

Thèse

soutenue publiquement à

l'Université de Lille

le 2 octobre 2019 par

Martin PAJOT

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille

Discipline : Chimie des Matériaux

Filière : Molécules et Matière Condensée

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Nouveaux matériaux à conduction mixte à basse température pour pile à combustible de type SOFC à base de bismuth

Présidente	M ^{me} Christel Laberty-Robert	Professeur, Sorbonne Université, LCMCP, Paris
Rapporteurs	M. Olivier Joubert	Professeur, Université de Nantes, IMN, Nantes
	M. Guilhem Dezanneau	Directeur de recherche, CNRS, SPMS, Saclay
Examinatrice	M ^{me} Aurélie Rolle	Maître de conférences, ENSCL, UCCS, Lille
Co-encadrant de thèse	M. Victor Duffort	Chargé de recherche, CNRS, UCCS, Lille
Directrice de thèse	M ^{me} Rose-Noëlle Vannier	Professeur, ENSCL, UCCS, Lille

Remerciements

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier la **Région Hauts-de-France** ainsi que l'**Université de Lille**, pour avoir financé ces travaux de thèse. Sans ce soutien, ce travail aurait été impossible.

Je souhaite remercier les membres de mon jury qui ont accepté de juger ce travail. Merci notamment à Christel Laberty-Robert (Professeur, Sorbonne Université, LCMCP, Paris) présidente du jury, ainsi qu'à Olivier Joubert (Professeur, Université de Nantes, IMN, Nantes) et Guilhem Dezanneau (Directeur de recherche, CNRS, SPMS, Saclay) pour avoir rapporté ce manuscrit et pour finir, merci à Aurélie Rolle (Maître de conférences, ENSCL, UCCS, Lille) pour sa participation en qualité d'examinatrice.

Je tiens également à remercier chaleureusement ma directrice de thèse, Rose-Noëlle Vannier (Professeur, ENSCL, UCCS, Lille) pour ses précieux conseils, son écoute, la sérénité qu'elle dégage dans la tempête ainsi que sa disponibilité notamment lors de la rédaction !

Un grand merci à mon co-encadrant Victor Duffort (Chargé de recherche, CNRS, UCCS, Lille) pour m'avoir accompagné, formé et soutenu lors de ces trois années. Merci pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées pendant ces travaux, ce qui m'a permis de conduire mes recherches dans de bonnes conditions. Une ligne aussi pour souligner les quelques bons moments passés en dehors du laboratoire, notamment en déplacement à l'étranger, qui resteront je pense, mémorables !

Par ailleurs, je souhaite remercier Romain Jooris et Edouard Capoen qui, par le biais de l'automatisation des systèmes pour le premier et de la compétence électrochimique pour le second, m'ont permis d'obtenir des analyses de qualité tout au long de ces travaux. Une fois de plus, un grand merci à vous deux.

Ensuite, une thèse ne s'effectue pas sans la participation d'un grand nombre d'acteurs. Le résultat de ces travaux est le fruit de l'implication des personnes que je citerai ci-après. D'un point de vue technique, il serait difficile de ne pas citer Nora Djelal et Laurence Burylo sans qui les échantillons consacrés aux caractérisations thermiques et microscopiques et par diffraction ne seraient pas analysés. Et plus globalement je tiens à remercier tous les personnels de l'UCCS et de l'ENSCL avec qui j'ai pu travailler et échanger de manière cordiale voire amicale, tant lors de mes recherches à l'UCCS que lors de mes enseignements à l'ENSCL. Encore merci à vous tous pour votre accueil chaleureux.

Remerciements

Aussi, n'oublions pas qu'une thèse est une alternance d'avancées enthousiasmantes mais aussi de frustrations et que pour supporter moralement cela, un soutien quotidien est indispensable ! C'est pourquoi ici, je veux remercier tous mes collègues thésards, avec qui j'ai partagé le mythique bureau 227 du bâtiment C7, et qui d'années en années se sont vus diplômés Docteur. Merci aux plus anciens (2016), Marine, et mon prédécesseur Xavier, puis à Nicolas et Margot du millésime 2017, Raynald et Sarah tous deux provenant du cru 2018 et pour finir merci à mes semblables, Paul-Henri, Maxime, Florian, Artem et Bastien. Je n'oublie pas les futurs docteurs, Maëva, Matthieu, William, Florian V., Batoul et Eléonora, bon courage pour la suite. Merci à vous tous pour votre richesse, l'ambiance à laquelle vous avez contribué et votre soutien moral permanent.

Mentions spéciales à Paul-Henri, ou plutôt devrais-je dire au Dr. Imbert, qui maintenant fait partie de la famille, ainsi qu'à Margot, Maxime, Bastien, Florian et Artem qui sont devenus des amis !

Je souhaite également remercier ma belle-famille dans son intégralité pour son soutien et plus particulièrement Franck et Véronique, mes beaux-parents, Thibault et Carole fraîchement parents d'Olivia (ma petite préférée, née le 9/09/2019) et l'imprévisible Robin...

Enfin, merci à mon frère, Simon, mon ange gardien, qui sans le savoir, tous les jours, me donne le courage d'aller au bout de mes convictions que ce soit sur le plan personnel ou professionnel. Puis à mes parents, Bruno et Patricia, pour leur soutien inconditionnel ainsi que leur courage, qui m'accompagnent, me portent et me confortent dans tous mes choix et mes projets.

Pour finir, merci à toi, Daphnée, la femme qui partage, ou plutôt, comble ma vie depuis plus de 6 ans. Ne t'en fais pas, j'ai conscience que ces derniers mois tu as surtout subi mes humeurs, les prochains devraient être plus ensoleillés ! Sans toi, rien n'aurait été possible, je t'aime

Table des matières

Table des illustrations.....	1
Tableaux	9
Introduction générale.....	13
Chapitre I. Etat de l'art	21
Introduction.....	21
Piles à combustible à oxyde solide (SOFC).....	22
Principe de fonctionnement.....	22
Le développement de pile à combustible à oxyde solide à température intermédiaire	26
L'oxyde de bismuth et ses phases dérivées	28
L'oxyde de bismuth.....	28
Stabilisation de l'oxyde de bismuth par substitution partielle	30
Vers une nouvelle génération de pile à combustible basse température.....	37
Conclusion	50
Chapitre II. L'oxyde de bismuth et ses phases dérivées.....	59
Introduction.....	59
Synthèse et mise en forme de ESB et DWSB.....	60
Synthèse de l'oxyde de bismuth stabilisé à l'erbium	60
Synthèse de l'oxyde de bismuth stabilisé par les oxydes de tungstène et de dysprosium	64
Préparation des électrolytes denses.....	64
Conductivité ionique des électrolytes et stabilité	65
Optimisation des conditions de frittage pour une meilleure accroche des électrodes	68
Conclusion	85
Chapitre III. Les manganites de lanthane substitués au strontium	91
Introduction.....	91
Synthèse et description structurale des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, notées La_{1-x}	96

