallines que présentent l'oxyde de bismuth, seule la phase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  est considérée dans des applications de pile à combustible (**Figure I-5**). Cette phase possède aussi une structure fluorine, dont la conductivité ionique est la plus élevée avec une valeur supérieure à  $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  [5,12,13]. Cependant, la forme  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  n'est stable que sur un domaine très restreint en température, limité par sa fusion vers  $830^\circ\text{C}$  et par une transition vers la phase  $\alpha$  à  $730^\circ\text{C}$ , accompagnée d'une chute de la conductivité et de fortes contraintes mécaniques [5].

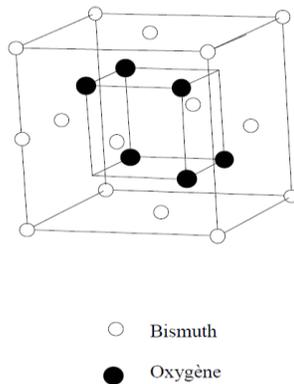


Figure I-5. Structure de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  : modèle de Sillen [14]

De nombreuses investigations ont été réalisées afin de maintenir stable cette structure à plus basse température. Parmi les matériaux les plus prometteurs, on peut citer la famille des BIMEVOX ( $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_z$  où Me représente un élément substituant le vanadium) qui dérive du composé parent  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  [15-17]. Ces composés sont considérés comme les meilleurs conducteurs par ions oxyde à température intermédiaire ( $400\text{-}700^\circ\text{C}$ ). Ils ont été utilisés en tant que membrane pour la séparation électrochimique de l'oxygène de l'air. Cependant, comme tous

les composés à base d'oxyde de bismuth, ils sont instables sous hydrogène. . Les électrolytes à base d'oxyde de bismuth ont néanmoins été étudiés sous la forme d'électrolyte bicouche, associé avec un autre électrolyte tel que la cérine comme récemment montré par Wachsman [18].

### *b. Les structures dérivées de la pérovskite*

#### *i. Le gallate de lanthane*

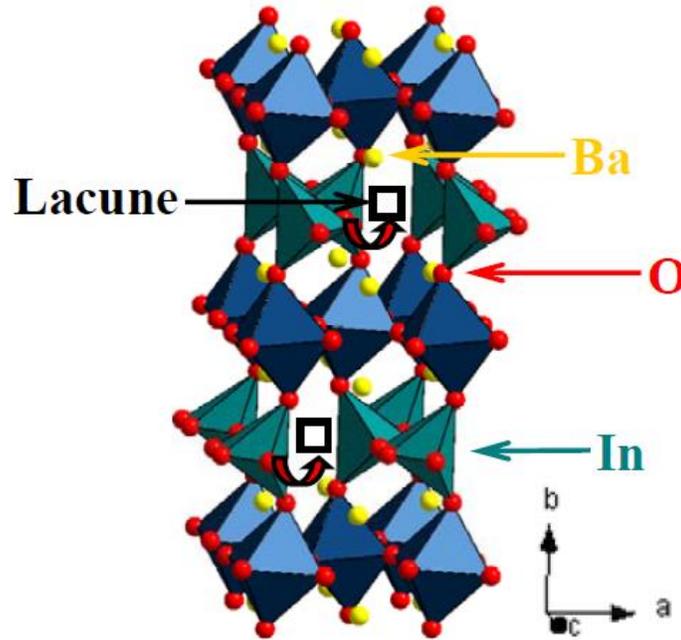
Le composé  $\text{LaGaO}_3$  qui adopte une structure pérovskite, présente de bon résultat en termes de conductivité lorsqu'on fait une double substitution par du strontium et du manganèse  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) (conductivité supérieure à  $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ , valeur similaire à celle d'YSZ à  $1000^\circ\text{C}$ ) et une stabilité chimique sur une large gamme de températures et de pressions partielles d'oxygène [19]. Les valeurs maximales de conductivité ionique ont été reportées pour  $0,1 \leq x \leq 0,2$  et  $0,15 \leq y \leq 0,2$ . Cependant, le coût élevé du gallium, les risques de volatilisation à basse pression partielle d'oxygène et les températures de synthèses élevées limitent leurs applications [19, 20]. De plus, LSGM réagit à l'anode avec le nickel pour donner les phases  $\text{LaNiO}_3$  ou  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  indésirables au niveau des interfaces car elles sont responsables de la détérioration de la conductivité ionique de LSGM.

#### *ii. Les brownmillerites*

Les phases de structure brownmillerite (dérivées de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ) (**FigureI-6**) ont également fait l'objet de nombreuses études [21-23]. Elles présentent néanmoins quelques inconvénients :

- difficultés de frittage
- instabilité en présence de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

Toutefois, les phases à base de Ti étudiées par l'équipe d'Olivier Joubert de Nantes, dans lesquelles l'indium est partiellement substitué par du titane sont prometteuses, présentant une bonne aptitude au frittage [24-26].

Figure I-6. Structure de  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  de type Brownmillerite

### c. Les apatites :

Les composés à structure apatite ont comme stœchiométrie  $\text{A}_{10-x}(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ , où A peut-être soit une terre rare, un alcalino-terreux ou un métal de transition et M du silicium ou du germanium. Les meilleurs résultats en termes de conduction ionique ont été obtenus avec le lanthane en site A. La structure est très flexible et, à l'image de son isotype le phosphate de calcium, permet l'introduction de nombreux éléments dans son réseau. Ainsi, des solutions solides avec les éléments Ca, Sr, Ba, Mg ont été mises en évidence par substitution partielle du lanthane et avec Al, Mg, Ge par substitution partielle des atomes de silicium. Le magnésium apparaît ici comme un « ambi-site », capable de substituer à la fois le lanthane et le silicium [27]. Parmi les meilleurs conducteurs de cette famille, on peut citer les compositions  $\text{La}_{9,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Si}_6\text{O}_{26,875}$  et  $\text{La}_9\text{Ba}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$  avec une conductivité à  $800^\circ\text{C}$  de  $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  [28] et  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  [29], respectivement. Des structures similaires existent avec le germanium [27, 30] mais la volatilité du germanium et sa tendance à former des verres limitent leurs utilisations. Les conductivités de ces différents matériaux sont regroupées dans le **Tableau I-1**.

Matériaux	$\sigma$ à 800°C ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma$ à 600°C ( $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	Réf
Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>1.96</sub> (YSZ)	4,0 10 <sup>-2</sup>	4,8 10 <sup>-3</sup>	[7]
Zr <sub>0.8</sub> Sc <sub>0.19</sub> Al <sub>0.02</sub> O <sub>1.90</sub>	1,2 10 <sup>-1</sup>	1,1 10 <sup>-2</sup>	[31]
$\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 1,0 10 <sup>0</sup>	/	[32]
Bi <sub>2</sub> V <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> O <sub>5.35</sub> (BICUVOX.10)	1,7 10 <sup>-1</sup>	8,5 10 <sup>-2</sup>	[33]
(Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.75</sub> (Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.25</sub>	0,5 10 <sup>-1</sup>	0,1 10 <sup>-1</sup>	[33]
Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub> (CGO)	7,7 10 <sup>-2</sup>	2,5 10 <sup>-2</sup>	[11]
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>3-x</sub> (LSGM)	1,3 10 <sup>-1</sup>	2,9 10 <sup>-2</sup>	[34]
La <sub>10</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>27</sub>	1,7 10 <sup>-2</sup>	8,2 10 <sup>-2</sup>	[31]

Tableau I-1. Conductivités de différents matériaux d'électrolyte à 800 et 600°C

## 2. Matériaux de cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire en ions oxyde. Les matériaux utilisés doivent être poreux afin de permettre à l'oxygène gazeux de diffuser jusqu'au cœur de la réaction. L'oxygène de l'air est adsorbé au niveau de la cathode puis dissocié et réduit en ions O<sup>2-</sup> grâce à la présence de lacunes d'oxygène.

Cette réaction se produit au point triple (Triple Phase Boundary, TPB) (**Figure I-7**) qui correspond à la zone de triple contact entre les électrons de la cathode, les lacunes d'oxygène de l'électrolyte (ou de l'électrode pour un conducteur mixte) et l'oxygène gazeux. Ce processus peut être représenté par la notation de Kröger et Vink (Eq. I-7) :



$V_o^{\bullet\bullet}$  : lacunes d'oxygène.

$O_o^x$  : ions oxyde dans le solide.

$e^-$  : électrons libres à la cathode.

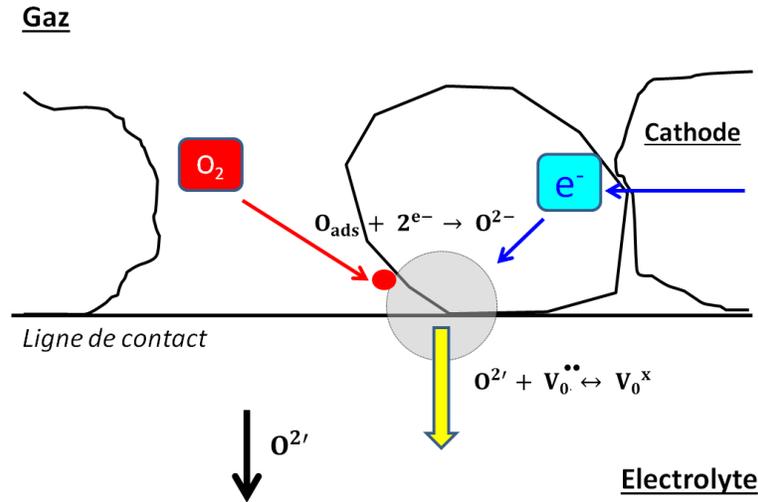


Figure I-7. Schéma présentant le point triple (TPB), lieu de la réaction de réduction de l'oxygène [35]

En plus de la porosité, les matériaux de cathode doivent satisfaire à d'autres caractéristiques. Ils doivent présenter :

- une bonne stabilité chimique dans l'environnement oxydant,
- une bonne conductivité électronique comprise entre 10 et 100  $S \cdot cm^{-1}$ ,
- une activité catalytique suffisante pour réduire l'oxygène,
- une bonne compatibilité mécanique et chimique avec les autres éléments de la pile [2].

Conducteur électronique et très faiblement conducteur par ions oxyde, le manganite de lanthane partiellement substitué par du strontium,  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , est le composé de référence pour cette application. Néanmoins, ces dernières années, de nombreuses équipes ont privilégié les matériaux conducteurs mixtes (conducteur par électrons et par ions oxyde) afin de délocaliser la réaction de réduction de l'oxygène sur l'ensemble de la cathode [36-38].

D'après la littérature, trois types de composés se distinguent : des pérovskites, des doubles pérovskites et des composés de structure Ruddlesden Popper. Des phases de structures spinelle ont également été étudiées comme matériaux de cathode [5].

-Les pérovskites :

Parmi les pérovskites, ce sont les composés à base de lanthane de formulation  $\text{LaMO}_3$  avec ( $M = \text{Mn, Co, Fe}$ ) qui sont les plus étudiés (**Figure I-8**). Il est intéressant de noter que la substitution partielle des sites de lanthane par du strontium permet d'améliorer les propriétés de conduction [36-38].

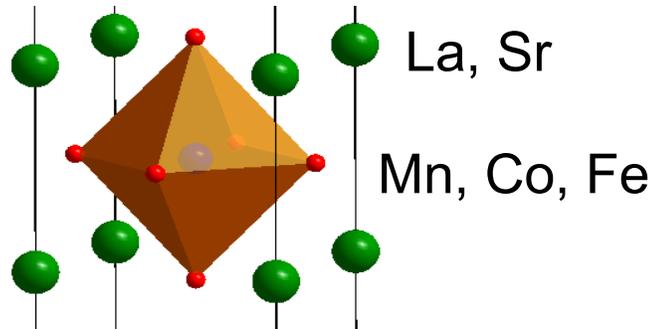


Figure I-8. Structure de  $(\text{La,Sr})\text{MO}_3$  de type pérovskite

Le manganite de lanthane dopé strontium  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) est le matériau le plus étudié pour des températures de fonctionnement comprises entre 700 et 900°C, en raison de sa conductivité électrique élevée, son activité électrochimique élevée pour la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire et une grande stabilité thermique. Il présente un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de  $10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 25 et 1100°C qui est en bonne adéquation avec celui des électrolytes classiquement utilisés, à savoir YSZ ( $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [39]) et CGO ( $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [40]). Le premier inconvénient de ce type de matériau est qu'il réagit avec YSZ à haute température, conduisant à la formation des phases isolantes ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{SrZrO}_3$ ). Le second inconvénient est sa faible conduction ionique qui pourra être améliorée en utilisant ce matériau en composite avec YSZ. Ces derniers présentent de bonnes performances (une valeur d'ASR égale à  $0,12 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 850°C) mais il subsiste un problème de réactivité entre ces deux phases lorsque la température dépasse les 900°C [41, 42].

A la différence des manganites, les cobaltites sont des conducteurs intrinsèquement mixtes. D'après Li *et al.* [43], leurs performances seraient liées à la présence de Co (III) dans la structure qui est connu pour être particulièrement actif lors de la réduction de l'oxygène moléculaire en ions oxyde. Avec un coefficient de diffusion ( $D^*$ ) de  $2,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , mais un coefficient de

transfert de l'oxygène en surface ( $k^*$ ) de  $1,1 \times 10^{-6}$  cm/s à 680°C sous 230 mbar de  $\text{PO}_2$  [44] comparés à  $D^* = 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s et  $k^* = 10^{-9}$  cm/s pour LSM à 700°C [4], la cobaltite de lanthane  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$  peut être considérée comme un des meilleurs conducteurs mixtes. Cependant, à l'image de LSM, ces phases présentent l'inconvénient de réagir avec YSZ conduisant à la formation des mêmes phases parasites [45, 46]. Un autre inconvénient est leur coefficient de dilatation élevé ( $23 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>) correspondant au double de ceux des électrolytes conventionnels (YSZ et CGO). Ce coefficient peut être diminué par substitution partielle du cobalt par du manganèse, du fer, du nickel ou du gallium [47, 48].

Ainsi la substitution partielle du cobalt par du fer conduit à des coefficients d'expansion thermique (CET) de l'ordre de  $14-15 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> entre 500 et 700°C [49]. La composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) apparaît donc comme l'une des plus prometteuses en termes de matériaux de cathodes. Après optimisation de la microstructure de l'électrode, sur un électrolyte de CGO, une ASR de seulement  $0,13 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  a été obtenue à 603°C [50]. Hildelbrand *et al.* [51] ont également montré que l'addition d'une couche interfaciale dense de LSCF entre l'électrolyte et l'électrode poreuse divisait par trois la résistance de polarisation, soulignant ainsi l'importance de la microstructure sur les propriétés de tels dispositifs. La cobaltite de baryum  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF), étudiée par les équipes de Wang *et al.* et Shao *et al.* [52, 53], est également intéressante et prometteuse. Même si le baryum est sensible au carbonate, des ASR de l'ordre de  $0,055$  à  $0,071 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $0,51$  à  $0,60 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  sont reportées à 600 et 500°C, respectivement, avec  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$  comme électrolyte.

#### -Les doubles pérovskite :

Avec une structure proche de la pérovskite, les doubles pérovskites présentent une nouvelle famille très intéressante de matériaux de cathode. Des matériaux tels que  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (avec RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu) sont étudiés actuellement (**Figure I-9**). Avec un électrolyte de CGO, des résistances de polarisation de  $0,15 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600°C et  $0,095 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 700°C sont reportées pour  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$  [5], et  $0,49 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600°C pour la composition  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ . De plus, une valeur de  $0,092 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 700°C a été mesurée pour la composition  $\text{SmBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_2\text{O}_{5+x}$ .

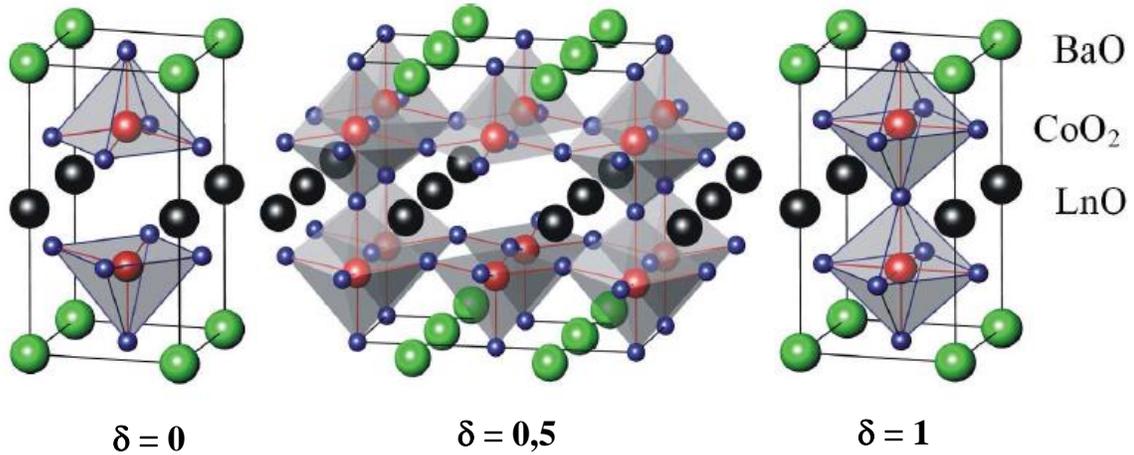


Figure I-9. Structure de  $\text{RuBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ru = Pr, Nd, Gd, Eu, Sm, Tb et Dy) [54]

#### -Les structures Ruddlesden Popper :

Avec une structure différente, les oxydes de structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , de type Ruddlesden Popper  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$  avec  $n=1$  (**Figure I-10**) où  $n$  représente le nombre de feuillets pérovskite dans la structure, comme par exemple  $\text{Ln}_2\text{NiO}_4$  (Ln = La, Pr, Nd), présentent un grand intérêt comme matériaux de cathode en raison de leur forte diffusion des ions oxyde en sites interstitiels. Ils possèdent des coefficients de dilatation thermique de l'ordre de  $11-13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , assez proches des matériaux d'électrolytes habituellement utilisés (YSZ, CGO et LSGM). De plus, les propriétés de transport peuvent être améliorées par simples substitutions chimiques des sites La et Ni. La substitution partielle du lanthane par le strontium  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-x}$  permet d'atteindre une conductivité de l'ordre de  $273 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  avec  $x = 0,75$ . De bonne valeur d'ASR ont été obtenues, à savoir  $0,28 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $0,30 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $600^\circ\text{C}$  pour les compositions :  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta} + \text{CGO}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} + \text{LSGM}$  respectivement [55] et  $0,063 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$  pour le composé  $\text{Pr}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  [56].

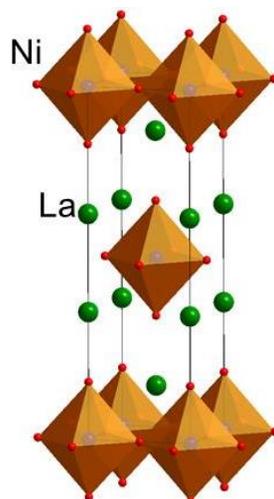


Figure I-10. Structure de  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1$  :  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) [57]

### -Les structures spinelles :

Bien qu'essentiellement étudiées comme couche protectrice sur les collecteurs de courant, quelques compositions de structure spinelle ont également été considérées comme matériaux de cathode notamment les compositions  $\text{A}_2\text{BO}_4$  avec  $\text{A} = \text{Sm}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}$  et  $\text{B} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Si}$  (**Figure I-11**).

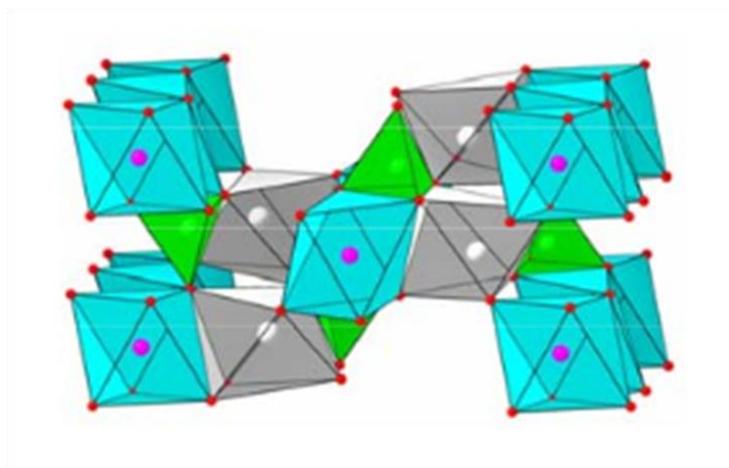


Figure I-11. Structure de  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (olivine) de type spinelle

Les spinelles à base de samarium sont intéressantes de par leurs propriétés électrocatalytiques. Les phases de type  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{CoO}_{4+\delta}$  ont été étudiées comme cathode par Baek et *al.* en 2008 [58]. Leur coefficient d'expansion thermique (CET) est plus bas que celui des pérovskites

standards, mais plus élevé que celui des électrolytes standards ( $CET = 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [58-62]. Des études de substitution partielle du cobalt par du fer ont aussi été effectuées sur ces composés. La comparaison des résistances spécifiques mesurées avec SDC ( $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ ) comme électrolyte est présentée dans la **FigureI-12**.

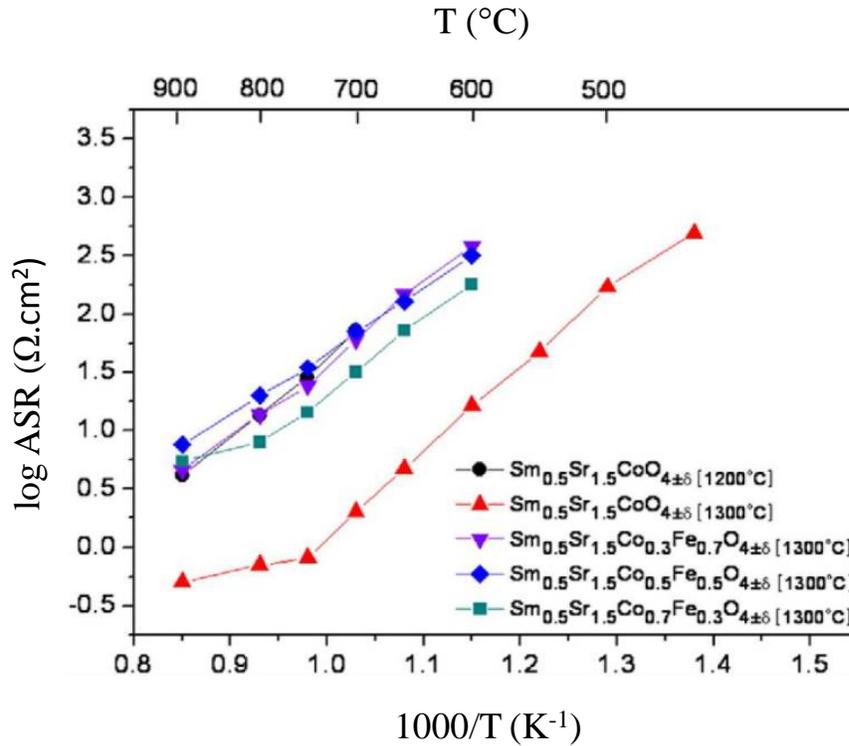


Figure I-12. Résistance spécifique de différents composés dérivés de  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{CoO}_4$  en fonction de la température (les nombres entre parenthèse indiquent les températures de frittage pour chaque composé) [58]

La spinelle non-dopée  $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{CoO}_{4+\delta}$  présente la plus basse résistance spécifique. Par contre la présence de nombreuses fissures visibles à l'interface entre le matériau de cathode et le matériau d'électrolyte diminuent les performances électrochimiques [58].

### 3. Matériaux d'anode

Le compartiment anodique est le siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène gazeux par les ions  $O^{2-}$ . Comme pour la cathode, l'architecture de l'électrode doit être poreuse pour assurer la circulation du combustible jusqu'au point triple et permettre l'évacuation de la vapeur d'eau obtenue.

Les autres propriétés requises pour les matériaux d'anode sont :

- une bonne conductivité électrique  $\sigma > 100 \text{ S.cm}^{-1}$ ,
- une activité catalytique suffisante pour l'oxydation du combustible,
- être stable chimiquement jusqu'à des pressions partielles de l'oxygène de l'ordre de  $10^{-21} \text{ atm}$ ,
- un coefficient de dilatation compatible avec les autres éléments de la pile.

Le cermet Ni-YSZ (céramique-métal) est le matériau d'anode classiquement utilisé pour les piles de type SOFC. La présence de nickel métallique fournit une conductivité électronique ainsi que l'activité catalytique pour la réaction d'oxydation (oxydation de  $H_2$  ou reformage du méthane quand la pile est alimentée directement en méthane), alors que YSZ assure la conductivité par ions oxyde. Afin d'atteindre la percolation électronique, le cermet doit présenter une proportion supérieure à 33% volumique en nickel, avec une porosité de 20 à 40% pour permettre le transport du combustible vers les sites de la réaction. Toutefois, ce cermet présente plusieurs inconvénients, en particulier le risque d'oxydation de nickel en NiO, la formation d'un dépôt de carbone et l'empoisonnement par le soufre lors de l'utilisation d'hydrocarbures tels que le méthane comme combustible, ce qui conduit donc à une perte des performances électrochimiques [63-65].

D'autres cermets ont été envisagés tels que des cermets à base de cobalt ou de ruthénium, Ru-YSZ présentant une bonne stabilité sous atmosphère réductrice, une grande tolérance en soufre et une grande activité catalytique pour le reformage interne. Ils restent néanmoins très peu utilisés en raison de leur coût très élevé [5].

Plusieurs études portent actuellement sur la recherche de nouveaux matériaux d'anode, moins sensibles aux problèmes de stabilité redox, de dégradation et surtout d'empoisonnement par le soufre et de cokage. Plusieurs structures ont été envisagées telles que les pérovskites, les pyrochlores et les spinelles.

Les chromites et les titanates de structure de type pérovskite sont les matériaux les plus étudiés en raison de leur stabilité dans des conditions réductrices [66].

❖ Pour les chromites  $\text{LaCrO}_{3-\delta}$ , plusieurs types de substitutions partielles ont été réalisées sur le site La et sur le site Cr. Sur ce dernier site, différents métaux de transitions (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) ont été étudiés. Les pérovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  ont montré de bons résultats en termes d'oxydation de  $\text{H}_2$  et de  $\text{CH}_4$  à  $900^\circ\text{C}$ . Ainsi une ASR de  $0,2 \Omega\cdot\text{cm}^2$  est obtenue pour la composition  $\text{La}_{0,65}\text{Ce}_{0,1}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  sous  $\text{H}_2$  (3%  $\text{H}_2\text{O}$ ). L'ASR prend une valeur de  $1,6 \Omega\cdot\text{cm}^2$  sous méthane humide à  $900^\circ\text{C}$  [67]. Plus récemment des puissances de  $1100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  (3% $\text{H}_2\text{O}$ ) et  $710 \text{ mW}/\text{cm}^2$  sous méthane ont été obtenues avec une anode de  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  (**Figure I-13**) [68] avec l'inconvénient que la LSCM se décompose en présence d' $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{MnS}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\alpha\text{-MnOS}$  [69].

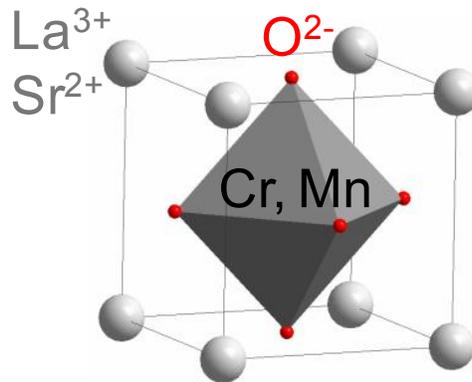


Figure I-13. Structure de  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$

❖ En termes de tolérance au soufre, les titanates sont meilleurs. Parmi ceux-ci, le  $\text{SrTiO}_3$  est un bon conducteur électronique à de faibles pressions partielles d'oxygène. Pour une application en tant qu'anode SOFC, il est généralement dopé pour augmenter la conductivité ionique. La conductivité de  $\text{SrTiO}_3$  augmente lorsque le strontium est remplacé par divers lanthanides ou par l'yttrium pour atteindre des valeurs de conductivité égales à  $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les substitutions partielles du titane par du manganèse ou du gallium ( $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_{37,5}$ ) ont été considérées afin d'améliorer l'activité électrocatalytique pour l'oxydation de  $\text{H}_2$ . Pour la composition  $\text{Sr}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{TiO}_3$ , le groupe de John Irvine de l'Université de St-Andrews a obtenu, sous 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  à  $900^\circ\text{C}$ , une ASR de  $4,56 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , cette valeur passe à  $2,97 \Omega\cdot\text{cm}^2$  sous  $\text{H}_2$  humide [70] et  $0,2 \Omega\cdot\text{cm}^2$  pour un composite  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3\text{-Ce}_{1-y}\text{La}_y\text{O}_{2-\delta}$  [71]. L'introduction de

manganèse en site Ti a permis d'obtenir une ASR de  $0,82 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $900^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  (3%)/ $\text{CH}_4$  (97%) pour la composition  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$  [72].

## V. Conclusion

Parce qu'elle peut être directement alimentée en méthane et n'est pas sensible au monoxyde de carbone, la technologie des SOFC est très prometteuse. Son développement nécessite donc de trouver des matériaux performants et durables. Pour ce qui est de l'électrolyte, les matériaux de référence restent la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) et la cérine dopée à l'oxyde de gadolinium (CGO). A la cathode, les cobaltites donnent des résultats intéressants mais présentent cependant des coefficients de dilatation élevés ce qui est contraignant pour la durabilité des systèmes. A l'anode, le point critique reste la stabilité des matériaux en présence d'hydrocarbure en termes de tolérance au soufre et de résistance au cokage. Les titanates présentant une meilleure résistance au soufre. La recherche de nouveaux matériaux d'électrode est donc nécessaire pour une amélioration des performances de ces dispositifs.

Dans le cadre de cette thèse une étude préliminaire a été réalisée sur des matériaux de formulation  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  de structure cuspidine qui pourrait être un matériau d'anode potentiel. L'effet de la substitution partielle du titane par du vanadium a notamment été étudié et fera l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit après la présentation de la spectroscopie d'impédance et la mise en forme des échantillons. Dans le quatrième et le cinquième chapitres, nous considérerons de nouveaux matériaux de cathode, des pérovskites de formulation  $\text{Ba}_x\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  avec  $x = 0,9$  et  $1$ , d'une part, et les phases  $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}$  ( $\text{Co}_8\text{O}_8$ ) avec  $n=1$ , d'autre part, pour lesquelles l'optimisation de la microstructure de la cathode nous a permis d'obtenir de très bonnes performances électrochimiques.



# Chapitre II :

## Spectroscopie d'impédance et mise en forme des échantillons

Ce chapitre est consacré à la présentation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) pour la caractérisation des matériaux étudiés au cours de cette thèse en cellules symétriques électrode / électrolyte / électrode (cathode et anode). Après une présentation du principe de la technique et de l'appareillage utilisé pour les mesures, les modèles en termes de circuit équivalent utilisés pour simuler les spectres obtenus seront expliqués. Finalement, la mise en forme des matériaux d'électrolyte utilisés et la technique de dépôt d'électrodes (cathode et anode) par sérigraphie seront présentées.

## I. Spectroscopie d'Impédance (EIS)

### 1. Principe

La spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale bien connue pour l'étude des propriétés électriques et électrochimiques des céramiques à base d'oxyde [73]. Nous l'avons utilisée pour caractériser les matériaux d'électrodes que nous avons étudiés sur des cellules symétriques électrode / électrolyte / électrode. Cette technique mesure la réponse d'un système électrochimique à une perturbation sinusoïdale de fréquence variable et de faible amplitude. Pour ce faire, une succession de signaux de tension sinusoïdale  $U(\omega)$  de fréquences différentes sont appliqués à l'échantillon. La réponse sinusoïdale en intensité  $I(\omega)$  est enregistrée. Le rapport  $U(\omega)/I(\omega) = Z(\omega)$  correspond à l'impédance du matériau [74].

Il existe deux modes de perturbation : le mode galvanostatique et le mode potentiostatique. En mode potentiostatique, une tension d'entrée  $U(\omega)$ , sinusoïdale et de faible amplitude (typiquement entre 10 et 50 mV), est appliquée au système étudié. Le signal de sortie est un courant  $I(\omega)$  alternatif qui, suivant l'impédance de système, peut être déphasé par rapport à la tension d'entrée [1]. L'amplitude du courant est fonction de l'impédance  $Z$  du système selon les équations II-1 et II-2. :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{Eq. II-1})$$

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j(\omega t + \phi))} = |Z| \exp(-j\phi) \quad (\text{Eq. II-2})$$

Avec :  $U_0$  et  $I_0$  : les amplitudes en tension et intensité

$\omega$ : la pulsation

$t$  : le temps

$\varphi$  : le déphasage variable avec  $\omega$

$j$  : le nombre complexe

C'est le mode que nous avons utilisé. Pour le mode galvanostatique, un courant est appliqué et la tension de sortie est mesurée.

A partir des différents paramètres permettant de décrire l'impédance (partie réelle et partie imaginaire ou module et phase), plusieurs types de représentations sont utilisés : représentation de Nyquist des électrochimistes en impédance ou en admittance, représentation de Bode, représentation de Cole-Cole, etc [35].

## 2. Interprétation des diagrammes d'impédance

Nous avons principalement utilisé la représentation de Nyquist dans laquelle l'impédance est représentée dans un repère orthonormé cartésien. L'axe des abscisses correspond aux valeurs de  $Z'$  (partie réelle de  $Z$ ) et celui des ordonnées à celles de  $Z''$  (partie imaginaire de  $Z$ ) (Eq. II-3).

$$Z = Z' + jZ'' \quad (\text{Eq. II-3})$$

L'impédance correspondant à un matériau conducteur ionique monocristallin peut être représentée par une résistance en parallèle avec une capacité. La représentation de Nyquist correspond à un demi-cercle de rayon égal à  $R/2$ , centré sur l'axe des réels (Re) (**Figure II-1**).

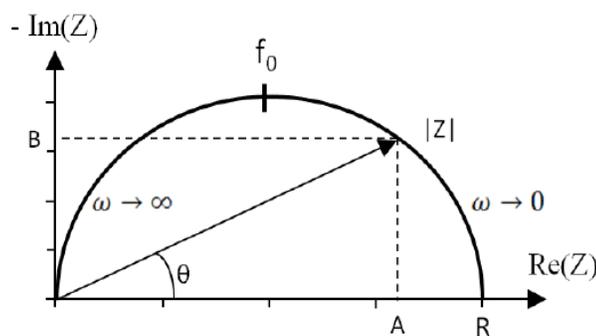


Figure II-14. Présentation de Nyquist d'un conducteur ionique monocristallin [1]

Les valeurs remarquables sur le spectre de Nyquist sont :

- La résistance du système correspondant à l'intersection du cercle avec l'axe des réels :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} [Re\{Z(\omega)\}] = 0 \text{ et } \lim_{\omega \rightarrow 0} [Re\{Z(\omega)\}] = R \quad (\text{Eq. II-4})$$

- Le module  $|Z|$  de l'impédance complexe est le vecteur reliant l'origine à tout point du cercle :

$$|Z| = \sqrt{A^2 + B^2} \text{ avec : } A = |Z| \cos(\theta) \quad \text{et} \quad B = |Z| \sin(\theta) \quad (\text{Eq. II-5})$$

- L'argument du complexe correspondant à l'angle  $\theta$  entre ce vecteur et l'axe des réels :

$$\theta = \arctan\left(\frac{B}{A}\right) \quad (\text{Eq. II-6})$$

- La fréquence de relaxation  $f_0$  étant la fréquence au maximum de la partie imaginaire de l'impédance, qui est caractéristique du circuit :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \quad (\text{Eq. II-7})$$

Ainsi, à partir du diagramme de Nyquist, on peut déterminer la résistance R, la fréquence de relaxation  $f_0$  au sommet du demi-cercle, et en déduire la capacité C du circuit.

Dans le cas d'un matériau polycristallin ou d'une céramique, le diagramme d'impédance peut prendre diverses formes, généralement complexes (**Figure II-2**), qui correspondent à la superposition des réponses dues aux grains de la céramique, aux joints de grains et aux électrodes.

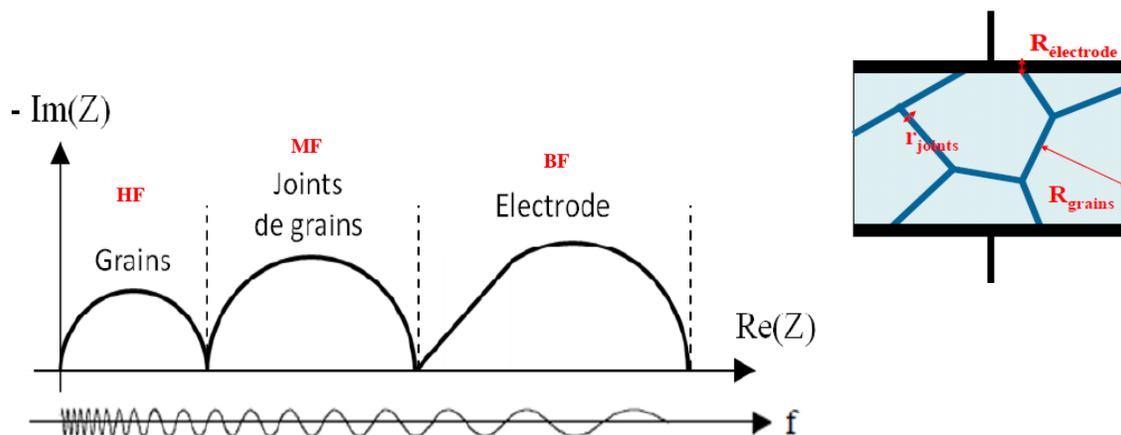


Figure II-2. Spectre d'impédance obtenu pour une céramique

Dans les céramiques, on observe donc généralement trois domaines :

- **à haute fréquence (HF)**, apparaissent les phénomènes associés à la diffusion des ions dans les grains (propriétés intrinsèques du matériau). Pour un oxyde, la capacité intergranulaire est de l'ordre de  $10^{-12}$  F à  $10^{-11}$  F,
- **à fréquence moyenne (MF)**, on observe les phénomènes associés à la présence des éléments bloquant la conduction (pores, joints de grains, interface, fissures, phase secondaire...). Des capacités de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-8}$  F sont attribuées à ce phénomène,
- **à basse fréquence (BF)**, sont identifiés les phénomènes associés à la réaction d'électrode (adsorption et diffusion des espaces gazeux, réaction des espèces adsorbées au niveau des électrodes, transfert de charge, diffusion ionique). Les capacités associées sont inférieures à  $10^{-6}$  F [2].

L'identification des trois contributions peut être déterminée en faisant varier différents paramètres expérimentaux comme par exemple :

- le facteur géométrique de l'échantillon
- la composition de l'échantillon : nature et concentration de l'oxyde dopant
- la microstructure du matériau étudié : taille des grains, nature et répartition des phases susceptibles de précipiter aux joints de grains, mono ou polycristal
- la pression partielle oxygène
- la nature et la texture du matériau d'électrode : métal, semi-conducteur
- la densité de courant [1].

## II. Modélisation par circuit équivalent

Comme nous venons de le voir la réponse d'une céramique conductrice par ions oxyde peut être modélisée par l'association en parallèle d'une résistance et d'un effet capacitif. De façon grossière, la contribution des grains, des joints de grains et des électrodes correspond donc à l'association de trois circuits R//C en série.

Cependant, en général, l'expérience montre que les demi-cercles des diagrammes enregistrés ne sont pas parfaitement centrés [75, 76]. Afin de prendre en compte ces effets de non idéalité,

l'élément capacitif pur est remplacé dans le circuit électrique équivalent par un élément à phase constante appelé CPE (Constant Phase Element) (**Figure II-3**).

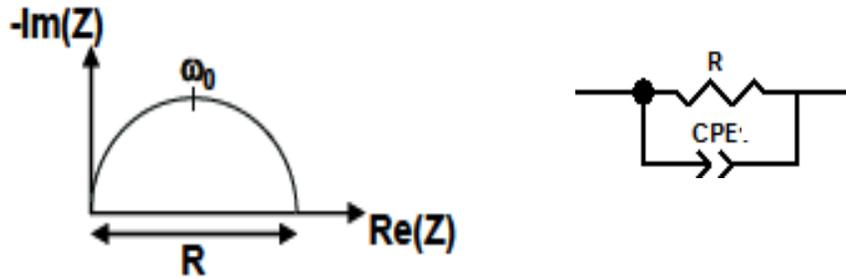


Figure II-3. Diagramme d'impédance avec son circuit équivalent correspondant à un CPE

Le CPE est un dipôle à deux paramètres : une pseudo-capacité (exprimé en  $F.s^{1-p}$ ) et un exposant  $p$ . Son comportement électrique ne peut pas être reproduit par combinaison des éléments de base  $R$ ,  $C$  et  $L$ . Il produit une impédance complexe avec un angle de décentrage  $\beta$  (angle de dépression) constant dans le plan complexe (**Figure II-4**). Il remplace la capacité classique  $C$  [1]. L'impédance de l'élément CPE est donnée par l'équation II-8 :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^p} \quad (\text{Eq. II-8})$$

«  $Q$  » est la valeur numérique de l'admittance pour  $\omega = 1$  rad/s (appelée CPE-T dans le logiciel Zview) et «  $p$  » le paramètre de décentrage (dénommé CPE-P dans le logiciel Zview).

L'exposant  $p$  détermine l'angle de phase  $\beta$  (rad) :  $\beta = (1 - p)\frac{\pi}{2}$  avec  $0 \leq p \leq 1$ .

En fonction des valeurs de  $p$ , l'élément CPE se comporte comme un dipôle pur :

- $p = 1$ ,  $Z(\omega) = \frac{1}{Qj\omega}$  : capacité pure.
- $p = 0,5$   $Z(\omega) = \frac{1}{Q}$  : résistance pure avec  $R = \frac{1}{Q}$

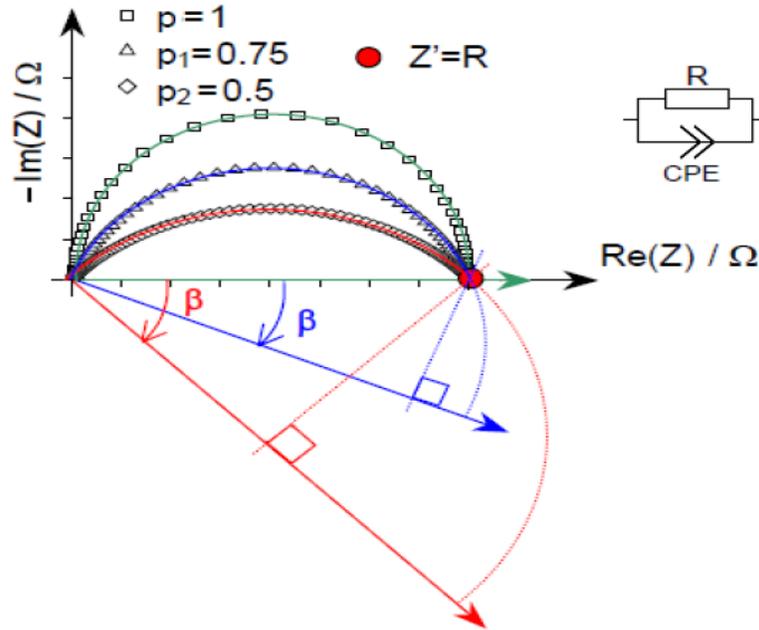


Figure II-4. Représentation d'un circuit (R//CPE) en fonction du paramètre p [77]

Pour notre étude, nous avons utilisé le programme Zview [78] pour modéliser les diagrammes d'impédance.

A partir des données de l'affinement CPE-T et CPE-P, les fréquences de relaxation  $f_0$  et les capacités propres de chaque contribution du diagramme de Nyquist peuvent être déterminées par les équations II-9 et II-10 [1]:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(R \times CPE - T)^{\frac{1}{CPE-P}}} \quad (\text{Eq. II-9})$$

$$C = (CPE - T)^{\frac{1}{CPE-P}} \times R^{\left(\frac{1-CPE-P}{CPE-P}\right)} \quad (\text{Eq. II-10})$$

Dans le cas, où les contributions réelles et imaginaires sont identiques et l'angle de phase est égal à  $45^\circ$ , la modélisation est faite par l'ajout d'un élément de diffusion appelé : Warburg (Ws) (**Figure II-5**).

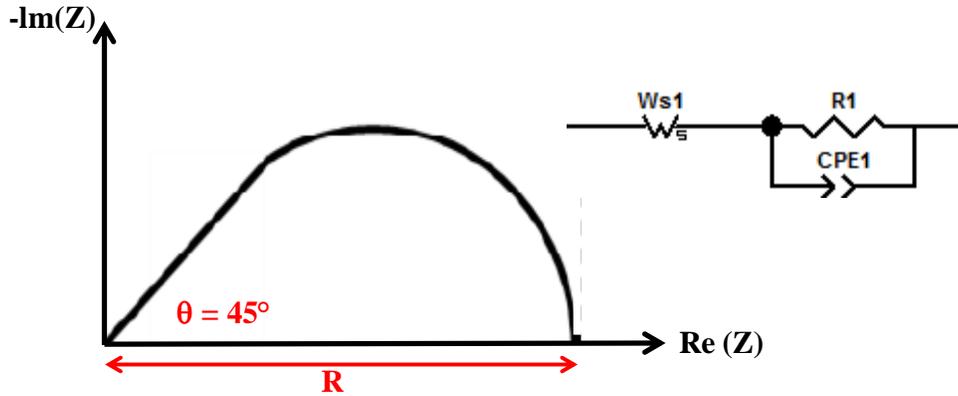


Figure II-5. Diagramme d'impédance correspondant à une réponse de type Warburg

Cet élément traduit la diffusion des espèces ioniques à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. Il est souvent associé à une résistance de transfert de charge et à une capacité à double couche (double couche interfaciale) [79, 80].

L'impédance correspondant à l'élément de Warburg ( $W_s$ ) est donnée par l'équation II-11 :

$$Z_w = R \times \frac{\text{thanh}(jT\omega)^p}{(jT\omega)^p} \quad (\text{Eq. II-11})$$

Cette expression contient trois paramètres :  $R$ ,  $T$  et  $p$ , appelés respectivement  $W_s$ - $R$ ,  $W_s$ - $T$  et  $W_s$ - $p$  dans le logiciel Zview.

$$W_s\text{-}T = L^2 / D \quad (\text{Eq. II-12})$$

Où  $L$  est l'épaisseur de la diffusion effective et  $D$  est le coefficient de diffusion effectif de la particule. La constante  $W_s$ - $p$  peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1.

### III. Mise en forme des matériaux d'électrolyte

L'électrolyte  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$  (CGO, Rhodia 90/10HSA) a été utilisé pour la préparation de cellules symétriques afin de caractériser les matériaux d'électrodes étudiés par EIS. Des cellules cylindriques de diamètre égal à 16 mm et une épaisseur de 1,8 mm ont été préparées par mise en forme de la poudre dans un moule de 20 mm de diamètre par pressage uni-axial sous une

pression de 2 tonnes. Une masse de 2,5 g de poudre a été utilisée. Les pastilles ainsi mises en forme ont ensuite été placées dans des doigts de gant sous vide avant de subir un pressage isostatique pendant 15 minutes sous une pression égale à 1500 bars et un traitement thermique dans un four à haute température. La température de traitement des pastilles est donnée dans le **Tableau II-1**.

Pastille	Température de traitement	Compacité %
CGO ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ )	1200°C pendant 2h	92-95%

Tableau II-2. Température de traitement des pastilles de CGO

Ces pastilles ont ensuite été rectifiées par polissage à l'aide de papier SiC 1200 pendant 2 min afin d'obtenir une épaisseur de l'ordre de 1,8 mm et d'avoir une surface homogène et uniforme pour faciliter le dépôt des matériaux d'électrode (**Figure II-6**).



Pastille de CGO

Figure II-6. Matériau d'électrolyte après frittage

#### IV. Mise en forme des matériaux d'électrodes

Nous avons retenu la sérigraphie comme technique de dépôt des encres.

##### 1. Préparation des encres

5g du matériau d'électrode en poudre (pur ou en composite avec l'électrolyte) ont subi un broyage dans des bols en zircone de 40 ml contenant des billes de zircone (environ 7 à 8 billes

dans chaque bol) pendant 5h à une vitesse de 500 tours/min en présence de 15 ml d'éthanol et 2% en masse d'un dispersant T01 qui permet d'éviter l'agglomération de la poudre. Le mélange ainsi formé a ensuite été récupéré dans un bécher et tout l'éthanol a été évaporé en laissant le mélange dans une étuve à 100°C pendant une nuit. Une résine terpénoïque (Mixtion EC3) (65% en masse) a ensuite été ajoutée et le mélange a subi plusieurs passages au tricylindre afin d'obtenir une pâte visqueuse et homogène (**Figure II-7**).

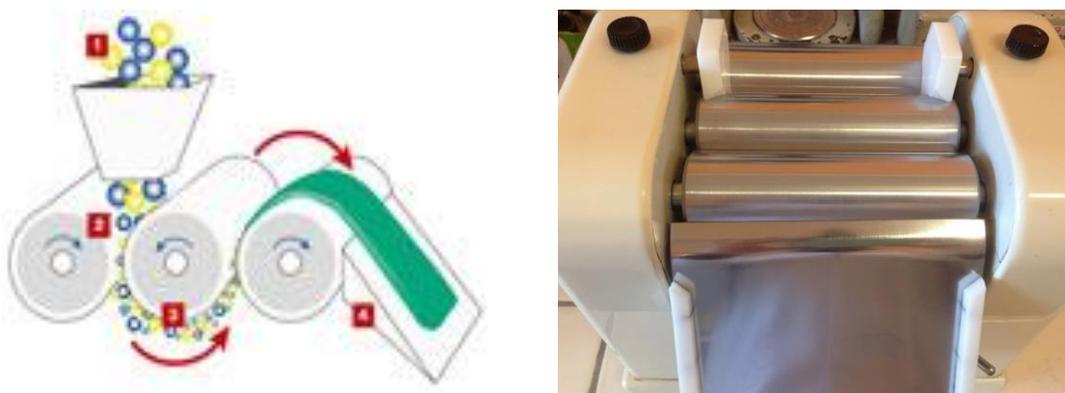


Figure II-7. Schéma et photo du tricylindre

Les matériaux d'électrode ont ensuite été déposés à la surface de l'électrolyte (CGO) par sérigraphie.

## 2. Dépôt par sérigraphie

Cette technique correspond au dépôt de l'encre sur la surface de l'électrolyte à travers un écran par double raclage. Un parfait positionnement de la pastille d'électrolyte en hauteur et face au masque et une force contrôlée sur les racles permet des dépôts reproductibles. Un masque de 1 cm<sup>2</sup> de surface a été utilisé. La distance entre la surface de la pastille et l'écran a été fixée à 1 cm. Nous avons travaillé avec une pression de 4 kg appliquée à la racle et une vitesse de déplacement des racles de 30 mm/s. L'encre est déposée sur l'écran. Sous l'effet de la racle, elle passe à travers l'écran pour venir se déposer à la surface de l'électrolyte. Cette technique permet d'obtenir des dépôts homogènes et uniformes sur toute la surface des pastilles (**Figure II-8**).