Table des matières

Propriétés de transport des La_{1-x}	99
Compatibilités physico-chimiques entre ESB et LSM.....	101
Compatibilité chimique entre ESB et LSM.....	101
Compatibilité mécanique entre ESB et LSM	102
Etude des systèmes ESB- La_{1-x} par spectroscopie d'impédance électrochimique	103
Préparation des cellules symétriques.....	103
Influence du solvant de broyage de l'ESB pour l'accroche de ESB-LSM sur ESB	104
Stabilité mécanique des composites ESB- La_{1-x} après mesures EIS	106
Stabilité chimique des composites ESB- La_{1-x} après mesures EIS.....	107
Electrodes ESB- $\text{La}_{0,85}$, influence de l'épaisseur et de la composition	109
Optimisation de l'épaisseur de l'électrode	109
Optimisation du ratio massique ESB-LSM	110
Influence de l'évolution du taux de strontium au sein du manganite	111
Influence de la sous-stœchiométrie en site A.....	119
Tentative d'optimisation de la microstructure des systèmes.....	122
Effet de l'ajout de porogène	123
Effet de l'ajout de porogène sur la composition ESB- $\text{La}_{80\text{com}}$	124
Effet de l'ajout de porogène sur la composition ESB- $\text{La}_{0,60}$	126
Influence de la taille des particules sur les performances de $\text{La}_{0,60}$	129
Diminution de la taille des particules par action mécanique	130
Réduction de la taille des particules de $\text{La}_{0,60}$ en utilisant une voie de synthèse basse température	131
Conclusion.....	135
Chapitre IV. Matériaux de cathode innovants	143
Introduction.....	143
Evaluation des performances de différents conducteurs ioniques combinés à $\text{La}_{0,60}$	144

Table des matières

L'oxyde de bismuth stabilisé au dysprosium et au tungstène (DWSB).....	144
$\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}\text{-La}_{0,60}$ et $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}\text{-La}_{0,60}$	148
$\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}\text{-La}_{0,60}$	154
Changement du conducteur électronique en composite avec ESB sur ESB.....	159
Le cuprate de lanthane et de strontium $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+\delta}$	160
Les cobaltites.....	163
Conclusion.....	174
Conclusion générale.....	181
Annexes.....	189
Annexe 1. Pastillage et conditions de frittage.....	190
Elaboration d'une pastille.....	190
Frittage d'une pastille.....	190
Annexe 2. Réalisation des cellules symétriques.....	191
Elaboration des électrodes.....	191
Dépôt des encres.....	192
Accroche des électrodes.....	192
Annexe 3. Techniques de caractérisation.....	194
Analyse thermogravimétrique.....	194
Calorimétrie différentielle à balayage.....	194
Analyse dilatométrique.....	194
Calcul du TEC par mesure dilatométrique.....	194
Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	195
Mesure quatre pointes.....	202
Diffraction des rayons X.....	204
Calcul du TEC par mesure en température.....	204
Microscopie électronique à balayage.....	204

Table des matières

Annexe 4. Complément d'analyse	205
Annexe 5. Etude du composite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ - GDC sur GDC	206
Le conducteur électronique : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO)	206
Etude des systèmes GDC-CCO sur GDC	207
Test de réactivité.....	207
Mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique	208
Microscopie électronique à balayage	210
Modélisation	211

Table des illustrations

Figure 1. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide 23

Figure 2. Courbe schématique de polarisation d'une SOFC décrivant la tension de la pile en fonction du courant généré.³ 24

Figure 3. Illustration de la notion de point triple (TPB). 25

Figure 4. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité des principaux conducteurs par ions oxyde. 27

Figure 5. Schéma de la structure de la phase δ -Bi₂O₃. Les sites correspondant aux atomes d'oxygène sont occupés à 75%. 28

Figure 6. a) Températures de transition et **b)** conductivité, des différentes phases de l'oxyde de bismuth.²⁵⁻²⁷ 29

Figure 7. a) Influence de différents éléments stabilisant l'oxyde de bismuth pour une concentration fixe de 25 % sur la conductivité, en fonction de la température. **b)** Conductivité relative de chaque phase stabilisée en fonction du temps, à température constante de 500 °C et à taux d'incorporation constant de 25 %.³³ 30

Figure 8. Conductivité du système (Bi₂O₃)_{1-x}(Er₂O₃)_x sous air. □, x = 0,20 ; X, x = 0,25 ; ▲, x = 0,30 ; ▽, x = 0,35 ; ○, x = 0,40 ; ●, x = 0,455 ; △, x = 0,50 and ▼, x = 0,60. La ligne présentant une cassure représente l'oxyde de bismuth pur passant de la phase δ à haute température à la phase α à plus basse température.³⁸ 33

Figure 9. Conductivité du système (Bi₂O₃)_{1-x}(Ln₂O₃)_x à 600 °C, Ln = La ●, Nd ▲, Sm ○, Gd △, Dy ▽, Er □, Yb ◇.³⁶ 34

Figure 10. Conductivité ionique de la composition 8D4WSB en regard d'électrolytes classiquement utilisés.⁴⁴ 35

Figure 11. Epaisseur relative ($t = L_{SDC}/L_{ESB}$) de la bicouche SDC/ESB en fonction de la pression partielle en oxygène ainsi que la température.⁵⁵ 40

Figure 12. Conductivité sous air de SDC (□) et de la bicouche SDC/ESB (▲, couche de 0,2 μ m d'ESB déposée par PLD sur un électrolyte de SDC de 2 mm d'épaisseur).^{57,59} 41

Figure 13. Comparaison de l'évolution du nombre de transport ionique sur une cellule bicouche ESB/SDC (1,3 μ m ESB/1,8 mm SDC) à celui mesuré sur une cellule monocouche en fonction de la PO₂ côté ESB pour la bicouche à **a)** 600 °C, **b)** 700 °C et **c)** 800 °C.⁵⁸ 42

Figure 14. Nombre de transport ionique en fonction de la température des cellules présentées dans le **tableau 6** avec de l'air à la cathode et H₂/H₂O à l'anode.⁵⁸ 43

Figure 15. Effet de l'épaisseur relative ESB/SDC et de la cathode à une température donnée sur **a)** l'OCP et **b)** le nombre de transport, pour une cellule constituée d'une anode en platine et d'une cathode soit en or (symboles fermés) soit en composite argent-ESB (symboles ouverts).⁵⁸ 43

Figure 16. a) Courbe caractéristique d'une cellule Bi₂Ru₂O₇-ESB/ESB/GDC/NiO-GDC comparée à une cellule LSCF-GDC/GDC/NiO-GDC étudiées dans les mêmes conditions à 650 °C avec 90 sccm (soit 90 cm³.min⁻¹ dans des conditions standard de température et de pression) d'air et d'hydrogène humide et **b)** Résistance de polarisation normalisée à la surface mesurée à 650 °C des deux systèmes en cellule symétrique, Bi₂Ru₂O₇ ESB/ESB/GDC/ Bi₂Ru₂O₇-ESB et LSCF-GDC/GDC/LSCF-GDC.⁶⁴ 45

Figure 17. Evolution des résistances observées **a)** à haute fréquence et **b)** à basse fréquence, pour une cathode LSM-ESB déposée sur un électrolyte d'ESB (●) ou de GDC (■).⁶⁸ 46

Figure 18. Etapes de la réduction du dioxygène au sein de la cathode.⁶⁹ 47

Figure 19. Schémas de **a)** la réaction de réduction globale de l'oxygène à la cathode LSM-ESB sur un électrolyte de GDC, **b)** à l'interface cathode LSM-ESB sur un électrolyte de GDC et **c)** à l'interface LSM-ESB sur un électrolyte d'ESB.⁶⁸ 47

Figure 20. Comparaison de la conductivité ionique du système (Bi₂O₃)_{1-x}(Er₂O₃)_x, ●, en fonction du taux d'erbium selon différentes isothermes (1) = 300 °C, (2) = 400 °C, (3) = 500 °C, (4) = 600 °C et (5) = 700 °C, à l'égard du système (Bi₂O₃)_{0,75}(Y₂O₃)_{0,25}, ●, à ces mêmes températures.² 59

Figure 21. Schéma expérimental de la synthèse de ESB par co-précipitation des hydroxydes de bismuth et d'erbium. 61

Table des illustrations

Figure 22. Affinement de Rietveld du diffractogramme X obtenu pour la composition $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$ préparée par co-précipitation.....	62
Figure 23. a) Diffractogrammes X des phases $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ obtenues par voie solide et b) évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion d'oxyde d'erbium, correspondant aux compositions $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ pour x compris entre 0,15 et 0,40.....	63
Figure 24. Affinement de Rietveld du diffractogramme X de la composition $\text{Dy}_{0,08}\text{W}_{0,04}\text{Bi}_{0,88}\text{O}_{1,56}$ obtenue par voie solide....	64
Figure 25. Images de microscopie électronique à balayage des grains révélés sur une pastille de ESB aux grossissements a) $\times 1000$ et b) $\times 4000$	65
Figure 26. Conductivité ionique de ESB en fonction de la température.....	66
Figure 27. Evolution de la conductivité ionique relative de a) ESB obtenu par co-précipitation, b) DWSB obtenu par voie solide et c) évolution de leur conductivité ionique en fonction du temps selon différentes isothermes.....	67
Figure 28. Distribution de taille des grains après 2 h de broyage avec des billes de diamètre a) 5 mm et b) 10 mm.....	69
Figure 29. Couleur de la poudre d'ESB brut et après broyage aux différentes vitesses de 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, 750 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$	70
Figure 30. Diffractogrammes X normalisés en intensité de l'ESB non broyé et broyé à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 2 h dans l'acétone.....	70
Figure 31. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de l'ESB non broyé et broyé aux différentes vitesses de 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, 750 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$	71
Figure 32. a) Evolution du retrait sous air jusqu'à 850 °C des pastilles d'ESB issues des poudres non broyée et broyées à 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, 750 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et b) avec ajout de la dérivée pour l'échantillon broyé à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$	72
Figure 33. Thermodiffractions de ESB obtenu par co-précipitation a) non broyé et b) préalablement broyé dans l'acétone pendant 2 h à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$	73
Figure 34. Evolution du paramètre de maille de ESB obtenu par co-précipitation non broyé et broyé à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 2 h dans l'acétone sous air en fonction de la température.....	73
Figure 35. Couleur de ESB non broyé et suite au broyage en fonction du solvant utilisé.....	74
Figure 36. Diffractogrammes X de l'ESB non broyé et broyé dans l'eau, l'éthanol ou l'acétone.....	74
Figure 37. Etude dilatométrique réalisée sur la même poudre d'ESB broyée ou non dans différents solvants (eau distillée, éthanol ou acétone).....	75
Figure 38. Images de microscopie électronique à balayage de ESB a) non broyé, et broyé pendant 2 h à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ dans b) l'acétone, c) l'éthanol et d) l'eau.....	76
Figure 39. a) Analyses thermogravimétriques sous air de la poudre d'ESB non broyée et broyée dans différents solvants et b) calorimétrie différentielle à balayage sous air de la poudre d'ESB broyée dans l'acétone ou l'éthanol.....	77
Figure 40. Analyse thermogravimétrique de ESB broyé dans l'acétone à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Signal de spectrométrie de masse lors de l'analyse thermogravimétrique de ESB broyé dans l'acétone à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Courbe de retrait de l'ESB broyé dans l'acétone à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ainsi que la dérivée.....	78
Figure 41. Analyse XPS de ESB a) non broyé et b) broyé dans l'acétone à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 2 h avec respectivement c) et d) les réponses du bismuth dans son état d'oxydation considéré.....	79
Figure 42. Mesure électrochimique à 400 °C montrant la réponse aux joints de grains des échantillons greffé et non greffé préalablement.....	81
Figure 43. Conductivités ioniques d'ESB préalablement greffé et d'ESB non greffé par des molécules d'acétone. L'abscisse Y(2) présente le gain de conductivité ionique en utilisant un électrolyte greffé préalablement.....	82
Figure 44. a) Analyse dilatométrique des différents $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (notés La_{1-x}) obtenus par voie solide issus de poudres broyées et b) analyse thermogravimétrique de $\text{La}_{0,85}$ non broyé et broyé.....	83

Table des illustrations

Figure 45. Analyses a) dilatométrique et b) thermogravimétrique, de $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+\delta}$, obtenu par voie solide, non broyé et broyé.	83
Figure 46. Analyses a) dilatométrique et b) thermogravimétrique, de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$, obtenu par voie solide, non broyé et broyé.	83
Figure 47. Présentation non exhaustive de l'ASR des cellules symétriques constituées d'électrodes composites ESB-LSM avec différents électrolytes. Courbes bleue et verte, ¹⁸ orange et rose, ¹⁷ jaune ¹⁵ puis marron. ¹⁹	92
Figure 48. Mesures de conductivité électronique des échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suite au frittage à 1300 °C a) sous air et b) sous azote. ²²	94
Figure 49. Conductivité électronique de $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{MnO}_3$ sous azote, puis sous air après un frittage initial effectué sous azote. ²²	95
Figure 50. Structures a) R3c et b) Pnma, à 298 K des conducteurs électroniques La_{1-x} utilisés en fonction de x.	96
Figure 51. a) Diffractogrammes des La_{1-x} étudiés (obtenus par voie solide) et b) l'évolution pseudo-cubique du paramètre de maille en fonction du taux de strontium.	97
Figure 52. Détermination de la sur-stœchiométrie en oxygène des La_{1-x} étudiés par analyse thermogravimétrique sous argon.	98
Figure 53. Conductivités électroniques des manganites de lanthane.	100
Figure 54. Analyse thermogravimétrique sous air des La_{1-x}	101
Figure 55. Affinement de Rietveld du diffractogramme X correspondant au mélange ESB- $\text{La}_{0,85}$ recuit à 800 °C pendant 24 h sous air.	102
Figure 56. Mesures de conductivité ionique des systèmes ESB- $\text{La}_{0,60}$ ESB ESB- $\text{La}_{0,60}$, en vert l'ESB contenu dans l'électrode est préalablement broyé dans l'acétone, en bleu, dans l'éthanol comparée à la conductivité dite « théorique » de l'ESB mesurée avec des électrodes en or lors du premier chauffage.	104
Figure 57. Spectres électrochimiques des électrode ESB- $\text{La}_{0,60}$ avec l'ESB qui est broyé soit dans l'acétone soit dans l'éthanol à a) 600 °C, b) 700 °C et c) 800 °C.	105
Figure 58. ASR après affinement des spectres d'impédance des électrodes composite ESB- $\text{La}_{0,60}$ avec l'ESB broyé soit dans l'acétone soit dans l'éthanol (la contribution basse fréquence liée à la diffusion gazeuse est soustraite).	106
Figure 59. Images de microscopie électronique à balayage issues d'électrons rétrodiffusés de la section transversale de la cellule symétrique correspondant au système ESB- $\text{La}_{0,60}$ sur ESB après étude par spectroscopie d'impédance aux grossissements a) x1000 et b) x3500.	107
Figure 60. Superposition des diffractogrammes X respectifs de l'ESB (°) et du $\text{La}_{0,60}$ (*) avant mesure et du composite ESB- $\text{La}_{0,60}$ après mesure EIS.	108
Figure 61. Affinement des paramètres de maille du diffractogramme X correspondant à l'électrode composite ESB- $\text{La}_{0,60}$ après mesure EIS.	108
Figure 62. ASR relative des électrodes composites ESB- $\text{La}_{0,85}$ en fonction de l'épaisseur à une température donnée.	110
Figure 63. ASR des électrodes composites pour différents ratios massiques (25-75, 50-50 et 75-25) du composite ESB- $\text{La}_{0,85}$	111
Figure 64. Spectres d'impédance électrochimique, normalisés à la surface et soustrait de la réponse de l'électrolyte, des systèmes symétriques ESB- $\text{La}_{0,85}$ et ESB- $\text{La}_{0,60}$ à 678 °C.	112
Figure 65. Représentation d'un circuit électrique équivalent.	112
Figure 66. Etapes de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR pour Oxygen Reduction Reaction en anglais) en fonction des gammes de fréquences associées.	113