Figure II-8. Photo de l'appareil de sérigraphie utilisé pour cette étude

Entre chaque dépôt, les pastilles sont séchées dans une étuve à 100°C pendant 15 min avant de déposer la deuxième couche.

Les pastilles avec dépôts symétriques ont ensuite subi un traitement thermique dans un four à 500°C pendant 1h, suivi d'un pallier à une température sélectionnée en fonction du matériau utilisé avec une vitesse de chauffage de 200°C/h afin d'obtenir une bonne adhésion des couches d'électrode sur l'électrolyte (**Figure II-9**).

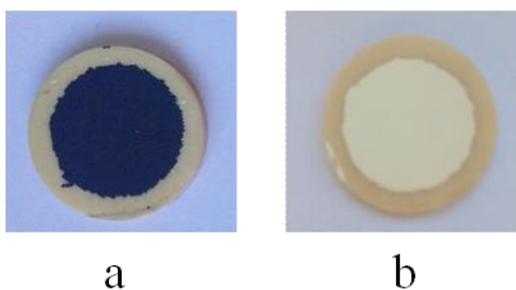


Figure II-9. Pastilles avec dépôt d'électrodes : (a) dépôt de  $Ba_2Co_9O_{14}$  et (b)  $La_4Ti_2O_{10}$  sur CGO

## V. Dispositif expérimental pour les mesures d'impédance

La cellule représentée dans la **Figure II-10** a été utilisée pour les mesures d'impédances. La cellule symétrique est placée entre deux collecteurs de courant en or massif entre lesquels on a intercalé des grilles en or pour faciliter la diffusion gazeuse et pour un meilleur collectage du courant. Nous avons dans un premier temps utilisé une configuration deux points : la tension est appliquée à l'extrémité des fils utilisés pour le collectage de courant et l'intensité au travers de ces fils est mesurée. Comme nous le verrons dans le dernier chapitre, les mesures ont ensuite été améliorées en utilisant un dispositif à 4 points.

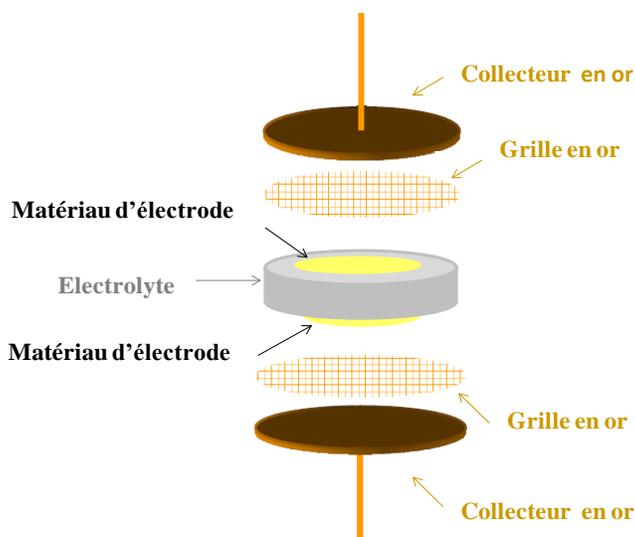


Figure II-1015. Cellule de mesure des impédances

La cellule est ensuite placée dans un four à haute température. Un fréquencemètre de type Solartron 1260 a été utilisé pour les mesures en mode potentiostatique avec une amplitude de signal imposé de 50 mV dans une gamme de fréquence comprise entre  $1,4 \cdot 10^6$  et 0,1 Hz et un temps de stabilisation de 2h entre chaque changement de température. Le programme Zview 3.1 a été utilisé pour le traitement des données [78].

# Chapitre III :

La cuspidine, matériau anode pour  
pile à combustible

## I. Introduction

Actuellement, le cermet Ni-YSZ avec 40% de Ni est le matériau le plus largement utilisé comme anode pour SOFC. Il présente cependant comme inconvénient majeur un manque de stabilité lorsque des hydrocarbures sont utilisés directement comme combustible du fait du dépôt de carbone qui dégrade les performances de l'électrode et une très faible tolérance au soufre.

Aussi, plusieurs études sont actuellement menées sur la recherche de nouveaux matériaux plus résistants au dépôt de carbone et plus tolérants au soufre. Parmi ces matériaux, des chromites et des titanates ont été les plus étudiés, principalement par le groupe de John Irvine à l'Université de St Andrews [81]. Pour ce qui est des chromites, comme écrit dans le premier chapitre, les compositions optimales correspondent à  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  [68] mais le matériau se décompose [69]. Une valeur de la résistance spécifique surfacique (ASR) égale à  $0,2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  a notamment été mesurée pour la composition  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  [71, 82]. A l'opposé, les titanates, présentent une meilleure tolérance au soufre. Dans ce contexte, le système  $\text{SrTiO}_3$ - $\text{LaTiO}_3$  a fait l'objet de plusieurs études, il présente des structures cubiques et des structures lamellaires de formulation  $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ , constituées de n blocs de couches pérovskite décalés les uns des autres par des plans de cisaillement [70, 71, 83-86].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à une nouvelle famille de matériaux à base de titane et de lanthane, dérivée de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , qui présente une structure de type cuspidine. Après avoir étudié la possibilité de conduction ionique dans ce matériau, nous avons considéré plusieurs possibilités de substitution partielle du titane par des cations de valence supérieure à 4 afin d'introduire une sur-stœchiométrie en oxygène, avant de nous focaliser sur les compositions partiellement substituées par du vanadium dont les performances électrochimiques ont été évaluées sous hydrogène. Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec le Dr. Nicoleta Cioatera de l'Université de Craïova en Roumanie, dans le cadre d'un programme Hubert Curien (Brancusi 29230 TK).

## II. Structure de $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ de type cuspidine et possibilité de conduction ionique

$\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  cristallise dans le groupe d'espace  $Pnam$  (62) de système orthorhombique avec les paramètres suivants :  $a = 11,0071$  (2) Å,  $b = 11,4002$  (2) Å,  $c = 3,9438$  (4) Å [87].

Comme le montre la **Figure III-1**, la structure de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , de type cuspidine, repose sur des chaînes infinies «  $\text{TiO}_4$  » formées par des bipyramides trigonales «  $\text{TiO}_5$  » reliées par les sommets, entre lesquelles s'intercalent des chaînes de «  $\text{La}_2\text{O}$  ».

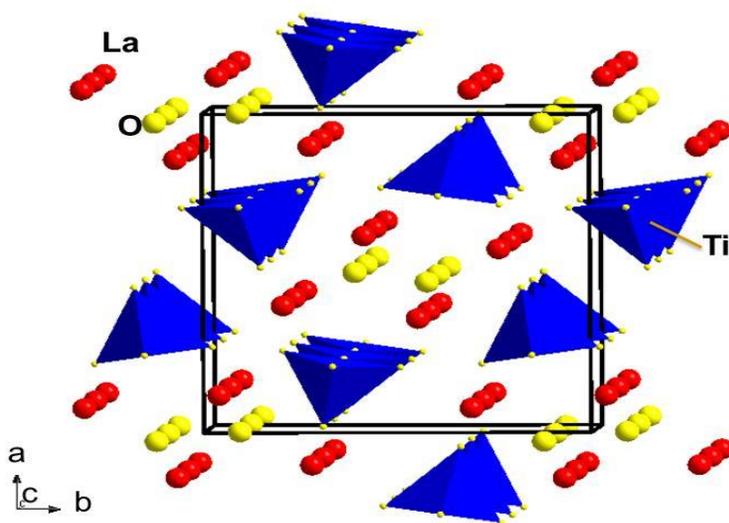
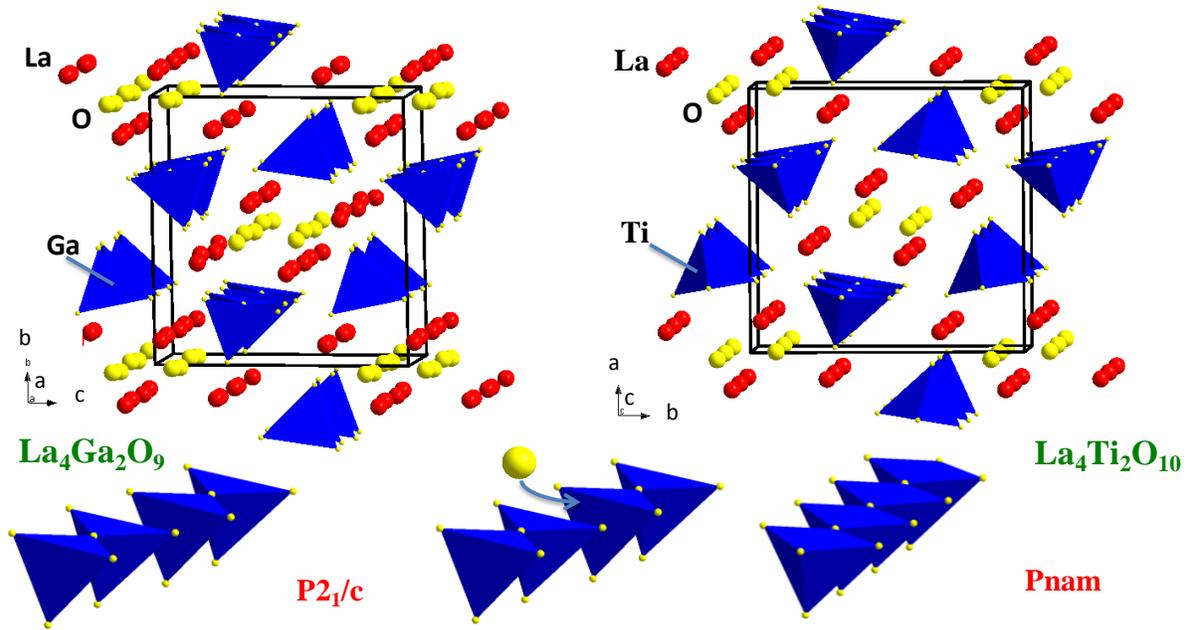


Figure III-1. Structure de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$

La structure de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  est proche de celle de  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  dans lequel les chaînes «  $\text{TiO}_4$  », constituées de bipyramides trigonales «  $\text{TiO}_5$  », sont remplacées par des paires de tétraèdres «  $\text{TiO}_4$  » liés par un sommet. Une solution solide complète a été rapportée entre ces deux composés, correspondant au remplissage progressif des lacunes d'oxygène entre les deux tétraèdres allant de  $\text{Ga}_4\text{Ti}_2\text{O}_9$  à  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  (**Figure III-2**) [87, 88].

Figure III-2. Solution solide  $\text{La}_4(\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7+x/2}\square_{1-x/2})\text{O}_2$ 

$\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  avec une maille double de celle de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  du fait d'une mise en ordre des lacunes d'oxygène. Comme montré par Martin-Sedeño *et al.*, le gallium peut également être partiellement substitué par du germanium mais la solution solide est limitée à 30% de germanium en site de gallium. D'après ces auteurs, les matériaux sont purement conducteurs par ions oxyde avec des conductivités égales à  $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  et  $7 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $\text{La}_4\text{Ga}_{1,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_{9,3}$  à  $800^\circ\text{C}$  [89]. Les homologues  $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  partiellement substitués par du germanium ou du titane, étudiés par l'équipe d'Olivier Joubert à Nantes [90, 91], présentent les mêmes domaines de solution solide. Alors qu'à  $800^\circ\text{C}$ , une augmentation de la conductivité est également observée en présence de germanium [90, 91], ces auteurs observent une légère diminution lorsque le gallium est partiellement substitué par du titane [90]. Pour Martin-Sedeño *et al.* [88], à  $850^\circ\text{C}$ , un optimum est obtenu pour la composition  $\text{La}_4\text{Ga}_{0,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{9,65}$  (**Figure III-3a**). De plus, en-dessous de  $675^\circ\text{C}$ , pour les compositions mixtes Ga/Ti, une contribution protonique est mise en évidence ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité à basse température sous atmosphère humide (**Figure III-3b**). La présence d'eau est confirmée par ATG dans la composition  $\text{La}_4\text{GaTiO}_{9,5}$  alors qu'aucune perte d'eau n'est observée pour les composés extrêmes  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  et  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  (**Figure III-3c**).

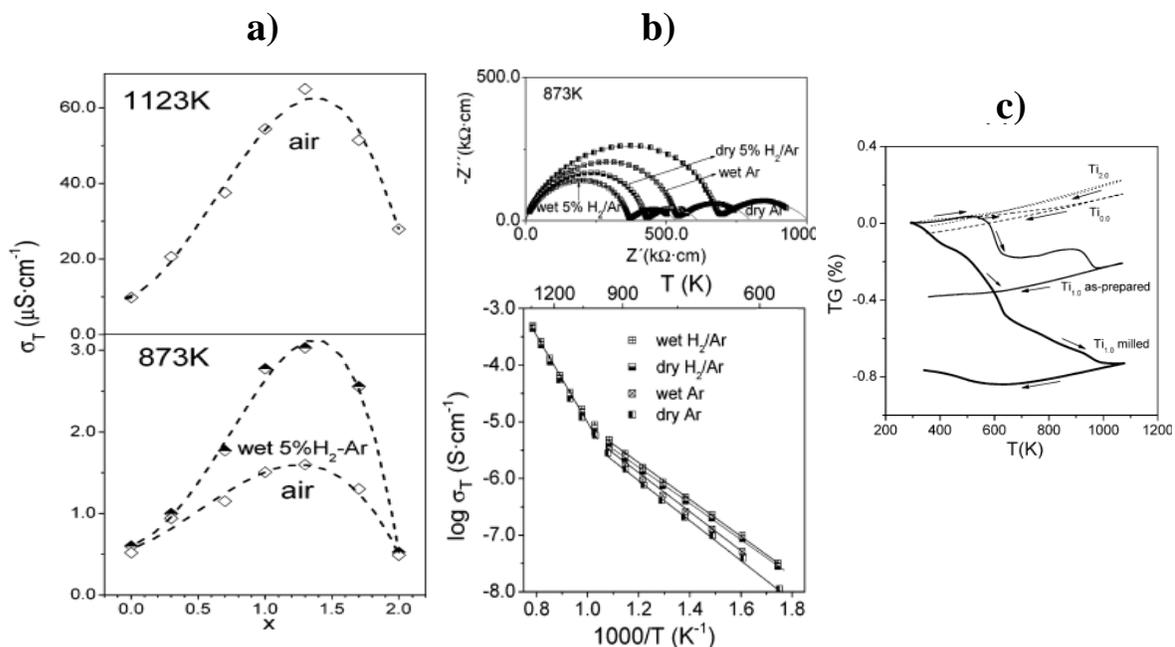


Figure III-3. (a) Conductivité totale en fonction de la composition pour la solution solide  $\text{La}_4\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9+x/2}$  sous air à 873 K et 1123 K et sous 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  humide à 873 K, (b) Evolution de la conductivité de la composition  $\text{La}_4\text{GaTiO}_{9,5}$  sous différentes atmosphères, (c) Analyse thermogravimétrique réalisée sur  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  ( $\text{Ti}_{0.0}$ ),  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  ( $\text{Ti}_{2.0}$ ) et  $\text{La}_4\text{GaTiO}_{9,4}$  d'après Martin-Sedeño *et al.* [88].

Par simulation atomique de la structure  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , Kendrick *et al.* [27] ont confirmé une énergie de formation de lacunes d'oxygène plus basse sur le site de l'oxygène reliant deux bipyramides trigonales, en bon accord avec la présence de la solution solide  $\text{La}_4\text{Ga}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9+x/2}$ . Ils justifient la possibilité d'incorporation d'eau dans les compositions intermédiaires par la présence de ces lacunes dans ce site. Ils ont également mis en évidence la possibilité d'un ion oxyde en position interstitielle directement en-dessous du titane dans la bipyramide trigonale «  $\text{TiO}_5$  » pour former une unité octaédrique. Selon leur étude, la migration des ions dans  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  se ferait via un mécanisme lacunaire coopératif qui supposerait une rotation des sites O(2) et O(3) (**Figure III-4c**). Leurs calculs conduisent à une barrière d'énergie égale à 1,51 eV, qui est en très bon accord avec les valeurs observées expérimentalement par Martin-Sedeño *et al.*, ( $E_a \approx 1,6$  eV) [88]. Un mécanisme de diffusion *via* des sites interstitiels est également proposé. Il conduirait à une énergie d'activation plus faible, égale à 0,49 eV, mais supposerait la formation d'un défaut de Frenkel dont l'énergie de formation viendrait s'ajouter à l'énergie de migration.

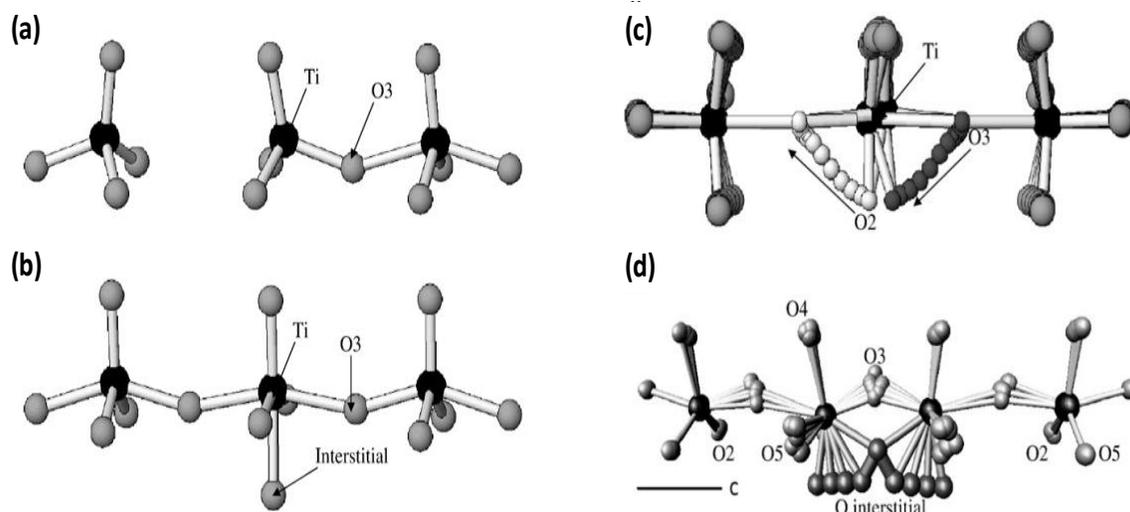


Figure III-4. (a) Position de la lacune d'oxygène la plus favorable dans les chaînes «  $\text{TiO}_4$  » de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , (b) Site interstitiel le plus favorable dans les chaînes «  $\text{TiO}_4$  » de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , (c) Chemin de diffusion lacunaire par rotation des sites O(2) et O(3) et (d) Chemin de diffusion via un site interstitiel [27]

Dans ce travail de thèse, afin de mettre en évidence la possibilité d'insertion d'oxygène supplémentaire dans la structure  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , nous avons effectué une recherche de cavité à l'aide du programme ATOMS 6.4 [92]. La recherche a permis de mettre en évidence un site en (0, 0,46, 0,75) entre deux chaînes «  $\text{TiO}_4$  », distant du lanthane de 2,24 Å et à 2,43 Å des sites O(2) et 2,47 Å des sites O(5) (**Figure III-5, Tableau III-1**). Une distance trop courte de 2,17 Å ne permet pas l'occupation de deux sites interstitiels simultanément mais, sur cette base, un chemin de diffusion via les sites O(5) peut être proposé suivant un chemin monodimensionnel comme montré sur la **Figure III-5**.

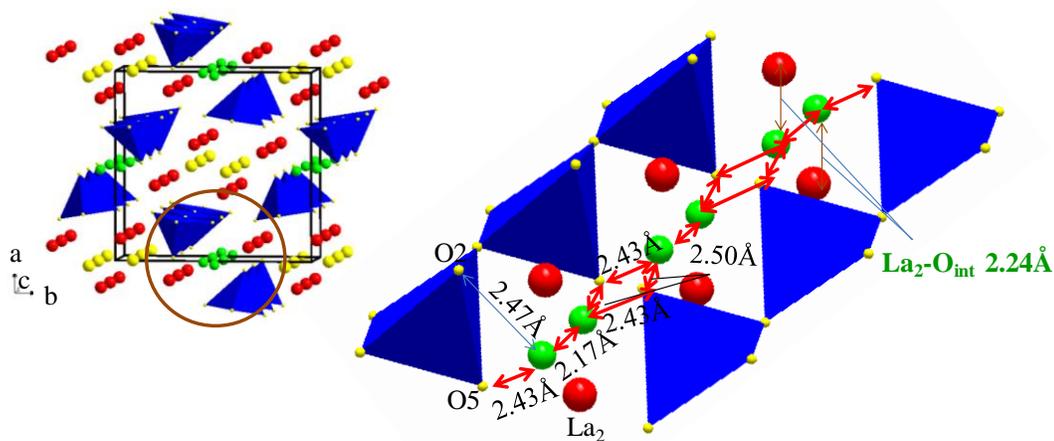


Figure III-5. Position de l'oxygène interstitiel (en vert) dans la structure  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$

Position de l'oxygène interstitiel $O_{int}$	0	0,46	0,75
Liaison			
		Distance (Å)	
La- $O_{int}$		2,24	
$O_{int}$ - $O_5$		2,43	
$O_2$ - $O_{int}$		2,47	
$O_{int}$ - $O_{int}$		2,17	

Tableau III-3. Coordonnées de l'oxygène interstitiel et distances aux atomes voisins

La possibilité d'insérer des ions oxyde supplémentaires dans la structure nous a donc amené à considérer la substitution partielle du titane par des cations de valence supérieure à 5. La possibilité de substitution partielle du titane par du vanadium, du niobium, du molybdène et du tungstène a été explorée dans un premier temps avant de nous focaliser sur les composés partiellement substitués avec du vanadium.

### III. Solution solide $La_4Ti_{2-x}M_xO_{10+\delta}$ avec $M = V, Nb, W$ et $Mo$

Afin de vérifier la présence de cuspidine sur-stœchiométrique en oxygène, des compositions de formulation  $La_4Ti_{2-x}M_xO_{10+\delta}$  avec  $M = V, Nb, W$  et  $Mo$  ont été préparées par synthèse à l'état solide et caractérisées par diffraction des rayons X.

#### 1. Synthèse à l'état solide

Les synthèses des phases  $La_4Ti_2O_{10}$  et  $La_4Ti_{2-x}M_xO_{10+\delta}$  avec  $M = V, Nb, W$  et  $Mo$  ont été réalisées par voie solide à partir des oxydes  $La_2O_3$  (Alfa Aser, 99,9%),  $TiO_2$  (Aldrich, 99,8%),  $V_2O_5$  (Aldrich, 99,6%),  $Nb_2O_5$  (Aldrich, 99,9%),  $MoO_3$  (Merek, 99,9%), et  $WO_3$  (Acros Organic, 99%), pesés dans des proportions stœchiométriques et broyés intimement à l'aide d'un broyeur planétaire pendant 5h dans de l'éthanol. Au préalable, un prétraitement de l'oxyde de

lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  a été effectué à  $900^\circ\text{C}$  pendant 12h, afin de le décarbonater et le déshydrater. L'oxyde de lanthane réagit avec le titane pour former la phase de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  (**Equation III-1**).



Figure III-6. Broyeur planétaire et bols en zircone utilisés pour le broyage

Les mélanges obtenus ont été placés à l'étuve à  $100^\circ\text{C}$  pendant 5h pour évaporer l'excès d'éthanol et sécher la poudre avant de subir des calcinations pendant 12h à  $1200^\circ\text{C}$  et 24h à  $1300^\circ\text{C}$  avec des broyages intermédiaires. Les poudres ainsi obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X.

## 2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les poudres après calcination à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE configuré en géométrie Bragg-Brentano, équipé d'une anode en cuivre ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2=1,5443 \text{ \AA}$ ), d'un détecteur 1D Lynxeye et muni de fentes de Sollers avant et arrière de  $2,5^\circ$ . La collecte des données a été effectuée avec un temps d'acquisition égal à 0,5 s par pas de  $0,02^\circ$ , sur un intervalle allant de  $5$  à  $80^\circ$  en  $2\theta$  à température et air ambiant.

### a. Vanadium :

L'identification du composé non substitué a permis de confirmer l'obtention d'une phase  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  pure. Pour le vanadium, des phases pures sont obtenues pour  $x = 0,1$  et  $x = 0,2$  (**Figure III-7**). Pour un taux  $x = 0,3$ , des traces de  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sont observées puis, pour des taux

supérieurs, une phase secondaire  $\text{La}_{11}\text{V}_4\text{O}_{26}$  apparaît, montrant la limite de solution solide pour  $x > 0,3$ .

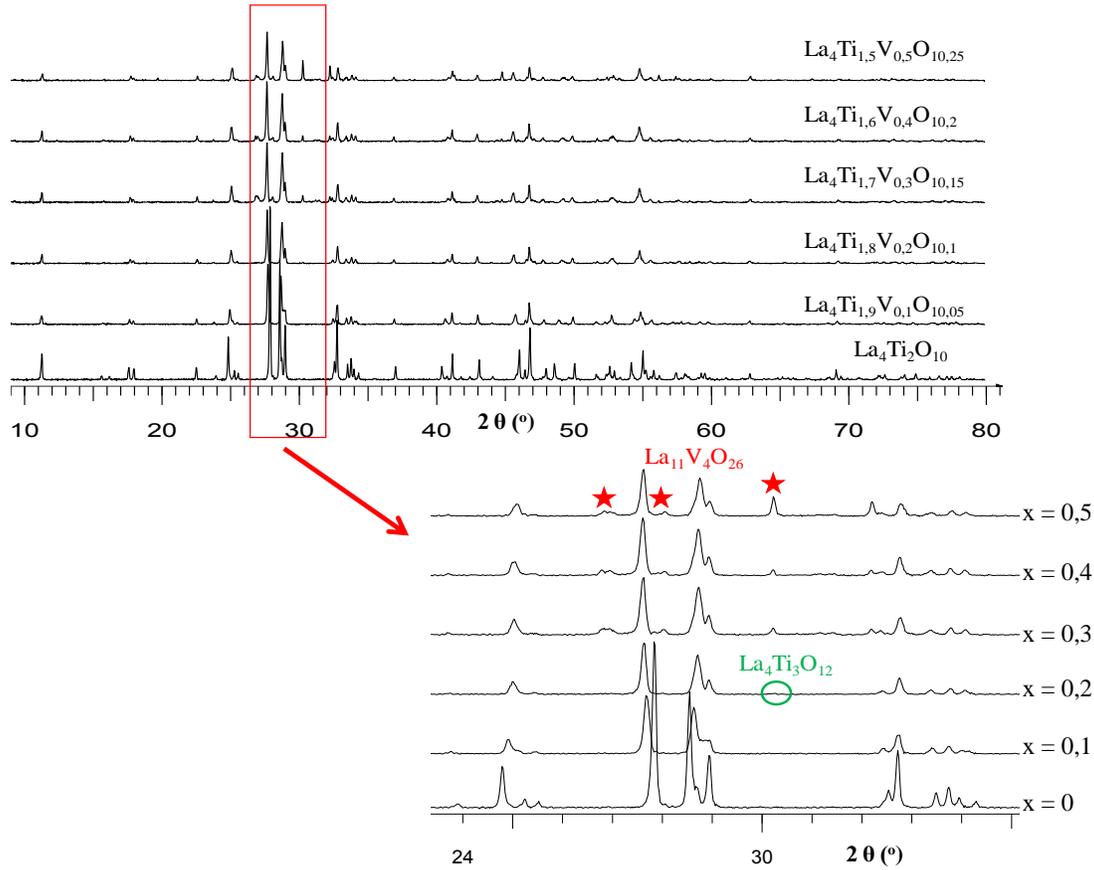


Figure III-7. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10 \pm x/2}$

**b. Niobium :**

Dans le cas du niobium, la composition  $x = 0,1$  présente des pics supplémentaires pour  $2\theta = 30,28^\circ$  et  $32,27^\circ$  correspondant à  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Figure III-8). Ces pics disparaissent pour la composition  $x = 0,2$ . Après un nouveau recuit à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 24h du composé  $x = 0,1$ , aucun changement n'a été remarqué, l'impureté reste présente dans les mêmes proportions (Figure III-9). On remarque cependant un décalage des pics qui semblent indiquer la présence d'une solution solide.

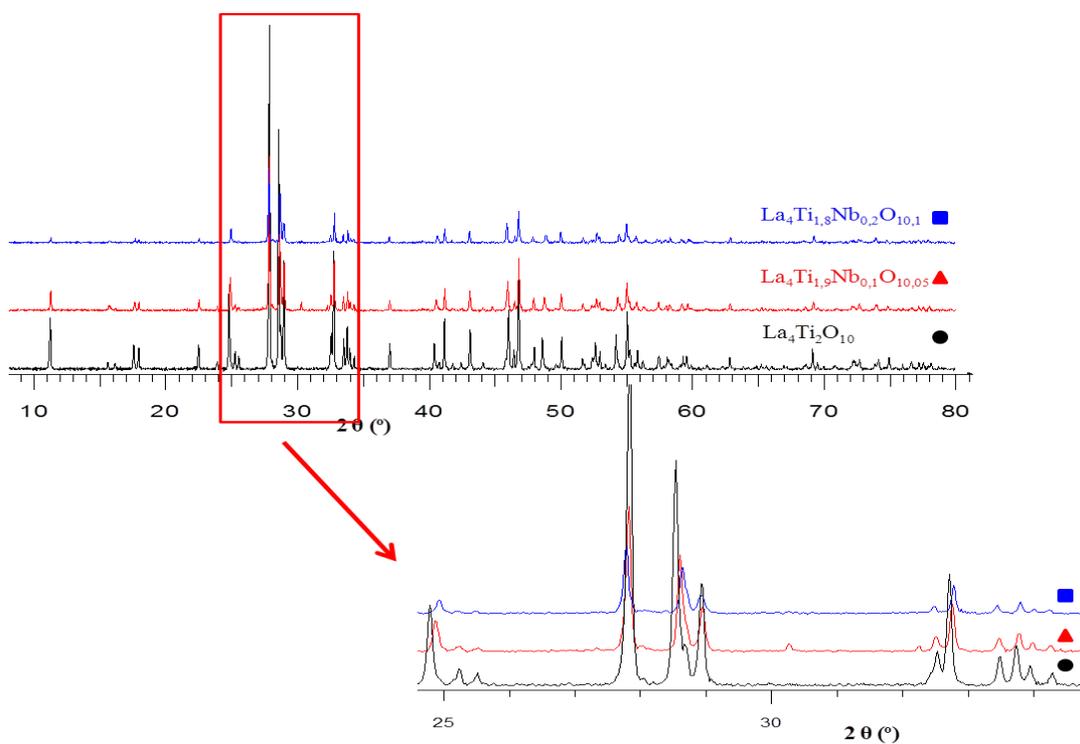


Figure III-8. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10\pm x/2}$

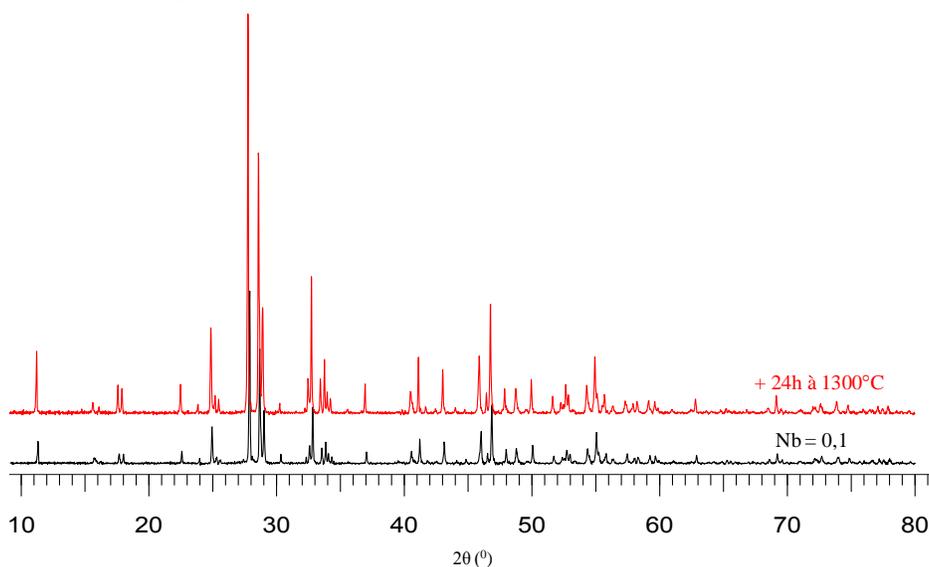


Figure III-9. Diffractogrammes de rayons X correspondant à la composition  $\text{La}_4\text{Ti}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{10.05}$  ayant subi un premier traitement à  $1300^\circ\text{C}$  (en noir), puis un second traitement pendant 24h à la même température (en rouge). Aucune évolution n'est à noter

c. Molybdène :

Les résultats correspondant à la substitution partielle du titane par du molybdène montrent une phase pure pour un taux égal à  $x = 0,1$  avec un petit décalage des pics (**Figure III-10**). A partir de  $x = 0,2$  et jusqu'à  $x = 0,5$  des pics supplémentaires liés à la formation d'une phase secondaire  $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  sont observés (**Figure III-6**). On note néanmoins une évolution de la position des pics de Bragg correspondant à la phase cuspidine qui met en évidence la présence d'une solution solide pour  $x < 0,3$ .

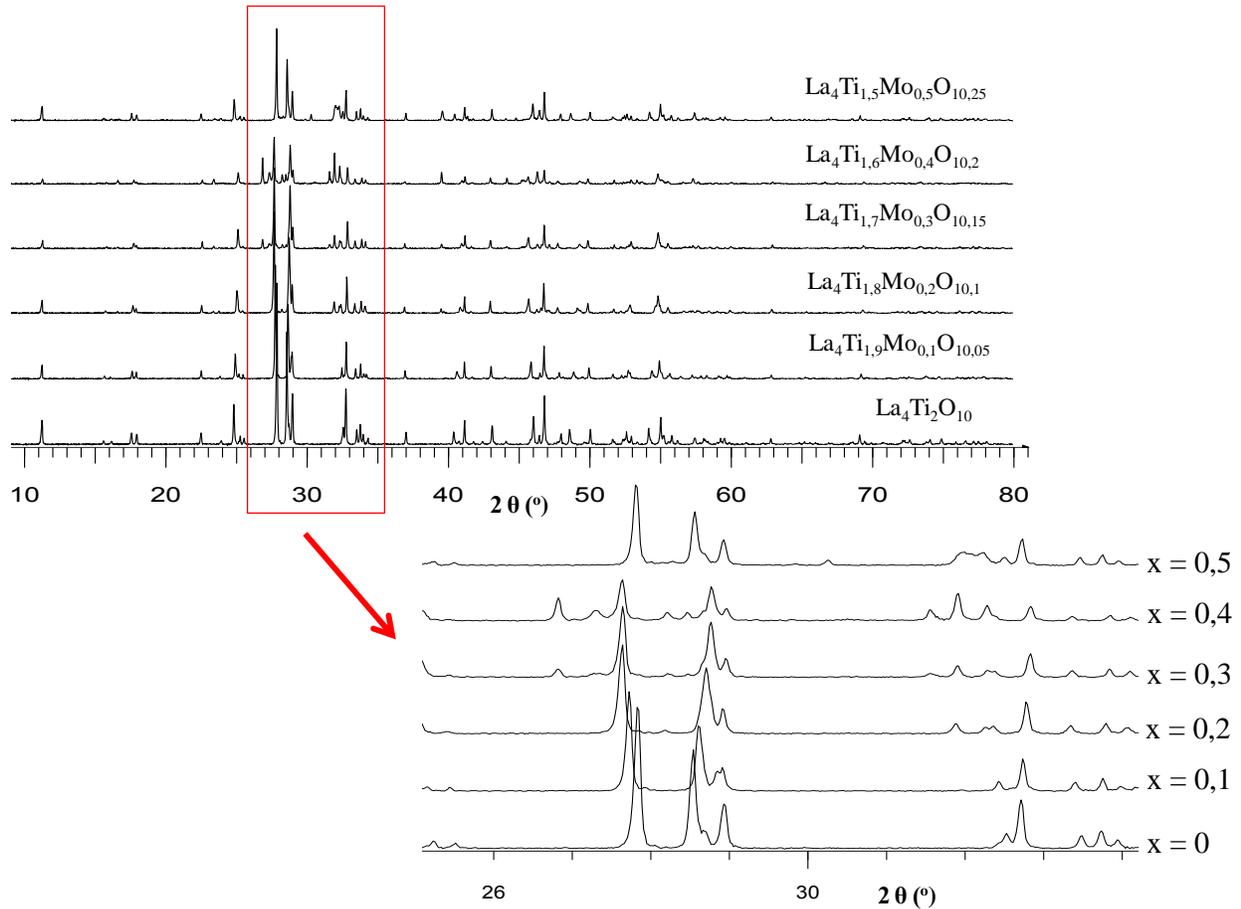


Figure III-10. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10 \pm x/2}$

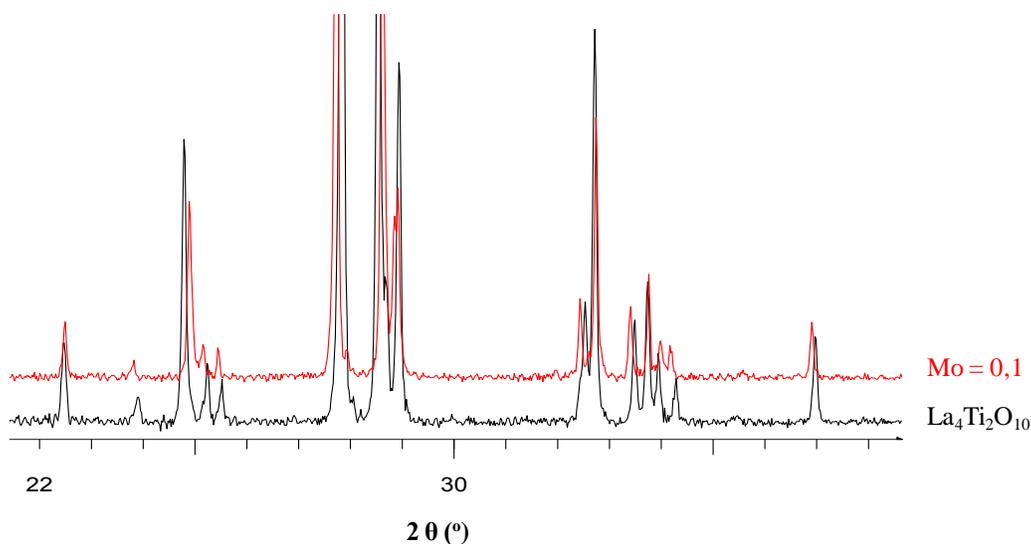


Figure III-11. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_{10,05}$

*d. Tungstène :*

Pour les substitutions avec du tungstène, des pics supplémentaires sont observés quel que soit le taux de substitution, montrant la difficulté d'insérer du tungstène dans la structure.

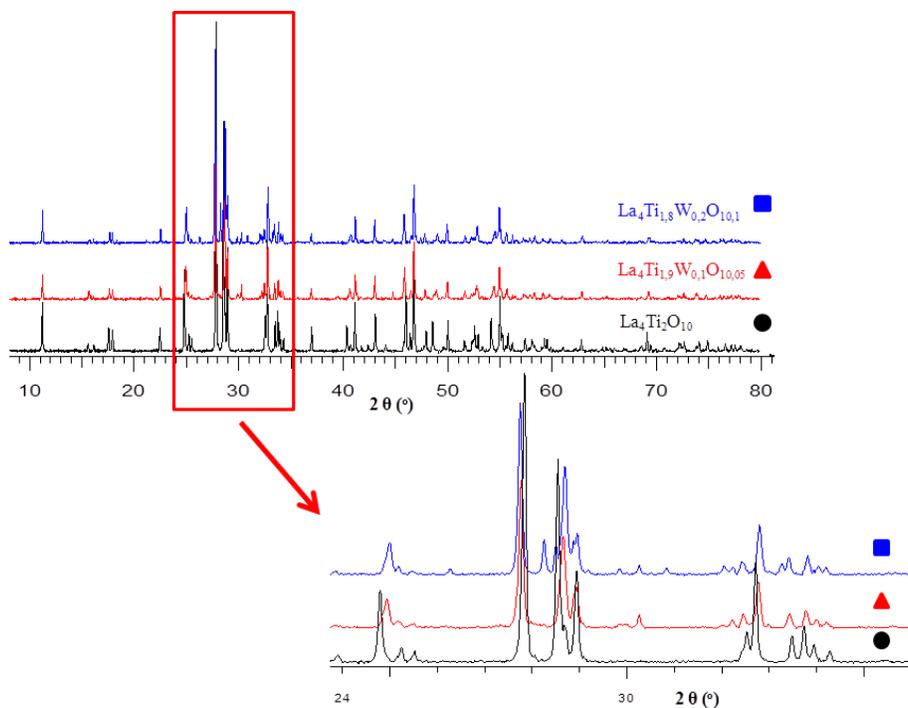


Figure III-12. Diffractogrammes de rayons X correspondant aux compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{10\pm x/2}$

Bien qu'un décalage des pics soit systématiquement observé pour tous les dopants, attestant de l'existence de solutions solides, des phases pures n'ont pu être clairement obtenues que pour le vanadium et c'est donc cette composition qui a été sélectionnée pour la suite de notre étude.

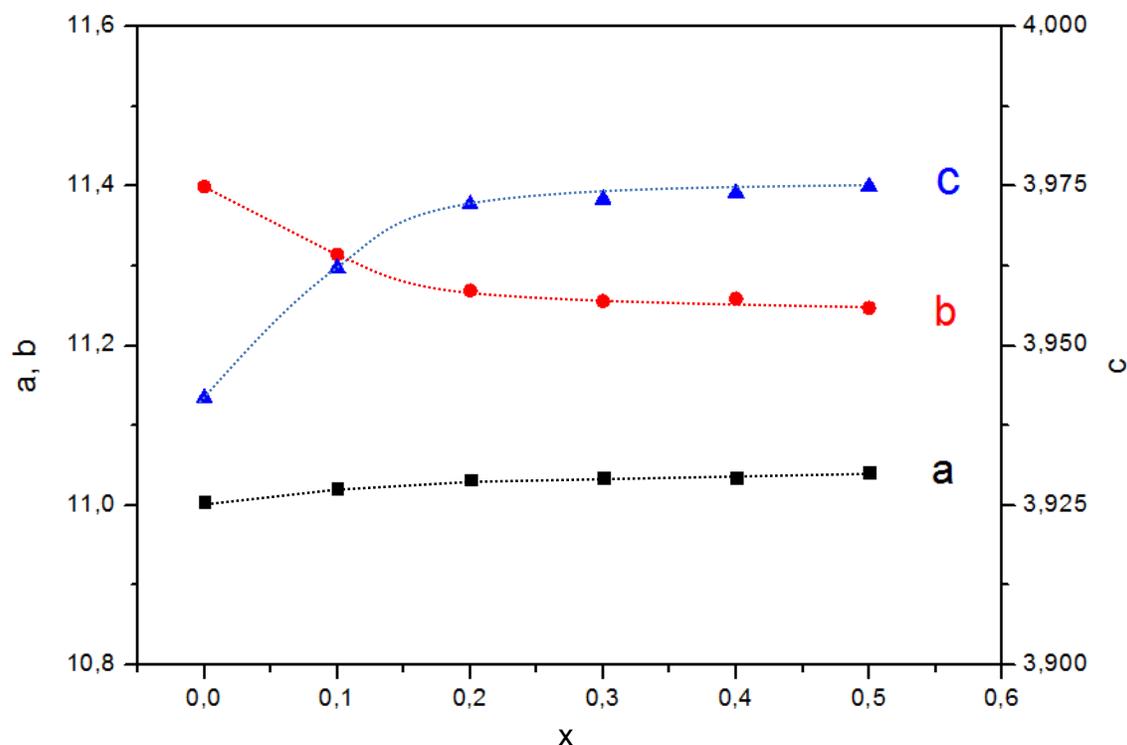
#### IV. Etude de la solution solide $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$

Afin de confirmer les limites de la solution solide, nous avons affiné les paramètres de maille des phases de type cuspidine pour chaque composition et caractérisé ces compositions par spectroscopie de diffusion Raman. Une analyse par microscopie à balayage a permis de définir la granulométrie des poudres qui ont ensuite été caractérisées par analyse thermique avant d'affiner la structure à partir des données de diffraction X sur poudre par la méthode de Rietveld.

##### 1. Evolution des paramètres de maille

L'affinement des paramètres de maille a été réalisé à l'aide du logiciel FullProf par affinement de profil avec contrainte de maille [93]. Pour le profil, une fonction de type pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings a été utilisée. La résolution de l'instrument a été prise en compte en introduisant les données de l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg en fonction de l'angle de diffraction mesurée sur un échantillon étalon de  $\text{LaB}_6$  (NIST [94]). Un paramètre correspondant à la contribution gaussienne de l'effet de taille des cristallites a été affiné. Il a permis de déduire des tailles de cristallite comprises entre 48 et 114 nm. Les résultats de l'affinement sont résumés dans le **Tableau III-2**.

$\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ (solide)						
x	Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Tailles des grains (nm)
0	$\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$	11,0044 (2)	11,39941 (1)	3,94183 (5)	494,481 (1)	107
0,1	$\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$	11,0219 (2)	11,3143 (2)	3,96218 (7)	494,10 (2)	69
0,2	$\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$	11,0321 (3)	11,2691 (3)	3,97214 (1)	493,83 (2)	73
0,3	$\text{La}_4\text{Ti}_{1,7}\text{V}_{0,3}\text{O}_{10,15}$	11,0342 (3)	11,258 (3)	3,97295 (1)	493,53 (2)	48
0,4	$\text{La}_4\text{Ti}_{1,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_{10,2}$	11,0347 (3)	11,2589 (3)	3,97394 (1)	493,72 (3)	50
0,5	$\text{La}_4\text{Ti}_{1,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_{10,25}$	11,0413 (4)	11,2472 (5)	3,97497 (1)	493,63 (3)	114

 Tableau III-4. Paramètres de maille correspondant aux compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  pour  $0 \leq x \leq 0,5$ 

 Figure III-13. Paramètres de maille en fonction du taux de vanadium pour les compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$ 

La **Figure III-13** montre une légère augmentation des paramètres a et c lorsque le taux de substitution augmente avec une diminution du paramètre b entre  $0 < x \leq 0,2$ . A partir de  $x = 0,3$ , on observe une stabilisation de l'évolution des paramètres de maille qui confirme la limite de solution solide pour  $x < 0,3$ .

L'évolution du volume de la maille en fonction du taux de vanadium pour les compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  est présentée dans la **Figure III-14**. Elle montre une diminution du volume jusqu'à  $x = 0,3$  qui confirme que le vanadium est présent dans la structure. Cette diminution est cohérente avec la différence de rayon ionique entre le  $\text{Ti}^{4+}$  en environnement V ( $0,65 \text{ \AA}$  [95]) et le  $\text{V}^{5+}$  en environnement V ( $0,60 \text{ \AA}$  [95]).

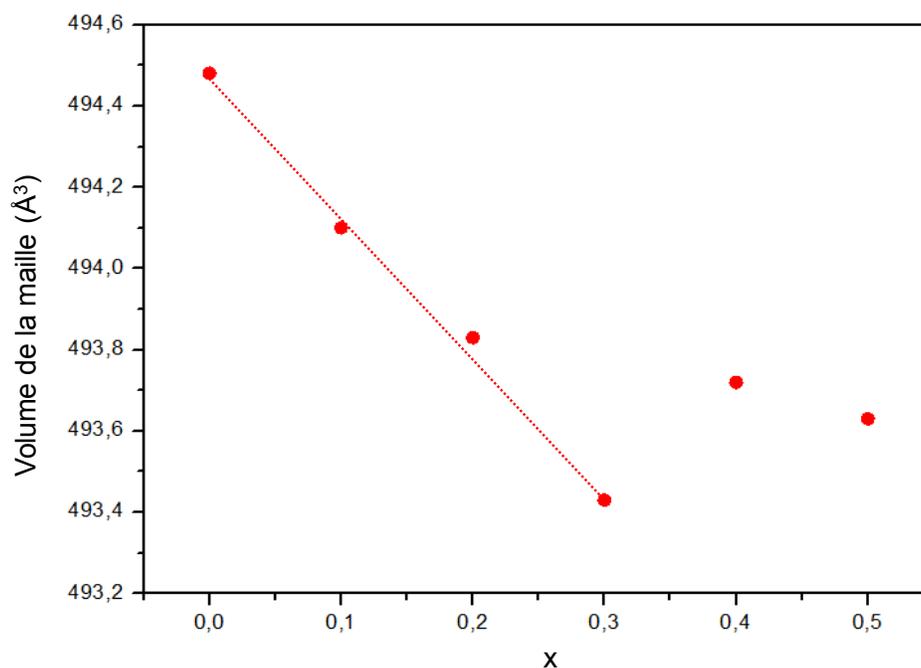


Figure III-14. Evolution du volume de la maille en fonction du taux de Vanadium pour les compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$

## 2. Caractérisation par spectroscopie de diffusion Raman

Afin de confirmer le domaine de la solution solide obtenu par diffraction des rayons X, ces phases ont été analysées par spectroscopie de diffusion Raman. Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Raman XY800 Dilor équipé d'un détecteur multicanal optique, avec un laser au krypton Spectra Physics. Nous avons travaillé avec une longueur d'onde de  $647,1 \text{ nm}$  pour le rayonnement. Tous les spectres ont été collectés à une puissance de laser égale à  $10 \text{ mW}$ , en mode macroscopique. Le logiciel LABSPEC a été utilisé pour le traitement des données.

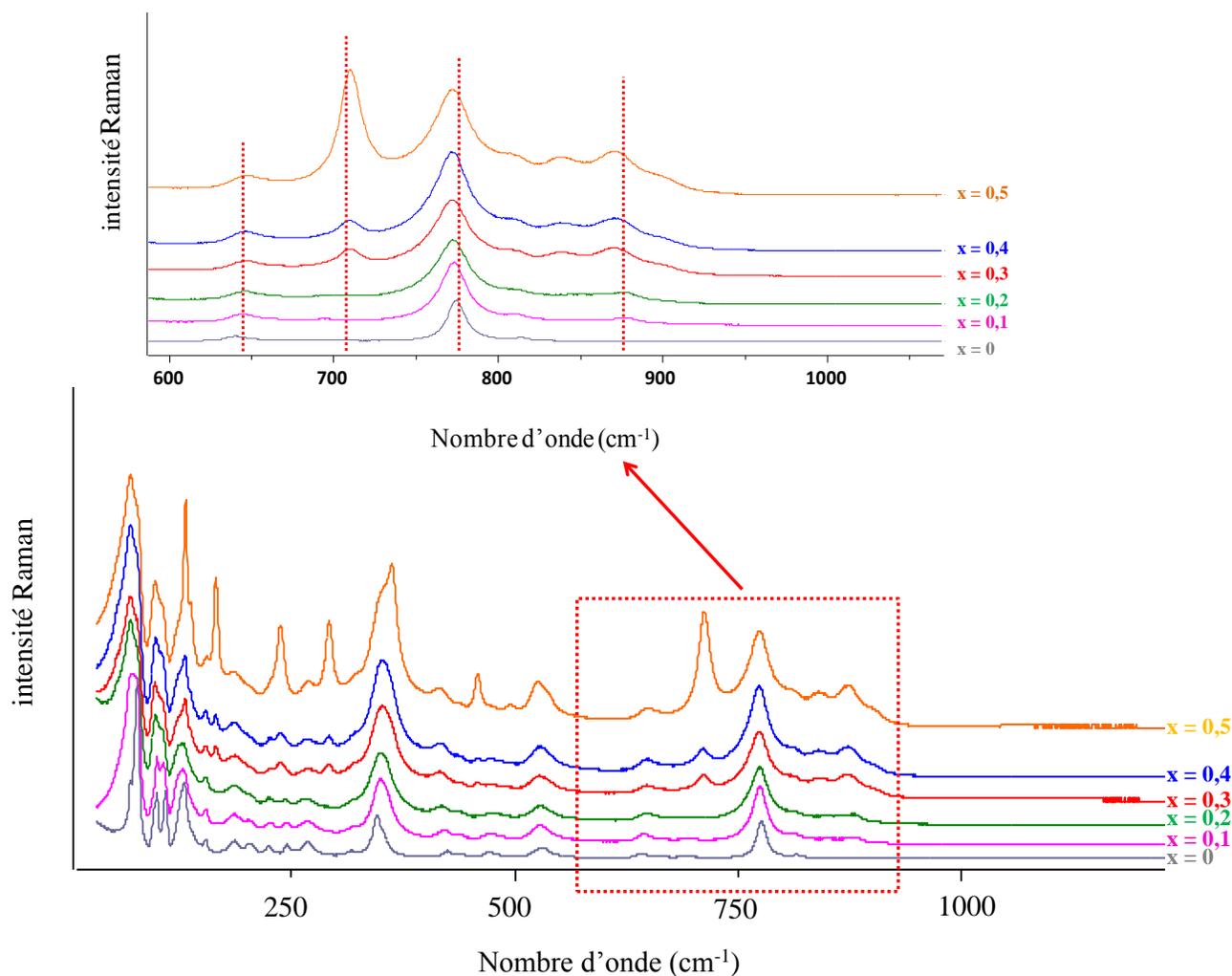


Figure III-15. Spectres Raman mesurés sur les compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$

D'après les spectres présentés sur la **Figure III-15**, l'allure spectrale est conservée pour les composés  $x = 0, 0,1$  et  $0,2$  avec le même type de bandes aux intensités près. Un léger glissement de la position des bandes situées à environ  $775 \text{ cm}^{-1}$  est observé. A partir de  $x = 0,3$ , la position de ces bandes se stabilise et de nouvelles bandes apparaissent, confirmant la limite de solution solide pour cette composition.

### 3. Analyse microstructurale des poudres $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$

Les caractéristiques de la morphologie et la microstructure des poudres  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  avec  $x = 0,1$  et  $x = 0,2$  ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Hitachi S3400. La poudre a été métallisée à l'or pour une meilleure définition

de l'image. Les images obtenues pour chaque composition sont reportées sur la **Figure III-14**. La microstructure des poudres est assez homogène. Quelle que soit la composition, ces images révèlent des poudres avec des grains de taille comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ .

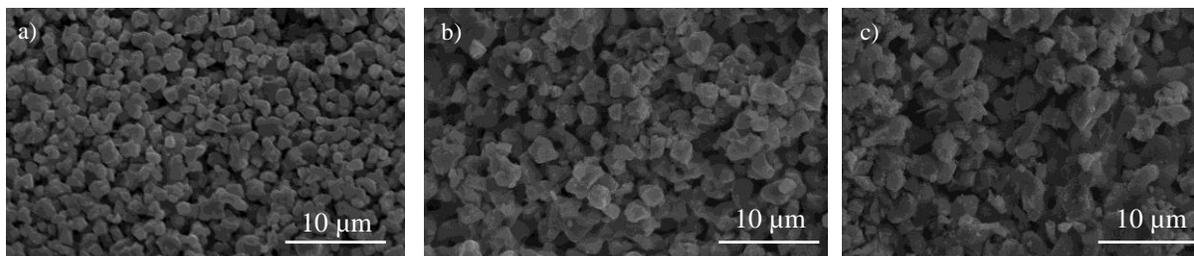


Figure III-16. Image MEB de la poudre : (a)  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ , (b)  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ , (c)  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$

#### 4. Analyse thermogravimétrique des poudres $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$

Afin de vérifier la possibilité d'hydratation dans ces phases, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  et les compositions partiellement substituées par du vanadium. Les poudres ont été introduites dans un creuset en alumine et ont été analysées de l'ambiante à  $1000^\circ\text{C}$  sous air avec une rampe de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  à l'aide d'un appareil de type Setsys Evolution de la marque Setaram, équipé avec une canne ATD/ATG. Seuls les thermogrammes sont reportés sur la **Figure III-17**.

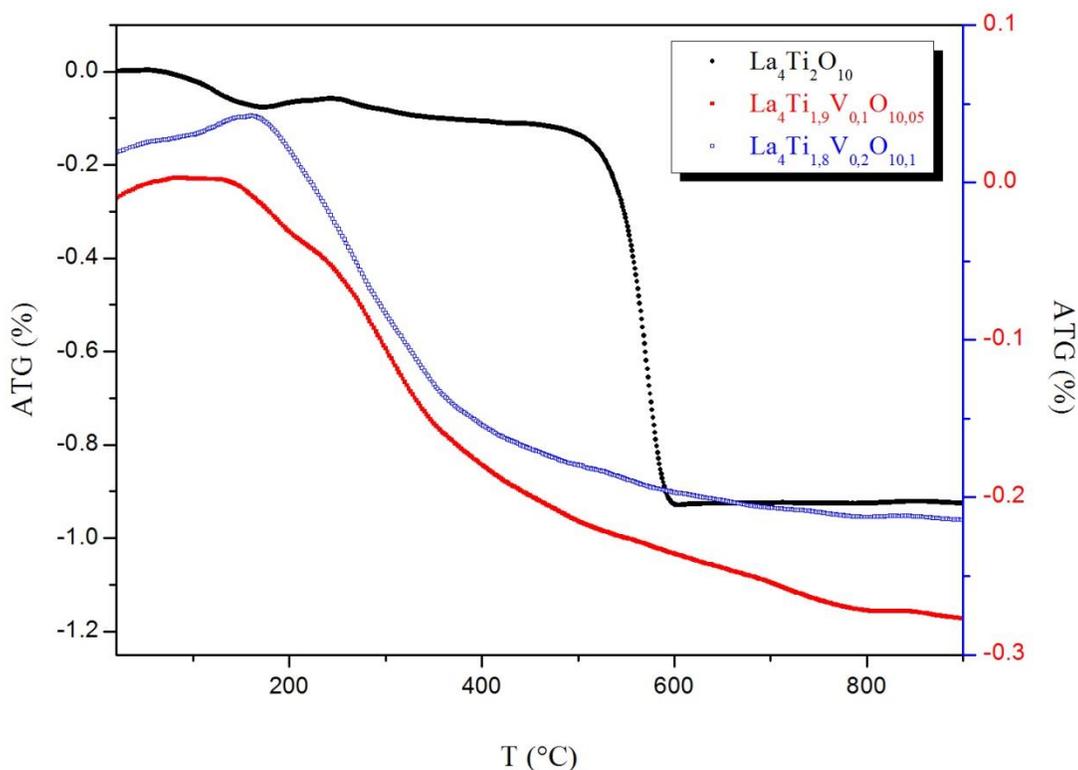


Figure III-17. ATG pour les compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  et  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  (avec  $x = 0,1$  ou  $0,2$ )

Alors qu'une perte de masse est nettement observée pour le composé pur à partir de  $506,14^\circ\text{C}$ , les pertes de masse sont beaucoup plus diffuses pour les composés substitués. La transition observée pour le composé non substitué est en bon accord avec la transition observée par Martin-Sedeño *et al.* pour le composé  $\text{La}_4\text{TiGaO}_{9,5}$ , bien que ces auteurs n'aient pas remarqué de perte pour  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  (**Figure III-3**) [88]. La perte observée est de 0,80 %, ce qui correspond à 0,20 mole d'eau par groupement  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ . Dans l'hypothèse où ces molécules iraient s'insérer dans les cavités que nous avons identifiées précédemment, deux sites côte à côte ne pouvant pas être occupés simultanément, le taux d'insertion maximal serait donc d'un atome d'oxygène et d'une molécule d'eau par groupement  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ . Ici seul un cinquième des sites disponibles serait donc occupés. Pour la composition  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ , une perte de masse de 0,20 % est mesurée, ce qui correspond à 0,075 mole d'eau par groupement  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ , elle n'est que de 0,18 % pour la composition  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ , soit 0,068 mole d'eau par groupement  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$ . Une insertion moins facile de l'eau pour les composés substitués semble être en bon accord avec le fait qu'une partie des sites soient déjà occupée du fait de la sur-stœchiométrie en oxygène.

Aussi pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes d'insertion d'oxygène ou d'eau dans la structure, nous avons repris les données de diffraction X et les avons affinées par la méthode de Rietveld.

### 5. Etude structurale de la solution solide $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$

Dans un premier temps, le modèle structural proposé par Kasunič *et al.* dans le groupe d'espace *Pnam* a été introduit dans l'affinement des données mesurées pour le composé non substitué,  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  [87]. Les paramètres structuraux obtenus pour ce composé sont donnés dans le **Tableau III-3**.

	Site	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
<b>La (1)</b>	4 c	0,1368 (4)	0,0621 (4)	¼	3,0 (2)
<b>La (2)</b>	4 c	0,4036 (4)	0,2130 (4)	¾	3,1 (2)
<b>Ti</b>	4 c	0,192 (1)	0,374 (2)	¼	3,3 (3)
<b>O (1)</b>	4 c	0,007 (4)	0,107 (3)	¾	4 (2)
<b>O (2)</b>	4 c	0,286 (3)	0,029 (4)	¾	3 (2)
<b>O (3)</b>	4 c	0,229 (3)	0,377 (4)	¾	3 (1)
<b>O (4)</b>	4 c	0,283 (3)	0,231 (3)	¼	2 (2)
<b>O (5)</b>	4 c	0,035 (4)	0,332 (4)	¼	5 (2)

Tableau III-3. Résultat de l'affinement du modèle structural de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  dans le groupe d'espace *Pnam* d'après le modèle proposé par Kasunič *et al.* [11] ( $a=11,0048(2)$  Å,  $b=11,3993(2)$  Å,  $c=3,94212(6)$  Å,  $R_p=7,09\%$ ,  $R_{wp}=9,32\%$ ,  $R_E=5,81\%$ ,  $R_B=4,53\%$ ,  $R_F=4,02\%$ , les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [96]).

Le calcul par transformée de Fourier de la densité électronique n'a pas permis de mettre en évidence un pic pour les coordonnées de la cavité définies précédemment. Dans un deuxième temps, ce site a été introduit dans l'affinement. Afin de limiter le nombre de variable, les facteurs d'agitation thermique relatifs aux atomes d'oxygène ont été contraints égaux et le taux d'occupation du site supplémentaire O(6) a été affiné. L'affinement de la position du site a conduit aux coordonnées suivantes (0,00(2), 0,39(2), ¾), avec un taux d'occupation du site de 24(4)%, soit 0,48 atomes d'oxygène en plus par groupement  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ . En outre, cette position

conduit à des distances La(2)-O(6) de 1,54 Å, et O(6)-O(5) de 2,12 Å, ce qui est très court. Devant le manque d'information pour affiner ce site, nous avons finalement choisi de fixer ces coordonnées aux valeurs trouvées pour la cavité soit (0, 0,46, ¾). L'affinement a finalement conduit à un taux d'occupation de 17(4)% soit 0,34(8) mole d'eau par groupement La<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. Cette valeur doit être considérée avec prudence car les limites de l'affinement sont atteintes mais elle est néanmoins en bon accord avec les résultats de l'ATG qui donnait 0,20 mole. Le résultat de l'affinement est donné dans le **Tableau III-4**. La bonne adéquation entre le profil calculé et les points expérimentaux atteste de sa qualité (**Figure III-18**).

	Site		x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
<b>La (1)</b>	4 c	1	0,1367 (4)	0,0618 (4)	¼	3,1 (2)
<b>La (2)</b>	4 c	1	0,4036 (4)	0,2135 (4)	¾	3,1 (2)
<b>Ti</b>	4 c	1	0,1928 (9)	0,374 (2)	¼	3,4 (3)
<b>O (1)</b>	4 c	1	0,007 (3)	0,104 (3)	¾	3,6 (4)
<b>O (2)</b>	4 c	1	0,282 (3)	0,029 (4)	¾	3,6 (4)
<b>O (3)</b>	4 c	1	0,229 (3)	0,376 (4)	¾	3,6 (4)
<b>O (4)</b>	4 c	1	0,284 (3)	0,229 (3)	¼	3,6 (4)
<b>O (5)</b>	4 c	1	0,037 (3)	0,327 (4)	¼	3,6 (4)
<b>O (6)</b>	4 c	0,17 (4)	0	0,46	¾	3,6 (4)

Tableau III-4. Résultat de l'affinement du modèle structural de La<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>10</sub> dans le groupe d'espace Pnam d'après le modèle proposé par Kasunič *et al.* [87] avec un site O(6) supplémentaire placé en (0, 0,46, ¾).

Les coefficients d'agitation thermiques relatifs aux sites occupés par des atomes d'oxygène ont été contraints égaux, le taux d'occupation du site O(6) a été affiné (a=11,0048(2) Å, b=11,3993(2) Å, c=3,94213(6) Å, Rp=7,04%, Rwp=9,14%, R<sub>E</sub>=5,81%, R<sub>B</sub>=4,60%, R<sub>F</sub>=3,86%, les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [96]).

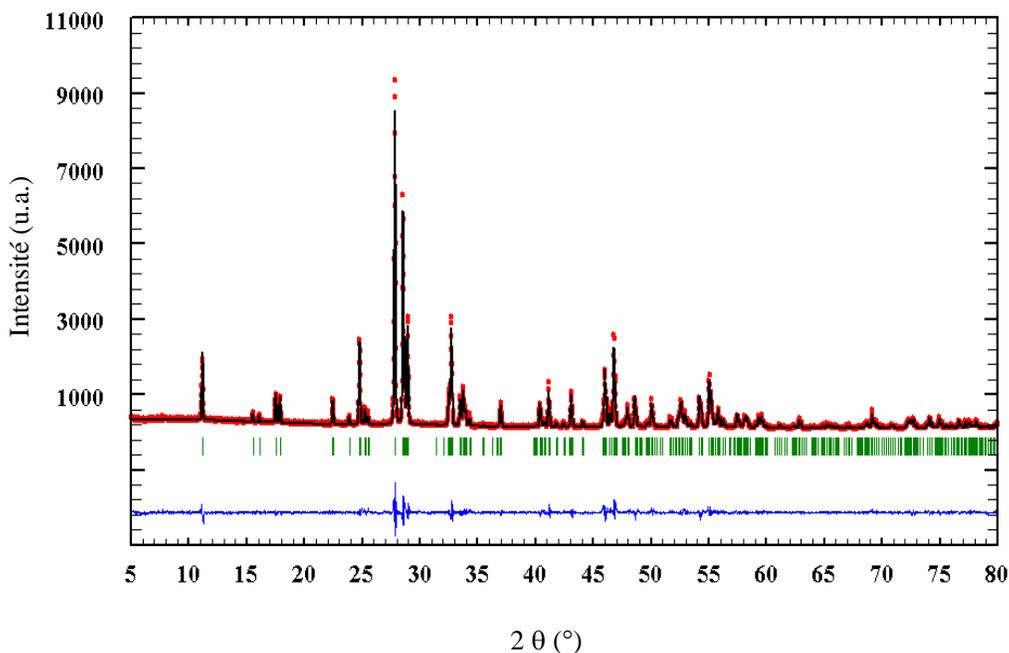


Figure III-18. Profil calculé (en noir) comparé aux points expérimentaux (en rouge) correspondant à l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction X mesurées sur le composé  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  avec prise en compte d'un site O(6) supplémentaire ( $a=11,0048(2)$  Å,  $b=11,3993(2)$  Å,  $c=3,94213(6)$  Å,  $R_p=7,04\%$ ,  $R_{wp}=9,14\%$ ,  $R_E=5,81\%$ ,  $R_B=4,60\%$ ,  $R_F=3,86\%$ , les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [96]. La différence entre le profil calculé et les points expérimentaux (courbe bleue) atteste de la qualité de l'affinement).

Les principales distances interatomiques sont données dans le **Tableau III-5**. Ce calcul confirme que la position du site O(6) dans l'environnement du site La(2) et sa proximité avec les sites O(2), O(5) et O(3) pourrait conduire à une migration des ions oxyde via ces sites.

La1	O1	1x	2,46	La2	O6	1x	2,24	Ti1	O2	1x	1,79
	O1	2x	2,48		O1	1x	2,37		O5	1x	1,79
	O4	1x	2,50		O4	2x	2,37		O4	1x	1,92
	O2	2x	2,56		O2	1x	2,48		O3	2x	2,01
	O3	1x	2,58		O5	2x	2,49		O6	1x	2,84
					O3	1x	2,66				
O1	La2	1x	2,37	O2	Ti1	1x	1,79	O3	Ti1	2x	2,01
	La1	1x	2,46		O6	1x	2,39		La1	1x	2,58
	La1	2x	2,48		La2	1x	2,48		O2	2x	2,63
	O3	1x	3,06		La1	2x	2,56		O4	2x	2,65
	O1	2x	3,08		O3	2x	2,63		La2	1x	2,66
									O6	1x	2,69
									O5	2x	2,94
O4	Ti1	1x	1,92	O5	Ti1	1x	1,79	O6	O6	2x	2,17
	La2	2x	2,37		O6	1x	2,45		La2	1x	2,24
	La1	1x	2,50		La2	2x	2,49		O2	1x	2,39
	O3	2x	2,65		O6	2x	2,51		O5	1x	2,45
	O5	1x	2,85		O4	1x	2,85		O5	2x	2,51
	O5	1x	2,93		O4	1x	2,93		O3	1x	2,69
					O3	2x	2,94		Ti1	1x	2,84

Tableau III-5. Distances interatomiques inférieures à 3Å dans La<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.

Le même modèle structural a été utilisé pour affiner les diffractogrammes correspondant aux phases La<sub>4</sub>Ti<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>10±δ</sub> avec x = 0,1 et x = 0,2. Les résultats de l'affinement sont donnés dans les **Tableaux III-6** et **III-8** pour les compositions x = 0,1 et x = 0,2, respectivement. Les distances sont reportées dans les **Tableaux III-7** et **III-9**. Les **Figures III-19** et **III-20** sur lesquelles sont comparés les profils calculés et les points expérimentaux attestent de la qualité de l'affinement. Pour la composition x = 0,2, le modèle structural correspondant à la phase La<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> a également été introduit dans la structure.

	Site		x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
<b>La (1)</b>	4 c	1	0,13477 (4)	0,06342 (4)	¼	1,9 (1)
<b>La (2)</b>	4 c	1	0,40666 (5)	0,21258 (4)	¾	2,4 (1)
<b>Ti/V</b>	4 c	0,9/0,05	0,191 (1)	0,37218 (1)	¼	2,8 (3)
<b>O (1)</b>	4 c	1	0,00879 (3)	0,09884 (3)	¾	2,5 (4)
<b>O (2)</b>	4 c	1	0,27508 (3)	0,00980 (4)	¾	2,5 (4)
<b>O (3)</b>	4 c	1	0,22658 (3)	0,38518 (4)	¾	2,5 (4)
<b>O (4)</b>	4 c	1	0,28597 (3)	0,23039 (3)	¼	2,5 (4)
<b>O (5)</b>	4 c	1	0,04099 (3)	0,32507 (3)	¼	2,5 (4)
<b>O (6)</b>	4 c	0,29 (2)	0	0,46	¾	2,5 (4)

Tableau III-6. Résultat de l'affinement du modèle structural de La<sub>4</sub>Ti<sub>1,9</sub>V<sub>0,1</sub>O<sub>10+δ</sub> dans le groupe d'espace Pnam d'après le modèle proposé par Kasunić *et al.*[87] avec un site O(6) supplémentaire placé en (0, 0,46, ¾). Les coefficients d'agitation thermiques relatifs aux sites occupés par des atomes d'oxygène ont été contraints égaux, le taux d'occupation du site O(6) a été affiné (a=11,0233(3) Å, b=11,3152(3) Å, c=3,9624(1) Å, Rp=7,62%, Rwp=10,0%, R<sub>E</sub>=7,65%, R<sub>B</sub>=5,14%, R<sub>F</sub>=4,52%, les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [96]).

La1	O1	1x	2,42	La2	O6	1x	2,20	Ti1 V1	O2	1x	1,60
	O1	2x	2,45		O4	2x	2,39		O5	1x	1,73
	O4	1x	2,51		O1	1x	2,41		O4	1x	1,91
	O3	1x	2,53		O5	2x	2,50		O3	2x	2,02
	O2	2x	2,58		O2	1x	2,71		O6	1x	2,83
					O3	1x	2,78				
O1	La2	1x	2,41	O2	Ti1 V1	1x	1,60	O3	Ti1 V1	2x	2,02
	La1	1x	2,42		O3	2x	2,43		O2	2x	2,43
	La1	2x	2,45		O6	1x	2,50		La1	1x	2,53
	O1	2x	2,99		La1	2x	2,58		O6	1x	2,63
					La2	1x	2,71		O4	2x	2,72
					O5	1x	2,91		La2	1x	2,78
									O5	2x	2,92
O4	Ti1 V1	1x	1,91	O5	Ti1 V1	1x	1,73	O6	O6	2x	2,17
	La2	2x	2,39		O6	1x	2,47		La2	1x	2,20
	La1	1x	2,51		La2	2x	2,50		O5	1x	2,47
	O3	2x	2,72		O6	2x	2,54		O2	1x	2,50
	O5	1x	2,87		O4	1x	2,87		O5	2x	2,54
	O5	1x	2,90		O4	1x	2,90		O3	1x	2,63
					O2	1x	2,91		Ti1 V1	1x	2,83
					O3	2x	2,92				

Tableau III-7. Distances interatomiques inférieures à 3Å dans La<sub>4</sub>Ti<sub>1,9</sub>V<sub>0,1</sub>O<sub>10+δ</sub>

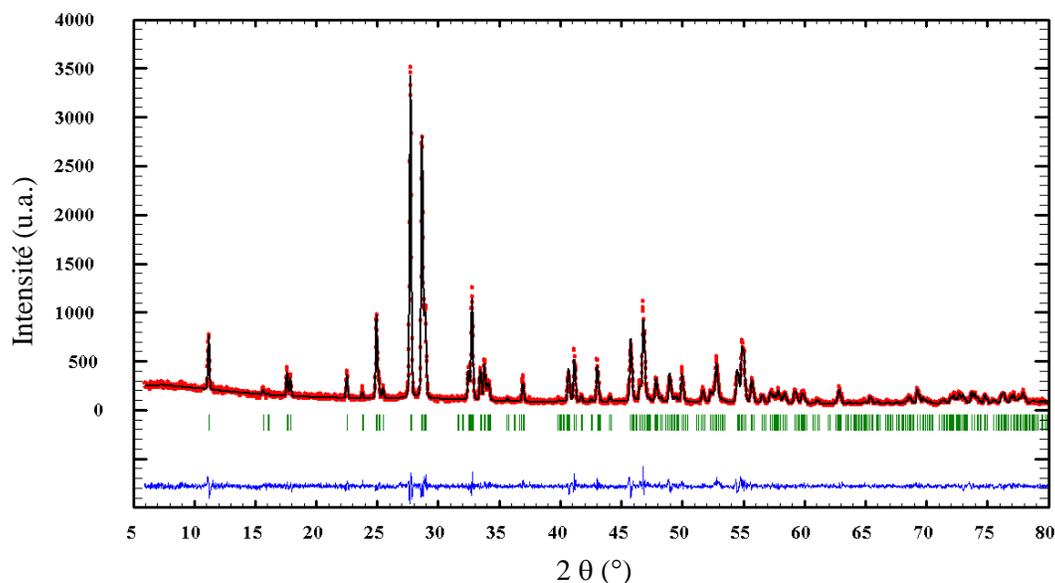


Figure III-19. Profil calculé (en noir) comparé aux points expérimentaux (en rouge) correspondant à l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction X mesurées sur le composé  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10+\delta}$  avec prise en compte d'un site O(6) supplémentaire ( $a=11,0233(3)$  Å,  $b=11,3152(3)$  Å,  $c=3,9624(1)$  Å,  $R_p=7,62\%$ ,  $R_{wp}=10,0\%$ ,  $R_E=7,65\%$ ,  $R_B=5,14\%$ ,  $R_F=4,52\%$ , les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [96]. La différence entre le profil calculé et les points expérimentaux (courbe bleue) atteste de la qualité de l'affinement).

	Site		x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
<b>La (1)</b>	4 c	1	0,1326 (6)	0,0641 (5)	¼	2,0 (2)
<b>La (2)</b>	4 c	1	0,4087 (6)	0,2113 (5)	¾	2,4 (2)
<b>Ti/V</b>	4 c	0,9/0,1	0,192 (2)	0,373 (2)	¼	3,2 (5)
<b>O (1)</b>	4 c	1	0,015 (4)	0,104 (5)	¾	2,0 (5)
<b>O (2)</b>	4 c	1	0,272 (4)	0,017 (5)	¾	2,0 (5)
<b>O (3)</b>	4 c	1	0,233 (4)	0,387 (5)	¾	2,0 (5)
<b>O (4)</b>	4 c	1	0,281 (4)	0,231 (5)	¼	2,0 (5)
<b>O (5)</b>	4 c	1	0,036 (4)	0,326 (5)	¼	2,0 (5)
<b>O (6)</b>	4 c	0,24 (3)	0	0,46	¾	2,0 (5)

Tableau III-8. Résultat de l'affinement du modèle structural de  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10+\delta}$  dans le groupe d'espace Pnam d'après le modèle proposé par Kasunič *et al.* [87] avec un site O(6) supplémentaire placé en  $(0, 0,46, \frac{3}{4})$ . Les coefficients d'agitation thermiques relatifs aux sites occupés par des atomes d'oxygène ont été contraints égaux, le taux d'occupation du site O(6) a été affiné ( $a=11,0334(4)$  Å,  $b=11,2698(4)$  Å,  $c=3,9722(2)$  Å,  $R_p=8,28\%$ ,  $R_{wp}=10,7\%$ ,  $R_E=8,08\%$ ,  $R_B=6,0\%$ ,  $R_F=5,37\%$ , les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [96]).

La1	O1	2x	2,41	La2	O6	1x	2,17	Ti1 V1	O2	1x	1,68
	O3	1x	2,48		O1	1x	2,38		O5	1x	1,79
	O4	1x	2,49		O4	2x	2,44		O4	1x	1,87
	O1	1x	2,49		O5	2x	2,46		O3	2x	2,04
	O2	2x	2,56		O2	1x	2,64		O6	1x	2,83
				O3	1x	2,77					
O1	La2	1x	2,38	O2	Ti1 V1	1x	1,68	O3	Ti1 V1	2x	2,04
	La1	2x	2,41		O3	2x	2,47		O2	2x	2,47
	La1	1x	2,49		O6	1x	2,52		La1	1x	2,48
	O2	1x	2,99		La1	2x	2,56		O6	1x	2,69
						La2	1x		2,64	O4	2x
				O1	1x	2,99	La2	1x	2,77		
O4	Ti1 V1	1x	1,87	O5	Ti1 V1	1x	1,79	O6	La2	1x	2,17
	La2	2x	2,44		O6	1x	2,44		O6	2x	2,18
	La1	1x	2,49		La2	2x	2,46		O5	1x	2,44
	O3	2x	2,70		O6	2x	2,52		O5	2x	2,52
	O5	1x	2,88		O4	1x	2,88		O2	1x	2,52
	O5	1x	2,90		O4	1x	2,90		O3	1x	2,69
							Ti1 V1	1x	2,83		

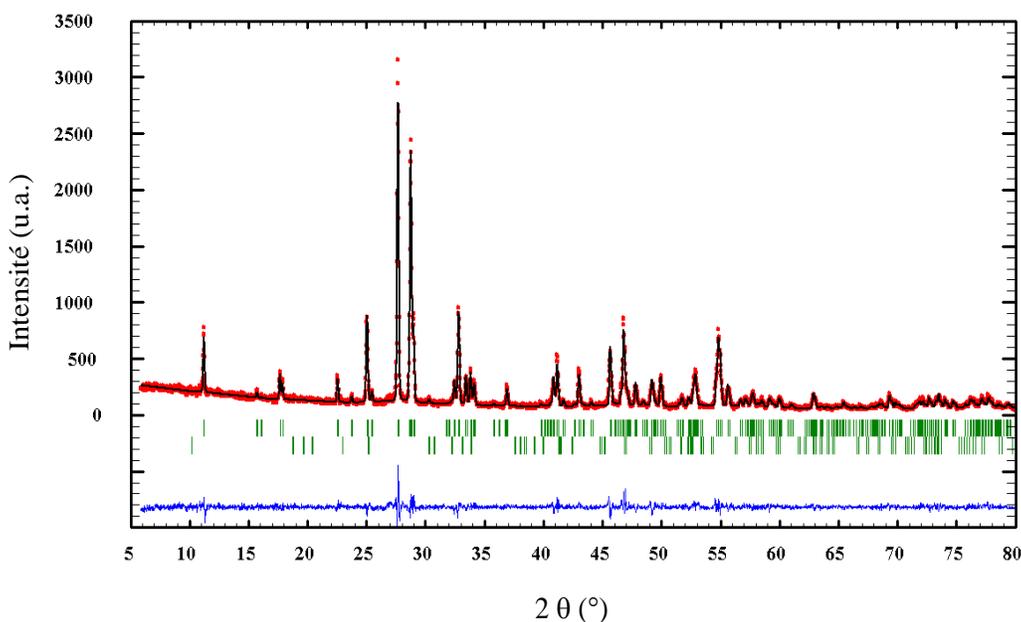
 Tableau III-9. Distances interatomiques inférieures à 3Å dans  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10+\delta}$ 


Figure III-20. Profil calculé (en noir) comparé aux points expérimentaux (en rouge) correspondant à l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction X mesurées sur le composé  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10+\delta}$  avec prise en compte d'un site O(6) supplémentaire ( $a=11,0334(4)$  Å,  $b=11,2698(4)$  Å,  $c=3,9722(2)$  Å,  $R_p=8,28\%$ ,  $R_{wp}=10,7\%$ ,  $R_E=8,08\%$ ,  $R_B=6,0\%$ ,  $R_F=5,37\%$ ). Les erreurs ont été multipliées par le facteur de Berar [96]). Le modèle structural de  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  qui apparaît comme seconde phase a également été introduit dans l'affinement. La différence entre le profil calculé et les points expérimentaux (courbe bleue) atteste de la qualité de l'affinement.

Le taux d'occupation du site O(6) passe à 29(3)% pour le composé  $x = 0,1$  et il est de 24(3)% pour la composition  $x = 0,2$ . En prenant en compte la sur-stœchiométrie en oxygène due à la substitution partielle du titane par du vanadium, ces taux correspondraient à l'insertion de 0,53 et 0,38 moles d'eau dans la structure. Comme précédemment, ces valeurs sont à considérer avec prudence car les limites de l'affinement sont atteintes. Elles sont plus élevées que le résultat de l'ATG mais la quantité d'eau peut aussi être en fonction de l'histoire du matériau.

## 6. Caractérisation des composés dopés Vanadium $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ sous atmosphère contrôlée

Afin de vérifier la stabilité de ces phases sous atmosphère réductrice et leur cyclabilité, une étude par diffraction X en fonction de la température a été menée sous air et sous 3% $\text{H}_2/\text{N}_2$ , sur les trois matériaux préparés par voie solide :  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$  et  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ .

Les enregistrements ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE, configuré en géométrie Bragg-Brentano équipé d'une anode en cuivre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda_1 = 1,5406\text{\AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,5443\text{\AA}$ ), d'un détecteur 1D Lynxeye et d'une chambre HTK 900. La collecte des données a été effectuée avec un temps d'acquisition égal à 0,25 s par pas de  $0,02^\circ$  sur un intervalle allant de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  en  $2\theta$  (une collecte dure 15 minutes environ).

Les composés ont subi trois cycles de traitement, le premier sous air, le second sous 3% $\text{H}_2/\text{N}_2$  et finalement un dernier cycle sous air. Pour le premier cycle, des diffractogrammes ont été collectés au chauffage et au refroidissement sous air avec une rampe de  $0,1^\circ\text{C/s}$  entre chaque mesure, pour des températures comprises entre 50 et  $800^\circ\text{C}$ . Sous 3% $\text{H}_2/\text{N}_2$ , le suivi de l'évolution du matériau n'a été réalisé qu'au chauffage dans les mêmes conditions que sous air. Après refroidissement avec une rampe de  $0,2^\circ\text{C/s}$  et retour à température ambiante, un nouveau cycle sous air a été réalisé en se limitant au chauffage. Entre chaque changement d'atmosphère, l'enceinte est purgée avec de l'azote. L'échantillon est déposé sur une feuille en or percée qui permet le passage du gaz au travers de la poudre.

Le schéma présenté dans la **Figure III-21** résume les différents cycles appliqués.

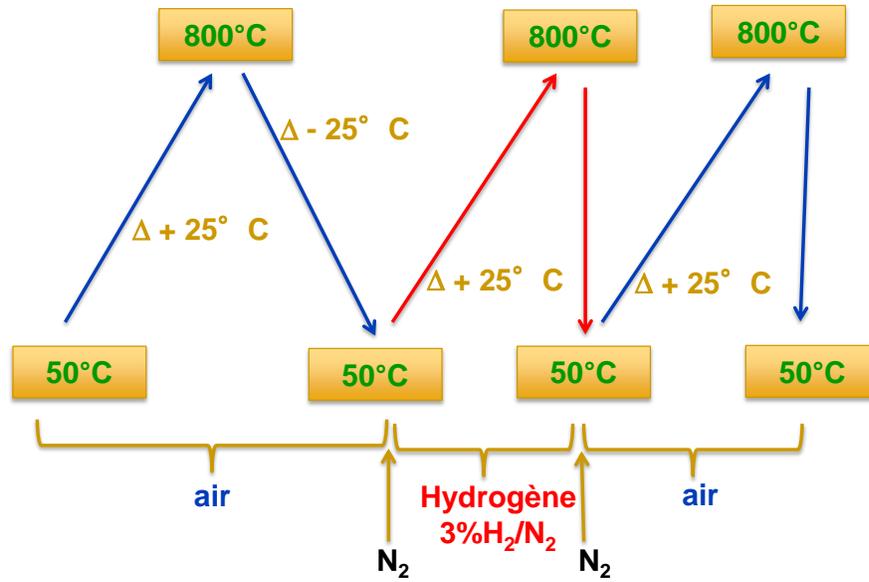


Figure III-21. Schéma des cycles appliqués pour l'étude sous atmosphère contrôlée.

L'évolution des diffractogrammes en fonction de la température pour chaque composition est donnée dans les **Figures III-22, III-23 et III-24**.

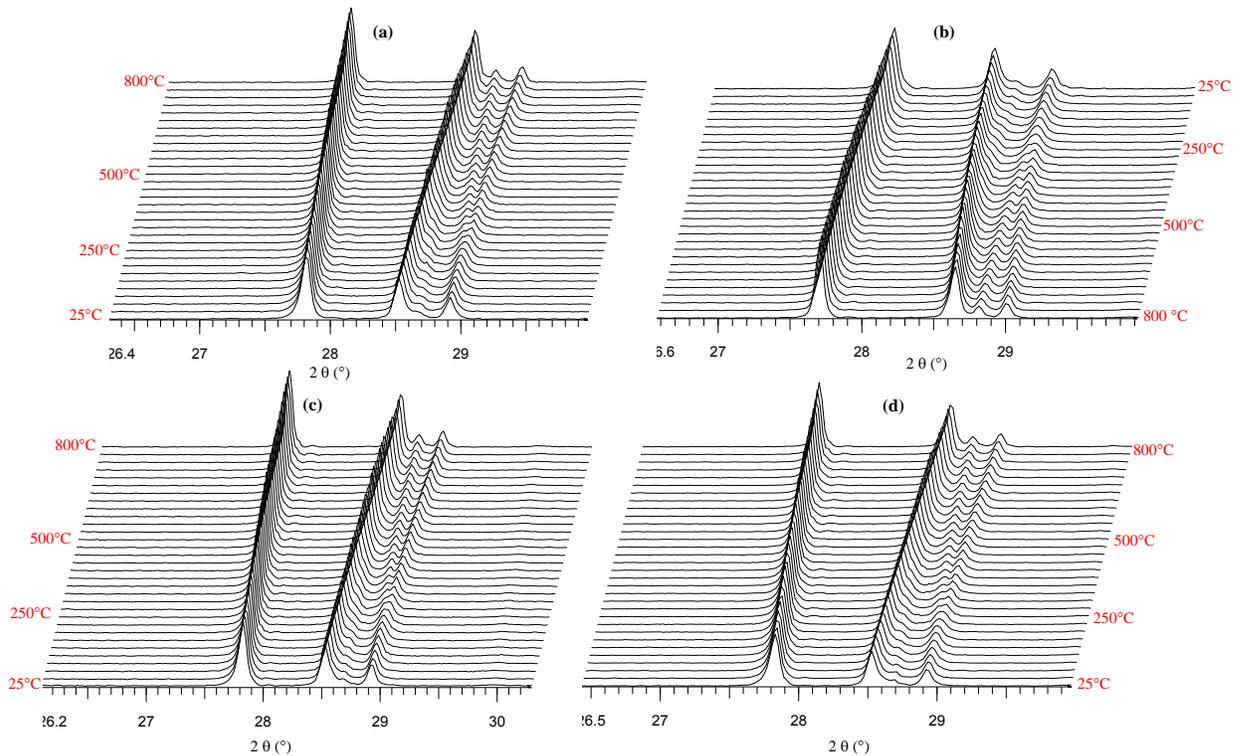


Figure III-22. Diffractogrammes DRX-HT pour La<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>10</sub> : (a) 1<sup>er</sup> Montée sous air, (b) Descente sous air, (c) Montée sous H<sub>2</sub>, (d) 2<sup>ème</sup> Montée sous air

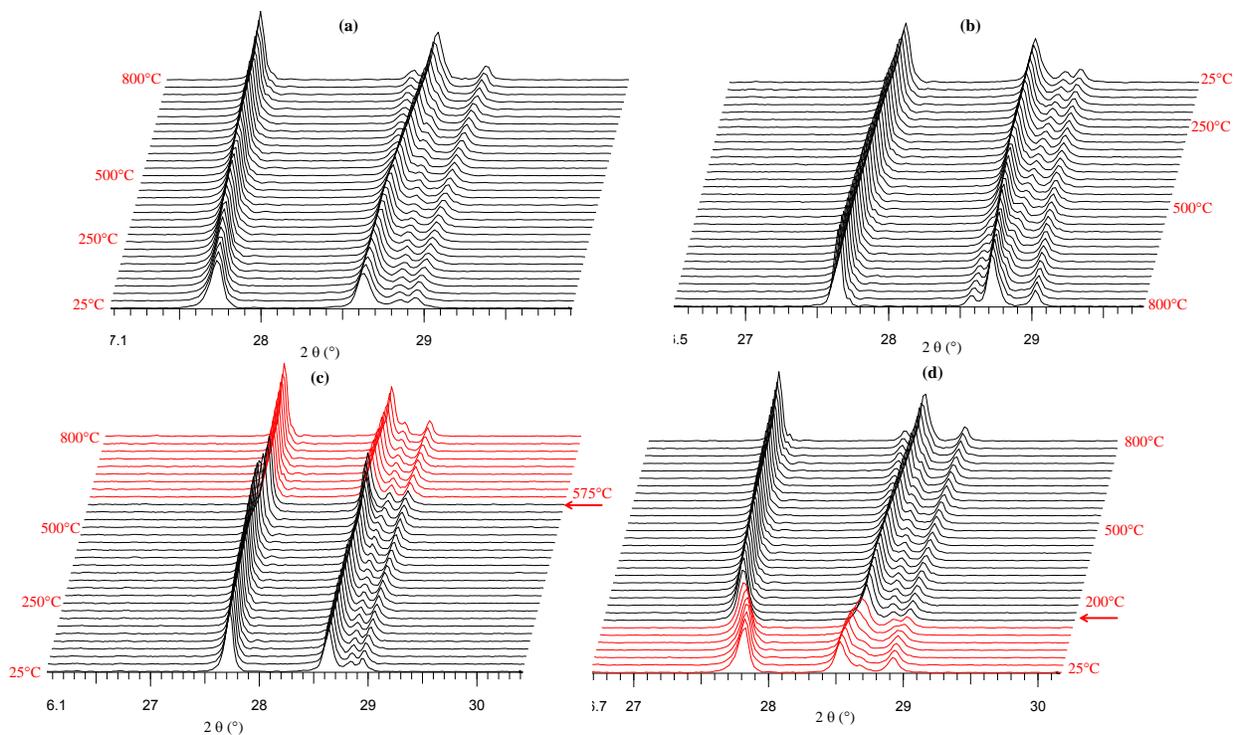


Figure III-23. Diffractionogrammes DRX-HT pour  $\text{La}_4\text{Ti}_{1.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{10.05}$  : (a) 1<sup>er</sup> Montée sous air, (b) 1<sup>er</sup> descente sous air, (c) Montée sous  $\text{H}_2$  et (d) 2<sup>ème</sup> Montée sous air.

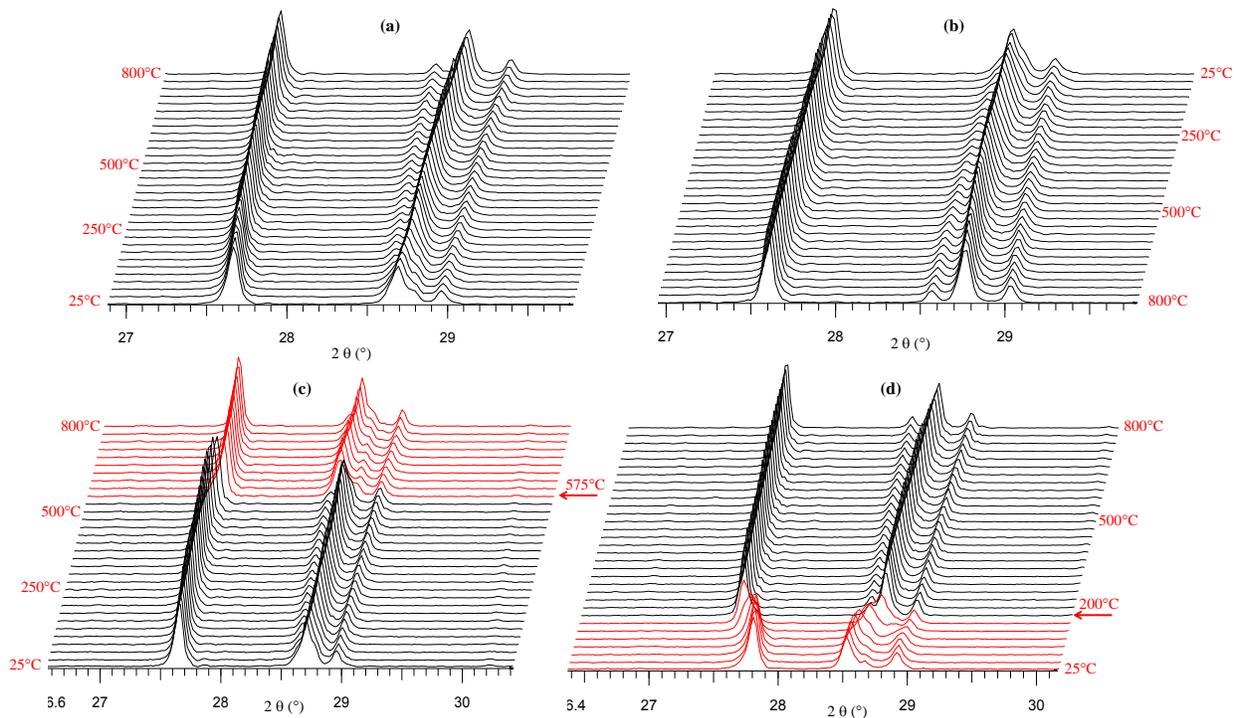


Figure III-24. Diffractionogrammes DRX-HT pour  $\text{La}_4\text{Ti}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_{10.1}$  : (a) 1<sup>er</sup> Montée sous air, (b) 1<sup>er</sup> descente sous air, (c) Montée sous  $\text{H}_2$  et (d) 2<sup>ème</sup> Montée sous air.

Les paramètres de mailles ont été affinés à l'aide de programme FullProf [93]. Leur évolution en fonction de la température et l'atmosphère est reportée sur les **Figures III-25, III-26 et III-27**.

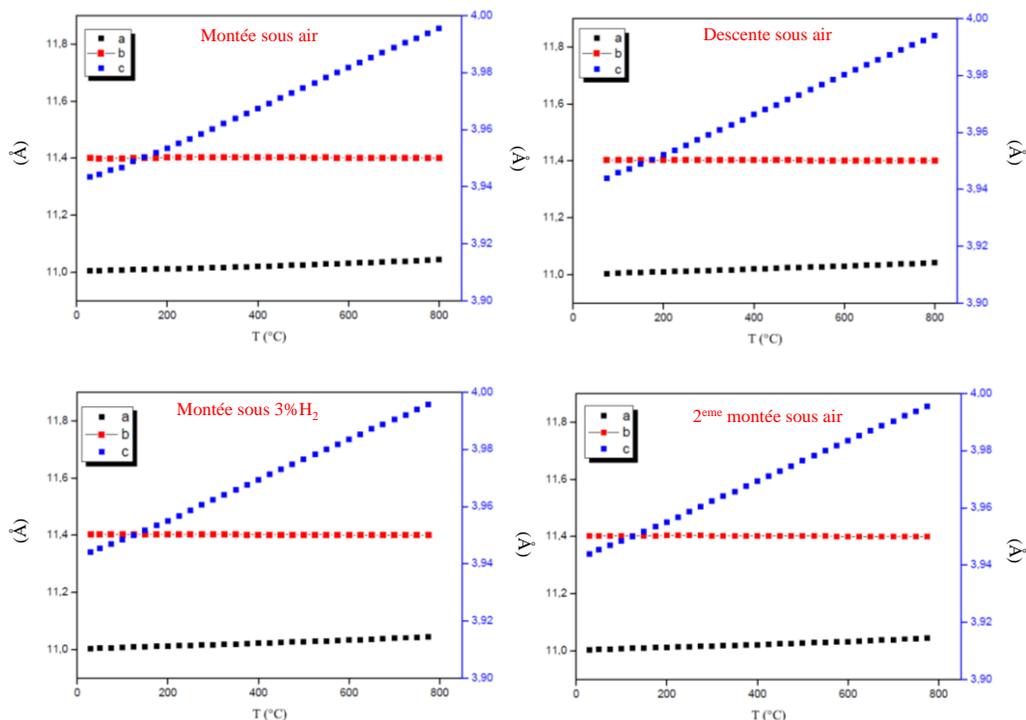


Figure III-25. Évolutions des paramètres de maille en fonction de la température sous air et 3% ( $H_2/N_2$ ) pour  $La_4Ti_2O_{10}$

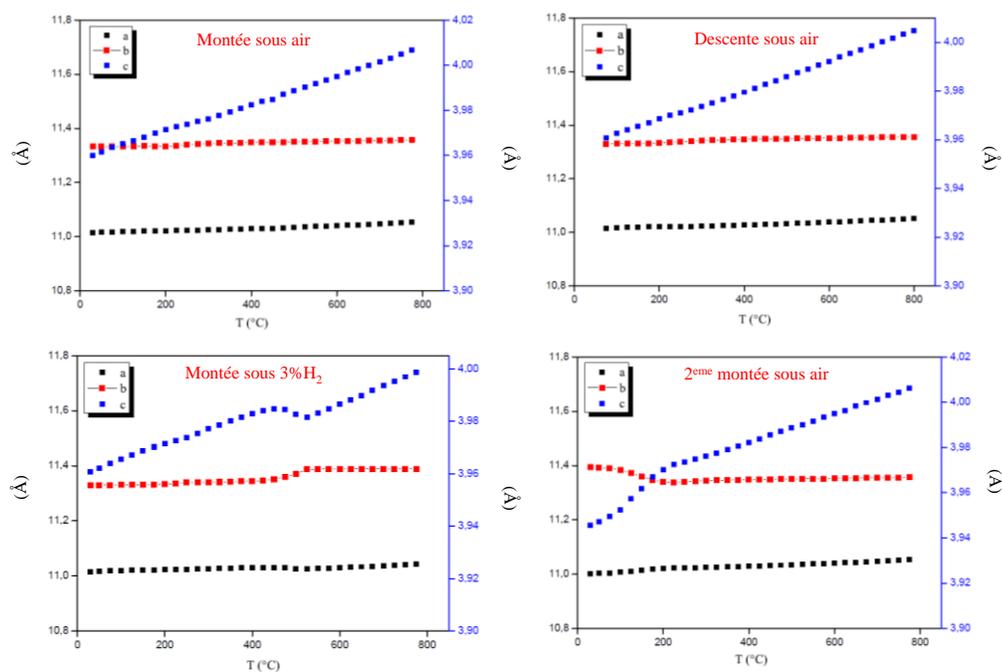


Figure III-26. Évolutions des paramètres de maille en fonction de la température sous air et 3% ( $H_2/N_2$ ) pour  $La_4Ti_{1.9}V_{0.1}O_{10.05}$

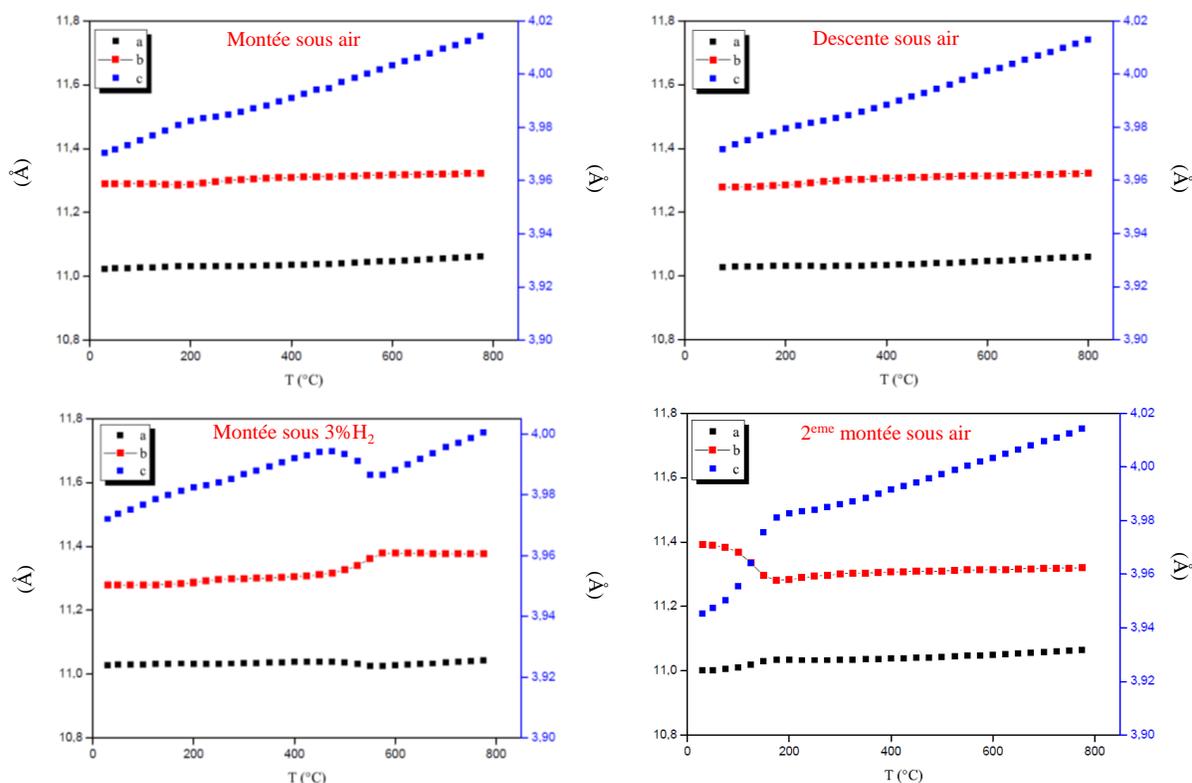


Figure III-27. Évolutions des paramètres de maille en fonction de la température sous air et 3% ( $H_2/N_2$ ) pour  $La_4Ti_{1,8}V_{0,2}O_{10,1}$

Peu d'évolution des paramètres de maille est observée pour le matériau non dopé (**Figure III-25**), ce qui semble montrer que, sous 3% d'hydrogène, le titane ne se réduit pas.