Table des illustrations

Figure 67. Circuits équivalents utilisés pour l'affinement des mesures électrochimiques effectuées sur les cellules symétriques ESB-La _{1-x} ESB ESB-La _{1-x} avec a) La _{1-x} = La _{0,85} et b) La _{1-x} = La _{0,70} ; La _{0,60} ; La _{0,50} ; La _{0,40} et La _{0,20} (pc : propriétés catalytiques ; dg : diffusion gazeuse).....	114
Figure 68. Affinements à l'aide du logiciel Zview® des spectres d'impédance électrochimique des systèmes symétriques ESB-La _{0,85} et ESB-La _{0,60} à 678 °C.....	114
Figure 69. En partie inférieure, les fréquences caractéristiques des phénomènes observés pour les systèmes ESB-La _{0,85} en noir et ESB-La _{0,60} en rouge ainsi que leurs résistances associées en partie supérieure du graphique.....	115
Figure 70. Fréquences propres correspondant a) aux propriétés catalytiques et b) à la diffusion gazeuse, des systèmes ESB-La _{1-x} mesurés. c) ASR des systèmes ESB-La _{1-x} en fonction de la température ainsi que d) ASR à 500 °C des systèmes ESB-La _{1-x} en fonction de x.....	117
Figure 71. Evolution de l'écart relatif de l'ASR d'un système ESB-La _{0,60} en regard d'un système ESB-La _{0,85}	119
Figure 72. Analyse thermogravimétrique sous argon du La _{0,80com}	119
Figure 73. Diffractogramme X du La _{0,80com} avec affinement des paramètres de maille (Pattern Matching).....	120
Figure 74. a) Fréquences propres de l'activité catalytique b) et ASR, du système ESB-La _{0,80com} en regard des autres systèmes ESB-La _{1-x}	121
Figure 75. Images de microscopie électronique à balayage du composite ESB-La _{0,80com} post-mesure électrochimique montrant a) l'épaisseur et l'interface électrode-électrolyte, x800 et b) en électrons rétrodiffusés de l'électrode, x2500.	121
Figure 76. a) Analyse thermogravimétrique et b) image de microscopie électronique à balayage (grossissement x250), de la cellulose commerciale utilisée en tant que porogène.....	123
Figure 77. a) Schéma de la cellule symétrique constituée de deux couches de ESB-La _{0,80com} sans cellulose puis de deux couches avec cellulose et b) image de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la microstructure du système constitué de deux couches de ESB-La _{0,80com} sans porogène déposées à l'interface électrode-électrolyte sur lesquelles ont été superposées deux couches contenant 20 % de cellulose en masse, après mesure de spectroscopie d'impédance, x800.	124
Figure 78. Spectres EIS à 700 °C des systèmes symétriques ESB-La _{0,80com} et ESB-2C La _{0,80com} +2C ESB-La _{0,80com} -Cellulose sur ESB.....	125
Figure 79. a) Contribution haute fréquence ainsi que b) résistances associées à ces fréquences correspondant à l'ASR, des systèmes symétriques ESB-La _{0,80com} et ESB-2C La _{0,80com} +2C ESB-La _{0,80com} -Cellulose sur ESB.....	125
Figure 80. Image de microscopie électronique à balayage des systèmes a) ESB-La _{0,60} , grossissement x1500 et b) ESB-La _{0,60} -Cellulose grossissement x1500, sur ESB après mesure EIS.....	126
Figure 81. Spectres EIS à 700 °C des systèmes symétriques ESB-La _{0,60} et ESB-La _{0,60} -Cellulose sur ESB.....	127
Figure 82. a) Contribution haute fréquence ainsi que b) résistances associées à ces fréquences correspondant à l'ASR, des systèmes symétriques ESB-La _{0,60} (système initial de référence) et ESB-La _{0,60nb} -Cellulose sur ESB.....	127
Figure 83. a) Schéma de la cellule symétrique constituée de deux couches de ESB-La _{0,60} sans cellulose puis de deux couches avec cellulose et b) image de microscopie électronique à balayage correspondante, x1000.....	128
Figure 84. Spectres EIS à 700 °C des systèmes symétriques ESB-La _{0,60} , ESB-La _{0,60} -Cellulose et 2C ESB-La _{0,60} + 2C ESB-La _{0,60} -Cellulose sur ESB.....	128
Figure 85. a) Contribution haute fréquence ainsi que b) résistances associées à ces fréquences correspondant à l'ASR, des systèmes symétriques ESB-La _{0,60} (système initial de référence), ESB-La _{0,60} -Cellulose, et du système constitué de deux couches de chaque, sur ESB, présenté figure 83-a)	129
Figure 86. Images de microscopie électronique à balayage de ESB a) non broyé et b) broyé, et de La _{0,60} c) non broyé et d) broyé. Le broyage dure 2 h dans de l'acétone à une vitesse de 1000 tr.min ⁻¹ . Le grossissement de chacune de ces images est de x2000.....	130