Par contre, dès qu'on ajoute du vanadium dans la structure, une évolution importante des paramètres de maille est remarquée en présence d'hydrogène entre 425°C et jusqu'à 575°C. Cette évolution est réversible lorsqu'on repasse sous air, où on retrouve les paramètres de départ au-dessus de 200°C (**Figures III-26 et III-27**).

Ces matériaux présentant une bonne stabilité sous hydrogène ont ensuite été testés comme matériaux d'anode pour SOFC.

## V. Performances des phases $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ comme matériau d'anode pour SOFC

Avant de tester la réponse de ces matériaux comme anode pour SOFC, une étude de leur compatibilité chimique avec les électrolytes couramment utilisés a été faite.

### 1. Etude de la stabilité : électrode $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ / électrolyte : CGO-YSZ-LSGM

Des mélanges des phases  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0,1$  et  $0,2$ ) avec les électrolytes : CGO, YSZ et LSGM ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ ) (50-50% en masse), ont été broyés dans un mortier en agate avant de subir un chauffage à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 24h.

Les **Figures III-28 et III-29** présentent les diagrammes DRX obtenus sur les poudres après traitement thermique.

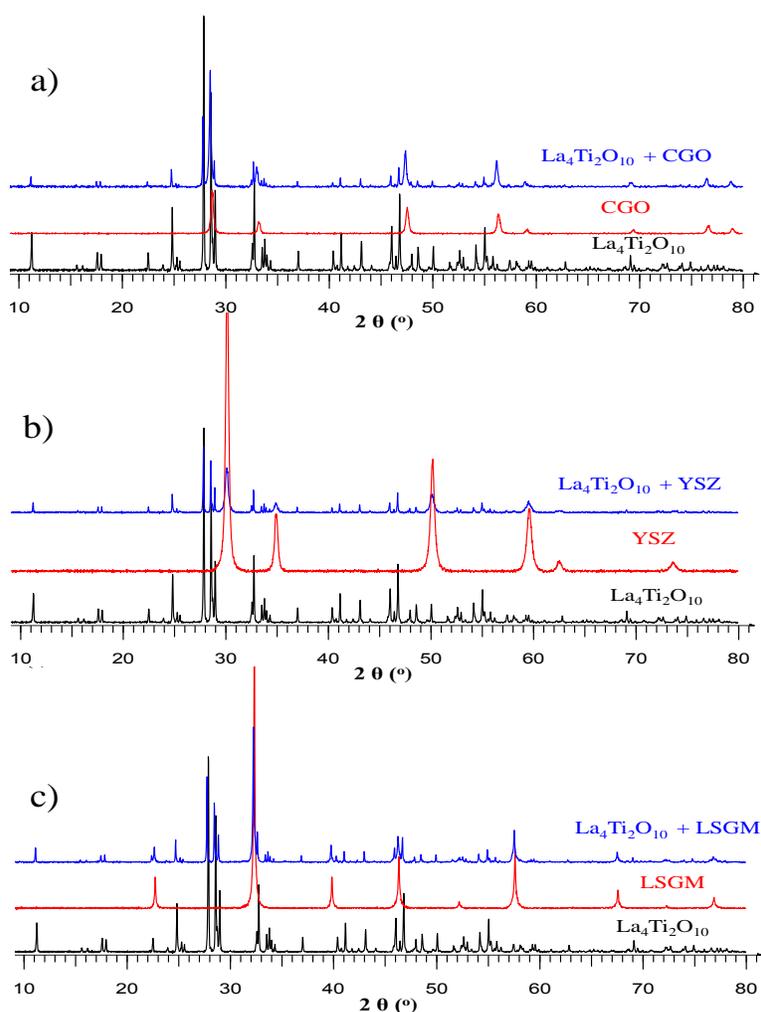


Figure III-28. Tests de réactivité de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  avec (a) CGO, (b) YSZ, (c) LSGM

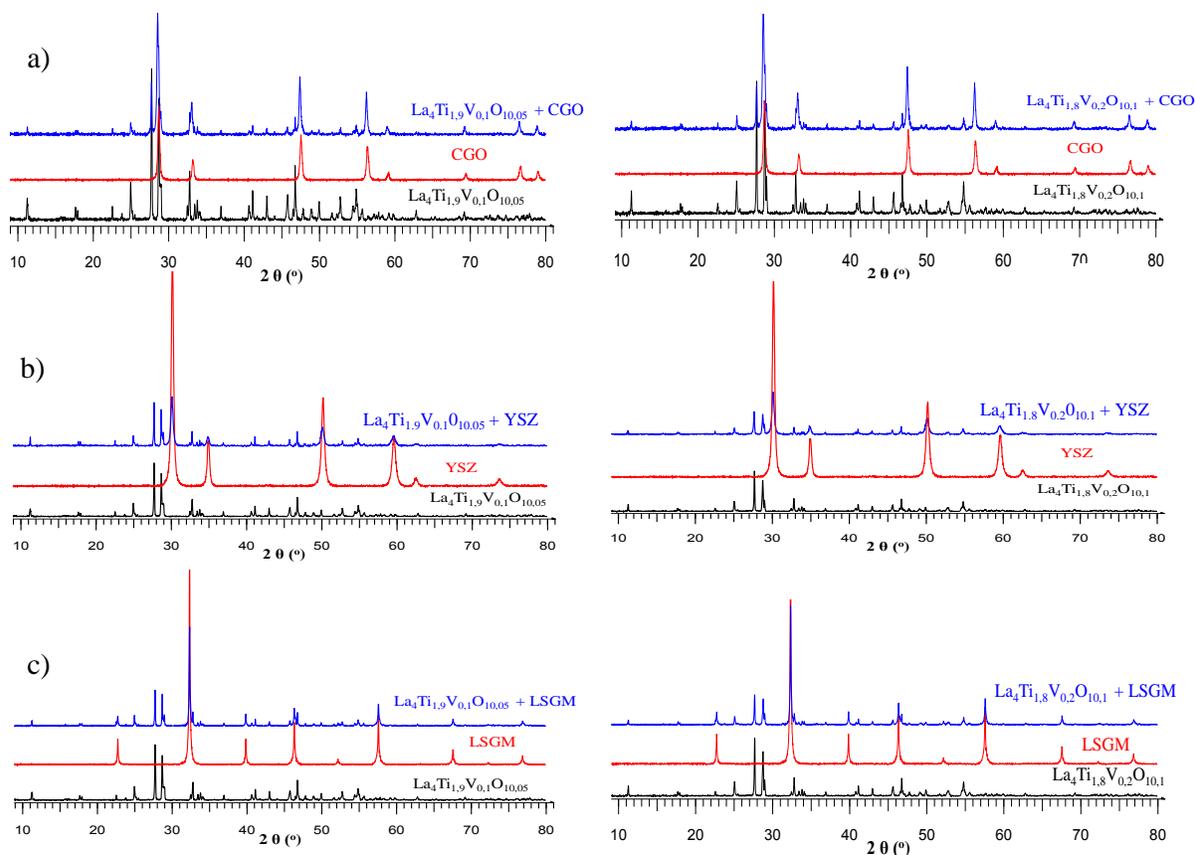


Figure III-29. Tests de réactivité de  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$  et de  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$  : (a) CGO, (b) YSZ, (c) LSGM

Les résultats DRX obtenus, ont montré une absence de réactivité chimique entre les phases  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$  ( $x = 0, 0,1$  et  $0,2$ ) et les différents électrolytes (CGO-YSZ-LSGM).

Nous avons donc choisis l'électrolyte CGO pour la suite de cette étude.

## 2. Elaboration de cellules symétriques $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ /électrolyte/ $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$

Afin de pouvoir étudier nos phases comme matériau d'anode, dans un premier temps, le coefficient d'expansion thermique été déterminé à partir des données de diffraction X reportant la variation du volume de maille en fonction de la température sous air, ce dernier étant susceptible de peu évoluer sous hydrogène du fait que comme mis en évidence précédemment, les paramètres de maille évoluent avec la même pente quelle que soit l'atmosphère.

	CET (K <sup>-1</sup> )
<b>La<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>10</sub></b>	7,2 × 10 <sup>-6</sup>
<b>La<sub>4</sub>Ti<sub>1,9</sub>V<sub>0,1</sub>O<sub>10,05</sub></b>	7,5 × 10 <sup>-6</sup>
<b>La<sub>4</sub>Ti<sub>1,8</sub>V<sub>0,2</sub>O<sub>10,1</sub></b>	7,7 × 10 <sup>-6</sup>

Tableau III-10. Valeurs des coefficients d'expansion thermique pour les phases La<sub>4</sub>Ti<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>10±δ</sub> déterminées à partir des données de diffraction X mesurées à température variable

Les valeurs des CET sont reportées dans le **Tableau III-10**. Elles sont relativement basses, mais en bon accord avec les valeurs reportées par Martin-Sedeño *et al.* [89]. Cette valeur est relativement faible, comparée aux valeurs des CET mesurés pour YSZ (10 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) [39] et CGO (12 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) [40]. Aussi, une composition de 50% en masse de matériau d'électrolyte CGO et 50% d'électrode à base de La<sub>4</sub>Ti<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>10±δ</sub> a été retenue pour la préparation des encres afin de permettre une bonne adhésion des électrodes.

Les encres ont été préparées par la méthode décrite dans le **Chapitre II**. Cette méthode nécessite un broyage planétaire pendant 5h. Aucune évolution de tailles des grains n'a été enregistrée pour les poudres La<sub>4</sub>Ti<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>10±x/2</sub> comme l'atteste la **Figure III-30**.

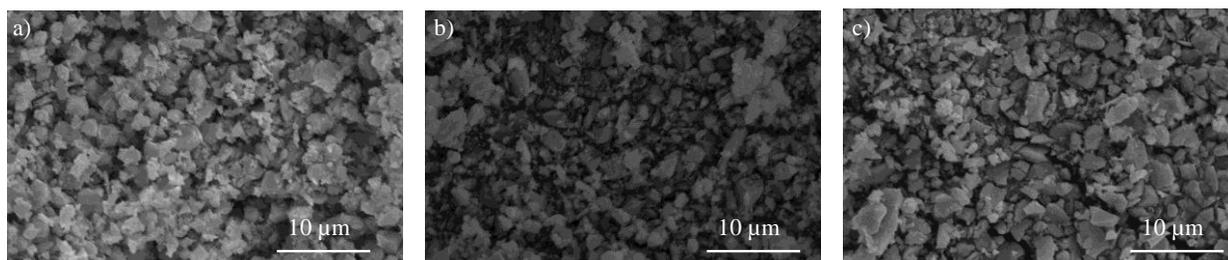
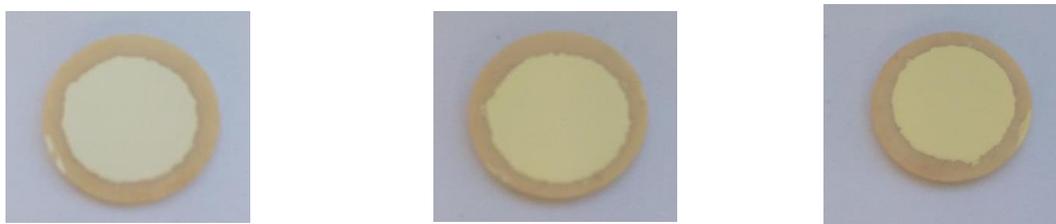


Figure III-30. MEB des poudres de La<sub>4</sub>Ti<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>10±x/2</sub> après broyage pendant 5h pour la préparation des encres

Des électrodes symétriques ont été déposées par sérigraphie sur des pastilles de CGO (**Figure III-31**). Afin de faire varier l'épaisseur des électrodes, plusieurs couches ont été déposées.



Pastille avec dépôt de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$     Pastille avec dépôt de  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$     Pastille avec dépôt de  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$

Figure III-31. Dépôt de l'anode sur l'électrolyte CGO

Ensuite, les cellules ont subi un traitement thermique dans un four à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1h pour éliminer les matières organiques, suivi d'un traitement à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 2h avec une vitesse de chauffage de  $200^\circ\text{C}/\text{h}$  afin d'assurer l'adhésion des couches d'anode sur l'électrolyte.

Des micrographies MEB des cellules correspondant aux dépôts de plusieurs couches sont reportées sur les **Figures III-32, III-33** et **III-34**. Elles révèlent des couches poreuses, homogènes de différentes épaisseurs.

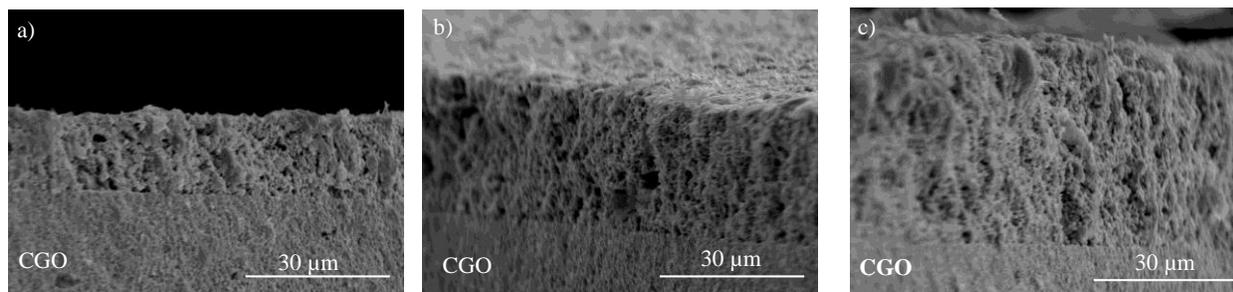


Figure III-32. Micrographies des sections de cellules de  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  déposé sur CGO :  
(a) 1 couche, (b) 2 couches et (c) 3 couches

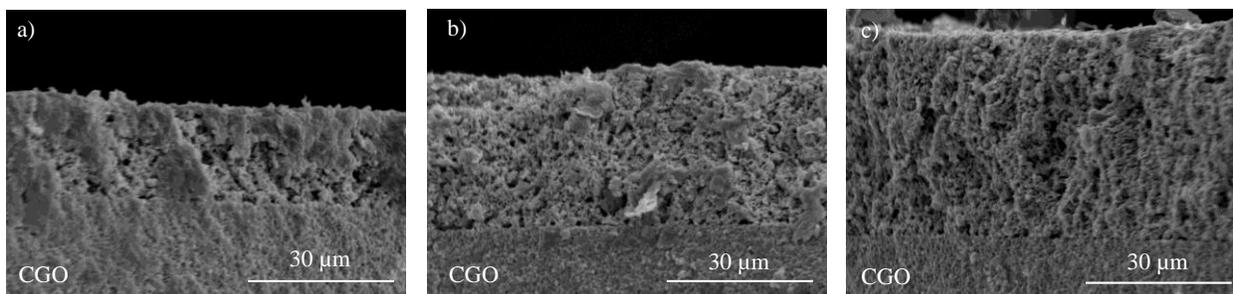


Figure III-33. Micrographies des sections de cellules de  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$  déposé sur CGO :  
(a) 1 couche, (b) 2 couches et (c) 3 couches

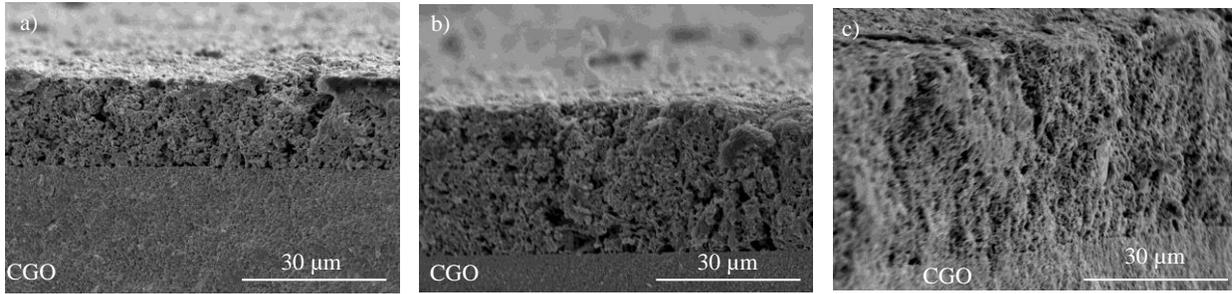


Figure III-34. Micrographies des sections de cellules de  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$  déposé sur CGO :  
 (a) 1 couche, (b) 2 couches et (c) 3 couches

Le **Tableau III-11** présente les valeurs des épaisseurs correspondant à chaque couche.

	$\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$	$\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$	$\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$
Nombre des couches	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
1	14	15	15
2	27	26	27
3	40	41	42

Tableau III-11. Epaisseurs des couches de  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm\delta}$

Ces cellules ont ensuite été caractérisées par spectroscopie d'impédance.

### 3. Caractérisation des cellules symétriques par spectroscopie d'impédance EIS

Les cellules symétriques préparées ont été introduites dans le montage expérimental décrit dans le **Chapitre II**. Les mesures ont été réalisées sous différentes atmosphères : air, 3%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  et 100%  $\text{H}_2$ . Les données enregistrées ont été traitées à l'aide de programme Zview [78].

Les ASR correspondant à chaque cellule ont été déterminées en considérant que la résistance de polarisation correspond à la différence entre les intersections avec l'axe des réels des cercles d'impédance mesurés à haute et basse fréquence. En normalisant par rapport à la surface des cellules symétriques, les ASR sont déduites :  $\text{ASR} = R_p \cdot S/2$  (dans notre cas toutes les cellules ont une surface égale à  $1 \text{ cm}^2$ )

a. Résultats sous air

Les résultats des mesures EIS sous air à différentes températures pour les composés  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  en fonction de nombre des couches déposées sont présentés sur la **Figure III-35**.

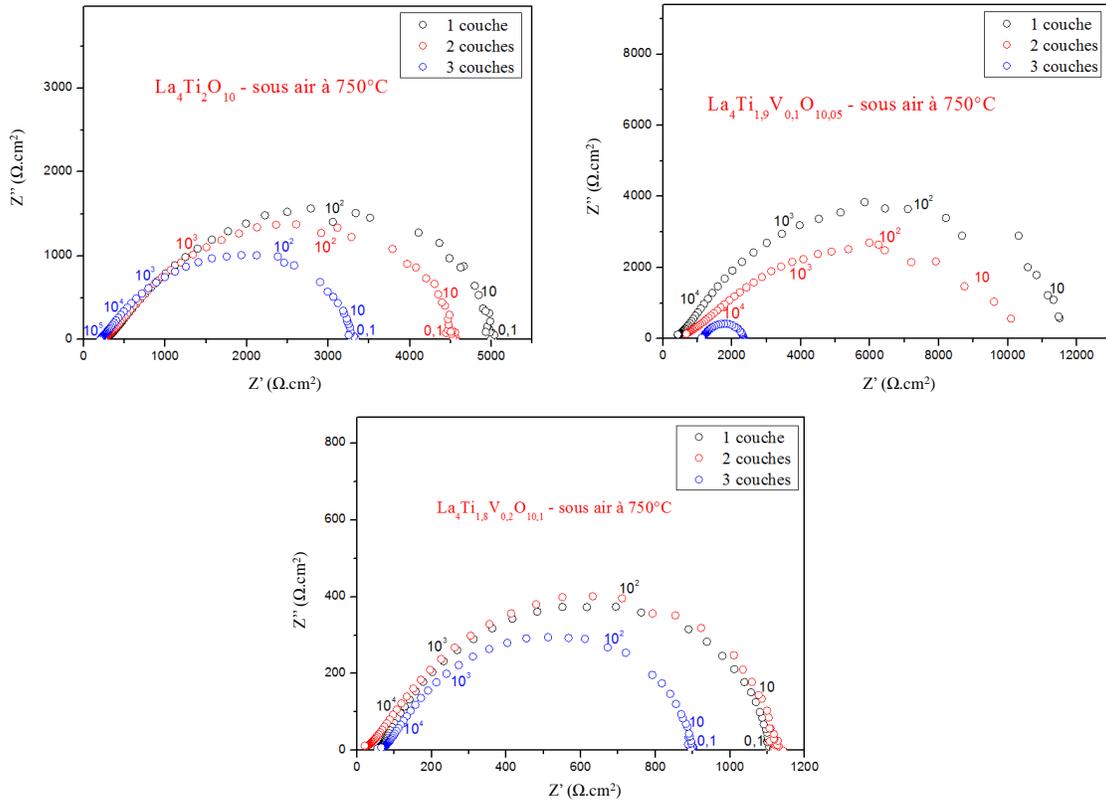


Figure III-35. Diagrammes de Nyquist enregistrés à 750°C pour les composés  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  avec différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches) sous air

Une diminution des ASR a été notée en fonction de nombre des couches déposées, et les meilleurs résultats ont été obtenus pour les composés avec 3 couches d'électrode. Une comparaison des résultats des 3 couches pour chaque composition permet de conclure que la meilleure ASR a été obtenue pour la composition  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ . Avec une valeur de l'ordre de  $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , qui reste cependant élevée.

Le **Tableau III-12** résume les valeurs des ASR obtenus pour les composés  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  sous air à 750°C.

ASR ( $\Omega.cm^2$ ) sous air à 750°C			
	$La_4Ti_2O_{10}$	$La_4Ti_{1,9}V_{0,1}O_{10,05}$	$La_4Ti_{1,8}V_{0,2}O_{10,1}$
<b>1 couche</b>	$4,7.10^3$	$1,1.10^4$	$1.10^3$
<b>2 couches</b>	$4,2.10^3$	$9.10^3$	$1.10^3$
<b>3 couches</b>	$3.10^3$	$1,1.10^3$	$8.10^2$

Tableau III-12. Valeurs des ASR obtenues pour les compositions  $La_4Ti_{2-x}V_xO_{10\pm x/2}$  enregistrées à 750°C sous air

**b. Résultats sous 3%  $H_2/N_2$**

Le passage sous 3%  $H_2/N_2$  des composés  $La_4Ti_{2-x}V_xO_{10\pm x/2}$  permet d'obtenir des valeurs d'ASR nettement inférieures comparées à celles enregistrées sous air à 750°C (**Figure III-36**).

Le **Tableau III-13** reporte les valeurs des ASR obtenues pour chaque cellule. Les meilleurs ASR sont mesurées pour le composé dopé vanadium avec un taux  $x = 0,2$  où on obtient une valeur de  $0,4 \Omega.cm^2$  à 750°C avec trois couches déposées.

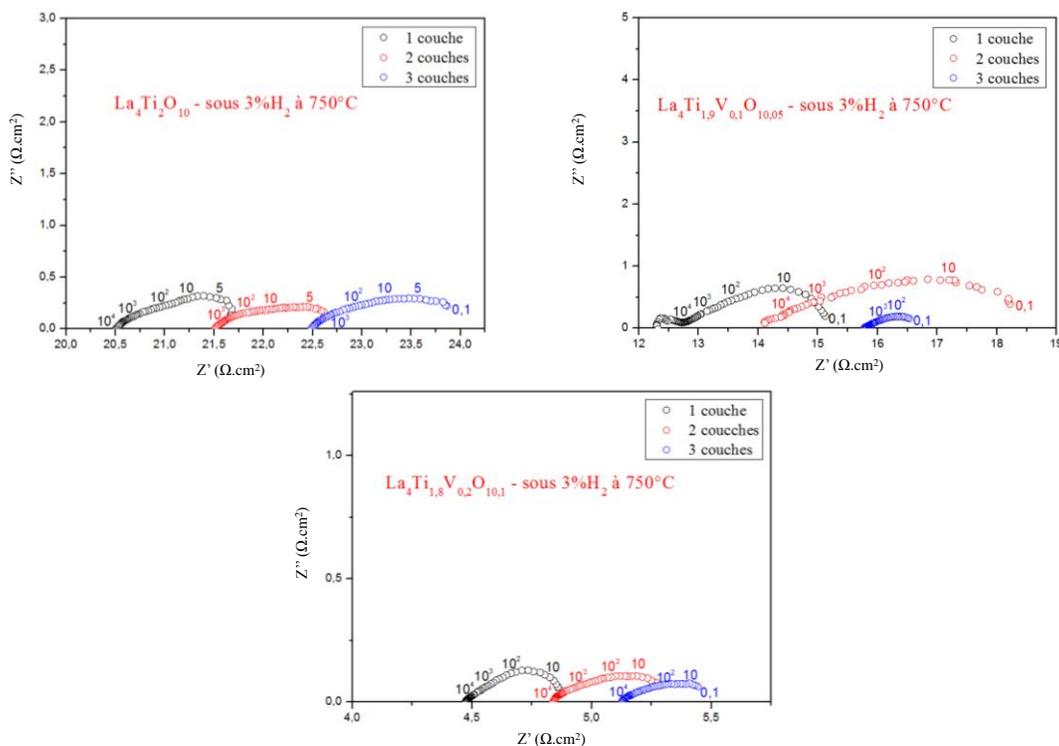


Figure III-36. Diagrammes de Nyquist enregistrés à 750°C pour les composés  $La_4Ti_{2-x}V_xO_{10\pm x/2}$  avec différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches) sous 3%  $H_2$

ASR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) sous 3% $\text{H}_2/\text{N}_2$ à 750°C			
	$\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$	$\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$	$\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$
<b>1 couche</b>	1,57	2,5	0,4
<b>2 couches</b>	1,6	5,2	0,5
<b>3 couches</b>	1,9	1,2	0,4

Tableau III-13. Valeurs des ASR obtenues pour les compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  enregistrées à 750°C sous 3%  $\text{H}_2/\text{N}_2$

### c. Résultats sous 100% $\text{H}_2$

Le passage sous une atmosphère plus riche en hydrogène (100%  $\text{H}_2$ ) permet de diminuer encore les valeurs des ASR (Figure III-37 et Tableau III-14). Des valeurs égales à 0,22 et 0,28  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ont été obtenues à 750°C pour les compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$  et  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ , respectivement.

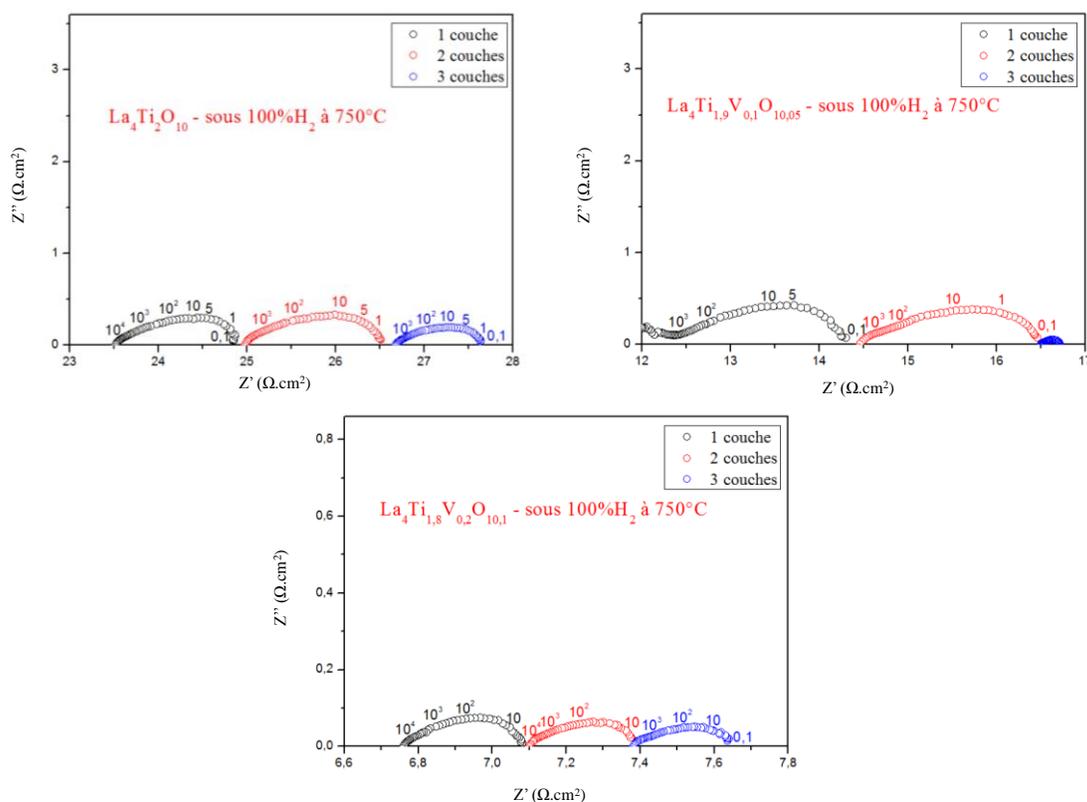


Figure III-37. Diagrammes de Nyquist enregistrés à 750°C pour les composés  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  avec différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches) sous 100%  $\text{H}_2$

ASR ( $\Omega.cm^2$ ) sous 100% $H_2$ à 750°C			
	$La_4Ti_2O_{10}$	$La_4Ti_{1,9}V_{0,1}O_{10,05}$	$La_4Ti_{1,8}V_{0,2}O_{10,1}$
<b>1 couche</b>	1,4	1,9	0,34
<b>2couches</b>	1,6	2	0,3
<b>3couches</b>	1	0,22	0,28

Tableau III-14. Valeurs des ASR obtenues pour les compositions  $La_4Ti_{2-x}V_xO_{10\pm x/2}$  enregistrées à 750°C sous 100 %  $H_2$

Après le passage sous différents atmosphères (air, 3%  $H_2/N_2$  et 100%  $H_2$ ) et surtout sous hydrogène les pastilles de CGO sont devenues très fragiles à cause de la réduction de cériane (Figure III-38).

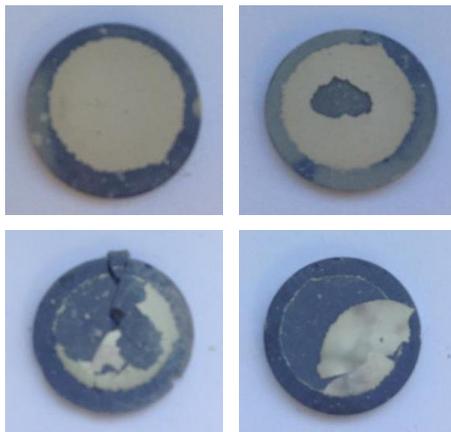


Figure III-38. Aspect des pastilles après mesures EIS

## VI. Conclusion

Une recherche de cavité dans la structure  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  de type cuspidine nous a permis de montrer la possibilité d'insérer de l'oxygène en plus dans cette structure, ce qui a été confirmé par des essais de substitution par des cations de valence supérieure à 5. Notre étude a essentiellement porté sur la solution solide  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  qui s'étend jusqu'à  $x < 0,3$ . Les mesures électrochimiques ont montré des résultats très prometteurs avec des ASR de seulement 0,22 et 0,28  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  obtenues à 750°C pour les compositions  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{10,05}$  et  $\text{La}_4\text{Ti}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_{10,1}$ , respectivement. Il ne s'agit ici que d'une étude préliminaire. Cette première étude a été réalisée sur des électrolytes de cérine qui présentent l'inconvénient de se réduire sous hydrogène. Le matériau ne réagissant pas avec la zircone, l'étude sera reprise avec cet électrolyte et d'autres dopants tels que le molybdène seront également testés, ouvrant ainsi la voie vers une nouvelle famille de matériau d'anode.

En parallèle à cette étude exploratoire, nous avons également considéré des cobaltites comme matériaux de cathode de SOFC. Ils font l'objet des deux chapitres suivants de ce manuscrit.

# Chapitre IV :

Etude de cobaltites comme matériaux de cathode pour pile à combustible à oxyde solide :

$\text{Ba}_x\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  avec  $x = 0,9$  et  $1$

## I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, pour la cathode de SOFC, l'objectif pour les matériaux de cathode est d'atteindre des ASR inférieures à  $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $700^\circ\text{C}$  [4]. Dans ce domaine, les matériaux de structure pérovskite, tels que les oxydes de type  $ABO_3$  avec  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln}$  et  $B = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{In}$  sont les plus étudiés. Parmi ceux-ci,  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (BCSF) présente de bonnes performances à basse température, mais son développement est limité par sa faible stabilité en présence de dioxyde de carbone [97, 98]. Ces bonnes performances sont en particulier dues au fait que la substitution totale ou partielle du strontium par du baryum sur le site A implique une augmentation de volume de la pérovskite du fait du plus grand rayon ionique du baryum comparé à celui du strontium, ce qui facilite le transport des ions oxyde [99]. La stabilité de ces pérovskites à base de cobalt est améliorée par substitution partielle du site B par du niobium [100]. Ainsi, la phase  $BaCo_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$  (BCFN) présente une activité électrocatalytique élevée pour la réduction de l'oxygène. Des flux de perméation de l'oxygène supérieurs à  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  pendant une durée de réaction de 300 h ont été obtenus à travers une membrane de cette composition [101]. Plusieurs études ont été faites sur BCFN comme matériau de cathode avec différents électrolytes. Avec  $BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-\delta}$  (BZCY), une ASR de  $0,85 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a été obtenue à  $650^\circ\text{C}$  sous air, la valeur est abaissée à  $0,43 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sous air humide [102]. Avec  $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{3-\delta}$  (LSGM), une ASR de  $0,08 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a été atteinte à  $750^\circ\text{C}$  sous air [103], une valeur de  $0,082 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est reportée avec  $Sm_{0,2}Ce_{0,1}O_{1,9}$  (SDC) à  $800^\circ\text{C}$  [104]. En utilisant un composite 30% SDC + BCFN déposé sur l'électrolyte LSGM, l'ASR passe à  $0,0104 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$  [105]. Utilisé comme matériau de cathode dans une pile de type  $BaCo_{0,7}Fe_{0,3-y}Nb_yO_{3-\delta}$  ( $y = 0,1$ )|SDC| $Ni_{0,9}Cu_{0,1}$ -SDC, ce matériau a permis d'atteindre une puissance d'environ  $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $800^\circ\text{C}$  [104]. Des études ont aussi été faites sur les mêmes structures avec un site baryum lacunaire ( $Ba_{0,9}Co_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$ ), des ASR de l'ordre de  $0,283$  et  $0,046 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ont été obtenues à  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ , respectivement, avec CGO comme électrolyte [106]. Une puissance égale à  $1,139 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  a été obtenue à  $650^\circ\text{C}$  pour une pile de type BCFN-0,9|CGO|Ni-CGO [106].

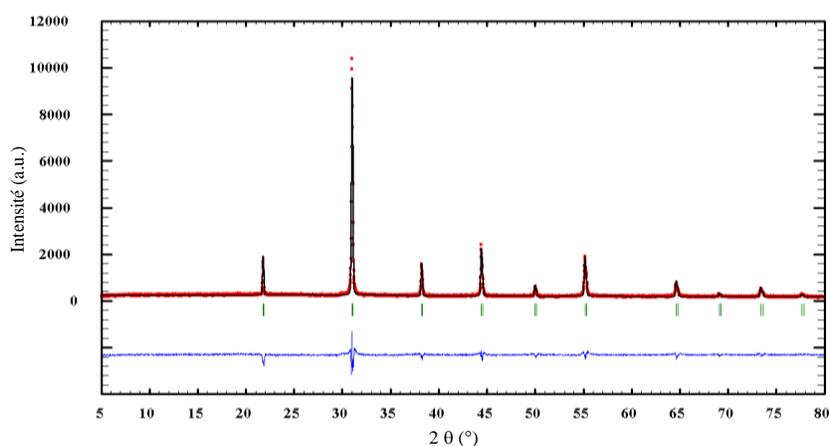
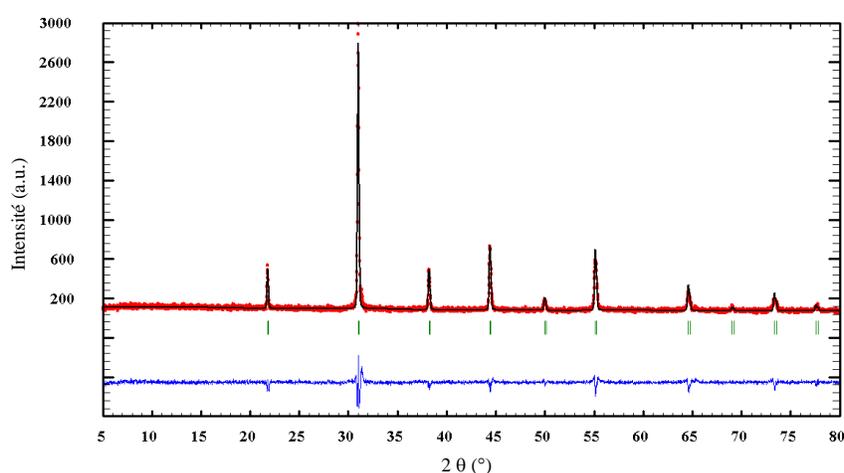
Ici dans le cadre d'un projet de collaboration Franco-Chinois avec l'Université de Shanghai dans la cadre de l'accord CNRS/NSFC, nous avons repris l'étude de ce composé sur un

électrolyte de cérine (CGO,  $Ce_{1,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ ). Deux compositions ont été étudiées :  $BaCo_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$  (BCFN-1) et  $Ba_{0,9}Co_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$  (BCFN-0,9). Le coefficient de dilatation de BCFN-1 égal à  $18,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  entre 30 et  $900^\circ C$  [102], et une étude réalisée par l'équipe du Professeur Q. Zhen ayant montrée une amélioration de la perméation de l'oxygène en présence de cérine dopée à l'yttrium à la surface d'une membrane de BCFN [107], l'étude a d'abord été menée sur BCFN-1 pur puis sur des composites 1:1 en masse avec CGO. L'objectif initial de cette étude était de réaliser des mesures de coefficient d'échange en surface et de diffusion de l'oxygène au sein de ces matériaux par échange isotopique mais les céramiques se fissurant lors de l'échange, l'analyse des propriétés de transport n'a pas été possible. Aussi, seule l'étude électrochimique réalisée sur ces deux compositions est reportée ici.

## II. Préparation et caractérisation des poudres de $BaCo_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCFN-1) et $Ba_{0,9}Co_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCFN-0,9)

Les poudres de  $BaCo_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$  (BCFN-1) et  $Ba_{0,9}Co_{0,7}Fe_{0,2}Nb_{0,1}O_{3-\delta}$  (BCFN-0,9) ont été préparées par voie solide à partir de carbonates de baryum et de strontium :  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ , et les oxydes suivants :  $FeO_3$ ,  $Co_2O_3$  et  $Nb_2O_5$ . Les différents précurseurs ont été pesés dans des proportions stœchiométriques et intimement broyés dans un mortier en agate. Ensuite, les mélanges ont été calcinés à  $900^\circ C$  pendant 10h avant de subir un traitement final à  $1100^\circ C$  pendant 20h avec une vitesse de chauffage de  $300^\circ C/h$  avec un broyage intermédiaire.

L'analyse par diffraction X a permis de vérifier la pureté de ces poudres. Dans les deux cas, l'affinement de profil avec contrainte de maille dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  à l'aide du programme Fullprof [93] a permis de confirmer la maille pérovskite de ces deux compositions.


 Figure IV-1. Résultats de l'affinement de la structure de BCFN-1 dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ 

 Figure IV-2. Résultats de l'affinement de la structure de BCFN-0,9 dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ 

<b>BCFN-1</b>					
a (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Rp	Rwp	Rexp	$\chi^2$
4,07536 (2)	67,686 (6)	37,9	11,3	14,48	3,43
<b>BCFN-0,9</b>					
a (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Rp	Rwp	Rexp	$\chi^2$
4,07800 (2)	67,818 (4)	10,1	13,3	9,82	1,83

Tableau IV-1. Paramètres des structures BCFN-1 et BCFN-0,9 après affinement

Les résultats de l'affinement sont donnés sur les **Figures IV-1** et **IV-2** et dans le **Tableau IV-1**. Le profil obtenu pour la poudre BCFN-1 n'est pas parfait. L'analyse de la poudre par microscopie électronique à balayage révèle des grains de taille inférieure au micron pour le composé BCFN-1 (**Figure IV-3**), et de l'ordre de quelques microns pour BCFN-0,9 (**Figure IV-**

4) avec une répartition de la taille des grains assez inhomogène pour BCFN-1 qui peut expliquer les difficultés d'ajustement de profil lors des données de diffraction X du fait de plusieurs populations de particules avec des tailles différentes.

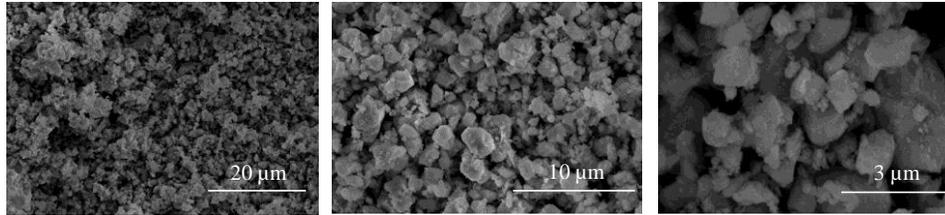


Figure IV-3. MEB de la poudre de BCFN-1 obtenue par voie solide

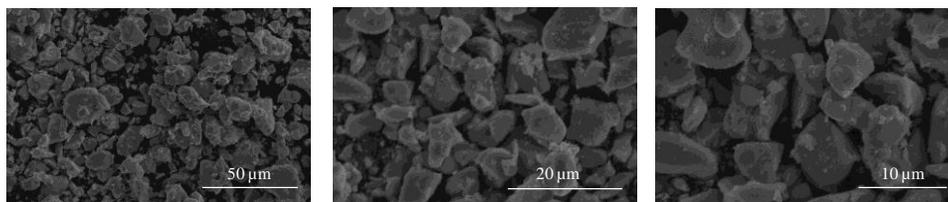


Figure IV-4. MEB de la poudre BCFN-0,9 obtenue par voie solide

Un broyage planétaire pendant 5h était nécessaire pour la préparation des encres à base des poudres BCFN-1 et BCFN-0,9. Les résultats de l'analyse par MEB des poudres après broyage sont présentés dans les **Figures IV-5** et **IV-6**.

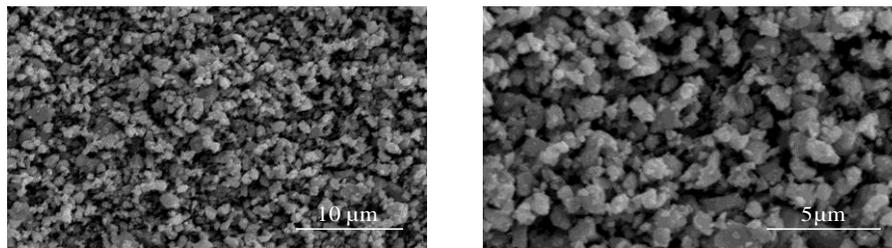


Figure IV-5. MEB de la poudre de BCFN-1 après broyage pendant 5h

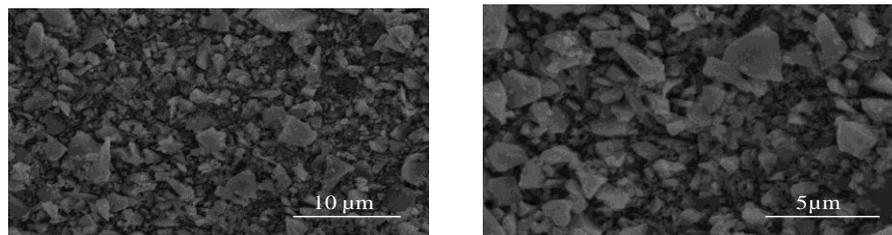


Figure IV-6. MEB de la poudre de BCFN-0,9 après broyage pendant 5h

### III. Tests de réactivité

Afin de vérifier la compatibilité de ces phases avec les électrolytes CGO et YSZ, des tests de réactivités ont été réalisés. Des mélanges BCFN-1 : CGO et BCFN-1 : YSZ, 1:1 en masse ont été traités pendant 12 h à différentes températures : 900, 1000 et 1100°C. Les résultats sont reportés sur la **Figure IV-7**.

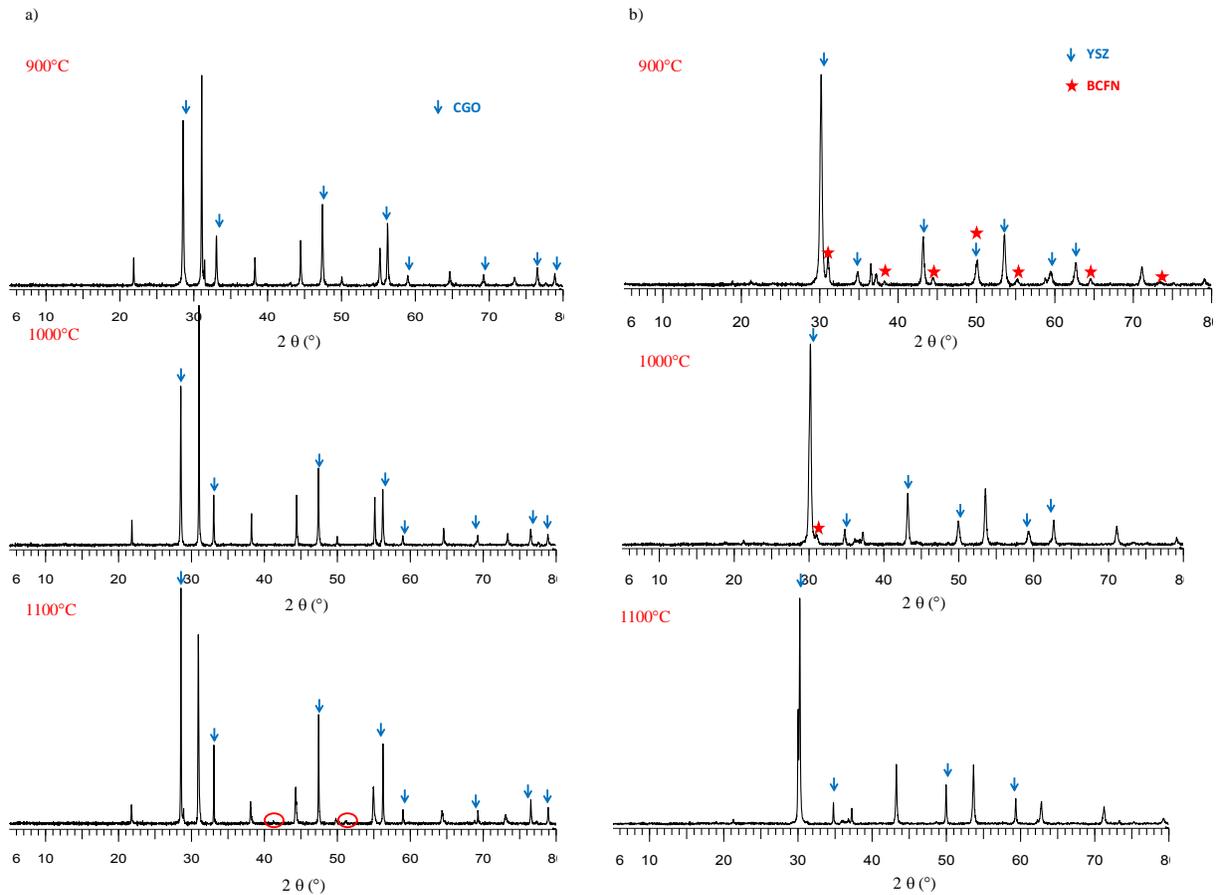


Figure IV-7. Tests de réactivités de BCFN-1 : (a) avec CGO, (b) avec YSZ

Les résultats de la diffraction X montrent l'absence de réactivité entre BCFN-1 et l'électrolyte CGO jusqu'à 1100°C. Par contre, avec YSZ, on remarque l'apparition des pics de  $BaZrO_3$  dès 900°C. Aussi, pour la suite de l'étude, seul l'électrolyte de CGO a été retenu.

#### IV. Préparation de cellules symétriques

Des encres ont été préparées à partir des composites BCFN-1:CGO et BCFN-0,9:CGO dans les proportions 1:1 et du composé pur BCFN-1 suivant la méthode décrite dans le **Chapitre II**. Les électrodes ont ensuite été déposées par sérigraphie.

Afin de définir la température optimale d'accrochage de BCFN sur l'électrolyte CGO, une étude dilatométrique a été réalisée sur BCFN-1. La courbe obtenue montre un retrait de la poudre à partir de 850°C (**Figure IV-8**).

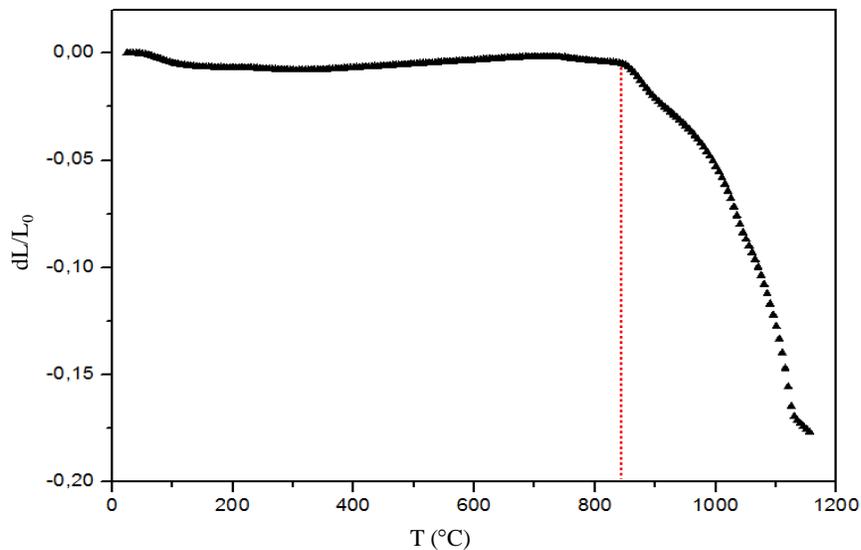


Figure IV-8. Courbe dilatométrique obtenue sur BCFN-1

Aussi, des cellules symétriques de BCFN-1:CGO déposées sur CGO ont été préparées et traitées à 900, 1000 et 1100°C pendant 2h afin d'identifier la température optimale d'accrochage des couches de BCFN-1 sur l'électrolyte de CGO.

Les micrographies des dépôts après recuit à chaque température sont données sur la **Figure IV-9**. Bizarrement, le dépôt le plus dense est observé après recuit à la plus basse température, 900°C. Un départ de carbonate à cette température, attesté par ATG (**Figure IV-10**), pourrait expliquer cette densification. La couche la plus homogène en terme de porosité est obtenue après recuit à 1000°C, son épaisseur est de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ . C'est donc cette température qui a été retenue pour la suite de cette étude.

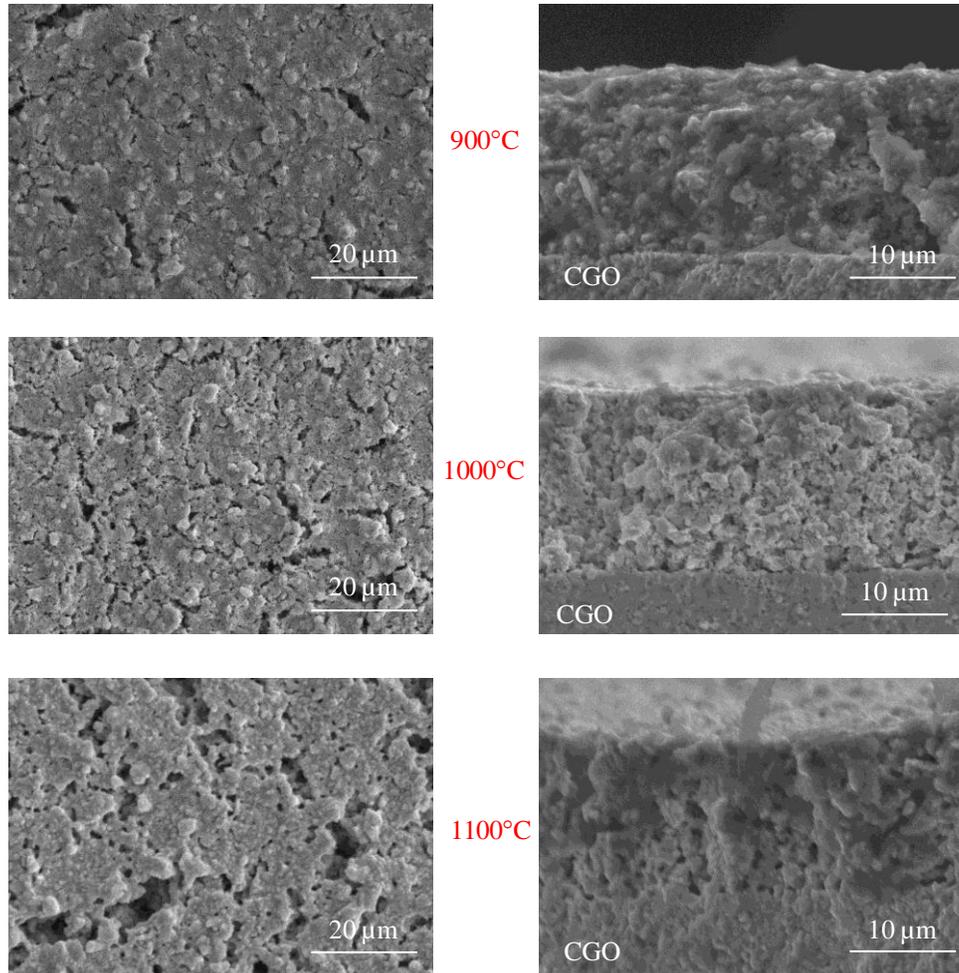


Figure IV-9. Micrographies des dépôts BCFN-1:CGO (1:1 en masse) sur CGO après traitements à 900, 1000 et 1100°C

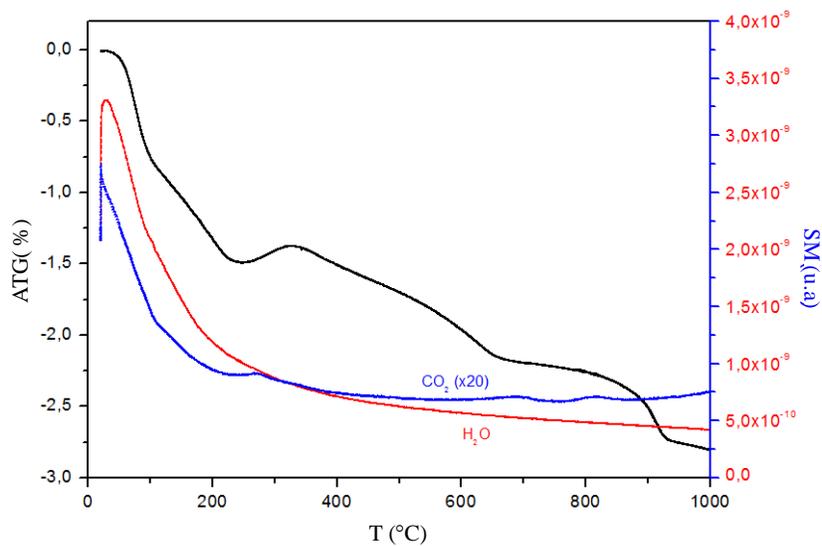


Figure IV-10. ATG de la poudre BCFN avec suivi des masses de  $H_2O$  et  $CO_2$  par spectrométrie de masse

De la même façon, des cellules avec des électrodes de BCFN-1 et BCFN-0,9 ont été préparées à 1000°C.

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les propriétés électrochimiques de ces matériaux de cathodes, plusieurs couches ont été déposées, les micrographies correspondantes sont reportées sur les **Figures IV-11, IV-12 et IV-13** pour chaque composition : BCFN-1 (100% en masse), BCFN-1:CGO (1:1 en masse) et BCFN-0,9:CGO (1:1 en masse). Les épaisseurs de chaque couche sont données dans le **Tableau IV-2**.

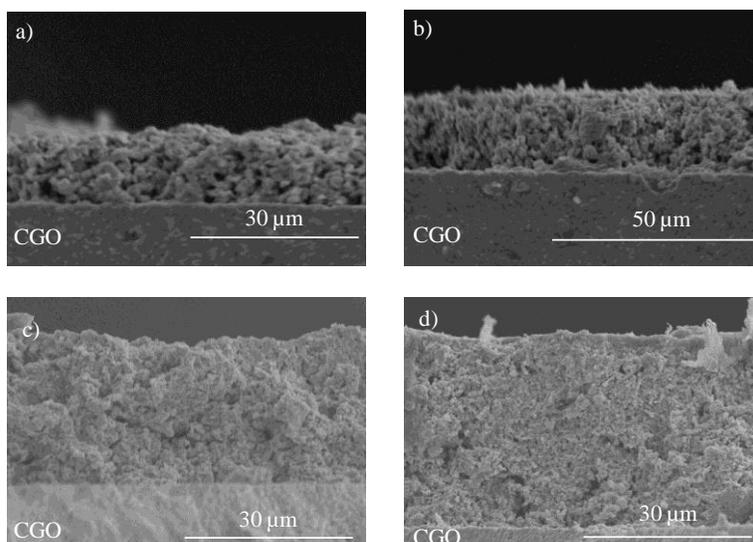


Figure IV-11. MEB des couches de BCFN-1 (100%) déposées sur des pastilles de CGO :  
(a) 1 couche, (b) 2 couches, (c) 3 couches et (d) 4 couches

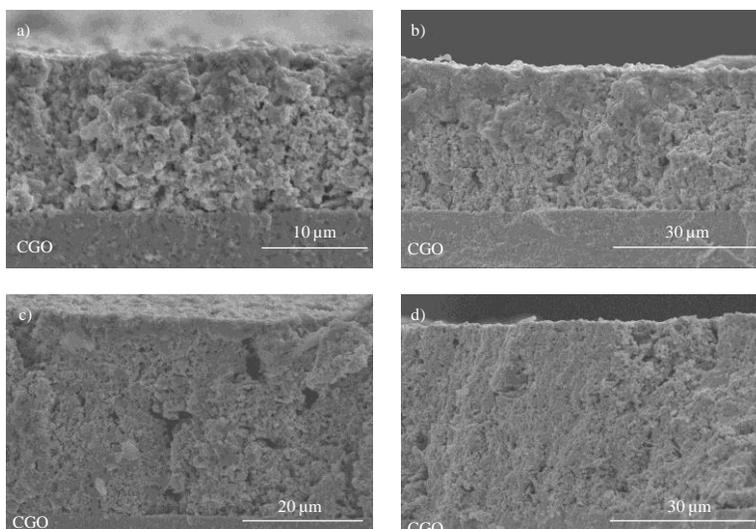


Figure IV-12. MEB des couches de BCFN-1:CGO (1:1) déposées sur des pastilles de CGO :  
(a) 1 couche, (b) 2 couches, (c) 3 couches et (d) 4 couches

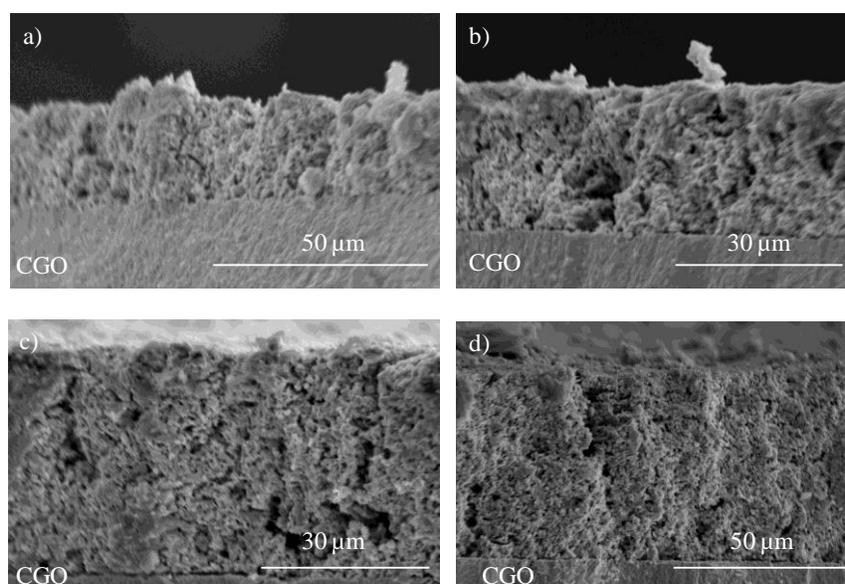


Figure IV-13. MEB des couches de BCFN-0,9:CGO (1:1 en masse) déposées sur des pastilles de CGO : (a) 1 couche, (b) 2 couches, (c) 3 couches et (d) 4 couches

	Epaisseurs ( $\mu\text{m}$ )		
	BCFN-1	BCFN-1:CGO	BCFN-0,9:CGO
1 couche	13	15	16
2 couches	24	30	26
3 couches	32	36	40
4 couches	40	43	53

Tableau IV-2. Récapitulatif des valeurs d'épaisseurs correspondant à chaque couche déposée pour le composé BCFN:CGO

## V. Caractérisation des cellules symétriques par spectroscopie d'impédance

### 1. Le composé BCFN-1

La **Figure IV-14** présente les résultats des diagrammes d'impédance obtenus pour le composé BCFN-1 avec différentes épaisseurs. Les réponses des cellules avec 2, 3 et 4 couches sont très différentes de la cellule la moins épaisse, avec des résistances plus importantes. Au démontage, à l'issue des mesures, alors que la cellule avec l'électrode la moins épaisse était encore intègre, les électrodes plus épaisses étaient complètement décollées. Il est probable que, du fait de la

différence de coefficient de dilatation entre BCFN et CGO, les électrodes épaisses n'adhèrent pas et se décollent au cours de la mesure, expliquant ainsi les valeurs élevées des résistances.

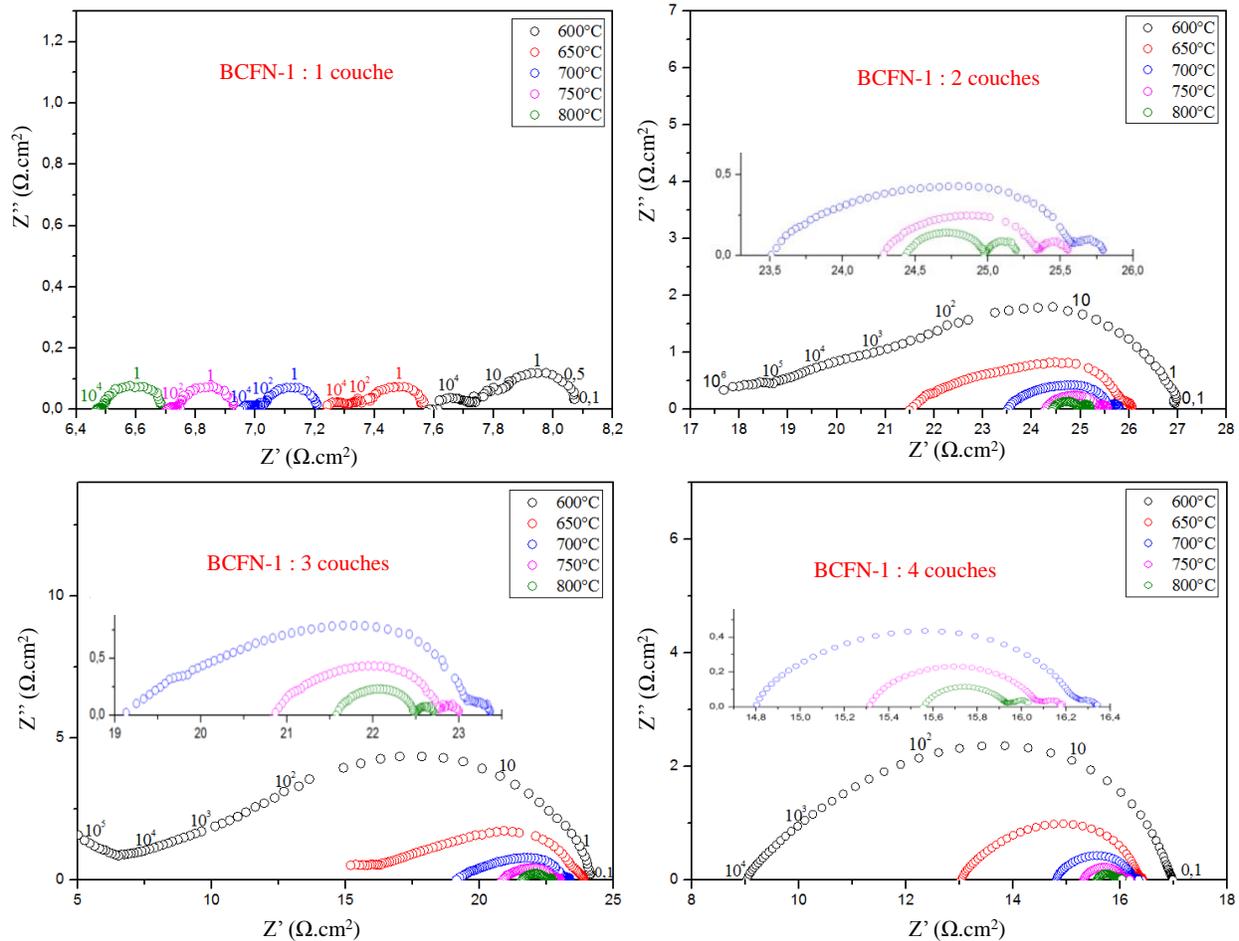


Figure IV-14. Diagrammes de Nyquist enregistrés à différentes températures pour une cathode BCFN-1 pure de différentes épaisseurs

Les diagrammes obtenus avec seulement une couche de BCFN-1 montrent trois contributions à 600 et 650°C et deux cercles entre 700 et 800°C avec une diminution de la contribution à plus haute fréquence lorsque la température augmente. Afin d'aller plus loin dans l'interprétation de ces cercles, nous les avons modélisé. La **Figure IV-15** donne les circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation suivant les domaines de températures. Chaque contribution a été modélisée par l'association en parallèle d'une résistance et d'un effet capacitif. Pour prendre en compte l'effet inductif du dispositif de mesure à haute fréquence une inductance ( $L_1$ ) est ajoutée. La résistance  $R_1$  correspond à la résistance de l'électrolyte et des contacts (résistances des fils de mesures, grilles de collectage, ...). Alors qu'à 600 et 650°C, trois contributions  $R_2//CPE_2$ ,  $R_3//CPE_3$ ,  $R_4//CPE_4$  sont nécessaires, entre 700 et 800°C, deux contributions suffisent.

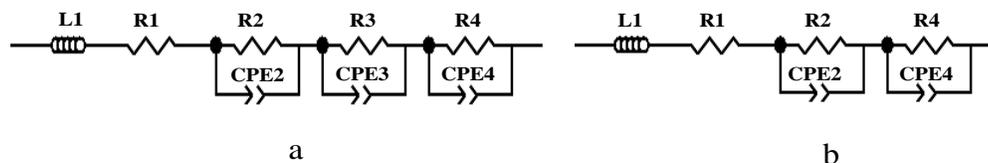


Figure IV-15. Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des cercles d'impédance des cellules BCFN-1 : a) à 600 et 650°C, b) entre 700 et 800°C.

Les résultats numériques des éléments de circuits équivalents obtenus pour chaque température sont présentés dans le **Tableau IV-3**.

Eléments	<i>BCFN-1 : 1 couche</i>				
	<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>800°C</i>
<b>L1 (H)</b>	$9,4.10^{-8}$ [2%]	$9,3.10^{-8}$ [6%]	$3,8.10^{-8}$ [4%]	$4,6.10^{-8}$ [2%]	$6,2.10^{-8}$ [4%]
<b>R1 (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	7,5 [0,7%]	7,1 [0,04%]	7 [0,03%]	6,7 [0,03%]	6,5 [0,1%]
<b>R2 (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	0,24 [2%]	0,20 [2%]	0,07 [3%]	0,04 [4%]	0,03 [3%]
<b>CPE2-T</b>	$0,1.10^{-2}$ [2%]	$0,1.10^{-2}$ [1,5%]	$3,1.10^{-2}$ [1%]	$3,7.10^{-2}$ [3%]	$4.10^{-2}$ [7%]
<b>CPE2-P</b>	0,6 [6%]	0,6 [0,2%]	0,6 [0,6%]	0,6 [1%]	0,6 [2%]
<b>R3 (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	0,13 [3%]	0,08 [8%]	-	-	-
<b>CPE3-T</b>	1,2 [3%]	0,2 [2%]	-	-	-
<b>CPE3-P</b>	0,8 [7%]	0,7 [6%]	-	-	-
<b>R4 (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>	0,2 [8%]	0,2 [3%]	0,2 [2%]	0,20 [0,8%]	0,20 [1%]
<b>CPE4-T</b>	0,9 [7%]	1 [3%]	0,9 [3%]	0,8 [2%]	0,8 [1,7%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [4%]	0,8 [2%]	0,8 [2%]	0,8 [1%]	0,8 [1%]
<b><math>\chi^2</math></b>	$8,4.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$	$1,1.10^{-4}$	$4,3.10^{-5}$	$5,3.10^{-5}$

Tableau IV-3. Valeurs des éléments de circuits équivalents obtenues pour le composé BCFN-1 (1 couche) à différentes températures

<b>T (°C)</b>	<b><math>f_2</math> (Hz)</b>	<b><math>C_2</math> (F)</b>	<b><math>f_3</math> (Hz)</b>	<b><math>C_3</math> (F)</b>	<b><math>f_4</math> (Hz)</b>	<b><math>C_4</math> (F)</b>
<b>600</b>	$1,7.10^5$	$3,9.10^{-6}$	1,6	0,75	1,07	0,74
<b>650</b>	$2,3.10^5$	$3,4.10^{-6}$	58,56	0,03	1,19	0,66
<b>700</b>	$4,4.10^3$	$5,1.10^{-4}$	-	-	1,36	0,59
<b>750</b>	$8,3.10^3$	$4,8.10^{-4}$	-	-	1,57	0,50
<b>800</b>	$1,2.10^4$	$4,5.10^{-4}$	-	-	1,57	0,50

Tableau IV-4. Valeurs de capacités équivalentes et fréquences propres associées à chaque contribution pour le composé BCFN-1 (1couche)

Les capacités équivalentes et les fréquences propres associées à chaque contribution sont présentées dans le **Tableau IV-4**. Quelle que soit la température, des capacités comprises entre

$10^{-6}$  F et 0,75 F sont obtenues avec des fréquences propres comprises entre  $1,07$  et  $2,3 \cdot 10^5$  Hz. Ces valeurs sont caractéristiques de la réponse de l'électrode qui correspond à plusieurs étapes [42]. En effet, les réactions mises en jeu à la cathode sont complexes. Elles sont résumées sur la **Figure IV-16**.

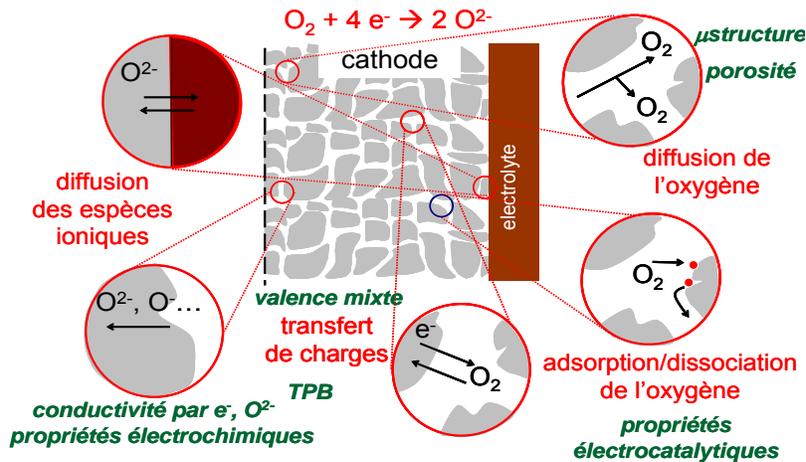


Figure IV-16. Réactions mises en jeu à la cathode

Plusieurs étapes réactionnelles interviennent :

- la diffusion gazeuse de l'oxygène moléculaire qui est une étape lente qui donnera une réponse en spectroscopie d'impédance à basse fréquence,
- l'adsorption, la dissociation de l'oxygène et le transfert de charge qui, si limitants, seront observés à moyenne fréquence,
- la diffusion des espèces ioniques au sein du matériau d'électrode puis à l'interface électrode-électrolyte qui correspond à des phénomènes plus rapides qui seront observés à haute fréquence.

Dans le cadre de l'étude d'un composite LSM/YSZ, Jorgensen *et al.* [42] ont associé les phénomènes de diffusion gazeuse à des fréquences comprises entre 5 et 10 Hz, les phénomènes liés à la réaction de réduction de l'oxygène proprement dite (adsorption dissociative, transfert d'espèce aux points triples et diffusion en surface)   des fréquences comprises entre 0,1 et  $10^4$  Hz et le transfert des ions oxyde entre LSM et YSZ et dans YSZ du composite à des fréquences de l'ordre de  $10^4$  Hz.

Par comparaison avec cette étude, avec une fréquence de l'ordre du Hertz, les contributions à basses fréquences peuvent être associées à des phénomènes limités par la diffusion gazeuse de l'oxygène moléculaire. Pour ces fréquences, alors que deux contributions sont observées à 600 et 650°C ( $f_3$  et  $f_4$ ), une seule subsiste entre 700°C et 800°C, probablement du fait de différents mécanismes de diffusion de l'oxygène moléculaire à basse température qui pourraient, par exemple, s'expliquer par deux types de porosité. Pour ce qui est des réponses observées à haute fréquence à 600 et 650°C, elles correspondent à une fréquence propre de l'ordre de  $10^5$  Hz, alors qu'entre 700 et 800°C, les fréquences propres sont de l'ordre de  $10^3$  Hz. Par comparaison avec l'étude de Jorgensen *et al.* [42], les réponses à haute fréquence à 600°C et 650°C pourraient être associées à la diffusion des ions oxyde au sein du matériau d'électrode puis à l'interface électrode-électrolyte alors que pour les températures supérieures, la réponse à haute fréquence correspondrait plutôt à la réaction de réduction de l'oxygène (adsorption, dissociation de l'oxygène et le transfert de charge). Il est intéressant de remarquer que quel que soit l'étape, la fréquence augmente avec la température, indiquant des processus thermiquement activés. Pour ce qui est des résistances, la résistance R4 associée à la diffusion gazeuse est de l'ordre de  $0,2 \Omega.cm^2$  et ne varie pas avec la température, alors que la résistance R3 observée à 600 et 650°C, qui correspond à un processus similaire, diminue lorsque la température augmente. La résistance R2, à 600°C et 650°C, associée à la diffusion des espèces ioniques est de l'ordre de  $0,2 \Omega.cm^2$ . La même résistance à plus haute température, associée à la réaction de réduction de l'oxygène, est très faible, passant de  $0,07 \Omega.cm^2$  à  $0,03 \Omega.cm^2$  à 700°C et 800°C, respectivement.

Les ASR correspondantes sont reportés dans le **Tableau IV-5**.

<i>ASR de BCFN-1 (<math>\Omega.cm^2</math>)</i>				
<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>800°C</i>
0,49	0,35	0,26	0,23	0,22

Tableau IV-5. ASR obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-1 (1 couche)

Des valeurs de l'ordre de  $0,2 \Omega.cm^2$  sont obtenues au-dessus de 700°C.

Afin d'améliorer l'adhésion des électrodes, dans un deuxième temps, nous avons considéré des composites avec CGO.

## 2. Le composé BCFN-1:CGO (1:1 en masse)

Les spectres d'impédance pour la composition BCFN-1:CGO 1:1 avec différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches) sont reportés sur la **Figure IV-17**. Alors qu'à 600°C, deux cercles sont observés, un seul cercle est visible à 800°C. Quelle que soit l'épaisseur des électrodes, peu de différences sont à noter. Aussi l'échantillon le plus épais (4 couches) n'a pas été étudié.

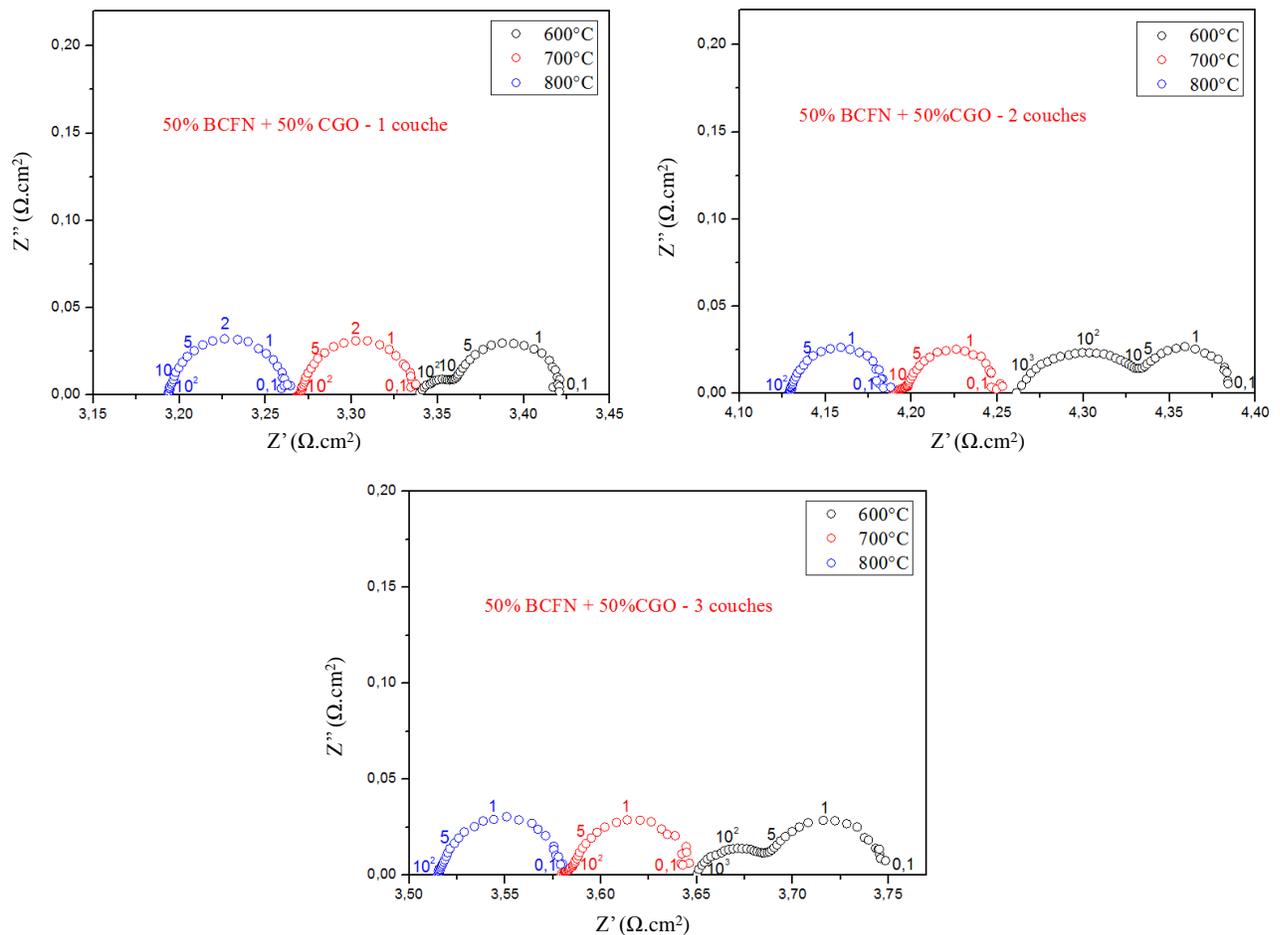


Figure IV-17. Diagrammes de Nyquist enregistrés à différentes températures pour des cathodes de BCFN-1 : CGO de différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches)

Eléments	<i>BCFN-1 : CGO à 700°C</i>		
	<i>1 couche</i>	<i>2 couches</i>	<i>3 couches</i>
<b>L1 (H)</b>	$1,2 \cdot 10^{-6}$ [5%]	$1,2 \cdot 10^{-6}$ [3%]	$1,1 \cdot 10^{-6}$ [3%]
<b>R1 (<math>\Omega \cdot cm^2</math>)</b>	3,3 [0,01%]	4,2 [0,12%]	3,6 [0,02%]
<b>R2 (<math>\Omega \cdot cm^2</math>)</b>	0,004 [9,6%]	0,03 [22%]	0,01 [4%]
<b>CPE2-T</b>	0,25 [26%]	0,3 [22%]	1,4 [17%]
<b>CPE2-P</b>	0,9 [1,6%]	0,5 [13%]	0,5 [0,8%]
<b>R3 (<math>\Omega \cdot cm^2</math>)</b>	0,06 [0,7%]	0,05 [2%]	0,06 [1%]
<b>CPE3-T</b>	1,5 [1,5%]	2,3 [2%]	2,8 [1,3%]
<b>CPE3-P</b>	0,9 [0,7%]	0,9 [1%]	0,9 [0,8%]
$\chi^2$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Tableau IV-6. Valeurs des éléments de circuits équivalent obtenues à 700°C pour le composé BCFN-1:CGO de différentes épaisseurs

<b>1 couche</b>				
T (°C)	$f_2$ (Hz)	$C_2$ (F)	$f_3$ (Hz)	$C_3$ (F)
<b>600</b>	171	0,2	1,9	1,4
<b>700</b>	343	0,12	2,3	1,1
<b>800</b>	-	-	2	1,1
<b>2 couches</b>				
T (°C)	$f_2$ (Hz)	$C_2$ (F)	$f_3$ (Hz)	$C_3$ (F)
<b>600</b>	300	$6 \cdot 10^{-3}$	1,5	2,1
<b>700</b>	$2 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,8	2,3
<b>800</b>	-	-	1,7	1,7
<b>3 couches</b>				
T (°C)	$f_2$ (Hz)	$C_2$ (F)	$f_3$ (Hz)	$C_3$ (F)
<b>600</b>	129	0,02	1,1	2,5
<b>700</b>	812	0,02	1,1	2,3
<b>800</b>	-	-	1	0,1

Tableau IV-7. Valeurs des fréquences et capacités propres pour le composé BCFN-1:CG de différentes épaisseurs

Le **Tableau IV-6** résume les valeurs des éléments de circuits équivalents obtenues à 700°C pour la modélisation de la réponse du composite BCFN-1:CGO avec différentes épaisseurs. Les valeurs correspondant aux autres températures sont données en **annexe IV-1**. Les capacités équivalentes et les fréquences propres sont également reportées (**Tableau IV-7**).

Comme précédemment, avec une fréquence de l'ordre du Hertz, la contribution à basse fréquence peut être associée à un phénomène limité par la diffusion gazeuse de l'oxygène moléculaire. La première réponse avec des fréquences de l'ordre de  $10^2$ - $10^3$  Hz serait liée à la réaction de réduction de l'oxygène proprement dite (adsorption dissociative, transfert d'espèce aux points triples et diffusion en surface). Comme pour le composé pur, la résistance associée à la diffusion gazeuse évolue peu avec l'épaisseur des électrodes. Il est intéressant de noter que sa valeur, 0,05-0,06  $\Omega.cm^2$ , est inférieure à la valeur obtenue pour le composé pur. La résistance associée à la réaction de réduction de l'oxygène est très faible et augmente légèrement avec la température.

Les ASR correspondantes sont reportées dans le **Tableau IV-8**. Elles sont bonnes quelle que soit l'épaisseur des couches déposées, montrant peu de variation avec la température et l'épaisseur.

Nombre des couches	<i>ASR de BCFN-1:CGO (<math>\Omega.cm^2</math>)</i>		
	600°C	700°C	800°C
1	0,08	0,07	0,06
2	0,12	0,06	0,06
3	0,1	0,07	0,06

Tableau IV-8. ASR obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-1:CGO avec différentes épaisseurs (1, 2 et 3 couches)

Dans leur étude, Liu *et al.* [106] ayant montré une amélioration des performances de cellules BCFN|CGO|CGO-Ni pour des composés déficitaires en baryum, nous avons ensuite caractérisé la composition BCFN-0,9:CGO.

### 3. Le composé BCFN-0,9:CGO (1:1 en masse)

Les diagrammes de Nyquist pour les cellules BCFN-0,9:CGO de différentes épaisseurs sont reportés sur la **Figure IV-18** pour des températures comprises entre 600 et 800°C.

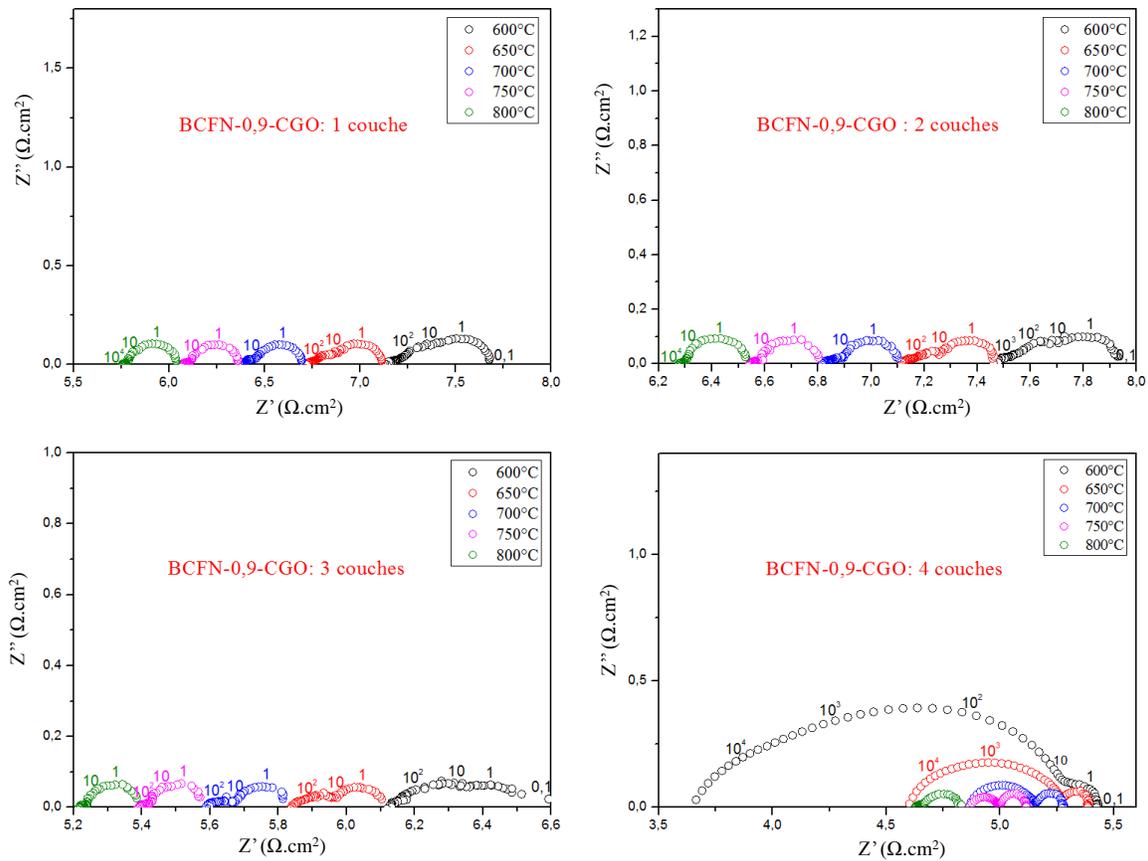


Figure IV-18. Diagrammes de Nyquist enregistrés à différentes températures pour des cathodes de BCFN-0,9 : CGO de différentes épaisseurs (1, 2, 3 et 4 couches)

Alors que deux contributions étaient observées pour le composite BCFN-1:CGO, ici la modélisation de la réponse obtenue nécessite l'association de 3 circuits R//CPE à basse température (600 et 650°C) et 2 circuits R//CPE au-delà de 700°C. Les valeurs des capacités et fréquences propres obtenues lors de la modélisation sont regroupées dans les **Tableaux IV-9, IV-10, IV-11 et IV-12** et reportées sur les **Figures IV-19 et IV-20**. Quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon, la fréquence propre  $f_4$  et la capacité équivalente correspondante, associée à la diffusion de l'oxygène moléculaire, évoluent peu. Les fréquences  $f_3$  avec des valeurs de l'ordre de  $10^3$  Hz peuvent être associées à la réaction de réduction de l'oxygène. On peut noter qu'elles augmentent avec la température confirmant un mécanisme thermiquement activé. L'échantillon « 4 couches » présentent la même évolution en température que les échantillons moins épais mais avec une valeur de fréquence d'un ordre de grandeur supérieur. Il convient ici de préciser que les 3 premiers échantillons (1, 2 et 3 couches) ont été analysés en même temps, alors que le quatrième a été étudié en même temps que BCFN-1 (4 couches). Les capacités associées sont de

l'ordre de  $10^{-3}$  F. Pour ce qui est de la contribution « 2 » à  $600^\circ\text{C}$ , des fréquences  $f_2$  de l'ordre de  $10^4$  Hz avec des capacités de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  F sont observées. Elles pourraient être associées à la diffusion des espèces ioniques au sein du matériau d'électrode puis à l'interface électrode-électrolyte. Il est intéressant de remarquer que la valeur de la fréquence diminue lorsque le nombre de couches augmente, indiquant des phénomènes plus lents lorsque l'épaisseur de la couche augmente, probablement liés à une limitation de la diffusion ionique au sein de l'électrode elle-même. Pour la composition BCFN-1:CGO, cette contribution n'apparaissait pas. Cela semble donc indiquer, au contraire des résultats publiés par Liu *et al.* [106], une diffusion ionique plus faible pour le composé déficient en baryum comparé au composé stœchiométrique.

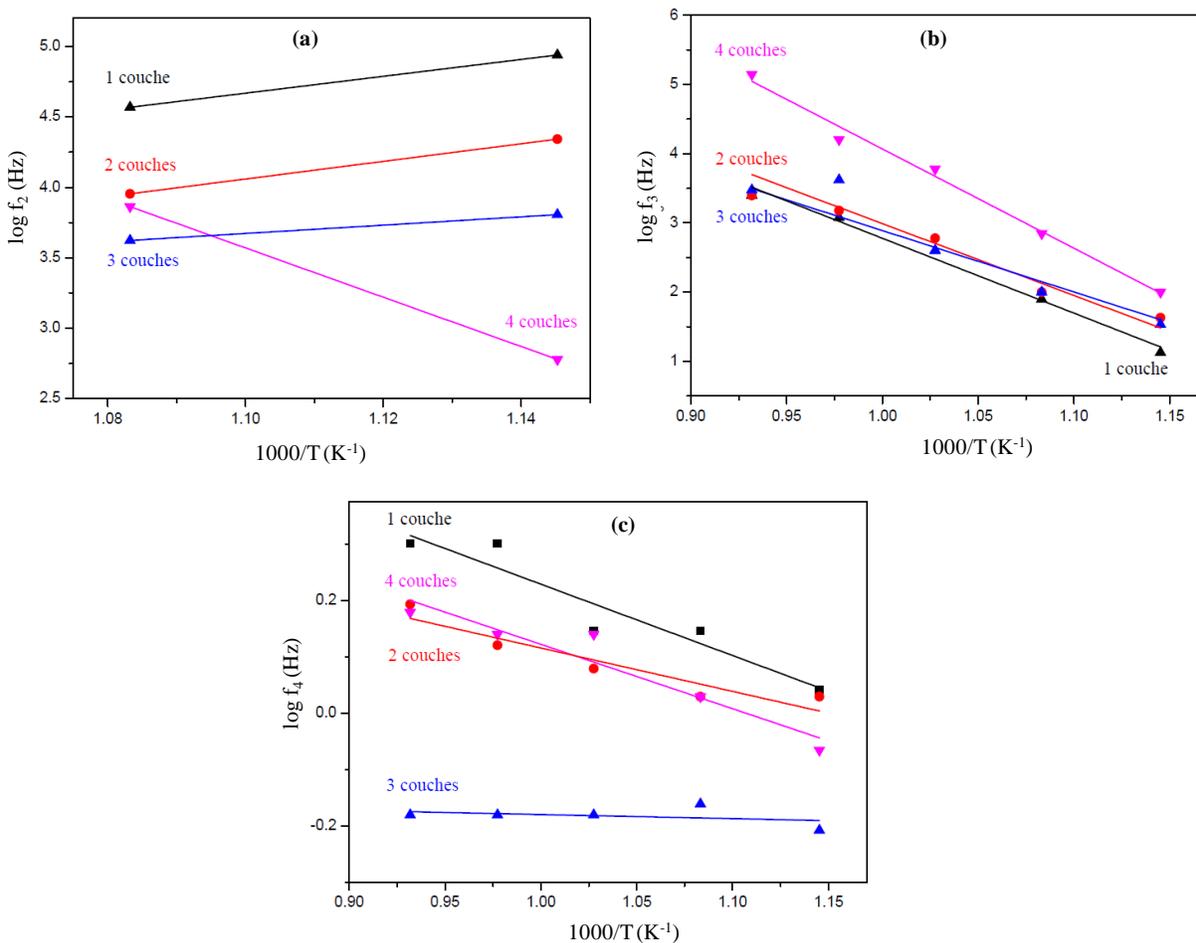


Figure IV-19. Evolution des fréquences propres (a) :  $f_2$ , (b) :  $f_3$  et (c) :  $f_4$  en fonction de la température et de l'épaisseur des électrodes

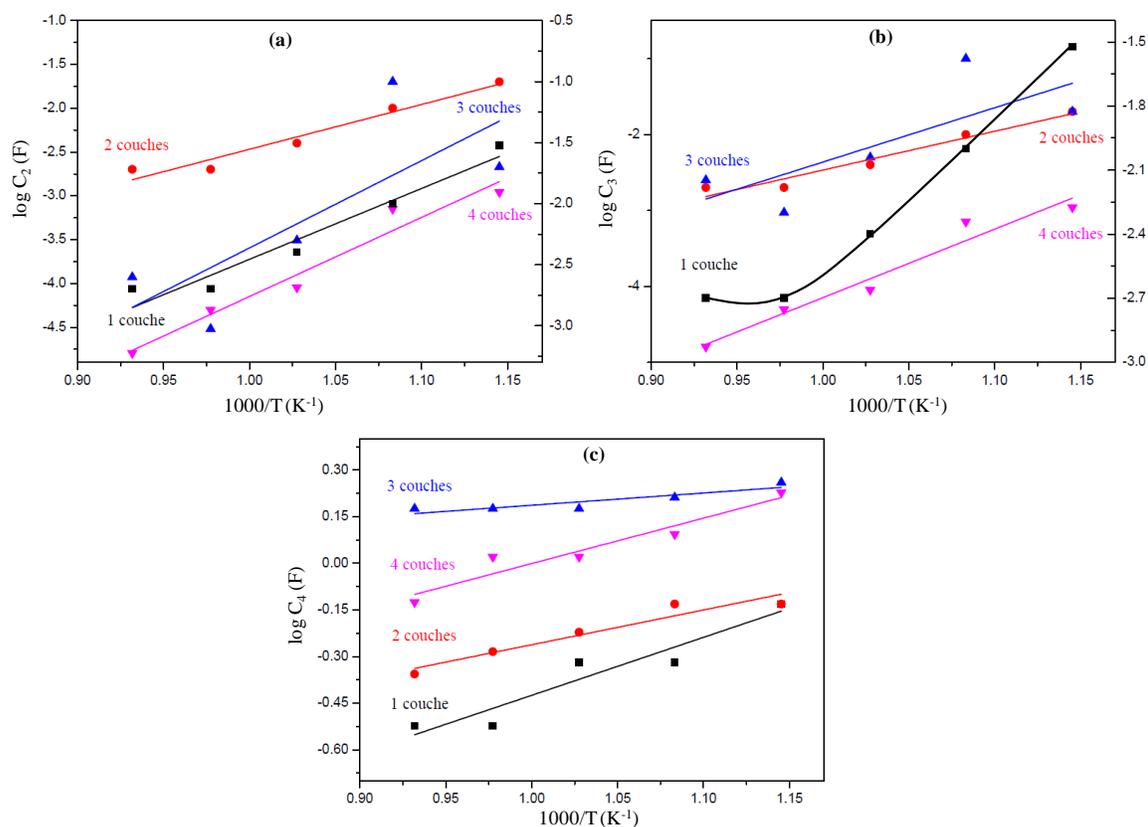


Figure IV-20. Evolution des Capacités (a) : C<sub>2</sub>, (b) : C<sub>3</sub> et (c) : C<sub>4</sub> en fonction de la température et de l'épaisseur des électrodes

<b>BCFN-0,9:CGO-1couche</b>						
T (°C)	f <sub>2</sub> (Hz)	C <sub>2</sub> (F)	f <sub>3</sub> (Hz)	C <sub>3</sub> (F)	f <sub>4</sub> (Hz)	C <sub>4</sub> (F)
600	8,7.10 <sup>4</sup>	2.10 <sup>-5</sup>	13,4	0,03	1,1	0,74
650	3,7.10 <sup>4</sup>	7.10 <sup>-5</sup>	78,7	0,01	1,4	0,48
700	-	-	0,4.10 <sup>3</sup>	0,004	1,4	0,48
750	-	-	1,2.10 <sup>3</sup>	0,002	2	0,3
800	-	-	2,5.10 <sup>3</sup>	0,002	2	0,3

Tableau IV-9. Capacités et fréquences propres obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-0,9 : CGO avec différentes épaisseurs (1couche)

<b>BCFN-0,9:CGO-2 couches</b>						
T (°C)	f <sub>2</sub> (Hz)	C <sub>2</sub> (F)	f <sub>3</sub> (Hz)	C <sub>3</sub> (F)	f <sub>4</sub> (Hz)	C <sub>4</sub> (F)
600	2,2.10 <sup>4</sup>	7,8.10 <sup>-5</sup>	42,6	0,02	1,07	0,74
650	9.10 <sup>3</sup>	2,5.10 <sup>-4</sup>	0,1.10 <sup>3</sup>	0,01	1,07	0,74
700	-	-	0,6.10 <sup>3</sup>	0,004	1,2	0,6
750	-	-	1,5.10 <sup>3</sup>	0,002	1,32	0,52
800	-	-	2,5.10 <sup>3</sup>	0,002	1,56	0,44

Tableau IV-10. Capacités et fréquences propres obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-0,9 : CGO avec différentes épaisseurs (2 couches)

<b>BCFN-0,9:CGO– 3 couches</b>						
<b>T (°C)</b>	<b>f<sub>2</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>2</sub> (F)</b>	<b>f<sub>3</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>3</sub> (F)</b>	<b>f<sub>4</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>4</sub> (F)</b>
<b>600</b>	6,4.10 <sup>3</sup>	4.10 <sup>-4</sup>	34,04	2.10 <sup>-2</sup>	0,62	1,82
<b>650</b>	4,2.10 <sup>3</sup>	9,4.10 <sup>-4</sup>	0,1.10 <sup>3</sup>	10 <sup>-2</sup>	0,69	1,63
<b>700</b>	-	-	0,4.10 <sup>3</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	0,66	1,5
<b>750</b>	-	-	4,2.10 <sup>3</sup>	9,4.10 <sup>-4</sup>	0,66	1,5
<b>800</b>	-	-	3.10 <sup>3</sup>	2,5.10 <sup>-3</sup>	0,66	1,5

Tableau IV-11. Capacités et fréquences propres obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-0,9 : CGO avec différentes épaisseurs (3 couches)

<b>BCFN-0,9:CGO- 4 couches</b>						
<b>T (°C)</b>	<b>f<sub>2</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>2</sub> (F)</b>	<b>f<sub>3</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>3</sub> (F)</b>	<b>f<sub>4</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>4</sub> (F)</b>
<b>600</b>	0,6.10 <sup>3</sup>	3.10 <sup>-4</sup>	0,1.10 <sup>3</sup>	1,1.10 <sup>-3</sup>	0,86	1,69
<b>650</b>	7,3.10 <sup>3</sup>	5,5.10 <sup>-5</sup>	0,7.10 <sup>3</sup>	7,1.10 <sup>-4</sup>	1,07	1,24
<b>700</b>	-	-	6.10 <sup>3</sup>	9.10 <sup>-5</sup>	1,38	1,05
<b>750</b>	-	-	1,6.10 <sup>4</sup>	5.10 <sup>-5</sup>	1,38	1,05
<b>800</b>	-	-	1,4.10 <sup>5</sup>	1,6.10 <sup>-5</sup>	1,51	0,75

Tableau IV-12. Capacités et fréquences propres obtenues à différentes températures pour une cathode BCFN-0,9 : CGO avec différentes épaisseurs (4 couches)

Les résultats de la modélisation obtenue pour chaque épaisseur sont reportés dans l'**annexe IV-2**.

Les ASR obtenues ont été présentées dans le **Tableau IV-13**. Les performances sont inférieures à celle de BCFN-1 : CGO.

Nombre des couches	<b>ASR de BCFN-0,9:CGO (<math>\Omega.cm^2</math>)</b>				
	<b>600°C</b>	<b>650°C</b>	<b>700°C</b>	<b>750°C</b>	<b>800°C</b>
1	0,58	0,39	0,34	0,30	0,29
2	0,49	0,37	0,29	0,27	0,26
3	0,35	0,28	0,25	0,19	0,18
4	1,8	0,80	0,41	0,25	0,20

Tableau IV-13. ASR obtenues pour le composé BCFN-0,9 avec différents épaisseurs

## VI. Conclusion

Cette étude nous a permis de confirmer les très bonnes performances de BCFN avec une ASR de  $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour le composé stœchiométrique pur d'épaisseur égale à  $13 \mu\text{m}$  à  $700^\circ\text{C}$  et de seulement  $0,06 \Omega \cdot \text{cm}^2$  entre  $600$  et  $800^\circ\text{C}$  pour le composite BCFN-1:CGO 1:1. Pour tous les échantillons étudiés, l'étape la plus limitante est la diffusion de l'oxygène moléculaire. De façon intéressante, que ce soit pour le composé stœchiométrique pur ou le composite BCFN-1:CGO, les résistances liées à la réaction de réduction de l'oxygène sont très faibles. Une contribution de la diffusion des espèces ioniques au sein du matériau d'électrode puis à l'interface électrode-électrolyte n'est observée que pour le composé pur et le composite sous-stœchiométrique en baryum, laissant penser à de moins bonnes propriétés de diffusion de l'oxygène pour le composé sous-stœchiométrique, contrairement à ce que laissaient entendre les travaux de Liu *et al.* [106]. Ces très bonnes propriétés de diffusion et de dissociation de l'oxygène en surface sont en très bon accord avec les essais de caractérisation de transport de l'oxygène par échange isotopique que nous avons réalisés. Elles ont montré des concentrations en oxygène  $^{18}$  élevées même à basse température ( $400^\circ\text{C}$ ). La présence des fissures après échange n'a pas permis d'expliquer les résultats.