Table des illustrations

Figure 87. a) Contribution haute fréquence ainsi que b) résistances associées à ces fréquences correspondant à l'ASR, des systèmes symétriques $ESBb-La_{0,60}nb$ (système initial de référence), $ESBnb-La_{0,60}b$, et $ESBb-La_{0,60}b$, sur ESB.....	131
Figure 88. Images de microscopie électronique à balayage (grossissement x500) de poudre de $La_{0,60}$ issue de a) la voie solide et b) la voie citrate.....	132
Figure 89. Diffractogrammes X du $La_{0,60}$ obtenu par voie solide et recuit à 5 reprises à 1400 °C, et du $La_{0,60}$ obtenu par voie citrate soit recuit à 800 °C soit recuit à 1400 °C, pendant 12 h.....	132
Figure 90. Images de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés à un grossissement x5000 des composites a) $ESBb-La_{0,60}nb$ et b) $ESBb-La_{0,60}citrate$, sur ESB.....	133
Figure 91. a) Contribution haute fréquence ainsi que b) résistances associées à ces fréquences correspondant à l'ASR, des systèmes symétriques $ESBb-La_{0,60}nb$ (système initial de référence), $ESBnb-La_{0,60}b$, et $ESBb-La_{0,60}b$ et $ESBb-La_{0,60}citrate$, sur ESB.....	134
Figure 92. Images de microscopie à balayage issues d'électrons rétrodiffusés des systèmes a) E-L sur ESB, b) D-L sur ESB, c) E-L sur DWSB et d) D-L sur DWSB, au grossissement x2500.....	145
Figure 93. Superposition des diffractogrammes X du DWSB, du $La_{0,60}$ ainsi que de l'électrode composite suite aux mesures électrochimiques.....	146
Figure 94. Mesures d'impédance électrochimique à 700 °C des systèmes E-L et D-L à la fois sur ESB et DWSB.....	146
Figure 95. a) Fréquences associées aux deux phénomènes observés au sein du composite suite aux affinements sur Zview® selon le circuit $L-R_{\text{électrolyte}}-2(R/CPE)$ et b) ASR correspondantes aux différents systèmes soustraits de la diffusion gazeuse non thermiquement activée.....	147
Figure 96. Modèles structuraux mettant en évidence la filiation structurale entre $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$ et $NaBi_{25}Cr_{10}O_{68}$	148
Figure 97. Conductivité ionique de $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$ et de $NaBi_{25}Cr_{10}O_{68}$ en fonction de la température.....	149
Figure 98. Images de microscopie à balayage post-mesure des systèmes initiaux $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}-La_{0,60}$ sur ESB a) x500 et b) x5000 et $NaBi_{25}Cr_{10}O_{68}-La_{0,60}$ sur ESB c) x500 et d) x5000.....	150
Figure 99. a) Programmation des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Spectres EIS du composite initial $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}-La_{0,60}$, soustraits de la résistance de l'électrolyte et normalisés, b) lors de la seconde descente (représentative de la première descente et de la première montée), c) lors de la montée à 800 °C et d) lors de la dernière descente.....	151
Figure 100. a) Programmation des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Spectres EIS du composite initial $NaBi_{25}Cr_{10}O_{69}-La_{0,60}$, soustraits de la résistance de l'électrolyte et normalisés, b) lors de la première descente, c) lors de la seconde descente (représentative de la première montée), d) lors de la montée à 800 °C et e) lors de la dernière descente.....	152
Figure 101. Diffractogrammes X du mélange à température ambiante a) $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}-La_{0,60}$ et b) $NaBi_{25}Cr_{10}O_{68}-La_{0,60}$, en regard des diffractogrammes de $La_{0,60}$, des phases formées $Bi_{38}M_7O_{78}$ ($M = Mo, Cr$) et des électrodes post-mesure.....	153
Figure 102. Modèles structuraux représentant a) la maille moyenne de $Bi_{38}Cr_7O_{78}$, b) la maille idéalisée montrant l'organisation Bi/Cr en conservant la position idéale des atomes d'oxygène, c) la maille à température ambiante prenant en compte le déplacement des atomes d'oxygène et d) détails structuraux mettant en évidence la présence d'atomes d'oxygène interstitiel, ainsi que la position des tétraèdres CrO_4 par rapport au réseau anionique idéalisé de la structure fluorine.....	155
Figure 103. a) Conductivité ionique de $Bi_{38}Cr_7O_{78}$ en fonction de la température et b) évolution des paramètres de maille dans le groupe d'espace non-conventionnel $B2_1$, permettant d'aligner les axes du système monoclinique selon les directions pseudo-cubiques.....	156
Figure 104. Images de microscopie électronique à balayage post-mesure du système initial $Bi_{38}Cr_7O_{78}-La_{0,60}$ sur ESB a) x500 et b) x2500.....	156
Figure 105. a) Programmation des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Spectres EIS du composite initial $Bi_{38}Cr_7O_{78}-La_{0,60}Sr_{0,40}MnO_3$, soustraits de la résistance de l'électrolyte et normalisés, b) lors de la première descente, c) lors	

Table des illustrations

<i>de la première montée, d) lors de la seconde descente e) lors de la deuxième montée et f) lors de la troisième descente, les mesures étant stable pour le dernier cycle.</i>	157
Figure 106. Affinement Rietveld sur le diffractogramme post-mesure EIS du système initial $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}\text{-La}_{0,60}$ sur ESB.....	158
Figure 107. a) Fréquences du système $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}\text{-La}_{0,60}$ en regard des fréquences du système ESB- $\text{La}_{0,60}$ avec contribution liée à la diffusion gazeuse et b) ASR associées aux phénomènes observés.	159
Figure 108. Arrangement structural de la phase $\text{BiSr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+\delta}$	160
Figure 109. Mesures 4 fils de la conductivité électronique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{CuO}_{6+\delta}$	161
Figure 110. Image de microscopie électronique à balayage du système ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+\delta}$ sur ESB.	161
Figure 111. Spectres électrochimiques du système ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+\delta}$ lors de a) la première montée, b) la première descente, c) la dernière montée et d) la dernière descente, le second cycle n'étant pas présenté ici car identique au dernier.	162
Figure 112. Structure de la cobaltite de bismuth et de strontium $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$. ⁸	163
Figure 113. Diffractogrammes de ESB, de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$, du mélange à 600 °C ainsi qu'à 700 °C.....	164
Figure 114. Image de microscopie électronique à balayage des cellules symétriques ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ /ESB/ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ post-mesure pour les proportions a) 0-100, b) 25-75, c) 50-50 et d) 75-25.....	165
Figure 115. Cycle de mesures programmé pour l'étude de ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ sur ESB en cellule symétrique.....	165
Figure 116. Spectres EIS à 600 °C des systèmes ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ sur ESB selon les différents ratios massiques.	166
Figure 117. Conductivité relative à l'électrolyte et aux contacts lors de la dernière descente en température, en fonction des électrodes initialement déposées.....	166
Figure 118. Spectres EIS à a) 700 °C et b) 600 °C, des systèmes ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ sur ESB selon les différents ratios massiques, mesurés au cours du dernier refroidissement.	167
Figure 119. a) Diffractogrammes X, de haut en bas d'un mélange ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ ne montrant pas de réaction en test de réactivité à 600 °C pendant 6 h et faisant office de référence pour les diffractogrammes X post-mesure EIS où il y a eu réaction, présentés en-dessous correspondant au composites initiaux ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ de proportion massique 0-100, 25-75, 50-50 et 75-25 ainsi que b) une vue agrandie.....	168
Figure 120. Affinements des spectres EIS mesurés à 700 °C lors du dernier refroidissement pour les compositions initiales ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ en proportion massique a) 25-75 et b) 50-50.....	168
Figure 121. Structure de la cobaltite de calcium $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. δ	170
Figure 122. Images de microscopie électronique à balayage de la poudre de CCO obtenue a) par voie citrate, grossissement $\times 10\,000$ et b) par voie solide, grossissement $\times 2500$	171
Figure 123. Images de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés du système ESB-CCO 50-50 a) $\times 1500$ et b) $\times 3200$	171
Figure 124. Spectres EIS du système composite initial ESB-CCO citrate en proportion massique a) 50-50 et b) 25-75, à 600 °C, 700 °C et 800 °C.....	172
Figure 125. Diffractogrammes X des précurseurs du composite et du composite post-mesure EIS.....	173
Figure 126. Schéma d'un tricylindre.	191
Figure 127. Schéma représentant une vue de profil de la sérigraphieuse avec en orange une pastille représentant un électrolyte type d'ESB.....	192
Figure 128. Représentation du vecteur d'impédance Z dans le plan complexe.	196
Figure 129. a) Diagramme de Nyquist et b) de Bode, représentant tous deux la réponse théorique d'une résistance en parallèle avec une capacité.	198
Figure 130. Schéma d'un spectre d'impédance de Nyquist correspondant à une résistance en parallèle avec un élément à phase constante « CPE » en fonction du décentrage P du demi-cercle.	198