Dans l'espoir d'obtenir d'aussi bonnes performances, en utilisant la même démarche, nous avons ensuite étudié le composé  $Ba_2Co_9O_{14}$ , un matériau de cathode innovant mis en évidence à l'UCCS.

# Chapitre V :

---

Etude de cobaltites comme matériaux de cathode pour pile à combustible à oxyde solide :  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$

## I. Introduction

$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  (BCO) est le premier terme de la série  $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}(\text{Co}_8\text{O}_8)$  [108]. Il a été mis en évidence au laboratoire par Ghislaine Ehora au cours de sa thèse [108, 109] en même temps que par Sun *et al.* [110]. Il cristallise dans le groupe d'espace R-3m avec les paramètres de maille :  $a = 5,6963(8) \text{ \AA}$  et  $c = 28,924(6) \text{ \AA}$  [108, 109]. Sa structure est basée sur l'empilement de blocs  $\text{Co}_8\text{O}_8$  séparés par des groupes de type pérovskite hexagonale  $\text{Ba}_2\text{CoO}_6$  (**Figure V-1**). Les blocs  $\text{Co}_8\text{O}_8$  sont eux-mêmes constitués d'une couche hexagonale  $\text{CoO}_2$  de structure de type  $\text{CdI}_2$  entourée de couches de tétraèdre  $\text{CoO}_4$ .

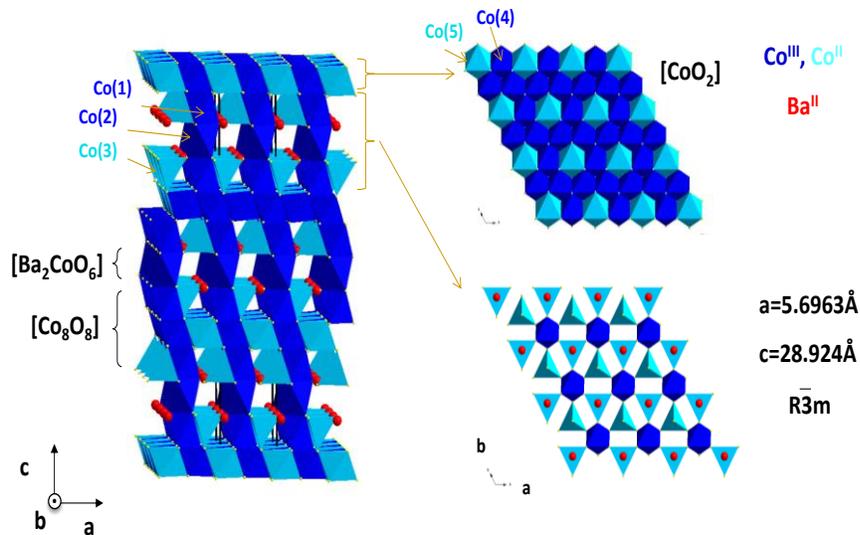


Figure V-16. Structure de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$

Avec une conductivité électrique comprise entre  $100$  et  $240 \text{ S.cm}^{-1}$  entre  $450$  et  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  [110], le terme  $n=1$  apparaissait comme compétitif de LSM ( $\sigma_{\text{LSM}}=50\text{-}350 \text{ S.cm}^{-1}$  entre  $700$  et  $1000^\circ\text{C}$ ), composé de référence comme cathode de SOFC [41]. Ses propriétés électrochimiques ont fait l'objet d'une étude préliminaire par Rolle *et al.* [111] qui ont mesuré une valeur de résistance de polarisation égale à  $0,5 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$  à  $750^\circ\text{C}$  pour une composition de 70-30% en masse de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et CGO ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ ) déposée par sérigraphie mais non optimisée sur un électrolyte de CGO. L'ajout de cérine est justifié par le coefficient de dilatation thermique élevé égal à  $22.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Dans une étude récente, les bonnes performances du matériau ont été confirmées par Li *et al.* [43], qui ont reporté des valeurs de résistance de polarisation de  $0,133 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$  à  $750^\circ\text{C}$  et de seulement  $0,068 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$  pour une composition de 50-50% en masse de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et

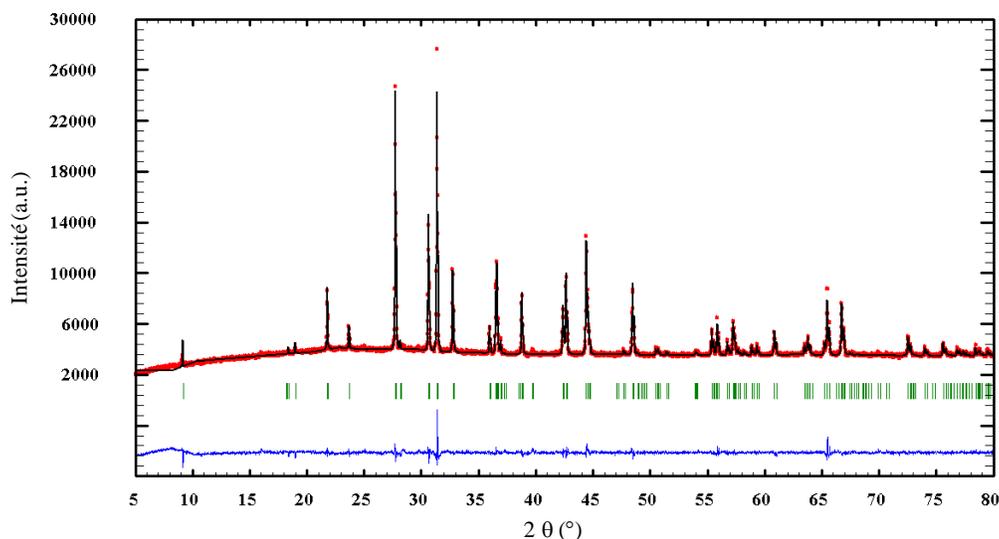
cérine dopée samarium SDC ( $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$ ), déposée sur un électrolyte de LSGM ( $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,83}Mg_{0,17}O_{2,815}$ ) avec une couche dense de  $La_{0,4}Ce_{0,6}O_{2-\delta}$  entre l'électrolyte et l'électrode afin d'éviter la réactivité avec l'électrolyte. Des puissances de l'ordre de  $520 \text{ mW.cm}^{-2}$  et  $770 \text{ mW.cm}^{-2}$  ont été atteintes à 800 et 850°C respectivement pour une pile complète de type :  $Ba_2Co_9O_{14} + SDC | LSGM | NiO + CGO$  [43].

Dans ce chapitre, nous avons repris l'étude de ce matériau en composite avec CGO sur un électrolyte de CGO. Du fait des bonnes performances obtenues par Li *et al.* [7], dans un premier temps, la composition de l'électrode composite a été fixée à 50-50% en masse de cobaltite et de CGO. Les dépôts ont été réalisés par sérigraphie. Plusieurs paramètres ont été étudiés : l'épaisseur de l'électrode, la taille des grains de la poudre, l'ajout d'une interface dense entre l'électrolyte et l'électrode. Les ASR étant très faibles, nous avons été amenés à revoir le montage expérimental pour les mesures afin de confirmer les performances de ce composé. Dans un deuxième temps, nous avons repris l'étude de la composition pour arriver à une composition optimale.

## II. Préparation et caractérisation de la poudre $Ba_2Co_9O_{14}$

La phase  $Ba_2Co_9O_{14}$  (BCO) a été préparée par voie solide à partir de l'oxyde de cobalt  $Co_3O_4$  (Alfa Aesar 99,7%) et le carbonate de baryum  $BaCO_3$  (ProLabo, 99,5%), pesés dans les proportions stœchiométriques et broyés intimement dans un mortier en agate. Après traitement à 900°C pendant 24 h, la pureté de la poudre obtenue a été vérifiée par diffraction des rayons X.

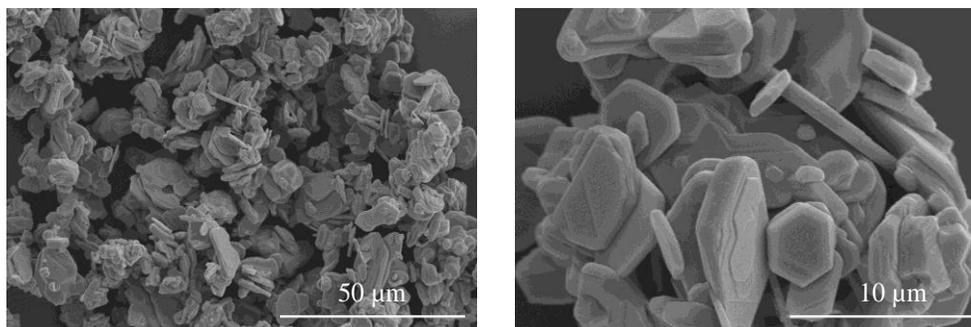
Le diffractogramme correspondant à la phase obtenue a été affiné avec contrainte de maille à l'aide du programme Fullprof [93]. Le bon accord entre le profil calculé et les points mesurés par diffraction X atteste de la qualité de la poudre (**Figure V-2**). Les paramètres de maille affinés (**Tableau V-5**) sont en bon accord avec ceux reportés par G. Ehora [108, 109].

Figure V-2. Affinement de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>

<b>Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub></b>						
<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>R<sub>p</sub></b>	<b>R<sub>wp</sub></b>	<b>R<sub>exp</sub></b>	<b>χ<sup>2</sup></b>
5,6963 (2)	28,9114 (1)	812,45 (4)	16,4	12,8	6,98	3,41

Tableau V-1. Paramètres de maille affinés Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>

L'analyse de la poudre par microscopie électronique à balayage (**Figure V-3**) a révélé des grains en forme de plaquette d'épaisseur de l'ordre de 2 μm et de longueur pouvant dépasser 10 μm.

Figure V-3. Image MEB de la poudre Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>

Afin d'étudier l'influence de la taille des grains sur les propriétés électrochimiques, des cellules de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>-CGO ont également été préparées avec de la poudre attrituée. L'attrition a été réalisée par broyage de la poudre dans de l'éthanol dans un bol en téflon, avec des petites billes en zircone de 2 mm de diamètre pendant 4 h. Cela a permis d'obtenir des poudres avec des

grains légèrement plus petits, avec des tailles allant de l'échelle submicronique à 5  $\mu\text{m}$  en longueur (**Figure V-4**).

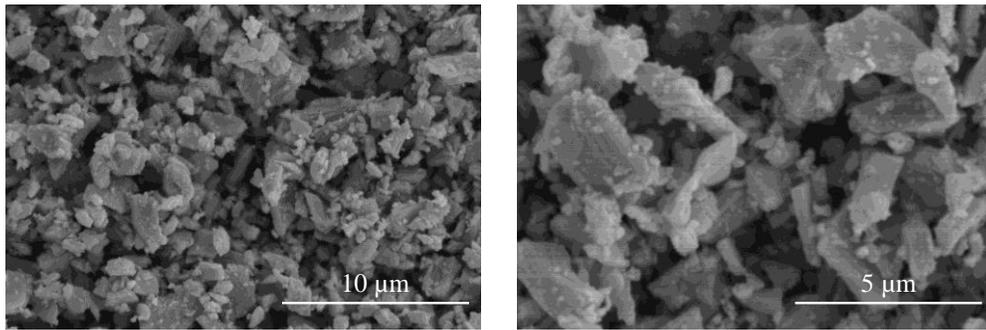


Figure V-4. MEB de la poudre obtenue après attrition

Pour la préparation de ces encres, la poudre est broyée pendant 5h dans un broyeur planétaire. Comme le montre les **Figures V-5** et **V-6** pour une poudre broyée dans les mêmes conditions, une diminution de la taille des grains est observée après broyage que ce soit pour la poudre attritée ou non attritée. Bien que la taille des grains de la poudre attritée soit au final assez proche de celle de la poudre non attritée, on observe une plus grande hétérogénéité dans la distribution de la taille de ses grains avec des grains de taille submicronique et des grains pouvant atteindre 2  $\mu\text{m}$  de long.

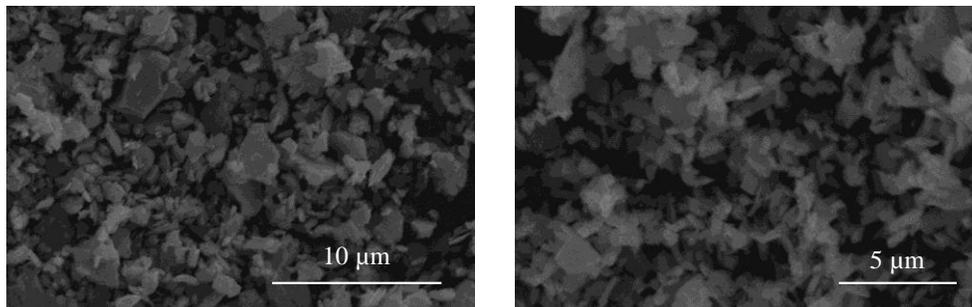


Figure V-5. Poudre de BCO préparée par voie solide après broyage pendant 5h

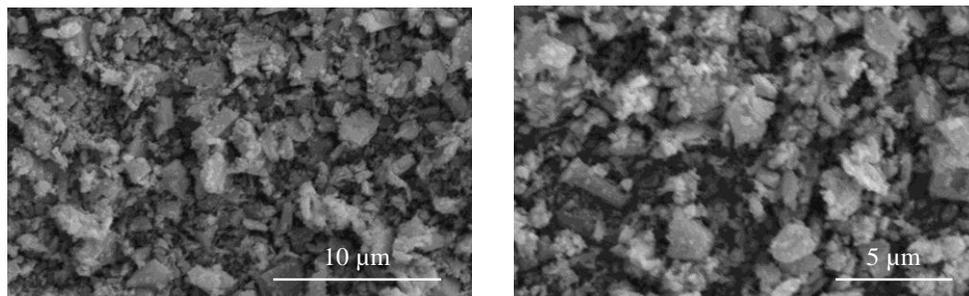


Figure V-6. Poudre de BCO attritée après broyage pendant 5h

### III. Préparation de cellules symétriques $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}|\text{CGO}|\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$

Avant de réaliser des cellules symétriques, la réactivité de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  avec CGO, YSZ ( $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ ) et LSGM ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ ) a été testée.

Des mélanges 50-50% en masse  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  (BCO) et de chaque électrolyte ont été traités dans un four à haute température à  $800^\circ\text{C}$  pendant 4 jours puis analysés par diffraction X. Les résultats de diffraction des rayons X sur les différents mélanges sont présentés sur la **Figure V-7**.

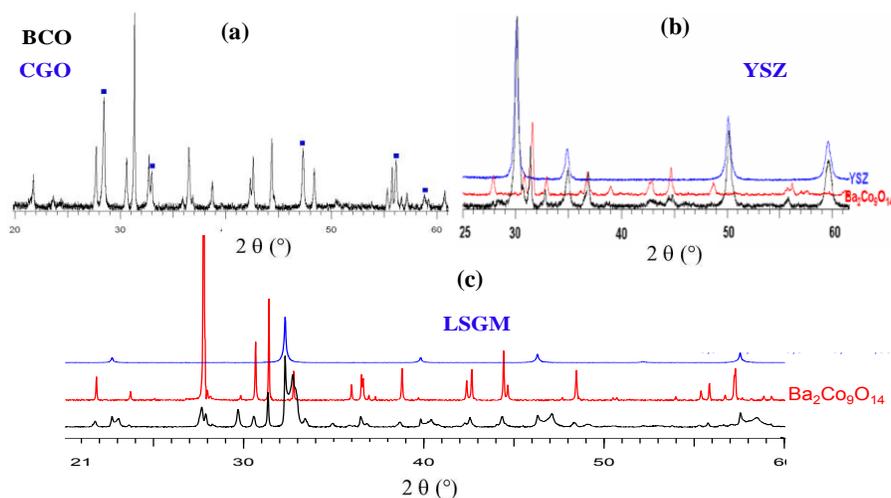


Figure V-7. Diagrammes DRX des mélanges : a)  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ -CGO, b)  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ -YSZ et c)  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ -LSGM

Alors que les diffractogrammes des mélanges BCO-CGO et BCO-YSZ ne montrent aucun pic supplémentaire pouvant indiquer la présence d'une réaction chimique entre le BCO et les matériaux d'électrolyte, des pics supplémentaires par rapport aux phases de départ sont observés pour le mélange BCO-LSGM. BCO réagit donc avec LSGM, ce qui justifie dans l'étude de Li *et al.* l'ajout d'une couche de cérine interfaciale [43]. Aussi, pour la suite de cette étude, seul l'électrolyte de CGO a été sélectionné pour ce composé.

Pour l'élaboration de cellules symétriques, des électrolytes à base de la poudre de CGO ont été préparés par la méthode décrite dans le **Chapitre II**, avant de déposer par sérigraphie sur chaque face une encre à base de la poudre de cobaltite mélangée en ratio 1:1 avec chaque matériau d'électrolyte.

Les pastilles avec dépôts symétriques ont ensuite subi un traitement thermique dans un four à  $500^{\circ}C$  pendant 1h, suivi par un traitement à  $800^{\circ}C$  pendant 2h avec une vitesse de chauffage de  $200^{\circ}C/h$  pour une bonne adhésion des couches de la cathode sur l'électrolyte.



Figure V-8. Pastille de CGO avec dépôt d'électrode composite à base de  $Ba_2Co_9O_{14}$

Un nombre variable de couches a été déposé afin de faire varier l'épaisseur des électrodes. En parallèle à la préparation de cellules symétriques, des demi-cellules ont été préparées pour examiner la microstructure des couches déposées par microscopie électronique à balayage (MEB) et définir les valeurs des épaisseurs des couches déposées. Les images MEB correspondant aux cellules de  $Ba_2Co_9O_{14}$ -CGO déposé sur CGO sont données sur la **Figure V-9**.

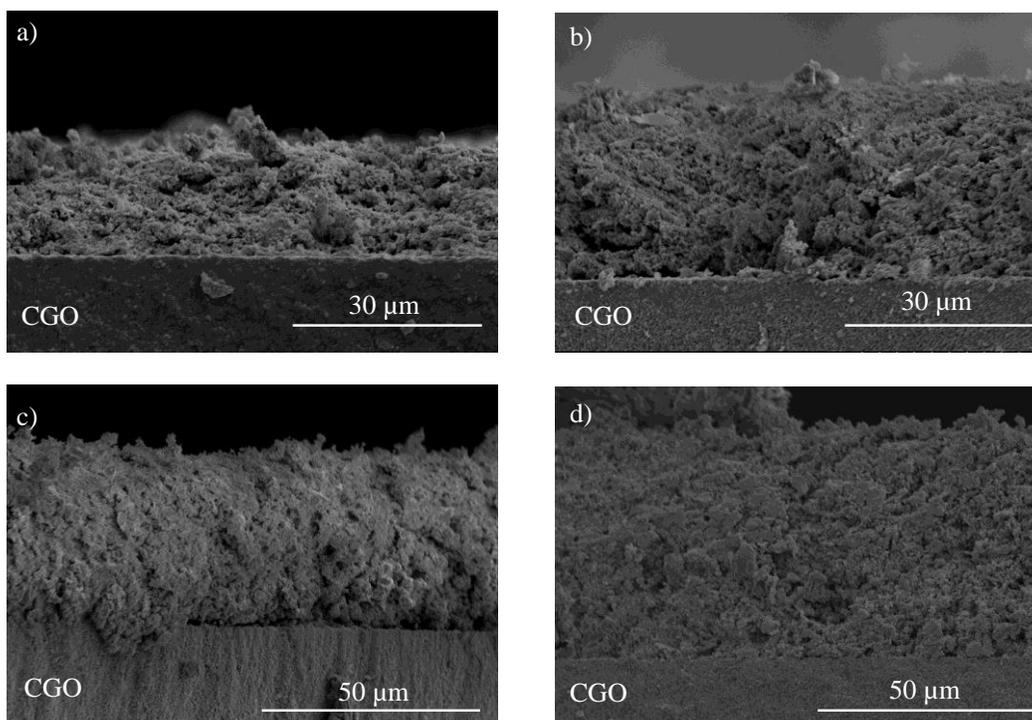


Figure V-9. MEB de la section des cellules constituées de composite  $Ba_2Co_9O_{14}$ -CGO déposé sur CGO : a) 1 couche, b) 2 couches, c) 3 couches et d) 4 couches

Même si il est difficile d'estimer la porosité de ces couches, on peut remarquer une nette différence entre l'électrode et l'électrolyte. Le **Tableau V-2** résume les valeurs des épaisseurs d'électrode pour chaque cellule en fonction du nombre de couches sérigraphiées.

<b>50%BCO + 50% CGO</b>	
<b>Echantillon</b>	<b>Epaisseur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1 couche	13
2 couches	27
3 couches	43
4 couches	52

Tableau V-2. Récapitulatif des épaisseurs des couches  $Ba_2Co_9O_{14}$ -CGO déposées sur CGO

De la même façon, une encre a été préparée à base de la poudre attritée. 4 couches ont été déposées. Comme le montre la **Figure V-10**, une électrode d'épaisseur égale à 53  $\mu\text{m}$  et de microstructure homogène a été obtenue.

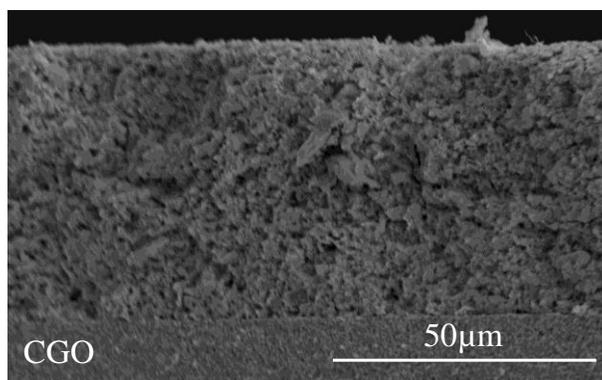


Figure V-10. MEB d'une section de la couche déposée de la poudre attritée (4 couches)

Ces cellules ont ensuite été caractérisées par spectroscopie d'impédance en configuration deux électrodes.

#### IV. Caractérisation des cellules symétriques de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> par spectroscopie d'impédance en configuration 2 électrodes

Dans un premier temps, les cellules à base de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> ont été étudiées par spectroscopie d'impédance en configuration 2 électrodes. Plusieurs paramètres ont été pris en compte : l'épaisseur de l'électrode et la taille des grains de la poudre.

##### 1. Effet de l'épaisseur d'une électrode Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>-CGO sur les performances électrochimiques

La figure suivante reporte les diagrammes d'impédance enregistrés entre 600 et 800°C sous courant nul ( $I = 0$ ) pour chaque cellule Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>-CGO|CGO|Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>-CGO.

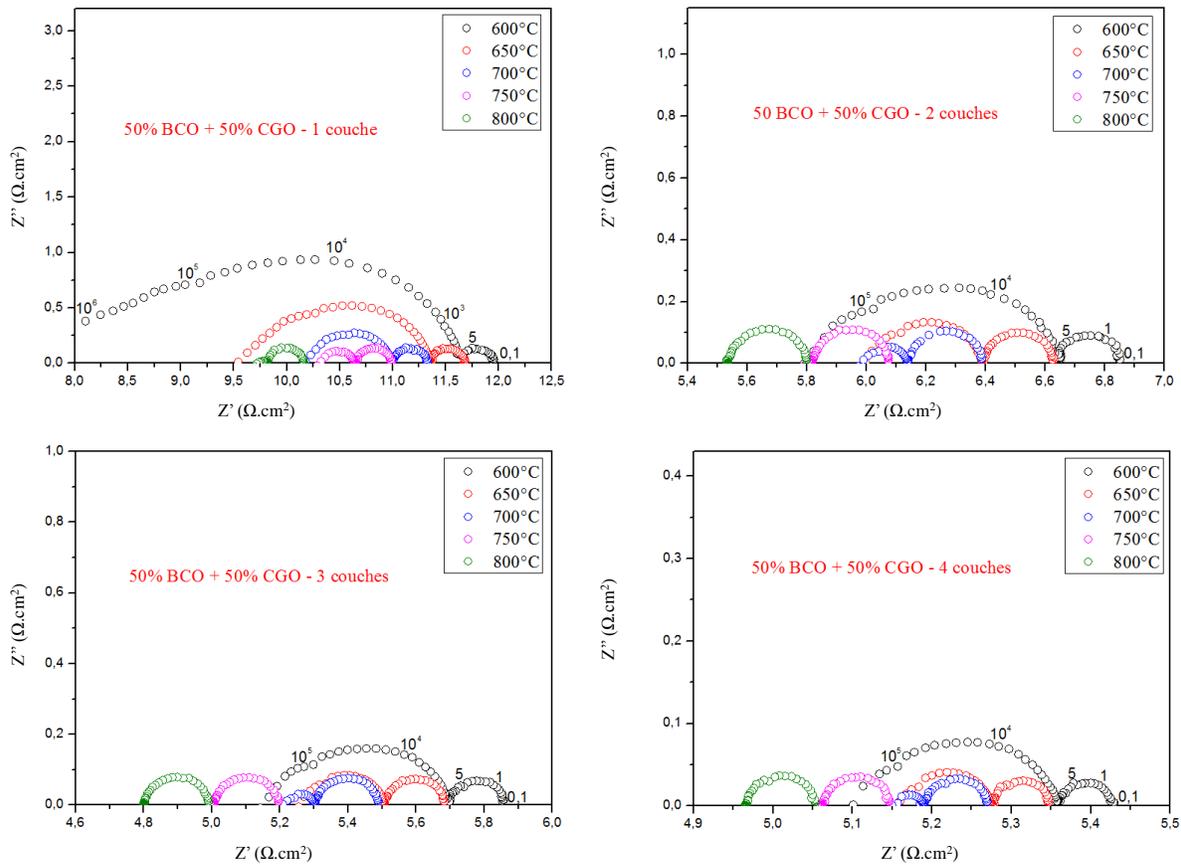


Figure V-11. Diagrammes de Nyquist mesurés pour des électrodes composites BCO + CGO de différentes épaisseurs pour des températures comprises entre 600 et 800°C

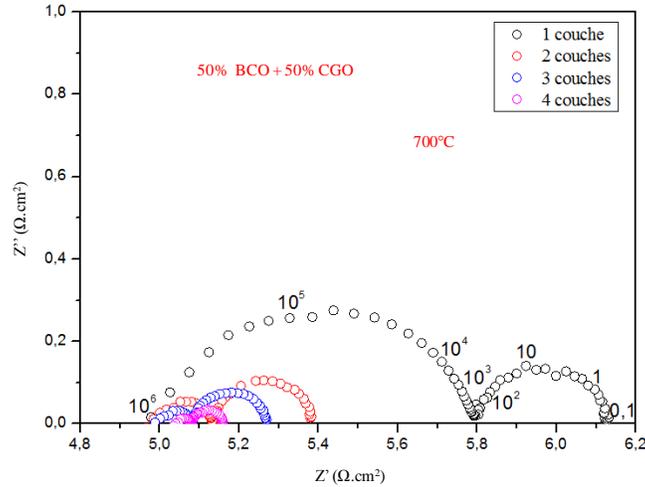


Figure V-12. Diagrammes d'impédance mesurés pour des électrodes composites BCO + CGO de différentes épaisseurs à 700°C

Quelle que soit l'épaisseur de l'électrode, deux cercles sont clairement observés entre 600 et 700°C. Ces deux cercles subsistent pour l'électrode la plus fine (1 couche) à plus haute température alors qu'un seul cercle est observé pour les électrodes plus épaisses à 750 et 800°C.

Afin de définir la nature des cercles observés, les diagrammes de Nyquist ont été modélisés de la même façon que pour l'étude de BCFN. La **Figure V-13** donne les circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation suivant les domaines de températures. Alors qu'à 600 et 650°C, trois contributions  $R2//CPE2$ ,  $R3//CPE3$  et  $R4//CPE4$  sont nécessaires, à 700°C, une contribution disparaît, et finalement à 800°C une seule contribution :  $R2//CPE2$  subsiste.

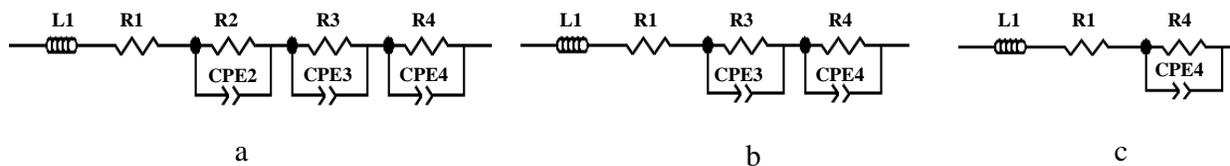


Figure V-13. Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des cercles d'impédance des cellules BCO-CGO 4 couches : a) à 600 et 650°C, b) à 700 et 750°C et c) à 800°C

Les résultats de la modélisation pour le composite BCO-CGO avec quatre couches de cathode sont reportés dans la **Figure V-14** et le **Tableau V-3**. Comme le montre la **Figure V-14**, quelle que soit la température, un bon accord entre le profil calculé et les points expérimentaux est obtenu. Les valeurs des différents éléments sont données dans le **Tableau V-3**. Dans le **Tableau V-4** sont reportées les valeurs des capacités et des fréquences propres relatives à chaque

contribution, des valeurs comprises entre  $10^{-6}$  F et 1 F sont obtenues avec des fréquences propres comprises entre 2 et  $0,1 \cdot 10^5$  Hz, caractéristiques de la réponse de l'électrode [42].

L'évolution en fonction de la température de ces différents paramètres est donnée dans la **Figure V-15**.

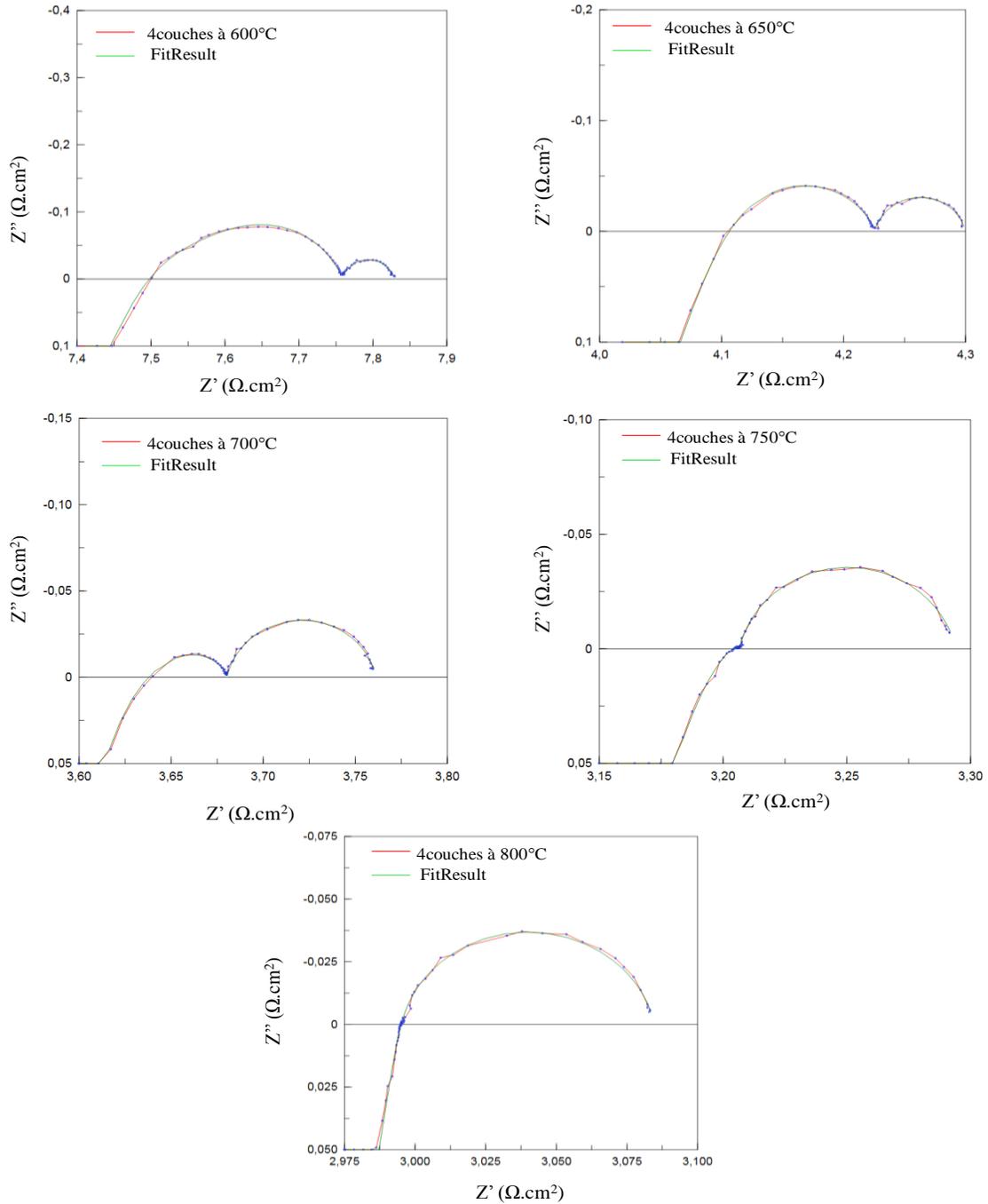


Figure V-14. Résultats des affinements par circuit équivalent des cercles d'impédance mesurés sur une cellule BCO-CGO 4 couches entre 600 et 800°C

Élément	BCO + CGO : 4 couches				
	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C
L1 (H)	4,2.10 <sup>-8</sup> [3%]	4,6.10 <sup>-8</sup> [2%]	3,9.10 <sup>-8</sup> [6,3%]	4,7.10 <sup>-8</sup> [1,1%]	3,7.10 <sup>-8</sup> [3%]
R1 (Ω.cm <sup>2</sup> )	5,03 [0,1%]	4,1 [0,12%]	3,6 [0,13%]	3,1 [0,005%]	3 [0,06%]
R2 (Ω.cm <sup>2</sup> )	0,12 [5%]	0,07 [7%]	-	-	-
CPE2-T	2,8.10 <sup>-5</sup> [1%]	1,3.10 <sup>-5</sup> [15%]	-	-	-
CPE2-P	0,9 [1%]	0,9 [1,8%]	-	-	-
R3 (Ω.cm <sup>2</sup> )	0,2 [1,5%]	0,1 [0,8%]	0,07 [7,1%]	0,05 [0,2%]	-
CPE3-T	6,7.10 <sup>-4</sup> [5%]	3,5.10 <sup>-4</sup> [7%]	2.10 <sup>-4</sup> [14%]	1,7.10 <sup>-4</sup> [20%]	-
CPE3-P	0,8 [0,9%]	0,8 [0,8%]	0,8 [2,2%]	0,8 [2%]	-
R4 (Ω.cm <sup>2</sup> )	0,07 [1,4%]	0,07 [0,8%]	0,08 [0,6%]	0,09 [0,5%]	0,09 [0,5%]
CPE4-T	1,5 [3%]	1,3 [2,5%]	1,1 [2%]	1,03 [1,6%]	1,02 [2%]
CPE4-P	0,9 [1,5%]	0,9 [1%]	0,9 [0,8%]	0,9 [0,6%]	0,9 [0,7%]
χ <sup>2</sup>	1,8.10 <sup>-5</sup>	2,3.10 <sup>-5</sup>	3,6.10 <sup>-5</sup>	4,9.10 <sup>-5</sup>	7,1.10 <sup>-5</sup>

Tableau V-3. Valeurs numériques des éléments de circuit après modélisation pour le composé BCO+CGO (4 couches)

T (°C)	f <sub>2</sub> (Hz)	C <sub>2</sub> (F)	f <sub>3</sub> (Hz)	C <sub>3</sub> (F)	f <sub>4</sub> (Hz)	C <sub>4</sub> (F)
600	2.10 <sup>5</sup>	6,9.10 <sup>-6</sup>	0,1.10 <sup>5</sup>	7,2.10 <sup>-5</sup>	1,9	1,17
650	8,2.10 <sup>5</sup>	2,8.10 <sup>-6</sup>	0,6.10 <sup>5</sup>	2,7.10 <sup>-5</sup>	2,2	1,00
700	-	-	1,8.10 <sup>5</sup>	1,2.10 <sup>-5</sup>	2,3	0,84
750	-	-	3,4.10 <sup>5</sup>	0,9.10 <sup>-5</sup>	2,2	0,79
800	-	-	-	-	2,3	0,78

Tableau V-4. Valeurs des capacités et fréquences propres à différentes températures pour le composé BCO-CGO (4 couches)

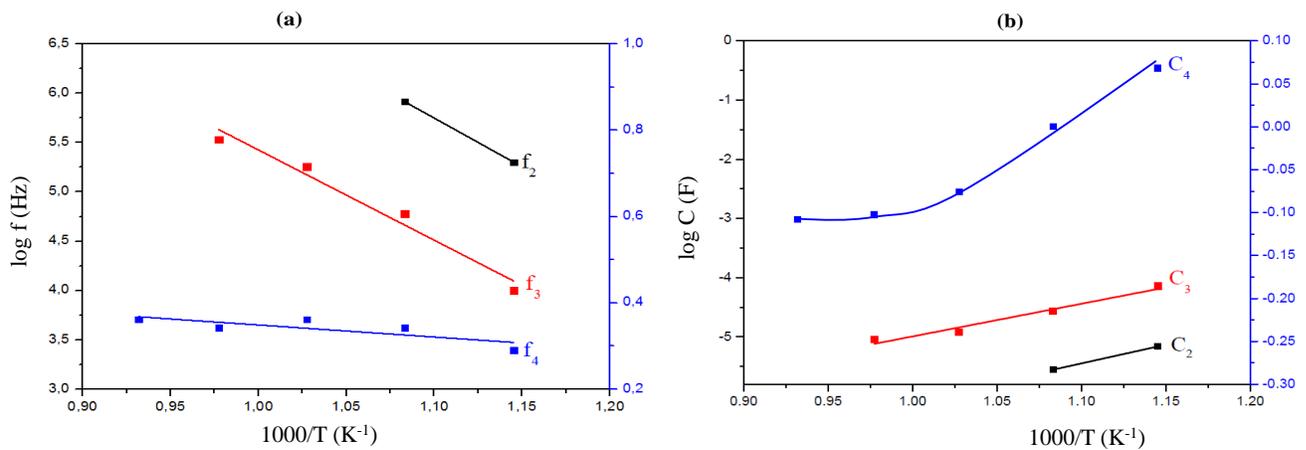


Figure V-15. Diagramme de type Arrhenius des évolutions des fréquences de relaxation (a) et des capacités propres (b) relatives aux différentes contributions en fonction de 10<sup>3</sup>/T

Comme pour BCFN, à l'exception de la fréquence propre correspondant à la quatrième composante ( $f_4$ ), qui varie peu, une augmentation des fréquences propres associées à chaque contribution est observée lorsque la température augmente, caractéristique de phénomènes thermiquement activés. Les résultats montrent que la résistance  $R_2$  caractéristique d'une contribution à basse température diminue entre 600 et 650°C pour disparaître à plus haute température. Il en est de même pour la contribution  $R_3$  qui disparaît à 800°C. La résistance associée à la dernière contribution,  $R_4$ , à plus basse fréquence, ne varie presque pas avec la température, augmentant légèrement pour passer de  $0,07 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 600 et 650°C à  $0,09 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à 750 et 800°C.

Comme pour BCFN, la contribution observée à basse fréquence ( $f_4 = 2 \text{ Hz}$ ) ne variant que très peu avec la température peut être associée à la diffusion gazeuse au sein du matériau du fait d'une porosité insuffisante. Ces résultats sont en accord avec ceux de la thèse de Ghislaine Ehora lors d'une première étude de BCO en composite avec YSZ qui avait attribué une contribution dans le même domaine de fréquence à la diffusion gazeuse en faisant varier la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte de mesure [108]. Cette conclusion est également en bon accord avec l'étude reportée par Rolle *et al.* [111] qui pour des composites BCO-CGO 70:30 ont observé une contribution du même type à basse fréquence. En suivant le même raisonnement que pour l'étude de BCFN, par comparaison avec l'étude de Jorgensen *et al.* [42], les contributions que nous observons à haute fréquence (de l'ordre de  $10^5 \text{ Hz}$ ) pourraient être associées au transfert des ions oxyde entre BCO et CGO et la diffusion des espèces ioniques au sein du matériau d'électrode.

Les diagrammes d'impédance que Rolle *et al.* [111] ont obtenus pour le composite BCO-CGO 70:30 sont reportés à titre de comparaison sur la **Figure V-16**.

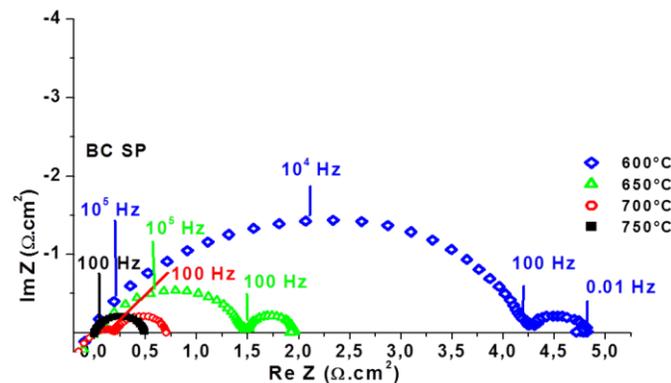


Figure V-16. Diagrammes de Nyquist mesurés pour des électrodes composites BCO-CGO 70:30 préparées par sérigraphie par Rolle *et al.* [111]

Il est intéressant de remarquer que le composite 70:30, à 650 et 700°C, présente également deux contributions dans les mêmes domaines de fréquences mais avec des résistances plus élevées. Dans cette étude l'épaisseur de l'électrode était de l'ordre de 10 µm.

La même analyse a été faite pour les cellules correspondant à 1 (13 µm), 2 (27 µm) et 3 (42 µm) couches. Les résultats de l'affinement sont donnés dans l'annexe V-1. Il est intéressant de remarquer que les résistances associées aux 3 contributions diminuent systématiquement lorsque l'épaisseur de la couche augmente (Figure V-17).

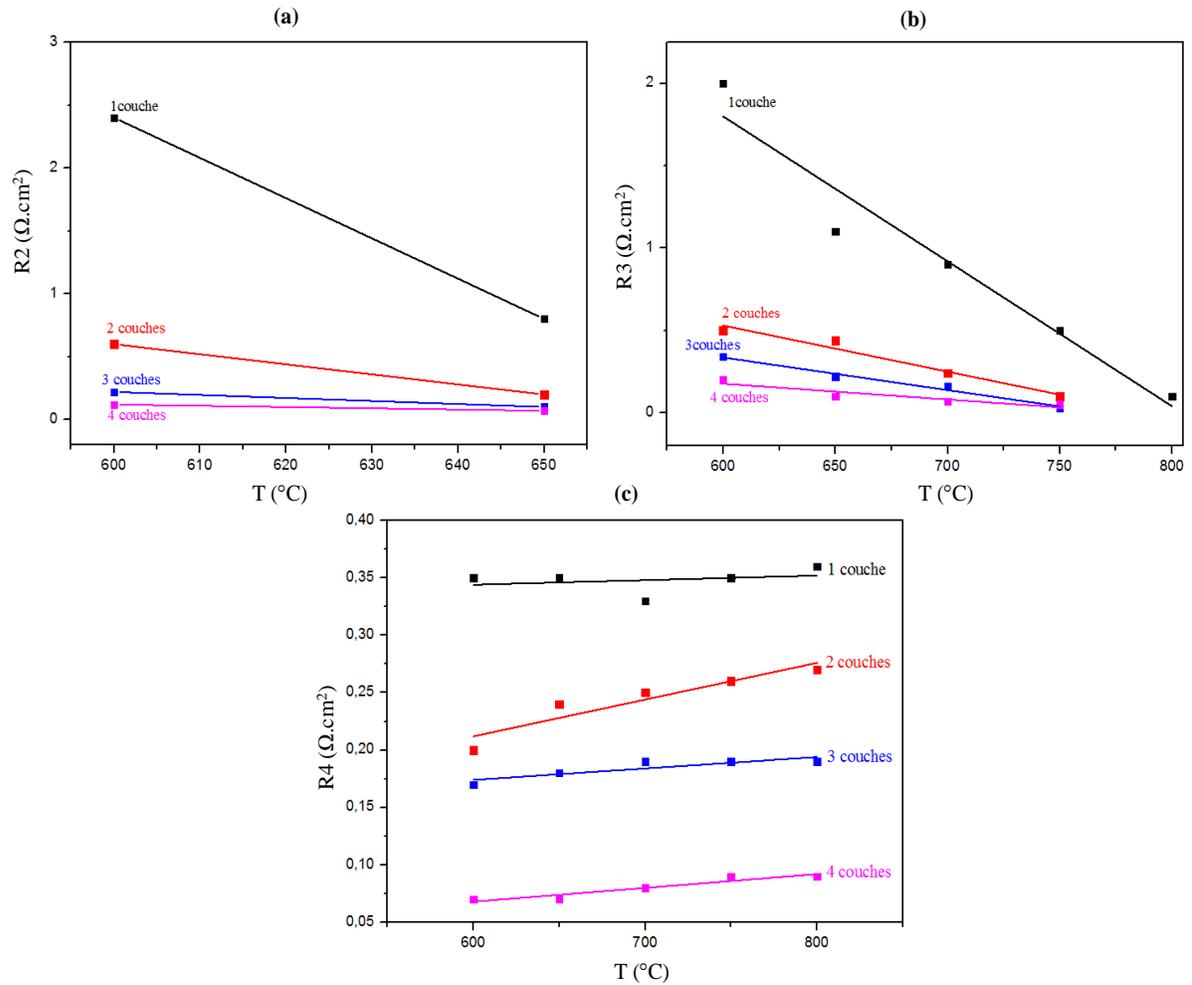


Figure V-17. Résistances des différentes contributions en fonction de la température : (a) R2, (b) R3 et (c) R4.

Les ASR correspondant à chaque cellule sont résumées dans le **Tableau V-5**.

Nombre des couches	ASR de BCO-CGO ( $\Omega.cm^2$ )				
	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C
1	4,6	2,25	1,17	0,68	0,44
2	1,08	0,64	0,40	0,28	0,27
3	0,73	0,42	0,28	0,19	0,19
4	0,33	0,19	0,12	0,09	0,09

Tableau V-5. ASR obtenues pour le composé BCO-CGO à différentes températures

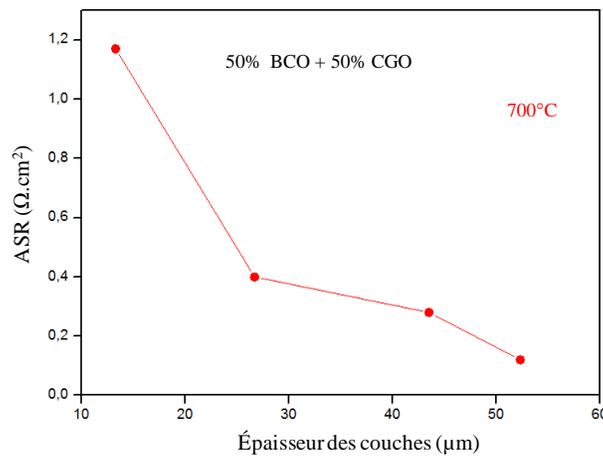


Figure V-18. ASR à 700°C de BCO-CGO en fonction de l'épaisseur des couches

Les résultats de la **Figure V-18** montrent une diminution de l'ASR lorsque l'épaisseur de l'électrode augmente avec une ASR de seulement 0,09  $\Omega.cm^2$  à 800°C pour une épaisseur de la cathode égale à 52  $\mu m$ .

Alors que dans leur étude préliminaire, Rolle *et al.* [111] avaient obtenu une énergie d'activation égale à 1,08 eV pour une électrode composite de BCO-CGO contenant 30% en masse de CGO avec une épaisseur de l'ordre de 10  $\mu m$ . L'énergie d'activation associée à l'évolution de l'ASR en fonction de la température est de 0,9 eV pour l'électrode la moins épaisse et de l'ordre de 0,6 eV pour les électrodes d'épaisseurs supérieures à 33  $\mu m$ . Ceci confirme une amélioration des performances pour des électrodes plus épaisses (**Figure V-19**).

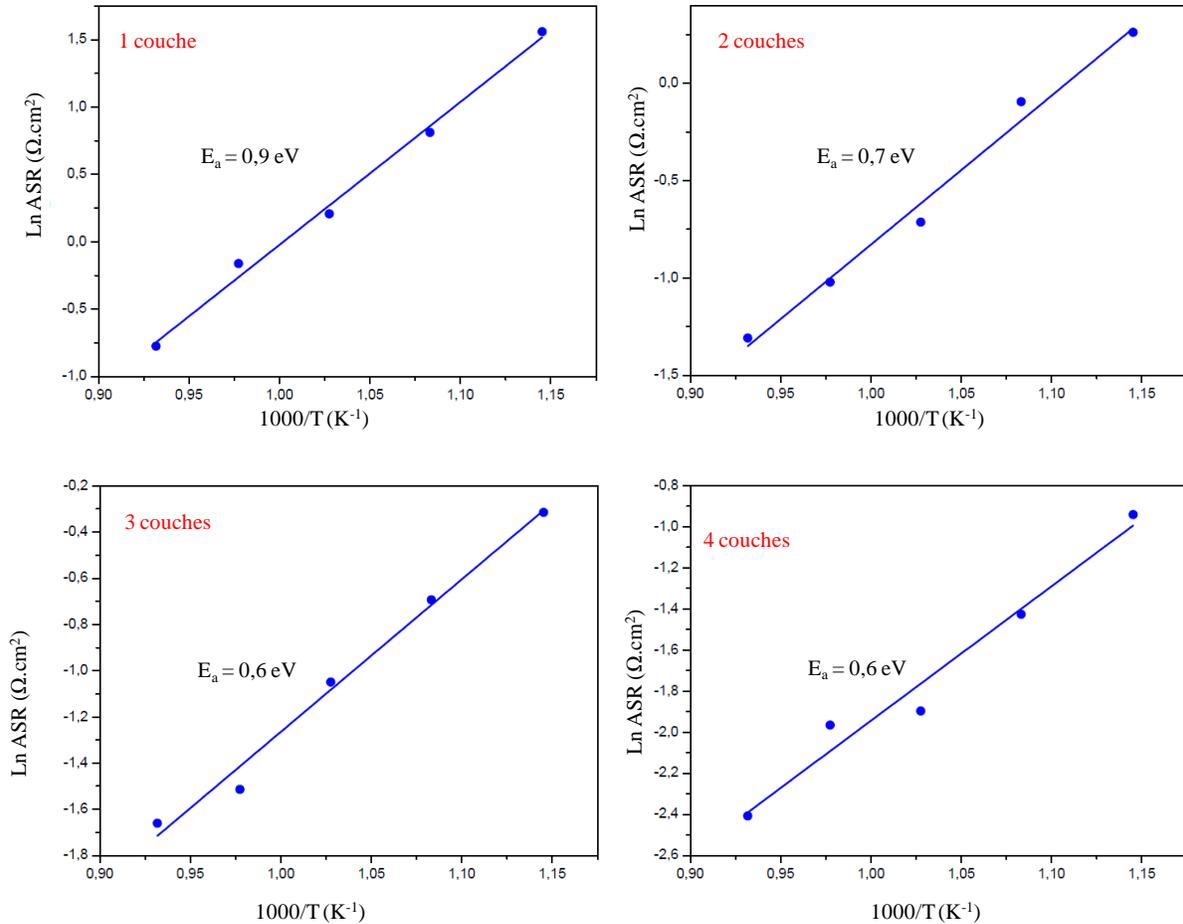


Figure V-19. Courbes d'Arrhenius des ASR et énergies d'activation correspondantes pour le composé BCO-CGO

## 2. Effet de la taille des grains de la poudre de Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> sur les performances électrochimiques d'une cellule Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>-CGO

Les spectres d'impédance mesurés sur une cellule préparée à partir de la poudre attritée sont donnés sur la **Figure V-20**. Ils présentent une contribution à haute fréquence beaucoup plus marquée que pour les cellules préparées à partir de poudre non attritée. Cette contribution diminue lorsque la température augmente pour ne donner qu'un seul cercle à 800°C affichant une ASR de 0,11 Ω.cm<sup>2</sup> contre seulement 0,09 Ω.cm<sup>2</sup> pour l'électrode préparée à partir de poudre non attritée.

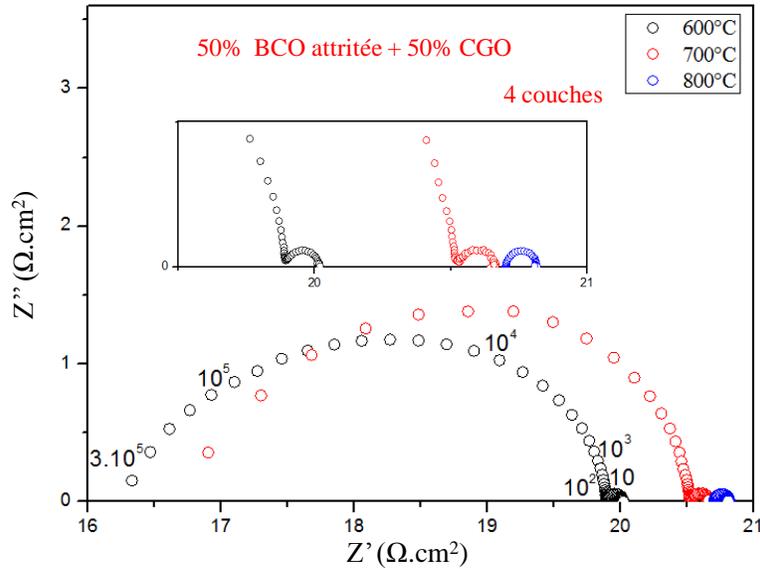


Figure V-20. Diagrammes d'impédance enregistrés à différentes températures pour le composé BCO-CGO (4 couches)

Les capacités et les fréquences propres correspondant à chaque contribution en fonction de la température sont reportées dans le **Tableau V-6**. La poudre non attritée présente seulement deux contributions à 700°C tandis que la poudre attritée affiche trois contributions à cette même température. Des fréquences propres du même ordre de grandeur sont observées à 600 et 650°C ce qui traduit donc des phénomènes similaires. On note cependant une diminution des valeurs des capacités pour les trois contributions.

T (°C)	f <sub>2</sub> (Hz)	C <sub>2</sub> (F)	f <sub>3</sub> (Hz)	C <sub>3</sub> (F)	f <sub>4</sub> (Hz)	C <sub>4</sub> (F)
600	1,7.10 <sup>5</sup>	0,6.10 <sup>-6</sup>	2,2.10 <sup>4</sup>	0,9.10 <sup>-5</sup>	5,4	0,2
700	1,4.10 <sup>5</sup>	0,8.10 <sup>-6</sup>	1,8.10 <sup>4</sup>	0,4.10 <sup>-5</sup>	4,6	0,3
800	-	-	-	-	4,6	0,3

Tableau V-6. Valeurs des capacités et fréquences propres à différentes températures pour le composé BCO-CGO (4 couches)

Le **Tableau V-7** regroupe les résultats de la modélisation des diagrammes Nyquist enregistrés à 600, 700 et 800°C. Les ASR sont reportées dans le **Tableau V-8**. Une nette augmentation de la résistance R3 est observée : 2,4 Ω.cm<sup>2</sup> contre 0,07 Ω.cm<sup>2</sup> pour la poudre non-attribée. En revanche, la résistance R4 correspondant à la réponse aux basses fréquences reste du même ordre de grandeur que pour la poudre non-attribée (0,12 Ω.cm<sup>2</sup> contre 0,09 Ω.cm<sup>2</sup> à 800°C). L'ASR se

voit pénalisée surtout par la contribution à haute fréquence qui présente une résistance (R2) de 1,5 Ω.cm<sup>2</sup>. A la simple comparaison des microstructures, il est difficile de conclure quant à l'origine de cette différence de comportement mais l'apparition à 700°C d'une composante supplémentaire à haute fréquence est certainement due au résultat d'une limitation de la diffusion des espèces ioniques au sein du matériau d'électrode et au niveau de l'interface électrode-électrolyte. Une plus grande hétérogénéité en taille de grains de la poudre attritée peut être à l'origine d'une moins bonne interface électrode-électrolyte.

Élément	<i>BCO + CGO : 4 couches attritées</i>		
	<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>
<b>L1 (H)</b>	1,2.10 <sup>-6</sup> [0,9%]	3,2.10 <sup>-7</sup> [2%]	7,8.10 <sup>-7</sup> [3%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	14,7 [0,4%]	16 [0,1%]	20,7 [0,003%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	1,3 [10%]	1,1 [0,15%]	-
<b>CPE2-T</b>	2.10 <sup>-6</sup> [0,3%]	1,1.10 <sup>-6</sup> [11%]	-
<b>CPE2-P</b>	0,9 [0,5%]	0,9 [0,9%]	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	4,5 [2%]	2,7 [0,8%]	-
<b>CPE3-T</b>	1,4.10 <sup>-6</sup> [4%]	1,8.10 <sup>-5</sup> [0,3%]	-
<b>CPE3-P</b>	0,8 [0,4%]	0,8 [0,5%]	-
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,14 [2%]	0,12 [5%]	0,12 [1,3%]
<b>CPE4-T</b>	0,3 [8%]	0,8 [11%]	0,4 [5%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [2%]	0,9 [3%]	0,9 [1,5%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	1,8.10 <sup>-5</sup>	7.10 <sup>-5</sup>	3,6.10 <sup>-5</sup>

Tableau V-7. Résultats de modélisation par circuit équivalent pour BCO<sub>attritée</sub>(4 couches)

<i>ASR de BCO<sub>attritée</sub>-CGO (Ω.cm<sup>2</sup>)</i>		
<i>600°C</i>	<i>700°C</i>	<i>800°C</i>
3,94	3,82	0,11

Tableau V-8. ASR à différentes températures du composé BCO<sub>attritée</sub>-CGO (4 couches)

Les ASR obtenues avec le composite BCO-CGO sont très faibles. L'effet du montage notamment la résistance des fils de mesures pourrait être à l'origine de ces résultats. C'est pourquoi avant d'étudier les mécanismes mis en jeu dans la réaction de réduction de l'oxygène pour une électrode BCO-CGO, nous avons optimisé notre cellule de mesure en passant d'une configuration à 2 électrodes à une configuration à 4 électrodes.

### 3. Optimisation de la cellule de mesure

Deux échantillons de BCO-CGO avec 4 couches déposées par sérigraphie ont été préparés. Des mesures d'impédances ont été réalisées sur deux montages 2 et 4 électrodes afin de comparer les réponses associées.

La **Figure V-21** présente le schéma du montage à 2 électrodes. Ce montage est largement utilisé pour la caractérisation des cellules symétriques (demi-pile). Dans ce cas, le contrôle et la mesure de la tension ou du courant s'effectue entre l'électrode de travail (WE) et la contre électrode (CE). La contribution des fils de mesure interfère donc au niveau des mesures.

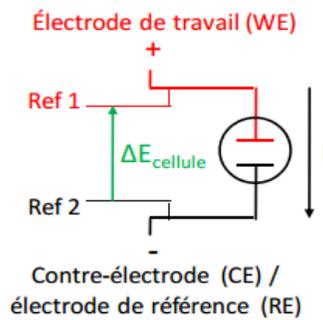


Figure V-21. Représentation schématique du montage à 2 électrodes

Dans le cas du montage à 4 électrodes (**Figure V-22**), le potentiel est appliqué aux bornes de deux électrodes dans lesquelles passe un faible courant, le courant qui traverse la cellule est mesuré dans un autre circuit. Ce dispositif permet un parfait contrôle du potentiel au niveau de la cellule sans être pénalisé par les fils de mesure.

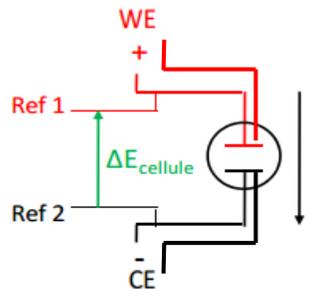


Figure V-22. Représentation schématique du montage à 4 électrodes

Une comparaison des mesures réalisées avec les deux dispositifs sur des cellules identiques est reportée sur la **Figure V-23**.

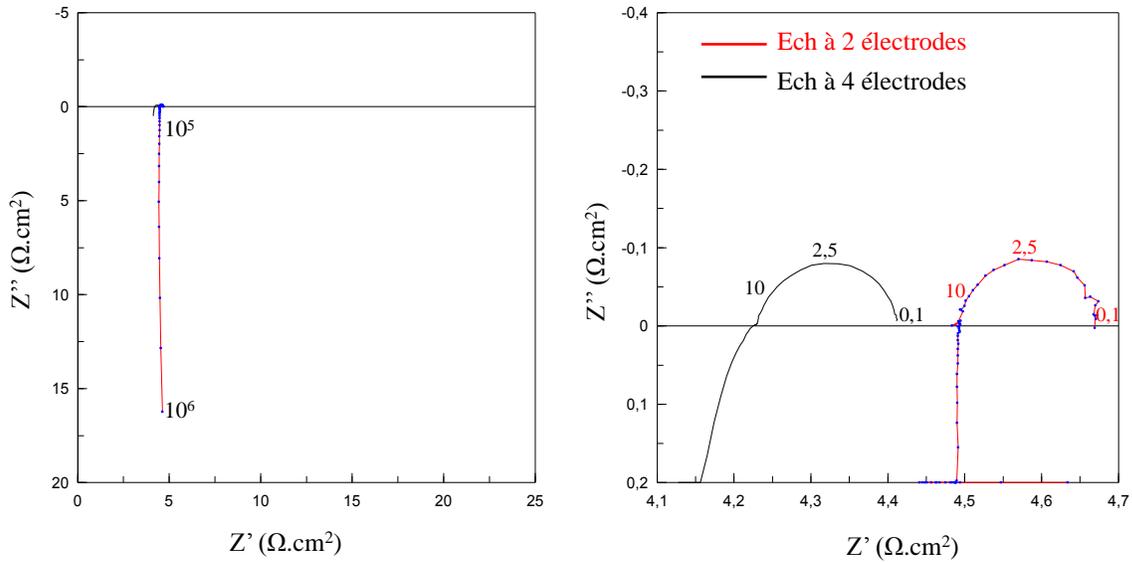


Figure V-23. Comparaison des résultats obtenus avec les deux montages : 2 et 4 électrodes pour le composé BCO-CGO (4 couches)

Les mesures conduisent aux mêmes valeurs d'ASR. La différence porte essentiellement sur l'effet d'inductance qui est fortement réduit dans le montage à 4 électrodes et une meilleure définition des points à basse fréquence. Ces résultats sont rassurants car ils ne remettent pas en cause les études précédemment faites avec un montage à 2 électrodes mais conduisent néanmoins à des réponses mieux définies avec le montage à 4 électrodes.

#### 4. Influence de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte sur les performances d'une électrode composite BCO-CGO

Comme nous l'avons vu précédemment avec la poudre attritée, l'interface entre l'électrolyte et l'électrode peut jouer un rôle important sur les performances de l'électrode. Aussi afin d'analyser ce paramètre plus en détail, nous avons préparé des cellules BCO-CGO avec une interface de BCO à la surface de l'électrolyte déposée par ablation laser.

Dans une étude récente sur la cathode LSCF ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ), Boukamp *et al.* ont montré que l'ajout d'une couche dense de LSCF entre l'électrolyte YSZ et la cathode poreuse de LSCF, permettait de diminuer la valeur de l'ASR d'un facteur 3, passant de  $0,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $600^\circ\text{C}$  [51]. Ils ont obtenu le même résultat sur  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [112].

Ici afin d'étudier l'influence d'une couche dense de BCO à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode poreuse de composite BCO-CGO, une couche dense a été déposée par ablation laser sur l'électrolyte avant le dépôt de l'électrode composite par sérigraphie.

*a. Dépôt d'une couche mince de BCO par ablation laser*

Le dépôt par ablation laser ou laser pulsée (PLD : Pulsed Laser Deposition) est basé sur l'interaction entre la matière et un faisceau laser impulsionnel (la durée d'impulsion est de l'ordre de quelques nanosecondes) focalisé sur le matériau cible que l'on souhaite déposer. Les dépôts ont été réalisés à l'UCCS de Lens dans une enceinte équipée avec un laser excimère KrF (Compex Pro 102) fonctionnant à une longueur d'onde de 248 nm. L'enceinte d'ablation est sous vide et munie d'un porte-substrat chauffant qui peut atteindre 800°C. Elle est équipée de quatre porte-cibles indépendants tournants de 1 pouce, avec la possibilité d'introduire un gaz ( $N_2$ ,  $O_2$ ,...), un débitmètre massique avec une gamme variable (de 1-5 sccm, 1-50 sccm et 1-500 sccm) et un capteur de pression (**Figure V-24**).



Figure V-24. Montage de l'enceinte d'ablation laser à l'UCCS de Lens

Les dépôts ont été réalisés à 750°C avec 9000 coups sous une pression partielle  $PO_2$  de l'ordre de  $10^{-1}$  mbar pour des couches avec des épaisseurs comprises entre 50 et 100 nm. Dans le but d'obtenir des couches avec des porosités différentes, les dépôts ont été réalisés à deux fréquences : 2 Hz et 3 Hz sur chaque face de l'électrolyte en utilisant un support adapté. Une photo des dépôts est illustrée sur la **Figure V-25 (b)**.

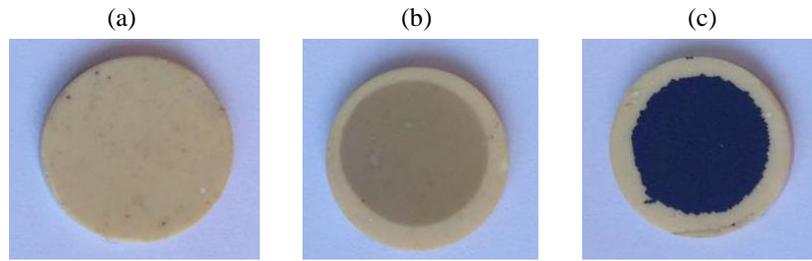


Figure V-25. (a) : pastille de CGO avant dépôt, (b) : pastille de CGO+dépôt de couche mince de BCO et (c) : pastille de CGO+dépôt couche mince+dépôt par sérigraphie de 4 couches de BCO-CGO

Avant de déposer une couche d'électrode poreuse par sérigraphie, les couches interfaciales ont été caractérisées par différentes techniques pour confirmer la présence de  $Ba_2Co_9O_{14}$ .

### *b. Caractérisation des couches interfaciales*

#### *i. par diffraction X à incidence rasante*

Les couches étant trop minces, nous avons fait appel à l'incidence rasante pour leur caractérisation par diffraction X. Les mesures ont été réalisées par un diffractomètre de type Smartlab de marque Rigaku, en géométrie en faisceau parallèle (Miroir de Goebel et Longue Soller) avec des fentes de Soller arrière et avant d'ouverture égale à  $5^\circ$ , équipé d'une anode tournante en cuivre. Dans cette configuration, le tube de rayons X est maintenu à un angle fixe (typiquement de  $0,5$  à  $3^\circ$ ) et on réalise un balayage du détecteur.

Les enregistrements ont été réalisés sur un intervalle en  $2\theta$  compris entre  $5$  et  $60^\circ$  avec un pas de  $0,01^\circ$  une vitesse de balayage de  $2^\circ/\text{min}$  avec un angle d'incidence de  $1^\circ$ . Un détecteur 1D a été utilisé avec une fente avant de  $0,2$  mm, arrière de  $13$  mm et une fente anti-diffusion égale à  $8$  mm.

Bien que les pics du substrat apparaissent majoritairement, la présence de pics de Bragg de faible intensité a permis de confirmer le dépôt de BCO (**Figure V-26**).

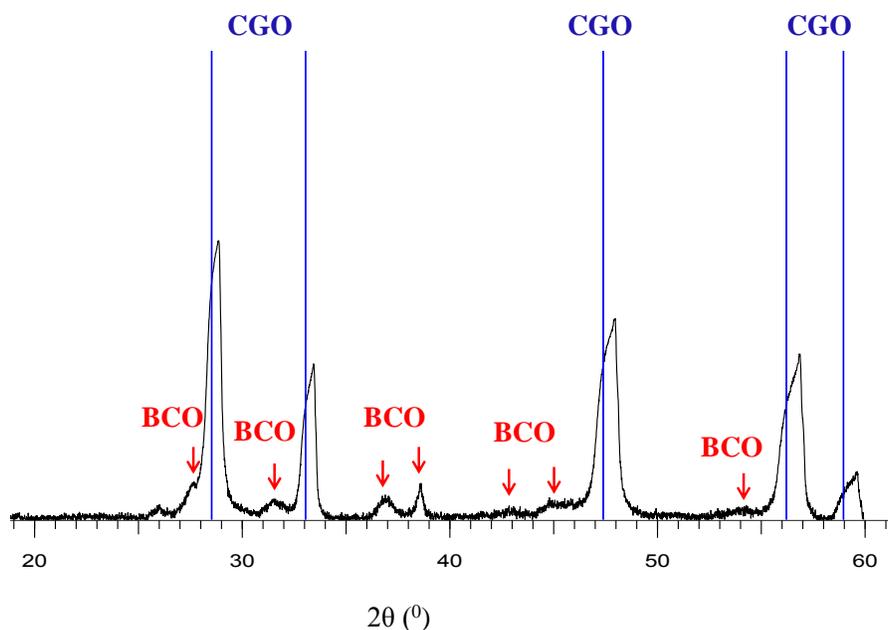


Figure V-26. Diagramme de diffraction mesuré en incidence rasante sur une couche mince de BCO

## ii. Spectrométrie par Dispersion d'Énergie (EDS)

Afin de confirmer la composition des dépôts, des analyses par spectrométrie en énergie EDS ont été réalisées sur les deux dépôts.

L'analyse élémentaire sur une zone de la surface de notre échantillon par MEB, couplée avec l'EDS (**Figures V-27**), a confirmé dans les deux cas la présence de baryum et de cobalt. L'analyse semi-quantitative bien qu'approximative a conduit à un rapport Co/Ba égal à 3,4 pour la couche 2 Hz et 4,4 pour la couche 3 Hz, en bon accord avec le rapport de 4,5 attendu (**Tableau V-9**) pour  $Ba_2Co_9O_{14}$ .

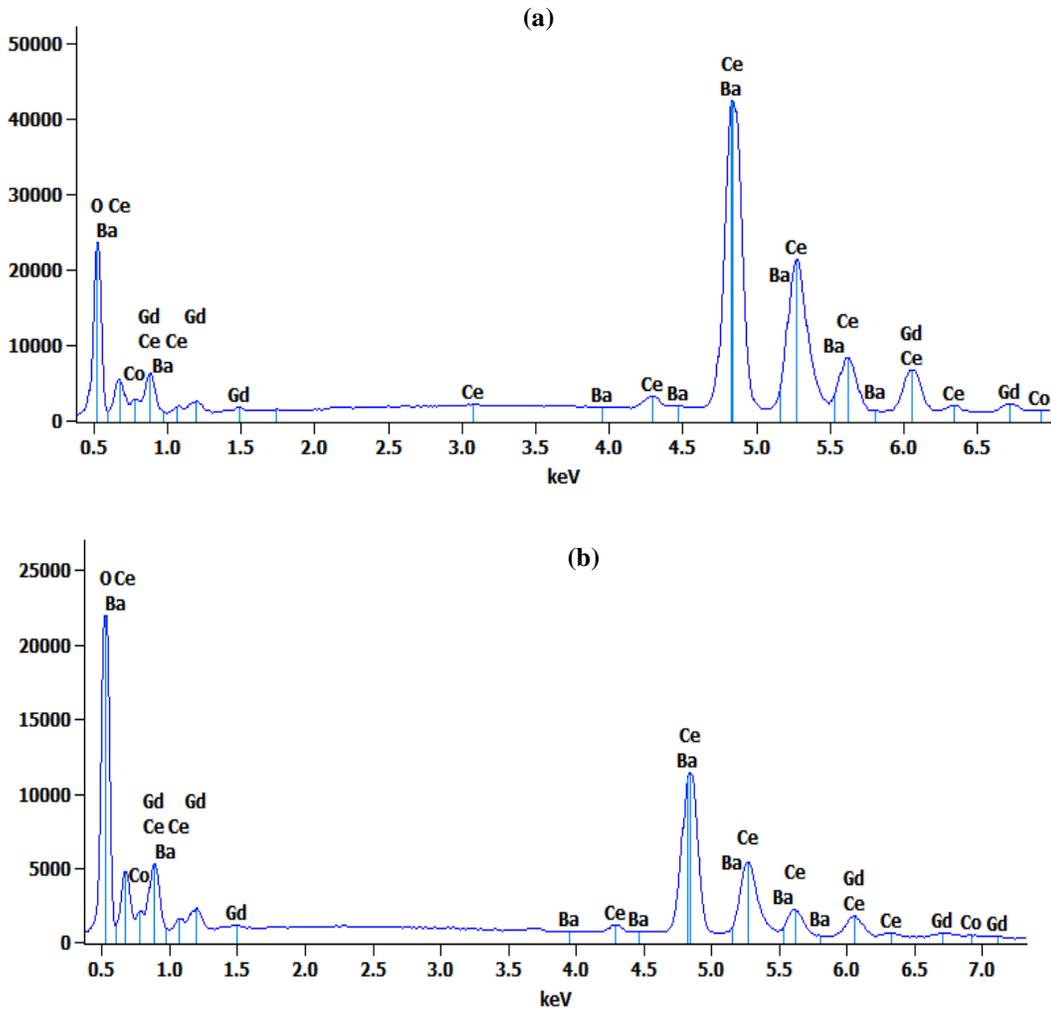


Figure V-27. Spectres EDS pour une couche mince BCO : (a) à 2 Hz et (b) à 3 Hz.

<b>Couche mince déposée à 2 Hz</b>				
<b>Co</b>	<b>Ba</b>	<b>Ce</b>	<b>Gd</b>	<b>Co/Ba</b>
4,04 (± 0,47)	1,20 (± 0,43)	27,97 (± 0,62)	7,83 (± 0,69)	3,4 (± 1,6)
<b>Couche mince déposée à 3 Hz</b>				
<b>Co</b>	<b>Ba</b>	<b>Ce</b>	<b>Gd</b>	<b>Co/Ba</b>
1,72 (± 0,25)	0,39 (± 0,1)	33,76 (± 0,32)	4,55 (± 0,4)	4,4 (± 0,6)

Tableau V-9. Résultats de l'analyse élémentaire par EDS pour les composés déposés par ablation laser (% atom)

iii. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Une analyse par microscopie à force atomique (AFM) a été faite sur les deux échantillons de BCO déposés par ablation laser sur des pastilles de CGO à différentes fréquences ( $f = 2$  et  $3$  Hz) afin de visualiser la topographie de la surface de dépôt.

Les **Figures V-28** et **V-29** reportent les résultats obtenus pour chaque dépôt. Des mesures de rugosité RMS (Root Mean Square) ont été réalisées sur une surface de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Ils révèlent des valeurs égales à  $70$  nm et  $94$  nm respectivement pour les dépôts à  $2$  et  $3$  Hz.

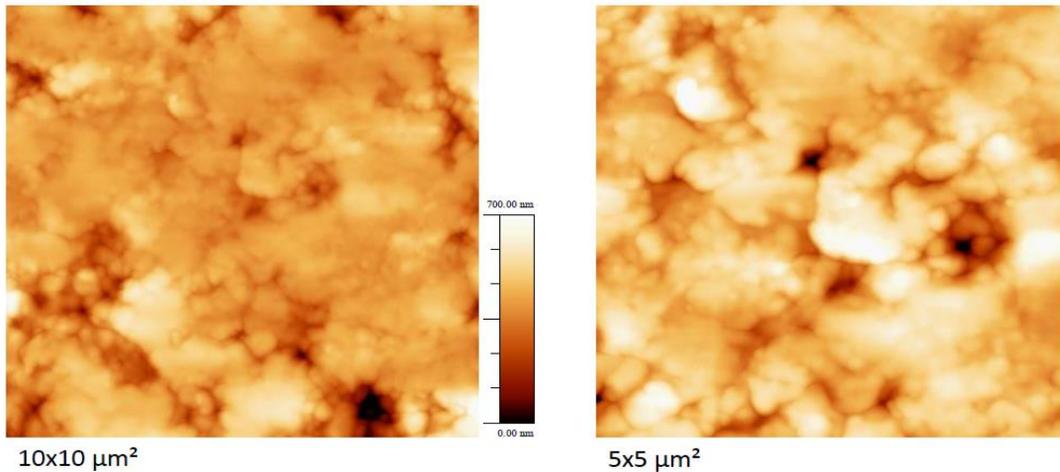


Figure V-28. Topographie-AFM pour une couche mince de BCO déposée à  $2$  Hz

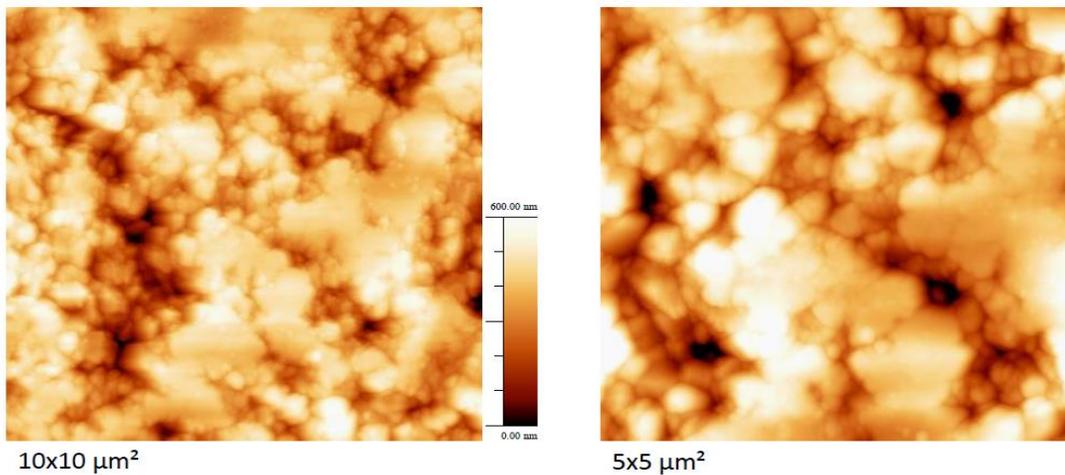


Figure V-29. Topographie-AFM pour une couche mince BCO déposée à  $3$  Hz

Une couche de composite BCO-CGO a ensuite été déposée par sérigraphie. Afin de pouvoir comparer l'effet de l'ajout de cette interface, trois échantillons ont été réalisés. Le premier échantillon présente un dépôt symétrique de cathode poreuse sur un électrolyte de CGO sans

interface afin de servir comme référence. Le deuxième échantillon présente un dépôt d'une cathode poreuse par sérigraphie sur une couche interfaciale déposée par ablation à une fréquence égale à 2 Hz et le troisième échantillon présente un dépôt sur une couche interfaciale déposée avec une fréquence de 3 Hz.

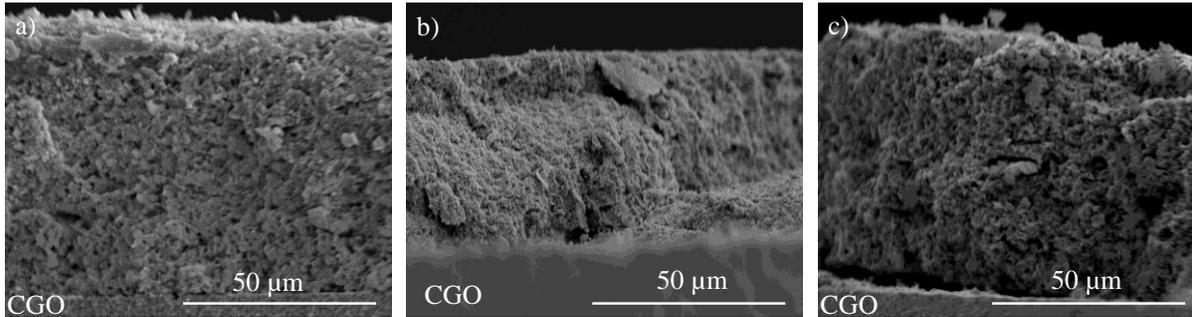


Figure V-30. Images MEB des couches déposées : a) sans interface, b) avec couche mince déposée à 2Hz et c) avec couche mince déposée à 3Hz

D'après les analyses par MEB, les épaisseurs des électrodes sont très proches (**Figure V-30**) : 54  $\mu\text{m}$ , 53  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  pour la référence, l'interface préparée à 2 Hz et l'interface préparée à 3 Hz respectivement.

### c. Influence d'une couche interfaciale sur les performances électrochimiques

La **Figure V-31** reporte les diagrammes de Nyquist mesurés à 700°C pour les 3 échantillons.

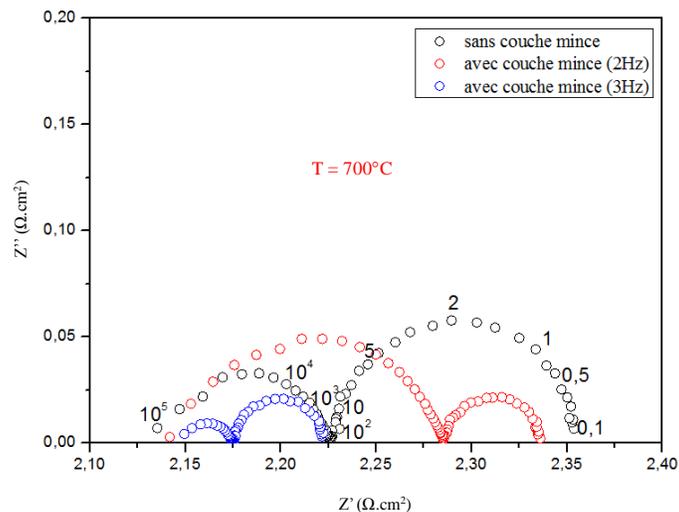


Figure V-31. Diagrammes d'impédance mesurés sur des cellules sans et avec couche interfaciale

Les résultats de la modélisation des diagrammes d'impédance enregistrés à chaque température sont donnés en **annexe V-2**. Le **Tableau V-10** reporte les valeurs obtenues à 700°C.

Élément	<i>BCO + CGO : 4 couches à 700°C</i>		
	<i>Sans couche mince</i>	<i>Couche à 2 Hz</i>	<i>Couche à 3 Hz</i>
<b>L1 (H)</b>	6,6.10 <sup>-8</sup> [1,6%]	4.10 <sup>-8</sup> [1,8%]	5.10 <sup>-8</sup> [1%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	2 [0,2%]	2 [0,3%]	1,9[2%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	-	0,07 [10%]	-
<b>CPE2-T</b>	-	8.10 <sup>-6</sup> [0,8%]	-
<b>CPE2-P</b>	-	0,9 [1%]	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,2 [2%]	0,16 [0,5%]	0,06 [2%]
<b>CPE3-T</b>	1,2.10 <sup>-4</sup> [6%]	2,2.10 <sup>-4</sup> [3%]	2,6.10 <sup>-4</sup> [7%]
<b>CPE3-P</b>	0,8 [0,9%]	0,7 [0,4%]	0,8 [1%]
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,13 [0,5%]	0,05 [0,6%]	0,048 [0,5%]
<b>CPE4-T</b>	0,8 [1,4%]	1,6 [2%]	1,8 [1,6%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [0,5%]	0,9 [0,7%]	0,9 [0,6%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	4,3.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-5</sup>

Tableau V-10. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenus pour les composés BCO-CGO avec et sans couche interfaciale

Deux contributions sont observées pour la couche sans interface et la couche déposée à 3 Hz. Au contraire pour la couche préparée à 2 Hz, il est nécessaire d'ajouter une contribution supplémentaire pour l'affinement des diagrammes. A 800°C, les couches avec interface présentent une résistance R4 de l'ordre 0,05 Ω.cm<sup>2</sup> contre 0,13 Ω.cm<sup>2</sup> pour la couche sans interface étudiée en même temps et 0,09 Ω.cm<sup>2</sup> pour la première cellule étudiée. Ces résultats montrent peu de variation. En ce qui concerne la résistance R3, une résistance de 0,06 Ω.cm<sup>2</sup> est obtenue pour la couche 3 Hz contre 0,16 pour la couche 2 Hz et 0,2 pour la cellule sans couche interfaciale (la première cellule étudiée présentait une résistance R3 de 0,08 Ω.cm<sup>2</sup>). Les ASR correspondantes sont reportées dans le **Tableau V-11**. A 700°C, la couche 3 Hz affiche une valeur de seulement 0,08 Ω.cm<sup>2</sup> ce qui confirme les bonnes performances de ce matériau.

50%BCO + 50%CGO : ASR ( $\Omega.cm^2$ )					
	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C
Sans couche mince	0,9	0,4	0,22	0,14	0,13
couche mince (2Hz)	0,98	0,4	0,19	0,09	0,05
couche mince (3Hz)	0,35	0,15	0,08	0,05	0,05

Tableau V-11. ASR obtenues pour les composites BCO-CGO avec et sans interfaciale

Même si l'addition d'une interface semble indiquer une amélioration des performances, il est difficile de conclure avec certitude sur le bénéfice de celle-ci, étant en limite de précision des mesures, une caractérisation plus précise de cette interface par microscopie électronique à balayage reste à faire.

Comme nous l'avons précédemment observé, en plus de l'interface, l'épaisseur de l'électrode influence également de façon importante les performances électrochimiques. Rolle et *al.* ont obtenu une ASR de  $0,5 \Omega.cm^2$  pour un composite BCO-CGO 70:30 de  $10 \mu m$  d'épaisseur seulement. Dans notre étude pour une électrode composite 50:50 de  $13 \mu m$  d'épaisseur, nous avons obtenu une ASR de  $1,17 \Omega.cm^2$ , il convenait donc de s'interroger sur l'effet de la composition.

### 5. Influence de la composition sur les performances d'une électrode composite BCO-CGO

Afin d'étudier l'effet de la composition, une série de mélange BCO et CGO a été préparées de la même façon que précédemment pour les fractions massiques suivantes : 10% BCO + 90% CGO, 20% BCO + 80% CGO, 30% BCO + 70% CGO, 40% BCO + 60% CGO, 50% BCO + 50% CGO, 60% BCO + 40% CGO, 70% BCO + 30% CGO, 80% BCO + 20% CGO, 90% BCO + 10% CGO. Dans cette partie, une seule couche a été déposée.

L'analyse MEB de demi-cellules préparées dans les mêmes conditions a permis de définir pour chaque cellule les épaisseurs comprises entre  $15$  et  $18 \mu m$  (**Figure V -32**).

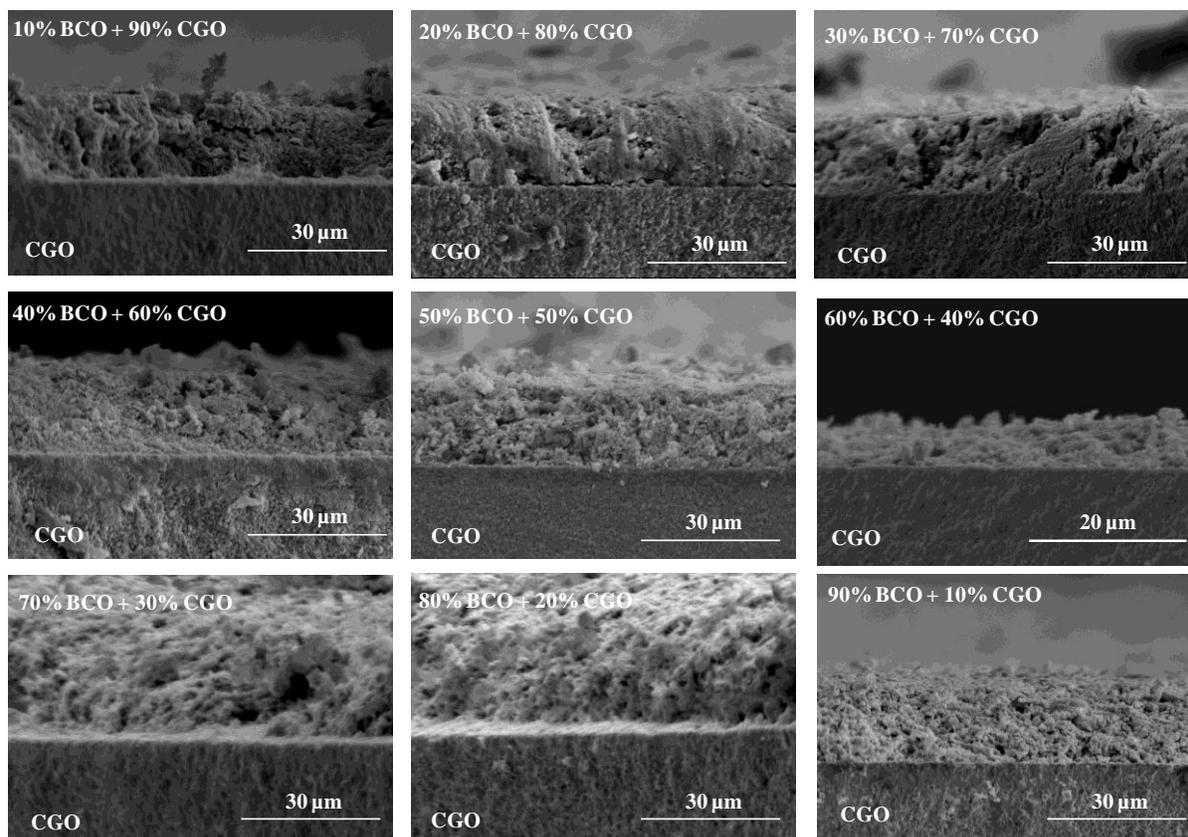


Figure V-32. Images MEB des sections correspondant à chaque composition BCO-CGO

Des cellules symétriques préparées dans les mêmes conditions ont été ensuite caractérisées par spectroscopie d'impédance.

La **Figure V-33** représente le diagramme de Nyquist obtenu à  $700^{\circ}\text{C}$  pour chaque composition. Le **Tableau V-12** résume les valeurs des ASR obtenues et les épaisseurs correspondantes pour chaque composition. Pour la composition 50:50, une ASR de  $0,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est mesurée, ce qui est en bon accord avec l'étude précédente. Une valeur optimale de  $0,14 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est obtenue pour la composition 70:30 (**Figure V-34**), laissant espérer des valeurs encore meilleures en augmentant l'épaisseur.

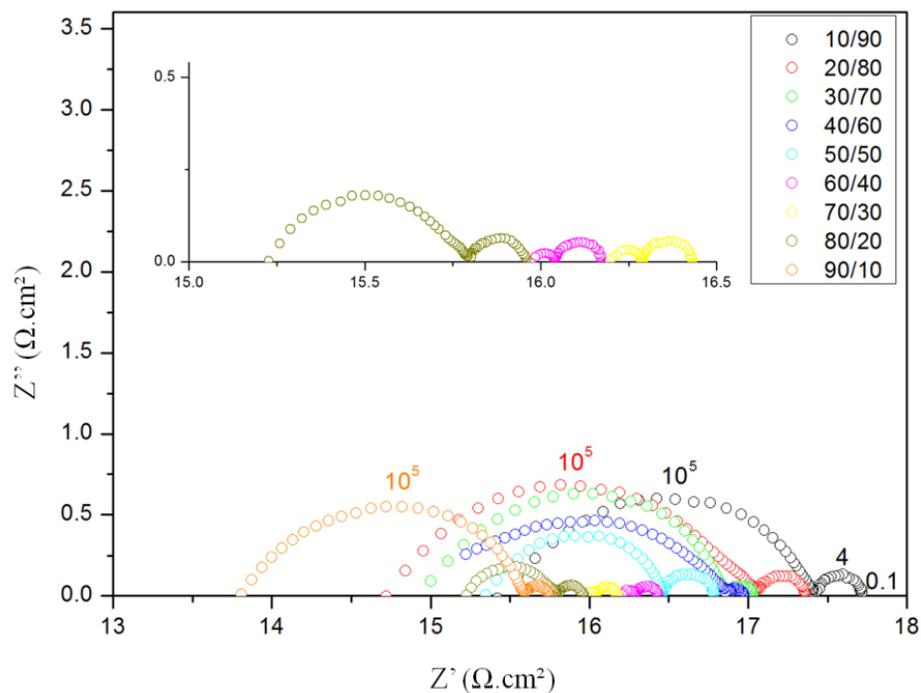


Figure V-33. Diagrammes de Nyquist enregistrés à 700°C en fonction de la composition du composite

<b>Composition :</b> % BCO + % CGO	<b>ASR (<math>\Omega.cm^2</math>)</b> à 700°C	<b>épaisseur</b> ( $\mu m$ )
10-90	2,24	18
20-80	2,66	17
30-70	2,04	15
40-60	4	15
50-50	0,8	16
60-40	0,23	16
70-30	0,19	18
80-20	0,74	17
90-10	1,9	15

Tableau V-12. Valeurs des ASR et épaisseurs correspondant à chaque composition

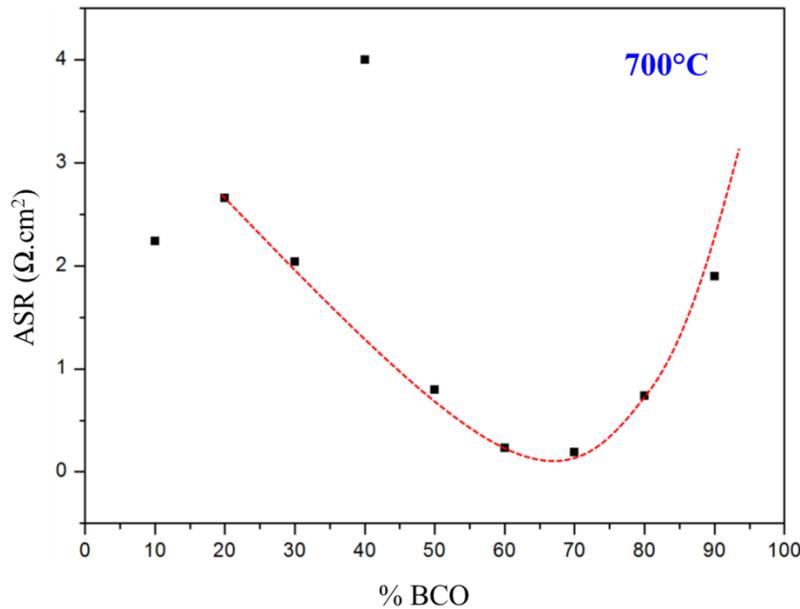


Figure V-34. ASR à 700°C en fonction de la composition  $(1-x)$  BCO +  $x$  CGO

Le résultat de la modélisation des spectres d'impédance est reporté dans la **Tableau V-13**. Les fréquences propres associées à chaque contribution et les capacités équivalentes sont reportées dans le **Tableau V-14**. On retrouve à basse fréquence avec des contributions de l'ordre du Hz ( $f_4$ ) et des capacités comprises entre 0,08 et 0,41 F, l'effet de la diffusion de l'oxygène moléculaire avec des résistances du même ordre de grandeur (on note une valeur plus élevée pour la composition 40-60 qui globalement présente un comportement atypique par rapport à l'évolution globale). La contribution intermédiaire, qui existe pour toutes les compositions, présente une fréquence propre de l'ordre de  $10^5$  Hz et pour les compositions contenant plus de 50% de CGO ainsi que la composition 90-10, une composante supplémentaire apparaît à une fréquence de l'ordre de  $10^6$  Hz. Comme nous l'avons suggéré lors de l'étude de l'épaisseur pour le composite 50-50, ces contributions pourraient être associées au transfert des ions oxyde entre BCO et CGO et la diffusion des espèces ioniques au sein du matériau d'électrode. La différence de comportement observée en fonction de la composition, nous conduit à conclure que la contribution à haute fréquence serait due au transfert ionique à l'interface BCO-CGO et la contribution observée à  $10^5$  Hz à la diffusion des ions au sein des constituants de l'électrode. La résistance R3 est optimale pour les compositions 60:40 et 70:30 avec une valeur de l'ordre de 0,1  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Élément	<i>(1-x)% BCO + % CGO : effet de la composition à 700°C</i>								
	<b>10-90</b>	<b>20-80</b>	<b>30-70</b>	<b>40-60</b>	<b>50-50</b>	<b>60-40</b>	<b>70-30</b>	<b>80-20</b>	<b>90-10</b>
<b>L1 (H)</b>	1,7.10 <sup>-7</sup> [2%]	1,2.10 <sup>-7</sup> [3%]	10 <sup>-7</sup> [2%]	5,5.10 <sup>-8</sup> [3%]	9,7.10 <sup>-8</sup> [3%]	5,5.10 <sup>-8</sup> [3%]	8,5.10 <sup>-8</sup> [5%]	8,6.10 <sup>-8</sup> [2%]	7,4.10 <sup>-8</sup> [2%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	12,9 [9%]	7,9 [0,7%]	6,7 [0,4%]	27,7 [0,01%]	11,3 [0,7%]	5,9 [0,08%]	6,5 [0,08%]	5,8 [0,1%]	6,4 [0,3%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	2,7 [9%]	1 [0,1%]	0,9 [0,06%]	1,2 [2%]	0,9 [4%]	-	-	-	0,9 [0,05%]
<b>CPE2-T</b>	4,8.10 <sup>-8</sup> [2%]	1,6.10 <sup>-7</sup> [2%]	1,1.10 <sup>-7</sup> [4%]	3,7.10 <sup>-7</sup> [2%]	1,3.10 <sup>-5</sup> [4%]	-	-	-	2,6.10 <sup>-5</sup> [1%]
<b>CPE2-P</b>	0,9 [8%]	0,9 [0,2%]	0,9 [3%]	0,9 [0,1%]	0,7 [9%]	-	-	-	0,7 [0,7%]
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	1,9 [4%]	2,8 [2%]	1,8 [2%]	6,9 [0,1%]	0,65 [2%]	0,14 [3%]	0,09 [3%]	0,77 [1%]	1,3 [1,5%]
<b>CPE3-T</b>	2,6.10 <sup>-5</sup> [4%]	6,6.10 <sup>-5</sup> [3%]	1,2.10 <sup>-5</sup> [2%]	5,2.10 <sup>-5</sup> [2%]	1,8.10 <sup>-5</sup> [2%]	1,2.10 <sup>-4</sup> [3%]	6.10 <sup>-5</sup> [4%]	2,6.10 <sup>-4</sup> [3%]	4,3.10 <sup>-5</sup> [2%]
<b>CPE3-P</b>	0,7 [0,6%]	0,6 [0,8%]	0,8 [0,4%]	0,6 [0,2%]	0,9 [3%]	0,8 [2%]	0,9 [2%]	0,6 [0,7%]	0,8 [0,4%]
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,3 [1%]	0,3 [2%]	0,17 [2%]	0,46 [3%]	0,3 [0,6%]	0,15 [0,7%]	0,13 [0,6%]	0,17 [1%]	0,16 [1,6%]
<b>CPE4-T</b>	0,17 [3%]	0,3 [5%]	0,5 [5%]	0,16 [9%]	0,19 [2%]	0,6 [2,3%]	0,6 [2%]	0,7 [3%]	0,5 [5%]
<b>CPE4-P</b>	0,8 [1%]	0,8 [2%]	0,8 [2%]	0,7 [4%]	0,9 [0,8%]	0,8 [0,9%]	0,8 [0,7%]	0,8 [1%]	0,8 [1,8%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	1,8.10 <sup>-5</sup>	7.10 <sup>-5</sup>	2,4.10 <sup>-5</sup>	2,2.10 <sup>-5</sup>	1,7.10 <sup>-5</sup>	4.10 <sup>-5</sup>	3,6.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-5</sup>

Tableau V-13. Valeurs des éléments de circuits équivalents obtenus pour les composés BCO-CGO pour différentes compositions

<i>%BCO + %CGO : effet de la composition à 700°C</i>									
	<b>10-90</b>	<b>20-80</b>	<b>30-70</b>	<b>40-60</b>	<b>50-50</b>	<b>60-40</b>	<b>70-30</b>	<b>80-20</b>	<b>90-10</b>
<b>f<sub>2</sub>(Hz)</b>	7,1.10 <sup>6</sup>	5,6.10 <sup>6</sup>	9,6.10 <sup>6</sup>	1,8.10 <sup>6</sup>	1,7.10 <sup>6</sup>	-	-	-	6,6.10 <sup>5</sup>
<b>C<sub>2</sub> (F)</b>	8,2.10 <sup>-9</sup>	2,8.10 <sup>-8</sup>	1,8.10 <sup>-8</sup>	7,2.10 <sup>-8</sup>	1.10 <sup>-7</sup>	-	-	-	2,7.10 <sup>-7</sup>
<b>f<sub>3</sub> (Hz)</b>	2,3.10 <sup>-5</sup>	2,7.10 <sup>-5</sup>	1,1.10 <sup>5</sup>	8,8.10 <sup>4</sup>	4,8.10 <sup>-4</sup>	1,5.10 <sup>5</sup>	1,1.10 <sup>5</sup>	2,3.10 <sup>5</sup>	3,3.10 <sup>4</sup>
<b>C<sub>3</sub> (F)</b>	3,7.10 <sup>-7</sup>	2,1.10 <sup>-7</sup>	8,2.10 <sup>-7</sup>	2,6.10 <sup>-7</sup>	5,1.10 <sup>-6</sup>	7,7.10 <sup>-6</sup>	1,6.10 <sup>-5</sup>	8,9.10 <sup>-7</sup>	3,7.10 <sup>-6</sup>
<b>f<sub>4</sub> (Hz)</b>	6,6	3,2	3,5	6,6	3,8	3,3	3,9	2,3	3,7
<b>C<sub>4</sub> (F)</b>	8,1.10 <sup>-2</sup>	1,6.10 <sup>-1</sup>	2,7.10 <sup>-1</sup>	5,2.10 <sup>-2</sup>	1,4.10 <sup>-1</sup>	3,3.10 <sup>-1</sup>	3,2.10 <sup>1</sup>	4,1.10 <sup>-1</sup>	2,7.10 <sup>-1</sup>

Tableau V-14. ASR obtenues pour les composites BCO-CGO pour différentes compositions

## V. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de différents paramètres tels que :

- i) l'épaisseur des couches,
- ii) la taille des grains,
- iii) la présence d'une interface entre l'électrolyte et la cathode et
- iv) la composition du composite sur la réponse électrochimique de la cobaltite  $Ba_2Co_9O_{14}$ .