Table des illustrations

Figure 131. Schéma d'un spectre d'impédance de Nyquist caractéristique d'une céramique.....	199
Figure 132. Etapes de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) en fonction des gammes de fréquences associées.....	200
Figure 133. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures par spectroscopie d'impédance. L'analyseur de fréquence est relié aux échantillons qui eux-mêmes sont introduits dans un four tubulaire.	201
Figure 134. Représentation d'un circuit électrique équivalent.	201
Figure 135. Exemple de spectre d'impédance expérimental. Divisée par deux (cas du système symétrique) et normalisée à la surface, la résistance de polarisation correspond à la résistance spécifique surfacique, Area Specific Resistance en anglais (ASR).....	202
Figure 136. Représentation schématique du principe de la mesure quatre fils.	203
Figure 137. Analyses thermodifférentielles de ESB non broyé, et broyé dans l'eau, l'éthanol ou l'acétone effectuées simultanément lors des analyses thermogravimétriques présentées dans le Chapitre II	205
Figure 138. Diffractogramme X de la poudre de GDC commerciale avec ajustement de profil.	206
Figure 139. Diffractogramme de la cobaltite de calcium $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	207
Figure 140. Surface spécifique des grains de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (divisée par 2, ce sont des plaquettes) à partir d'image MEB et d'un traitement d'image (avec le logiciel ImageJ [®]) issus des synthèses a) solide et b) citrate.	208
Figure 141. Spectres EIS des systèmes symétriques CCOcit GDC, CCOsol GDC, CCOcitrate et CCOsolide sur un électrolyte de GDC à a) 700 °C et b) 800 °C.....	209
Figure 142. Images de microscopie électronique à balayage grossissement x2500 des électrodes a) CCOsolide, b) CCOsol - GDC, c) CCOcitrate et d) CCOcit - GDC.	210
Figure 143. Surface spécifique des grains de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (correspondant à une seule face) après mesure EIS à partir d'image MEB et d'un traitement d'image (avec le logiciel ImageJ [®]) issus des synthèses a) solide et b) citrate.....	211
Figure 144. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les spectres EIS obtenus lors des mesures.	211
Figure 145. Fréquences et résistances associées extraites des systèmes symétriques a)- d) CCO citrate 100 %, b)- e) CCO citrate - GDC et c)- f) CCO solide - GDC, sur GDC.....	212
Figure 146. Comparaison des résistances associées aux phénomènes identifiés à a) haute fréquence et b) aux fréquences intermédiaires, pour les trois différents systèmes symétriques. c) ASR de chaque système en fonction de la température.....	213

Tableaux

Tableau 1. Volume et nombre de motifs pour chacune des phases de l'oxyde de bismuth.....	30
Tableau 2. Rayon cristallin des différents éléments utilisés, Shannon Radii	31
Tableau 3. Phases cristallographiques observées des échantillons $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ recuit ou trempé. ³⁶	32
Tableau 4. Stabilité structurale du système $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$. ³⁸	32
Tableau 5. Performances des électrolytes bicouche de type : $(\text{M}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,9}$ côté anodique / $(\text{M}'_2\text{O}_3)_{0,2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,8}$ côté cathodique avec $M = \text{Y}, \text{Sm}$ ou Gd et $M' = \text{Y}$ ou Er . ⁵³	38
Tableau 6. Epaisseur relative des électrolytes bicouche ESB/SDC. ⁵⁸	42
Tableau 7. Conductivités des différentes phases à 650 °C ainsi que la puissance d'une pile complète constituée d'une anode NiO-GDC, d'une bicouche constituée de GDC alliée soit à ESB, DWSB ou DGSB et d'une cathode composite constituée d'ESB et de LSM. ⁴⁷	49
Tableau 8. Proportion de Mn^{4+} au sein du manganite de lanthane suite à un frittage à 1300 °C en fonction du taux de strontium inséré et de l'atmosphère de frittage. ²²	94
Tableau 9. Paramètres de maille des La_{1-x} étudiés.....	99
Tableau 10. Coefficient de dilatation thermique des matériaux constituant les cellules symétriques	103
Tableau 11. Paramètres de maille de l'ESB et du $\text{La}_{0,60}$ au sein du composite ante et post-mesure électrochimique. (*) Issu du diffractogramme poudre avant élaboration de l'encre.	109
Tableau 12. Paramètres de maille du $\text{La}_{0,60}$ en fonction des conditions de synthèse adoptées.....	133
Tableau 13. Présentation des systèmes symétriques mesurés en spectroscopie d'impédance.	144
Tableau 14. Phases obtenues suite aux mesures EIS du composite initial $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}\text{-La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$	158
Tableau 15. Résistances et fréquences associées aux trois composantes extraites des spectres d'impédance mesurés à 700 °C lors du dernier refroidissement pour les compositions initiales ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ 25-75 et 50-50.....	169
Tableau 16. ASR à 600 °C et 700 °C des composites les plus prometteurs testés au cours de ces travaux, en regard de la littérature.	184
Tableau 17. Impédance des récepteurs élémentaires d'un circuit électrique.	196
Tableau 18. Précurseurs utilisés pour la synthèse voie solide de la cobaltite de calcium.....	206
Tableau 19. Précurseurs utilisés pour la synthèse voie citrate de la cobaltite de calcium.....	207
Tableau 20. Electrodes testées sur un électrolyte de GDC et leur nom correspondant.....	208

Introduction générale

Introduction générale

Depuis plusieurs décennies déjà, le monde fait face au problème de l'énergie et des ressources. L'énergie est partout dans notre quotidien, que ce soit dans le cadre domestique, professionnel ou du transport. Les ressources qui permettent de produire cette énergie sont pour la plupart épuisables comme le pétrole ou le gaz. Par ailleurs, ces ressources, une fois consommées sont nocives pour l'environnement mais surtout pour l'homme et conduisent depuis plusieurs années à des pics de pollution intenses notamment de particules fines, émanant des moteurs diesel en particulier, dans les grandes métropoles. En 2018 sur la métropole Lilloise, le pic de pollution aux particules fines a été franchi plus de 60 fois alors que l'Organisation Mondiale de la Santé recommande de ne pas franchir cette limite plus de 3 fois par an, rapporte le journal régional La Voix du Nord le 15 décembre 2018.

Le réchauffement climatique est aussi une conséquence majeure de notre mode de consommation de l'énergie à cause des émissions de gaz à effets de serre, notamment le dioxyde de carbone. Il est indispensable que ces émissions soient diminuées en vue de contenir l'augmentation du réchauffement climatique entre 1,5 °C et 2 °C d'ici à 2100. Pour parvenir à cette limitation, le pic des émissions globales de CO₂ doit être atteint en 2020 et ces émissions doivent être réduites de près de 70 % d'ici 2055.¹ Cependant, une étude sociétale récente montre que la demande en énergie est proportionnelle au développement économique d'un pays et réciproquement. Cette demande ne fait qu'augmenter tout comme la volonté des gouvernements d'accroître leur puissance économique. Il en ressort que la façon de consommer l'énergie à l'échelle mondiale doit changer drastiquement.² De la production aux rejets en passant par la consommation, tout doit être optimisé.