D'après cette étude, les meilleurs résultats d'ASR ( $0,08 \Omega \cdot cm^2$  à  $700^\circ C$ ) sont obtenus pour des électrodes composites BCO-CGO 1:1 déposées sur un électrolyte CGO avec une épaisseur de l'ordre de  $50 \mu m$  et avec une couche interfaciale de BCO entre l'électrolyte et l'électrode. De plus, l'étude en fonction de la composition réalisée pour une épaisseur d'électrode la moins favorable, nous laisse espérer des performances accrue pour la composition 70:30. Les valeurs obtenues sont largement inférieures au cahier des charges qui exige une ASR inférieure à  $0,15 \Omega \cdot cm^2$  à cette température. Il est intéressant de remarquer que quelle que soit le paramètre étudié, la réaction de réduction de l'oxygène n'est jamais apparue comme limitante, laissant supposer de très bonnes propriétés de dissociation de l'oxygène et d'incorporation des ions oxyde à la surface de BCO. Au cours de sa thèse Vincent Thoréton [113] a essayé de déterminer les propriétés de transport de l'oxygène dans ce composé par échange isotopique. Le profil de diffusion atypique avec une concentration d'oxygène 18 élevée en surface n'a pas permis d'extraire des paramètres fiables. Suite à cette première étude, la technique PIE, Pulse Isotope Exchange [114, 115], développée par Henny Bouwmester à l'Université de Twente a été appliquée sur de la poudre. Là encore un comportement atypique a été observé.

# Conclusion Générale

---

## CONCLUSION GENERALE

Les inconvénients liés aux sources d'énergies actuelles (pétroles, gaz,...) ont conduit de nombreux groupes de chercheurs et d'industriels à développer de nouvelles technologies plus respectueuses de l'environnement. Parmi les sources d'énergies émergentes, nous retrouvons les piles à combustible qui peuvent être une alternative intéressante et prometteuse mais pour lesquelles quelques verrous restent à lever, notamment sur la stabilité des anodes en présence de méthane et la résistance de polarisation des cathodes.

Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux de thèse était d'élaborer de nouveaux matériaux d'électrode (anode et cathode) destinés aux piles à combustible. Pour cela, nous avons développé et caractérisé un matériau d'anode (chapitre 3) et différents matériaux de cathode (chapitre 4 et 5).

Dans le chapitre 3, nous avons étudié une nouvelle structure de titanate de lanthane  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$  de type cuspidine comme matériau d'anode. Une analyse de la structure du matériau nous a permis de mettre en évidence la possibilité d'insérer des ions oxyde supplémentaires dans la structure. Cela nous a conduits à considérer la possibilité de plusieurs solutions solides par substitution partielle du titane par un cation de valence supérieure à 4. En particulier, la substitution partielle du site de titane par du vanadium a permis d'obtenir une solution solide de formulation  $\text{La}_4\text{Ti}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{10\pm x/2}$  pour un taux de substitution compris entre  $0 \leq x \leq 0,2$ . La caractérisation électrochimique de ces matériaux sous différentes atmosphères (air, 3%  $\text{H}_2$  et 100 %  $\text{H}_2$ ) a conduit à une valeur de résistance spécifique surfacique (ASR) de seulement  $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sous 3%  $\text{H}_2$ , ce qui est très encourageant.

Les chapitres 4 et 5 ont porté sur l'étude de deux types des cobaltites comme matériaux de cathode :  $\text{Ba}_x\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ .

Dans le cadre d'une collaboration Franco-Chinoise, la réponse électrochimique du matériau  $\text{Ba}_x\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  avec  $x = 0,9$  et  $1$  a été étudiée par spectroscopie d'impédance. Les électrodes ont été préparées par sérigraphie. Le matériau réagissant avec la zircone, les études ont été menées sur un électrolyte de cérine. Alors qu'une ASR de  $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est obtenue pour le composé stœchiométrique pur d'épaisseur égale à  $13 \mu\text{m}$  à  $700^\circ\text{C}$ , l'ASR n'est que de seulement  $0,06 \Omega \cdot \text{cm}^2$  entre  $600$  et  $800^\circ\text{C}$  pour le composite BCFN-1:CGO 1:1 quelle que soit l'épaisseur

de l'électrode. La réaction de transfert de l'oxygène à la cathode est complexe et renferme plusieurs étapes. Une étude précise de l'évolution des spectres d'impédance suivant les conditions d'analyse a permis de montrer que, pour ce matériau, l'étape la plus limitante est la diffusion de l'oxygène moléculaire. De façon intéressante, que ce soit pour le composé stœchiométrique pur ou le composite BCFN-1:CGO, les résistances liées à la réaction de réduction de l'oxygène proprement dite sont très faibles. Une contribution de la diffusion des espèces ioniques au sein du matériau d'électrode puis à l'interface électrode-électrolyte n'est observée que pour le composé pur et le composite sous-stœchiométrique en baryum, laissant penser à de moins bonnes propriétés de diffusion de l'oxygène pour le composé sous-stœchiométrique, contrairement à ce que laissaient entendre les travaux de Liu *et al.* [106].

Le chapitre 5 a été consacré à l'optimisation de la réponse de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  en fonction de plusieurs paramètres : effet de l'épaisseur de la cathode, effet de taille des grains de  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  et l'effet de l'ajout d'une couche interfaciale électrode-électrolyte. Des cellules symétriques en composite avec l'électrolyte CGO ont été préparées. L'analyse a conduit à de très bonnes valeurs d'ASR qui nous ont amené à optimiser nos conditions de mesures passant d'une mesure de 2 à 4 électrodes. Les meilleures performances en termes d'ASR ( $0,08 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) ont été obtenues pour des électrodes composites BCO-CGO 1:1 déposées sur un électrolyte CGO avec une épaisseur de l'ordre de  $50 \text{ } \mu\text{m}$  et avec une couche interfaciale de BCO entre l'électrolyte et l'électrode. Une étude de la composition laisse espérer des performances encore meilleures pour un composite BCO-CGO, 70:30. Dans toute l'étude, la réaction de réduction n'est jamais apparue comme limitante laissant supposer de très bonnes cinétiques de dissociation de l'oxygène et d'incorporation des ions oxyde dans ce matériau d'électrode.

Que ce soit pour les cuspidines ou les cobaltites, les résultats obtenus sont très encourageants. Il restera néanmoins à tester leur stabilité en fonction du temps et à réaliser des mesures de performances en cellule complète. La stabilité des cuspidines en présence de méthane et leurs résistances au cokage et au soufre devront également être étudiées. De même des tests de performances en cellule complète devront être réalisés avec les cobaltites, en particulier  $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$  qui est un matériau innovant et pour lequel les propriétés de transport de l'oxygène restent énigmatiques.

# References

---

## REFERENCES

1. Constantin, G., *Interfaces et durabilité d'un cœur de pile à combustible à oxyde solide fonctionnant à température intermédiaire*, 2012, Université de Grenoble.
2. Preux, N., *A la recherche de nouveaux matériaux d'électrolyte et de cathode pour SOFC : Webrite et Cobaltite*, 2010, Université de Lille1.
3. Dailly, J., *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible à conduction protonique PCFC (Protonic Ceramic Fuel Cell)*, 2008, Université de Bordeaux 1,.
4. Steele, B.C., *Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes*. Solid State Ionics, 1996. **86**: p. 1223-1234.
5. Jacobson, A.J., *Materials for Solid Oxide Fuel Cells†*. Chemistry of Materials, 2009. **22**(3): p. 660-674.
6. Kawada, T. and J. Mizusaki, *Fundamentals, technology and applications, Vol 4: Fuel Cell Technology and applications, chapter 70 : Current electrolytes and catalysts*. Wiley, 2003.
7. Kharton, V., F. Marques, and A. Atkinson, *Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review*. Solid State Ionics, 2004. **174**(1): p. 135-149.
8. Yamamoto, O., et al., *Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells*. Ionics, 1998. **4**(5-6): p. 403-408.
9. Fergus, J.W., *Electrolytes for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **162**(1): p. 30-40.
10. Mogensen, M., N.M. Sammes, and G.A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. Solid State Ionics, 2000. **129**(1): p. 63-94.
11. Steele, B., *Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500° C*. Solid state ionics, 2000. **129**(1): p. 95-110.
12. Fruth, V., et al., *Synthesis, structure and properties of doped  $Bi_2O_3$* . Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(14): p. 3011-3016.
13. Shuk, P., et al., *Oxide ion conducting solid electrolytes based on  $Bi_2O_3$* . Solid State Ionics, 1996. **89**(3-4): p. 179-196.
14. Helfen, A., *Elaboration et caractérisation d'un nouvel électrolyte solide pour les piles à combustible:  $\delta$ - $Bi_2O_3$* , 2004, Université de Marne la Vallée.
15. They, O., et al., *Preparation, characterization and oxide ion conductivity in U-substituted  $Bi_4V_2O_{11}$* . Solid State Ionics, 1996. **90**(1): p. 105-110.
16. Löfberg, A., et al., *Transient behaviour of dense catalytic membranes based on Cu-and Co-doped  $Bi_4V_2O_{11}$  (BIMEVOX) in the oxidation of propene and propane*. Catalysis today, 2006. **112**(1): p. 8-11.
17. Cho, H.S., et al., *Preparation of BiMeVOx (Me = Cu, Ti, Zr, Nb, Ta) compounds as solid electrolyte and behavior of their oxygen concentration cells*. Sensors and Actuators B, 2005. **109**: p. 307 - 314.
18. Wachsman, E.D. and K.T. Lee, *Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells*. Science, 2011. **334**(6058): p. 935-939.
19. Badwal, S., *Stability of solid oxide fuel cell components*. Solid State Ionics, 2001. **143**(1): p. 39-46.
20. Yamaji, K., et al., *Oxygen isotope exchange with a dense  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  electrode on a  $Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{1.9}$  electrolyte*. Solid State Ionics, 1999. **121**: p. 271 - 279.

21. Goodenough, J.B., J.E. Ruiz-Diaz, and Y.S. Zhen, *Oxide-ion conduction in  $Ba_2In_2O_5$  and  $Ba_3In_2MO_8$  ( $M = Ce, Hf, \text{ or } Zr$ )*. Solid State Ionics, 1990. **44**: p. 21-31.
22. Goodenough, J., et al., *Fast oxide-ion conduction in intergrowth structures*. Solid State Ionics, 1992. **52**(1): p. 105-109.
23. Rolle, A., et al., *Structural and electrochemical characterisation of new oxide ion conductors for oxygen generating systems and fuel cells*. Solid State Ionics, 2005. **176**(25): p. 2095-2103.
24. Jayaraman, V., et al., *Characterization of perovskite systems derived from  $Ba_2In_2O_5$  rectangle - Part I: the oxygen-deficient  $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{5+x}$  rectangle(1-x) (0*. Solid State Ionics, 2004. **170**(1-2): p. 17-24.
25. Jayaraman, V., et al., *Characterization of perovskite systems derived from  $Ba_2In_2O_5$ : Part II: The proton compounds  $Ba_2In_{2(1-x)}Ti_{2x}O_{4+2x}(OH)_y$  [ $0 \leq x \leq 1$ ;  $y \leq 2(1-x)$ ]*. Solid State Ionics, 2004. **170**(1-2): p. 25-32.
26. Delahaye, T., et al., *Synthesis and characterization of a  $Ni/Ba_2In_{0.6}Ti_{1.4}O_{5.7}$  rectangle(0.3) cermet for SOFC application*. Solid State Ionics, 2006. **177**(33-34): p. 2945-2950.
27. Kendrick, E, Russ, M, and P.R. Slater, *A computational study of oxide ion migration and water incorporation in the cuspidine system,  $La_4(Ti_2O_8)O_2$* . Journal of Solid State Ionics, 2008. **179**: p. 819-822.
28. Arikawa, H., et al., *Oxide ion conductivity in Sr-doped  $La_{10}Ge_6O_{27}$  apatite oxide*. Solid State Ionics, 2000. **136**: p. 31-37.
29. Savignat, S.B. and F. Gervais, *Elaboration and ionic conduction of apatite-type lanthanum silicates doped with Ba,  $La_{10-x}Ba_x(SiO_4)_6O_{3-x/2}$  with  $x = 0,25-2$* . Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**: p. 1187 - 1192.
30. SaifuláIslam, M., *Atomic-scale mechanistic features of oxide ion conduction in apatite-type germanates*. Chemical Communications, 2008(6): p. 715-717.
31. Menzler, N.H., et al., *Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells*. Journal of materials science, 2010. **45**(12): p. 3109-3135.
32. Drache, M., P. Roussel, and J.-P. Wignacourt, *Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of  $Bi_2O_3$* . Chemical reviews, 2007. **107**(1): p. 80-96.
33. Steil, M.C., et al., *Thermal stability and preparation of dense membrane ceramics of BIMEVOX*. Solid State Ionics, 2005. **176**(29): p. 2305-2312.
34. Stevenson, J., et al., *Influence of cobalt and iron additions on the electrical and thermal properties of  $(La, Sr)(Ga, Mg)O_{3-\delta}$* . Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(9): p. 3213-3218.
35. Brisse, A., *Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite*, 2006, Université de Joseph-Fourier de Grenoble.
36. Sakaki, Y., et al.,  *$Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm \text{ and } Gd$ ) as the cathode material for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 1999. **118**(3): p. 187-194.
37. Brant, M.C., et al., *Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface*. Solid State Ionics, 2006. **177**(9): p. 915-921.
38. Mitterdorfer, A. and L. Gauckler,  *$La_2Zr_2O_7$  formation and oxygen reduction kinetics of the  $La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO_3/O_2(g)/YSZ$  system*. Solid State Ionics, 1998. **111**(3-4): p. 185-218.
39. Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15): p. 2423-2435.
40. Kordesch, K. and G. Simader, *Fuel Cells and their Applications*. Wiley, 1996.

41. Mogensen, M., et al., *Composite Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices*. *Journal of Electro ceramics*. 2000(5-2): p. 141 – 152.
42. Jørgensen, M.J. and M. Mogensen, *Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001. **148**(5): p. A433-A442.
43. Li, Y., M.W. Xu, and J.B. Goodenough, *Electrochemical performance of  $Ba_2Co_9O_{14}$  + SDC composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2012. **209**(0): p. 40-43.
44. Berenov, A., et al., *Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$* . *Solid State Ionics*, 2010. **181**(17): p. 819-826.
45. Takeda, Y., et al.,  *$Gd_{1-x}Sr_xCoO_3$  for the electrode of solid oxide fuel cells*. *Solid State Ionics*, 1996. **86-88**: p. 1187-1190.
46. Phillipps, M.B., N.M. Sammes, and Yamamoto,  *$Gd_{1-x}A_xCo_{1-y}Mn_yO_3$  ( $A = Sr, Ca$ ) as a cathode for the SOFC*. *Solid State Ionics*, 1999. **123**: p. 131 - 138.
47. Chiba, R., F. Yoshimura, and Y. Sakurai, *An investigation of  $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$  as a cathode material for solid oxide fuel cells*. *Solid State Ionics*, 1999. **124**(3): p. 281-288.
48. Yasumoto, K., et al., *An  $(La,Sr)(Co,Cu)O_{3-\delta}$  cathode for reduced temperature SOFCs*. *Solid State Ionics*, 2002. **148**(3): p. 545-549.
49. Fan, B., J. Yan, and X. Yan, *The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of  $La_{0.54}Sr_{0.44}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  as SOFC cathode material*. *Solid state sciences*, 2011. **13**(10): p. 1835-1839.
50. Marinha, D., et al., *Performance of  $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-x}$  double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**: p. 5084 - 5090.
51. Hildenbrand, N., et al., *Improved cathode/electrolyte interface of SOFC*. *Solid State Ionics*, 2011. **192**: p. 12 - 15.
52. Wang, K., et al., *Properties and performance of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  +  $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$  composite cathode*. *Journal of Power Sources*, 2008. **179**(1): p. 60-68.
53. Shao, Z., et al., *High power-density single-chamber fuel cells operated on methane*. *Journal of power sources*, 2006. **162**(1): p. 589-596.
54. Conder, K., et al., *Layered cobaltites: synthesis, oxygen nonstoichiometry, transport and magnetic properties*. *Acta Physica Polonica A*, 2007. **111**(1): p. 7-14.
55. Philippeau, B., et al., *Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln = La, Pr$  and  $Nd$ ) and  $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$  as SOFC cathodes associated to  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ ,  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$  and  $La_9Sr_1Si_6O_{26.5}$  electrolytes*. *Solid State Ionics*, 2013. **249-250**: p. 17 - 25.
56. Li, M., et al., *Effects of strontium doping on the structure, oxygen nonstoichiometry and electrochemical performance of  $Pr_{2-x}Sr_xNi_{0.6}Cu_{0.4}O_{4+d}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) cathode materials*. *Journal of Power Sources*, 2015. **275**: p. 151 - 158.
57. Greenblatt, M., *Ruddlesden-Popper  $Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$  nickelates: structure and properties*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1997. **2**(2): p. 174-183.
58. Baek, S.-W., J.H. Kim, and J. Bae, *Characteristics of  $ABO_3$  and  $A_2BO_4$  ( $A = Pr, Sm$ ;  $A' = Sr$ ;  $B = Fe, Co$ )*. *Solid State Ionics*, 2008. **179**(27-32): p. 1570-1574.
59. Daroukh, M.A., et al., *Oxides of the  $AMO_3$  and  $A_2MO_4$ -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion*. *Solid State Ionics*, 2003. **158**: p. 141 - 150.
60. Wang, Y., et al.,  *$A_2-\alpha A\alpha'BO_4$ -type oxides as cathode materials for IT-SOFCs ( $A = Pr, Sm$ ;  $A' = Sr$ ;  $B = Fe, Co$ )*. *Materials Letters*, 2006. **60**(9-10): p. 1174-1178.

61. Nie, H.W., et al., *Preparation, thermal expansion, chemical compatibility, electrical conductivity and polarization of A2-dA' dMO4 (A=Pr, Sm; A'=Sr ; M=Mn, Ni ; d=0,3, 0,6) as a new cathode for SOFC*. Solid State Ionics, 2006. **177**: p. 1929 - 1932.
62. Aguadero, A., et al., *Hyperstoichiometric La<sub>1,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>NiO<sub>4+δ</sub> Mixed Conductor as Novel Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. Transactions of the ASME, 2007. **4**: p. 294 - 298.
63. Aruna, S., M. Muthuraman, and K. Patil, *Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 1998. **111**(1): p. 45-51.
64. Laguna-Bercero, M., et al., *Structured porous Ni-and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(8): p. 1455-1462.
65. Fagg, D., et al., *Effects of firing schedule on solubility limits and transport properties of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorites*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(8): p. 2371-2376.
66. PÉRILLAT-MERCEROZ, C., *Titanates de structures pérovskite et dérivées : Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC*, 2009, Université de Lille1.
67. Lay, E., et al., *Ce-substituted LSCM as new anode material for SOFC operating in dry methane*. Solid State Ionics, 2008. **179**(27): p. 1562-1566.
68. Kim, G., et al., *Engineering composite oxide SOFC anodes for efficient oxidation of methane*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008. **11**(2): p. B16-B19.
69. Zha, S., et al., *Electrical properties and sulfur tolerance of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> under anodic conditions*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(6): p. 1844-1850.
70. Canales-Vázquez, J., S.W. Tao, and J.T.S. Irvine, *Electrical properties in La<sub>2</sub>Sr<sub>4</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19-δ</sub>: a potential anode for high temperature fuel cells*. Solid State Ionics, 2003. **159**(1-2): p. 159-165.
71. Marina, O.A. and J. Stevenson, *Electrical and thermal properties of strontium titanate-based composites*. Proc.—Electrochem. Soc.(Solid-State Ionic Dev. III), 2003. **2002**(26): p. 91-100.
72. Fu, Q.X., F. Tietz, and D. Stöver, *La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ti<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-d</sub> Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. **153**(4): p. D74 - D84.
73. Bauerle, J., *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1969. **30**(12): p. 2657-2670.
74. Déportes, C., et al., *Electrochimie des solides*. 1994: Presses universitaires de Grenoble.
75. Mulder, W.H., et al., *Tafel current at fractal electrodes: Connection with admittance spectra*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1990. **285**(1-2): p. 103-115.
76. Schiller, C.A. and W. Strunz, *The evolution of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models*. Electrochimica Acta, 2001. **46**: p. 3619-3625.
77. Hammou, A. and S. Georges, *Electrochimie des solides: exercices corrigés avec rappels de cours*. 2014: EDP sciences.
78. *Zview version 3.1 Scribner Associates Inc. copyright 1990-2007*.
79. Lasia, A., *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. 2002: Springer.
80. Lai, W., *Impedance Spectroscopy as a Tool for the Electrochemical Study of Mixed Conducting Ceria*, in *California Institute of Technology* 2006.
81. Tao, S. and J.T. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*. Nature materials, 2003. **2**(5): p. 320-323.

82. Ruiz-Morales, J.C., et al., *Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation*. Nature, 2006. **439**(7076): p. 568-571.
83. Canales-Vázquez, J., J.T.S. Irvine, and W. Zhou, *Synthesis and characterization of n=5, 6 members of the  $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$  series with layered structure based upon perovskite*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(6): p. 2039-2043.
84. Périllat-Merceroz, C., et al., *Lamellar titanates: a breakthrough in the search for new solid oxide fuel cell anode materials operating on methane*. Advanced Energy Materials, 2011. **1**(4): p. 573-576.
85. Périllat-Merceroz, C., et al., *New insights on the structure and reducibility of 3D versus 2D La/Sr titanates for SOFC anodes*. Solid State Ionics, 2013. **247–248**(0): p. 76-85.
86. Périllat-Merceroz, C., et al., *Pure and Mn-doped  $\text{La}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{17}$  layered perovskite as potential solid oxide fuel cell material: Structure and anodic performance*. Journal of Power Sources, 2015. **274**(0): p. 806-815.
87. Kasunič, V., et al., Acta Crystallographica, 2009. **65**: p. 558-566.
88. Martín-Sedeño, M.C., et al., *Structural and Electrical Investigation of Oxide Ion and Proton Conducting Titanium Cuspidines*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(24): p. 5989-5998.
89. Martín-Sedeño, M.C., et al., *Enhancement of Oxide Ion Conductivity in Cuspidine-Type Materials*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(24): p. 4960-4968.
90. Joubert, O., et al., *Structural and transport properties of a new class of oxide ion conductors:  $\text{Nd}_4[\text{Ga}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x}]\text{O}_2$  ( $M=\text{Ti}, \text{Ge}$ )*. Solid State Sciences, 2002. **4**(11–12): p. 1413-1418.
91. Chesnaud, A., et al., *Cuspidine-Like Compounds  $\text{Ln}_4[\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Ge}_{2x}\text{O}_{7+x}\square_{1-x}]\text{O}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}; x \leq 0.4$ )*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(25): p. 5372-5379.
92. ATOMS 6.4 and Shape Software, *for Atomic Structure Display*, K. 521 Hidden Valley Road, TN 37663 USA, Editor.
93. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Condensed Matter, 1993. **192**(1): p. 55-69.
94. NIST, *National Institute of Standards and Technology 660 a line position and line profile*. Gaithersburg MD.: p. 20899.
95. Shannon, R.t., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 1976. **32**(5): p. 751-767.
96. Bézar, J.-F. and P. Lelann, *ESD's and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations*. Journal of applied crystallography, 1991. **24**(1): p. 1-5.
97. Yan, A., et al., *Investigation of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  based cathode IT-SOFC: I. The effect of  $\text{CO}_2$  on the cell performance*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **66**(1–2): p. 64-71.
98. Yan, A., et al., *Investigation of a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  based cathode SOFC: II. The effect of  $\text{CO}_2$  on the chemical stability*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **76**(3–4): p. 320-327.
99. Hayashi, H., et al., *Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides*. Solid State Ionics, 1999. **122**(1–4): p. 1-15.
100. Nagai, T., W. Ito, and T. Sakon, *Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ -based mixed conductors*. Solid State Ionics, 2007. **177**(39–40): p. 3433-3444.

101. Harada, M., et al., *Ba<sub>1.0</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>. Dense Ceramic as an Oxygen Permeable Membrane for Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas*. Chemistry Letters, 2006. **35**(12): p. 1326-1327.
102. Lin, Y., et al., *Characterization and evaluation of BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(1): p. 484-497.
103. Yang, Z., et al., *Ba<sub>0.9</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.4</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> as novel oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells*. international journal of hydrogen energy, 2011. **36**(18): p. 11572-11577.
104. Zhu, C., et al., *Novel BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3-y</sub>Nb<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (y=0-0.12) as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(5): p. 958-961.
105. Yao, K., et al., *Study on BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>—SDC composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell*. International journal of hydrogen energy, 2011. **36**(10): p. 6123-6127.
106. Liu, Z., L.-z. Cheng, and M.-F. Han, *A-site deficient Ba<sub>1-x</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> cathode for intermediate temperature SOFC*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(2): p. 868-871.
107. Qiang, Y., Z. Qiang, and L. Rong, *Preparation and oxygen permeability of BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane modified by Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> porous layer on the air side*. Journal of Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 1.
108. Ehora, G., *Nouveaux oxydes à valence mixte: transfert de la chimie à l'électrochimie du solide*, 2007, Université de Lille1.
109. Ehora, G., et al., *Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub>: New inorganic building blocks with magnetic ordering through super-super exchanges only*. Chemistry of materials, 2007. **19**(9): p. 2180-2188.
110. Sun, J., et al., *New Barium Cobaltite Series Ba<sub>n+1</sub>Co<sub>n</sub>O<sub>3n+3</sub>(Co<sub>8</sub>O<sub>8</sub>): Intergrowth Structure Containing Perovskite and CdI<sub>2</sub>-Type Layers*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(23): p. 9151-9153.
111. Rolle, A., et al., *Potentiality of Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> as cathode material for IT-SOFC on various electrolytes*. Solid State Ionics, 2011. **184**(1): p. 31-34.
112. Hildenbrand, N., et al., *Influence of configuration and microstructure on performance of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> intermediate-temperature solid oxide fuel cells cathodes*. Journal of Power Sources, 2013. **238**(0): p. 442-453.
113. Thoréthon, V., *Propriétés de transport de l'oxygène dans les cobaltites Ba<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>O<sub>14</sub> et Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> apport du SIMS et du LEIS*, 2012, Université de Lille.
114. Bouwmeester, H.J.M., et al., *A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(42): p. 9640-9643.
115. Yoo, C.-Y., B. Boukamp, and H.M. Bouwmeester, *Oxygen surface exchange kinetics of erbia-stabilized bismuth oxide*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(2): p. 231-236.

# Annexes

## Annexe IV-1

## Résultats de la modélisation du BCFN-1:CGO à 600 et 800°C

<i>BCFN-1:CGO à 600°C</i>			
Eléments	<i>1 couche</i>	<i>2 couches</i>	<i>3 couches</i>
<b>L1 (H)</b>	1,2.10 <sup>-6</sup> [1%]	1,04.10 <sup>-6</sup> [3%]	1,02.10 <sup>-6</sup> [4%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	3,33 [0,01%]	4,2 [0,006%]	3,6 [0,02%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,030 [2,5%]	0,089 [0,2%]	0,05 [3%]
<b>CPE2-T</b>	0,31 [9%]	0,09 [3%]	0,24 [11%]
<b>CPE2-P</b>	0,67 [2%]	0,64 [0,6%]	0,66 [3%]
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,058 [0,9%]	0,051 [0,7%]	0,056 [2%]
<b>CPE3-T</b>	1,85 [1%]	2,67 [2%]	3 [2%]
<b>CPE3-P</b>	0,9 [0,6%]	0,9 [0,7%]	0,9 [1%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	4,2.10 <sup>-6</sup>	1.10 <sup>-5</sup>	1,4.10 <sup>-5</sup>

Tableau 6. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues à 600°C pour le composé BCFN-1:CGO

<i>BCFN-1:CGO à 800°C</i>			
Eléments	<i>1 couche</i>	<i>2 couches</i>	<i>3 couches</i>
<b>L1 (H)</b>	1,1.10 <sup>-6</sup> [12%]	4.10 <sup>-7</sup> [56%]	8,8.10 <sup>-7</sup> [12]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	1,17 [0,01%]	1,5 [0,011%]	1,32 [0,016%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,068 [0,5%]	0,056 [0,9%]	0,066 [1%]
<b>CPE2-T</b>	1,5 [1,2%]	2,16 [2%]	2,76 [2%]
<b>CPE2-P</b>	0,9 [0,5%]	0,9 [0,8%]	0,9 [1%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	4.10 <sup>-5</sup>	5.10 <sup>-5</sup>	1,4.10 <sup>-4</sup>

Tableau 7. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues à 800°C pour le composé BCFN-1:CGO

**Annexe IV-2**  
**Résultats de la modélisation du composé BCFN-0,9:CGO**

<i>BCFN-0,9:CGO – 1 couche</i>					
Eléments	<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>800°C</i>
<b>L1 (H)</b>	2,5.10 <sup>-8</sup> [1%]	5,2.10 <sup>-8</sup> [1%]	1,2.10 <sup>-8</sup> [2%]	3,5.10 <sup>-8</sup> [1%]	2,8.10 <sup>-8</sup> [4%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	7 [0,1%]	6,7 [0,1%]	6,4 [0,01%]	6 [0,02%]	5,7 [0,02%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,09 [6%]	0,06 [7%]	-	-	-
<b>CPE2-T</b>	0,004 [2%]	0,01 [2%]	-	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,6 [0,4%]	0,6 [0,4%]	-	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,35 [8%]	0,13 [6%]	0,09 [2%]	0,05 [3%]	0,03 [5%]
<b>CPE3-T</b>	0,2 [1%]	0,1 [1%]	0,1 [5%]	0,09 [9%]	0,1 [2%]
<b>CPE3-P</b>	0,6 [3%]	0,7 [4%]	0,6 [0,5%]	0,6 [0,8%]	0,6 [1%]
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,2 [1%]	0,23 [2%]	0,24 [1%]	0,26 [0,7%]	0,26 [0,8%]
<b>CPE4-T</b>	0,9 [1%]	0,6 [3%]	0,6 [2%]	0,5 [2%]	0,5 [2%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [4%]	0,9 [1%]	0,9 [1%]	0,8 [1%]	0,8 [0,8%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	3.10 <sup>-5</sup>	2,5.10 <sup>-5</sup>	7.10 <sup>-5</sup>	6,4.10 <sup>-5</sup>	6,8.10 <sup>-5</sup>

Tableau 1. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues à 800°C  
pour le composé BCFN-0,9:CGO (1 couche)

<i>BCFN-0,9:CGO – 2 couches</i>					
Eléments	<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>800°C</i>
<b>L1 (H)</b>	4,9.10 <sup>-8</sup> [12%]	4,5.10 <sup>-8</sup> [2%]	1,8.10 <sup>-8</sup> [4%]	4,7.10 <sup>-8</sup> [2%]	6,7.10 <sup>-8</sup> [2%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	7,4 [0,08%]	7,1 [0,07%]	6,8 [0,02%]	6,5 [0,02%]	6,3 [0,03%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,09 [6%]	0,07 [6%]	-	-	-
<b>CPE2-T</b>	0,009 [2%]	0,02 [2%]	-	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,6 [0,7%]	0,6 [0,5%]	-	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,2 [3%]	0,1 [8%]	0,07 [2%]	0,04 [4%]	0,03 [6%]
<b>CPE3-T</b>	0,1 [4%]	0,1 [2%]	0,1 [7%]	0,1 [3%]	0,1 [2%]
<b>CPE3-P</b>	0,7 [0,4%]	0,7 [6%]	0,6 [0,6%]	0,6 [1%]	0,6 [1%]
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,20 [4%]	0,20 [3%]	0,22 [1,4%]	0,23 [1,3%]	0,23 [0,7%]
<b>CPE4-T</b>	0,9 [4%]	0,9 [3%]	0,9 [2%]	0,8 [2%]	0,7 [1,3%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [2%]	0,9 [2%]	0,8 [1,4%]	0,8 [1%]	0,8 [0,7%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	4,9.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-5</sup>	6,6.10 <sup>-5</sup>	7,3.10 <sup>-5</sup>	4,6.10 <sup>-5</sup>

Tableau 2. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues à 800°C  
pour le composé BCFN-0,9:CGO (2 couches)

<b>BCFN-0,9:CGO – 3 couches</b>					
<b>Eléments</b>	<b>600°C</b>	<b>650°C</b>	<b>700°C</b>	<b>750°C</b>	<b>800°C</b>
<b>L1 (H)</b>	4,7.10 <sup>-8</sup> [3%]	7,2.10 <sup>-8</sup> [2%]	1,2.10 <sup>-8</sup> [2%]	7,8.10 <sup>-8</sup> [3%]	4,7.10 <sup>-8</sup> [3%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	6,1 [0,03%]	5,8 [0,06%]	5,6 [0,03%]	5,4 [0,07%]	5,2 [0,04%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,06 [4%]	0,04 [1%]	-	-	-
<b>CPE2-T</b>	0,01 [15%]	0,02 [2%]	-	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,7 [2%]	0,7 [0,7%]	-	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,2 [3%]	0,1 [11%]	0,07 [4%]	0,04 [9%]	0,02 [8%]
<b>CPE3-T</b>	0,2 [3%]	0,2 [2%]	0,06 [9%]	0,02 [2%]	0,05 [2%]
<b>CPE3-P</b>	0,6 [0,9%]	0,6 [8%]	0,7 [1,2%]	0,7 [1%]	0,7 [1,2%]
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,14 [3%]	0,14 [4%]	0,16 [3%]	0,16 [2%]	0,16 [1,2%]
<b>CPE4-T</b>	2,4 [12%]	2,2 [4%]	2 [4%]	2 [3%]	2 [1,6%]
<b>CPE4-P</b>	0,8 [4%]	0,8 [3%]	0,8 [3%]	0,8 [2%]	0,8 [1,1%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	3,8.10 <sup>-4</sup>	4.10 <sup>-5</sup>	1,5.10 <sup>-4</sup>	1,7.10 <sup>-4</sup>	6,4.10 <sup>-5</sup>

Tableau 8. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues à 800°C pour le composé BCFN-0,9:CGO (3couches)

<b>BCFN-0,9:CGO – 4 couches</b>					
<b>Eléments</b>	<b>600°C</b>	<b>650°C</b>	<b>700°C</b>	<b>750°C</b>	<b>800°C</b>
<b>L1 (H)</b>	5,5.10 <sup>-7</sup> [7%]	4,6.10 <sup>-7</sup> [5%]	5,1.10 <sup>-7</sup> [1%]	5,7.10 <sup>-7</sup> [1%]	5,4.10 <sup>-7</sup> [2%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	14,4 [0,4%]	10 [0,2%]	6,8 [0,03%]	5,2 [0,07%]	4,4 [0,3%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,9 [2%]	0,4 [2%]	-	-	-
<b>CPE2-T</b>	0,008 [2%]	0,004 [5%]	-	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,6 [4%]	0,6 [10%]	-	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,9 [2%]	0,3 [2%]	0,3 [0,6%]	0,2 [2%]	0,07 [18%]
<b>CPE3-T</b>	0,009 [2%]	0,009 [12%]	0,006 [2%]	0,005 [4%]	0,001 [4%]
<b>CPE3-P</b>	0,7 [4%]	0,7 [4%]	0,6 [0,6%]	0,6 [1%]	0,7 [1%]
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,11 [7%]	0,12 [1%]	0,11 [1%]	0,11 [0,7%]	0,14 [2%]
<b>CPE4-T</b>	2 [1%]	1,5 [3%]	1,3 [1%]	1,3 [1%]	0,94 [5%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [1,4%]	0,9 [0,5%]	0,9 [0,8%]	0,9 [0,7%]	0,9 [2%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	9,3.10 <sup>-6</sup>	7.10 <sup>-6</sup>	5,9.10 <sup>-6</sup>	1,2.10 <sup>-5</sup>	4,5.10 <sup>-4</sup>

Tableau 9. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues à 800°C pour le composé BCFN-0,9:CGO (4 couches)

### Annexe V-1 Résultats de la modélisation du BCO

<i>BCO-CGO : 1 couche</i>					
<b>Eléments</b>	<b>600°C</b>	<b>650°C</b>	<b>700°C</b>	<b>750°C</b>	<b>800°C</b>
<b>L1 (H)</b>	6,9.10 <sup>-8</sup> [3%]	6.10 <sup>-8</sup> [4%]	6.10 <sup>-8</sup> [3%]	8,2.10 <sup>-8</sup> [3%]	3,5.10 <sup>-8</sup> [6%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	7,1 [0,1%]	9,4 [0,15%]	10 [0,1%]	10 [0,2%]	9,7 [0,009%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	2,4 [0,2%]	0,8 [2%]	-	-	-
<b>CPE2-T</b>	5,5.10 <sup>-5</sup> [0,8%]	1,3.10 <sup>-5</sup> [4%]	-	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,8 [0,08%]	0,8 [0,1%]	-	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	2 [0,5%]	1,1 [0,002%]	0,9 [2%]	0,5 [3%]	0,1 [0,5%]
<b>CPE3-T</b>	1,2.10 <sup>-5</sup> [1%]	5.10 <sup>-5</sup> [0,7%]	4,9.10 <sup>-5</sup> [6%]	3,5.10 <sup>-5</sup> [6%]	8,6.10 <sup>-5</sup> [30%]
<b>CPE3-P</b>	0,7 [0,1%]	0,8 [0,07%]	0,7 [0,8%]	0,8 [1%]	0,9 [3%]
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,35 [5%]	0,35 [2%]	0,33 [1%]	0,35 [0,5%]	0,36 [0,5%]
<b>CPE4-T</b>	0,19 [21%]	0,17 [8%]	0,14 [4%]	0,14 [2%]	0,13 [2%]
<b>CPE4-P</b>	0,8 [7%]	0,8 [2,6%]	0,8 [1%]	0,8 [0,6%]	0,8 [0,7%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	2,4.10 <sup>-4</sup>	1,5.10 <sup>-4</sup>	5,2.10 <sup>-5</sup>	2,5.10 <sup>-5</sup>	6,7.10 <sup>-5</sup>

Tableau 10. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues pour le composé BCO-CGO (1 couche)

<b>T (°C)</b>	<b>f<sub>2</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>2</sub> (F)</b>	<b>f<sub>3</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>3</sub> (F)</b>	<b>f<sub>4</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>4</sub> (F)</b>
<b>600</b>	0,1.10 <sup>5</sup>	5,9.10 <sup>-6</sup>	6,3.10 <sup>5</sup>	1,2.10 <sup>-7</sup>	4,71	0,1
<b>650</b>	2,7.10 <sup>5</sup>	0,7.10 <sup>-6</sup>	0,3.10 <sup>5</sup>	4,3.10 <sup>-6</sup>	5,4	0,08
<b>700</b>	-	-	2,6.10 <sup>5</sup>	6,6.10 <sup>-7</sup>	7,43	0,06
<b>750</b>	-	-	1,4.10 <sup>5</sup>	2,3.10 <sup>-6</sup>	7	0,06
<b>800</b>	-	-	0,7.10 <sup>5</sup>	2,3.10 <sup>-5</sup>	7,3	0,06

Tableau 11. Valeurs des capacités équivalentes et fréquences propres pour le composé BCO-CGO (1 couche)

<b>BCO-CGO : 2 couches</b>					
<b>Eléments</b>	<b>600°C</b>	<b>650°C</b>	<b>700°C</b>	<b>750°C</b>	<b>800°C</b>
<b>L1 (H)</b>	8.10 <sup>-8</sup> [7%]	9,6.10 <sup>-8</sup> [8%]	7,8.10 <sup>-8</sup> [3%]	7,9.10 <sup>-8</sup> [2%]	6,8.10 <sup>-8</sup> [2%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	5,5 [1%]	5,7 [2%]	5,9 [0,1%]	5,7 [0,006%]	5,5 [0,01%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,6 [8%]	0,23 [5%]	-	-	-
<b>CPE2-T</b>	2.10 <sup>-4</sup> [0,7%]	10 <sup>-4</sup> [11%]	-	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,6 [3%]	0,9 [1,5%]	-	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,5 [4%]	0,44 [22%]	0,24 [3%]	0,1 [0,2%]	-
<b>CPE3-T</b>	1,9.10 <sup>-4</sup> [8%]	8,9.10 <sup>-5</sup> [0,6%]	7,8.10 <sup>-5</sup> [9%]	5,9.10 <sup>-5</sup> [3%]	-
<b>CPE3-P</b>	0,8 [1%]	0,7 [5%]	0,8 [1,3%]	0,8 [2%]	-
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,20 [1,5%]	0,24 [0,6%]	0,25 [0,5%]	0,26 [0,3%]	0,27 [0,7%]
<b>CPE4-T</b>	0,4 [4%]	0,4 [2%]	0,3 [1,6%]	0,3 [1%]	0,3 [2,5%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [2%]	0,9 [0,7%]	0,9 [0,6%]	0,9 [0,4%]	0,9 [0,9%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	7.10 <sup>-5</sup>	2,3.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-5</sup>	4,6.10 <sup>-5</sup>	2,1.10 <sup>-4</sup>

Tableau 12.Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues pour le composé BCO-CGO (2 couches)

<b>T (°C)</b>	<b>f<sub>2</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>2</sub> (F)</b>	<b>f<sub>3</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>3</sub> (F)</b>	<b>f<sub>4</sub> (Hz)</b>	<b>C<sub>4</sub> (F)</b>
<b>600</b>	5,4.10 <sup>5</sup>	4,8.10 <sup>-7</sup>	1,7.10 <sup>4</sup>	1,9.10 <sup>-5</sup>	2,6	0,3
<b>650</b>	0,2.10 <sup>5</sup>	3,10 <sup>-5</sup>	3,1.10 <sup>5</sup>	1,1.10 <sup>-6</sup>	2,15	0,3
<b>700</b>	-	-	1,3.10 <sup>5</sup>	0,5.10 <sup>-5</sup>	2,83	0,22
<b>750</b>	-	-	5,5.10 <sup>5</sup>	0,3.10 <sup>-5</sup>	2,71	0,23
<b>800</b>	-	-	-	-	2,6	0,23

Tableau 13.Valeurs des capacités équivalentes et fréquences propres pour le composé BCO-CGO (2 couches)

<i>BCO-CGO : 3 couches</i>					
Eléments	<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>800°C</i>
<b>L1 (H)</b>	3,4.10 <sup>-8</sup> [3%]	5,5.10 <sup>-8</sup> [1,4%]	5,7.10 <sup>-8</sup> [3%]	4,3.10 <sup>-8</sup> [3%]	4,6.10 <sup>-8</sup> [1%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	5,1 [0,04%]	5,2 [0,01%]	5,1 [0,1%]	5 [0,005%]	4,8 [0,006%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,22 [0,3%]	0,10 [0,30%]	-	-	-
<b>CPE2-T</b>	2,6.10 <sup>-5</sup> [2%]	2,6.10 <sup>-5</sup> [4%]	-	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,9 [0,1%]	0,9 [0,1%]	-	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,34 [0,9%]	0,22 [0,1%]	0,16 [3%]	0,03 [0,6%]	-
<b>CPE3-T</b>	2,7.10 <sup>-4</sup> [10%]	1,7.10 <sup>-4</sup> [8%]	1,1.10 <sup>-4</sup> [0,8%]	7,5.10 <sup>-4</sup> [4%]	-
<b>CPE3-P</b>	0,8 [1%]	0,8 [0,8%]	0,8 [0,7%]	0,8 [0,5%]	-
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,17 [2%]	0,18 [0,7%]	0,19 (0,4%)	0,19 [0,4%]	0,19 [0,4%]
<b>CPE4-T</b>	0,6 [6%]	0,6 [2%]	0,5 [1,3%]	0,5 [1%]	0,5 [1%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [2%]	0,9 [0,8%]	0,9 [0,5%]	0,9 [0,4%]	0,9 [0,4%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	1,2.10 <sup>-4</sup>	3,4.10 <sup>-5</sup>	2,9.10 <sup>-5</sup>	4,3.10 <sup>-5</sup>	3,4.10 <sup>-5</sup>

Tableau 14.Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues pour le composé BCO-CGO (3 couches)

T (°C)	f <sub>2</sub> (Hz)	C <sub>2</sub> (F)	f <sub>3</sub> (Hz)	C <sub>3</sub> (F)	f <sub>4</sub> (Hz)	C <sub>4</sub> (F)
<b>600</b>	0,1.10 <sup>6</sup>	6,8.10 <sup>-6</sup>	0,1.10 <sup>5</sup>	2,6.10 <sup>-5</sup>	2	0,46
<b>650</b>	2,5.10 <sup>5</sup>	6,2.10 <sup>-5</sup>	0,5.10 <sup>5</sup>	1.10 <sup>-5</sup>	2	0,46
<b>700</b>	-	-	1,4.10 <sup>5</sup>	0,7.10 <sup>-5</sup>	2,2	0,38
<b>750</b>	-	-	18.10 <sup>5</sup>	2,9.10 <sup>-5</sup>	2,2	0,38
<b>800</b>	-	-	-	-	2,2	0,38

Tableau 15.Valeurs des capacités équivalentes et fréquences propres pour le composé BCO-CGO (3 couches)

**Annexe V-2**  
**Résultats de la modélisation du composé BCO avec couches interfaciales**

<i>BCO-CGO : ref</i>					
Eléments	<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>800°C</i>
<b>L1 (H)</b>	6,7.10 <sup>-8</sup> [1,5%]	7,3.10 <sup>-8</sup> [0,4%]	6,6.10 <sup>-8</sup> [1,6%]	6,7.10 <sup>-8</sup> [2%]	3,4.10 <sup>-8</sup> [3%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	8,1[0,1%]	5 [0,01%]	2 [0,2%]	2,6 [0,03%]	2 [0,01%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,5 [2%]	0,2 [0,4%]	-	-	-
<b>CPE2-T</b>	1,2.10 <sup>-4</sup> [4%]	10 <sup>-4</sup> [4%]	-	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,7 [0,9%]	0,8 [0,5%]	-	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,4 [0,3%]	0,3 [3%]	0,2 [2%]	0,07 [1%]	-
<b>CPE3-T</b>	1,1.10 <sup>-4</sup> [3%]	10 <sup>-4</sup> [5%]	1,2.10 <sup>-4</sup> [6%]	2.10 <sup>-4</sup> [2%]	-
<b>CPE3-P</b>	0,8 [0,4%]	0,7 (1%)	0,8 [0,9%]	0,8 [0,2%]	-
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,12 [1%]	0,12 [0,5%]	0,13 [0,4%]	0,13 [0,4%]	0,13 [0,4%]
<b>CPE4-T</b>	0,8 [3%]	0,8 [1,5%]	0,8 [1,4%]	0,7 [1%]	0,7 [1,3%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [1%]	0,9 [0,6%]	0,9 [0,5%]	0,9 [0,4%]	0,9 [0,5%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	1,6.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-5</sup>	4,3.10 <sup>-5</sup>	6.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-4</sup>

Tableau 1. Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues pour le composé BCO utilisé comme référence pour les couches interfaciales

<i>BCO-CGO : couche mince 2Hz</i>					
Eléments	<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>800°C</i>
<b>L1 (H)</b>	3.10 <sup>-8</sup> [1,4%]	3,6.10 <sup>-8</sup> [2%]	4.10 <sup>-8</sup> [1,8%]	3,7.10 <sup>-8</sup> [1%]	4.10 <sup>-8</sup> [6%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	4,6 [0,2%]	2,8 [0,2%]	2 [0,3%]	1,3 [0,2%]	1 [0,01%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,4 [0,4%]	0,15 [4%]	0,07 [10%]	-	-
<b>CPE2-T</b>	1,3.10 <sup>-5</sup> [10%]	7,3.10 <sup>-6</sup> [7%]	8.10 <sup>-6</sup> [0,8%]	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,8 [0,9%]	0,9 [0,9%]	0,9 [1%]	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,7 [0,2%]	0,3 [0,2%]	0,16 [0,5%]	0,1 [2%]	0,1 [1%]
<b>CPE3-T</b>	3,7.10 <sup>-4</sup> [3%]	3.10 <sup>-4</sup> [2%]	2,2.10 <sup>-4</sup> [3%]	2,4.10 <sup>-4</sup> [4%]	1,9.10 <sup>-4</sup> [2%]
<b>CPE3-P</b>	0,7 [0,4%]	0,7 [0,3%]	0,7 [0,4%]	0,7 [0,7%]	0,7 [4%]
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,04 [3%]	0,04 [1,2%]	0,05 [0,6%]	0,05 [0,5%]	0,05 [0,5%]
<b>CPE4-T</b>	1,8 [12%]	1,8 [4%]	1,6 [2%]	1,6 [1,5%]	1,6 [1,6%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [4%]	0,9 [1,4%]	0,9 [0,7%]	0,9 [0,6%]	0,9 [0,6%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	7.10 <sup>-5</sup>	1,5.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-5</sup>	2,2.10 <sup>-5</sup>	6.10 <sup>-5</sup>

Tableau 2.Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues pour le composé BCO avec couche interfaciale déposée à 2 Hz

<i>BCO-CGO : couche mince 3Hz</i>					
Eléments	<i>600°C</i>	<i>650°C</i>	<i>700°C</i>	<i>750°C</i>	<i>800°C</i>
<b>L1 (H)</b>	4,4.10 <sup>-8</sup> [0,9%]	5.10 <sup>-8</sup> [0,8%]	5.10 <sup>-8</sup> [1,3%]	5,3.10 <sup>-8</sup> [1%]	4,2.10 <sup>-8</sup> [1%]
<b>R1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	3,7 [0,01%]	2,3 [0,07%]	1,6 [0,1%]	1,2 [9%]	1 [7%]
<b>R2 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,13 [0,4%]	0,05 [0,1%]	-	-	-
<b>CPE2-T</b>	2,5.10 <sup>-4</sup> [5%]	2,9.10 <sup>-4</sup> [5%]	-	-	-
<b>CPE2-P</b>	0,9 [0,5%]	0,9 [0,4%]	-	-	-
<b>R3 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,2 [1%]	0,1 [1,7%]	0,06 [2%]	0,03 [0,2%]	-
<b>CPE3-T</b>	3.10 <sup>-4</sup> [4,5%]	2,7.10 <sup>-4</sup> [5%]	2,6.10 <sup>-4</sup> [7%]	2,7.10 <sup>-4</sup> [7%]	-
<b>CPE3-P</b>	0,7 [0,7%]	0,8 [0,8%]	0,8 [1%]	0,8 [0,02%]	-
<b>R4 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	0,045 [1,4%]	0,046 [0,7%]	0,048 [0,5%]	0,049 [0,02%]	0,05 [0,002%]
<b>CPE4-T</b>	2,3 [4%]	2 [1,9%]	1,8 [1,6%]	1,7 [0,02%]	1,6 [0,02%]
<b>CPE4-P</b>	0,9 [1,6%]	0,9 [0,8%]	0,9 [0,6%]	0,9 [0,005%]	0,9 [0,004%]
<b>χ<sup>2</sup></b>	2.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-5</sup>	7.10 <sup>-5</sup>	7.10 <sup>-5</sup>

Tableau 3.Valeurs des éléments de circuit équivalent obtenues pour le composé BCO avec couche interfaciale déposée à 3 Hz