La problématique actuelle est donc de produire toujours plus d'énergie en diminuant, voire en éradiquant, les conséquences néfastes sur l'environnement. L'actualité récente reflète, avec l'Accord de Paris sur le climat, la prise de conscience et la volonté des gouvernements de repenser l'énergie. Cet accord trouvé en décembre 2015 et signé par 223 états lors de la « Conference Of the Parties » (COP 21) est le premier accord universel sur le climat. Il prévoit de freiner l'augmentation de la température sur terre d'ici à 2100 par la réduction drastique des émissions de gaz à effet serre.

Introduction générale

Cette réduction pourra notamment être possible grâce à la transition énergétique adoptée depuis déjà quelques années visant à utiliser les énergies renouvelables, en faisant des campagnes de sensibilisation sur l'économie d'énergie et en développant des systèmes plus verts (énergies renouvelables, électrification des transports...). Dans ce contexte, les piles à combustible peuvent être une des solutions.

Ces dispositifs permettent de générer de l'énergie électrique à partir d'un combustible par réaction électrochimique mais aussi de ne produire que de l'eau comme sous-produit quand le dihydrogène est utilisé comme combustible.

Plusieurs types de piles à combustible ont été développés depuis les années 1960. Ils se différencient par la nature de leur électrolyte, sous forme liquide, de membranes ou de céramiques, assurant la migration d'ions d'une électrode à une autre alors que les électrons échangés passent par un circuit électrique extérieur. Parmi les différents types de pile à combustible actuellement développés, les SOFC présentent l'avantage de fournir une flexibilité importante sur la nature du combustible utilisable (hydrogène, méthane, méthanol, ...) ainsi qu'une résistance accrue aux impuretés (monoxyde de carbone, soufre, ...) comparée aux autres technologies. Les piles à combustible à oxyde solide promettent de belles performances avec pour rendement électrique global environ 60 %. Quand l'hydrogène est utilisé comme combustible, les sous-produits sont de l'eau et de l'énergie thermique qui peut être récupérée lorsque la pile fonctionne en cogénération électricité/chaleur.

Toutefois, l'inconvénient de ce type de système est leur température de fonctionnement trop élevée, typiquement au-dessus de 700 °C, qui génère des contraintes et des problèmes de durabilité, même si ces températures permettent de remplacer les métaux nobles par des cermets, constitués de nickel, moins coûteux. Cette limitation est principalement due à l'électrolyte qui est utilisé : de la zircone stabilisée à l'yttrium dont les propriétés de conduction ionique sont insuffisantes en-dessous de 700 °C. Cependant, une étude récente montre qu'en utilisant un électrolyte bicouche, formé d'une phase stabilisée de l'oxyde de bismuth protégée par une couche de cérine dopée, il est possible d'abaisser les températures de fonctionnement jusqu'à 350 °C.^{3,4}

L'étude des phases dérivées de l'oxyde de bismuth ayant fortement contribué à la reconnaissance à l'échelle internationale de l'axe chimie du solide de l'UCCS, avec notamment

Introduction générale

la mise évidence à la fin des années 1980 de la famille d'oxydes appelée BIMEVOX, encore aujourd'hui reconnu comme les meilleurs conducteurs par ions oxyde à température intermédiaires comprises entre 400 °C et 600 °C,^{5,6} c'est naturellement que l'équipe a orienté ses recherches vers ce nouveau type de pile, maîtrisant bien ces composés. Toutefois, si des matériaux purement conducteurs par ions oxyde à base d'oxyde de bismuth existent, un verrou reste à lever quant au développement de matériaux de cathode compatibles avec ce type d'électrolyte.

La recherche de matériaux de cathode compatibles avec un électrolyte à base d'oxyde de bismuth constitue l'objet de ce travail de thèse. Après une analyse bibliographique des travaux menés sur ce type de pile, nous avons dans un premier temps considéré l'oxyde de bismuth stabilisé par de l'erbium (ESB) comme électrolyte et l'étude des composites LSM-ESB comme matériaux de cathode dans un deuxième temps. Enfin dans un troisième temps, nous avons envisagé l'utilisation de matériaux de cathode innovants soit en substitution de LSM soit de ESB soit des deux.

Introduction générale

1. Geels, F. W., Schwanen, T., Sorrell, S., Jenkins, K. & Sovacool, B. K. Reducing energy demand through low carbon innovation: A sociotechnical transitions perspective and thirteen research debates. *Energy Res. Soc. Sci.* **40**, 23–35 (2018).
2. Sorrell, S. Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **47**, 74–82 (2015).
3. Wachsman, E. D. & Lee, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science (80)*. **334**, 935–939 (2011).
4. Wachsman, E., Ishihara, T. & Kilner, J. Low-temperature solid-oxide fuel cells. *MRS Bull.* **39**, 773–779 (2014).
5. Boivin, J. C. & Mairesse, G. Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors. *Chem. Mater.* **10**, 2870–2888 (1998).
6. Abraham, F., Boivin, J. C., Mairesse, G. & Nowogrocki, G. The bimevox series: A new family of high performances oxide ion conductors. *Solid State Ionics* **40–41**, 934–937 (1990).

Chapitre I.

Etat de l'art

Chapitre I. Etat de l'art

Introduction

Si le principe des piles à combustible est connu depuis les travaux de l'allemand Christian Schönbein et de William Grove en 1839, le concept de piles à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel cell, SOFC) a été introduit à la suite des travaux de Nernst en 1899. Alors que des mesures montraient que la conductivité des oxydes de métaux purs était assez faible, Nernst a démontré que, sous forme d'oxyde mixte, cette conductivité augmentait considérablement avec la température. Le premier oxyde mixte découvert présentant une conductivité ionique satisfaisante était constitué à 85 % d'oxyde de zirconium (ZrO_2) et de 15 % d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3). Nernst a tout d'abord utilisé cette composition pour en faire un filament à incandescence dans une lampe qui a été commercialisée pendant quelques années. Parcourue par un courant électrique, la céramique chauffe jusqu'à l'incandescence pour émettre de la lumière. Cependant ce filament a très vite été remplacé par un filament de tungstène (1905). Il est néanmoins toujours utilisé comme source spectrale dans les spectromètres infra-rouge.

La première pile à combustible à oxyde solide a été conçue par Haber (1905), qui utilisa un électrolyte solide (du verre et de la porcelaine) avec des électrodes de platine et d'or. C'est en 1916 que Baur et Treadwell ont conçu une pile à combustible à base d'une céramique technique solide comme électrolyte. Les pores de cet électrolyte étaient remplis de sels fondus. Les électrodes étaient constituées d'oxydes métalliques.¹ La zircone stabilisée à l'yttrium a, quant à elle, été utilisée en tant qu'électrolyte solide en 1935 par Schottky. En 1943, Wagner a reconnu l'existence de lacunes au sein du sous réseau anionique, ce qui a permis d'expliquer le phénomène de la lampe de Nernst. La zircone à elle seule n'est pas conductrice car sa structure de type fluorine ne présente pas de lacune en oxygène et pas d'autre espace vide pour permettre la diffusion des ions oxyde. La substitution du zirconium de degré d'oxydation IV par l'yttrium de degré d'oxydation III, conduisant à la formulation $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$, permet de générer ces lacunes au sein de la structure tout en stabilisant sa forme cubique à plus basse température. Baur et Preis ont, par la suite, montré que la SOFC était opérationnelle pour une température de 1000 °C, température relativement élevée.^{1,2} Aujourd'hui encore, la zircone stabilisée à l'yttrium est le matériau référence comme électrolyte des SOFC. Les matériaux d'électrode de

référence sont les cobaltites et manganites de lanthane de formule respectives $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) pour la cathode et un cermet de nickel/YSZ pour l'anode. De nombreuses études ont porté sur l'abaissement des températures de fonctionnement de ces dispositifs. Dans ce contexte, les travaux récents de Wachsman sur les électrolytes bicouche à base d'oxyde de bismuth protégés par une couche de cérine ouvrent de nouvelles perspectives.

La présentation d'un état de l'art sur cette nouvelle génération de pile à combustible basse température fait l'objet de ce chapitre. Les travaux menés sur l'utilisation de dérivés de l'oxyde de bismuth en tant qu'électrolyte bicouche seront présentés après une brève description du principe de fonctionnement des piles à oxyde solide et de leurs limitations actuelles.

Piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Principe de fonctionnement

L'électrolyte d'une pile à combustible à oxyde solide est une céramique dense conductrice par ions oxyde, qui sépare deux compartiments, le compartiment cathodique contenant de l'air et le compartiment anodique contenant le combustible, typiquement de l'hydrogène. Pour permettre la réaction de dissociation de l'oxygène en ions oxyde à la cathode et la réaction de ces ions avec le combustible à l'anode, des matériaux d'électrodes doivent être déposés sur chaque face de l'électrolyte. A l'inverse de l'électrolyte qui doit être dense, ces matériaux d'électrode doivent être poreux pour permettre la diffusion des gaz. Du fait de la différence de pression partielle en oxygène entre ces deux compartiments, l'oxygène se dissocie à la cathode en ions oxyde qui migrent à travers l'électrolyte pour réagir avec l'hydrogène à l'anode et ainsi produire de l'électricité ne générant que de l'eau comme produit de réaction (**figure 1**).

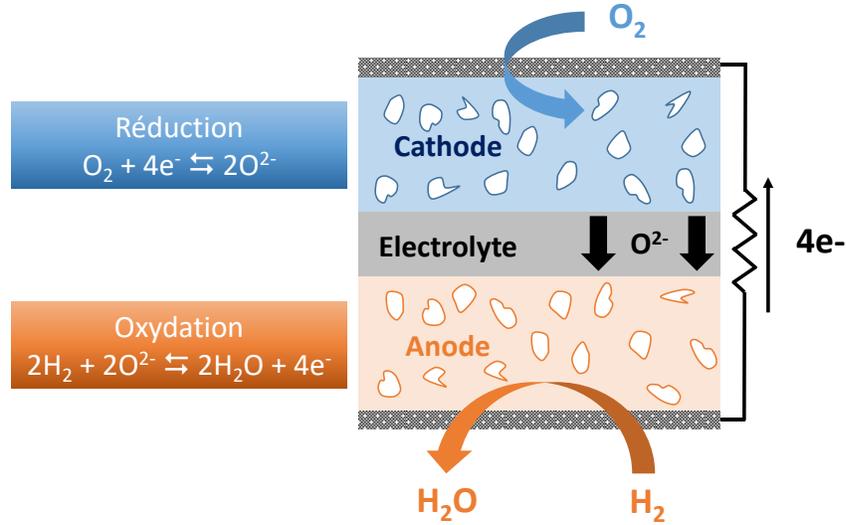


Figure 1. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide.

En considérant le dihydrogène comme combustible, et les demi-équations de réaction présentées **figure 1**, la réaction globale de ce système est décrite par l'**équation 1**.



L'oxydation du dihydrogène permet de produire de l'eau, de la chaleur et de l'électricité. Lorsque la pile est à l'équilibre thermodynamique et qu'elle ne génère pas de courant, la tension mesurée à ses bornes est appelée force électromotrice (ou OCV pour Open Circuit Voltage en anglais) et correspond à la différence de potentiel entre les électrodes. Selon la loi de Nernst, la différence de potentiel ΔE théorique à cet équilibre est donnée par l'**équation 2**.

$$\Delta E_{théorique} = \Delta E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (2)$$

ΔE^0 est la différence de potentiel standard de chaque couple redox intervenant dans la réaction (O_2/H_2O et H^+/H_2), R la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K), $n = 2$ est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique, F la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}) et $P_{(X)}$ correspond à la pression partielle du gaz X reflétant l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur. Le potentiel standard du couples redox O_2/H_2O est connu, il est égal à 1,23 V par rapport à l'électrode à hydrogène (couple H^+/H_2) à température ambiante. Cependant, à cette différence de potentiel il faut soustraire les pertes ohmiques dues

à la résistance de la cellule et les surtensions anodique et cathodique, caractéristiques des cinétiques de réactions aux électrodes. La différence de potentiel expérimentale est alors donnée par l'équation 3.

$$\Delta E_{\text{expérimental}} = \Delta E_{\text{théorique}} - RI - |\eta_{\text{anode}}| - |\eta_{\text{cathode}}| \quad (3)$$

La représentation schématique d'une courbe de polarisation d'une SOFC est présentée sur la figure 2.

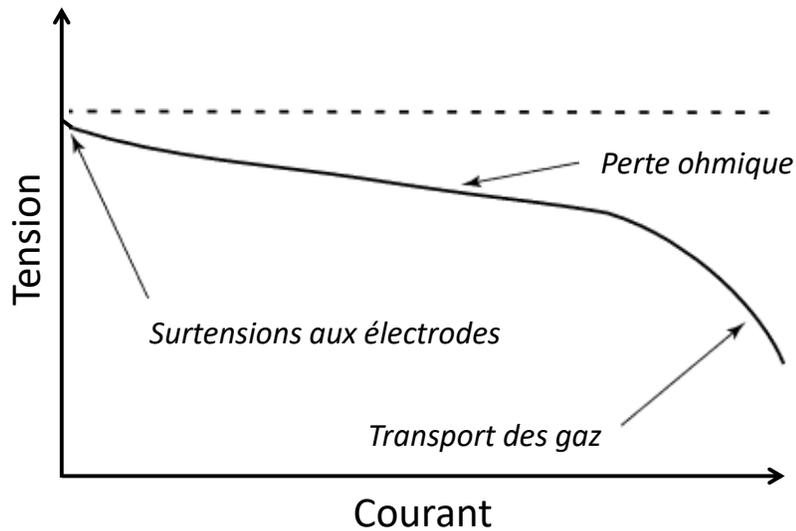
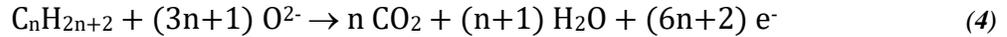


Figure 2. Courbe schématique de polarisation d'une SOFC décrivant la tension de la pile en fonction du courant généré.³

Un gros avantage des piles à combustible à oxyde solide par rapport à d'autres types de pile, en particulier les PEM (Proton Exchange Membrane), est que le monoxyde de carbone n'est pas un poison mais peut être un combustible. Aussi, non seulement l'hydrogène peut être utilisé comme combustible mais également des hydrocarbures, tel que le méthane. L'équation 4 et l'équation 5 correspondent aux équations de réaction dans le cas d'utilisation d'hydrocarbures saturés ou de monoxyde de carbone comme combustible.^{4,5}



Les réactions aux électrodes ont lieu aux points triples (Triple Point Boundary en anglais), lieu de rencontre des gaz, des ions et des électrons, typiquement à la cathode, du dioxygène, des électrons et des ions oxyde comme illustré sur la **figure 3**.

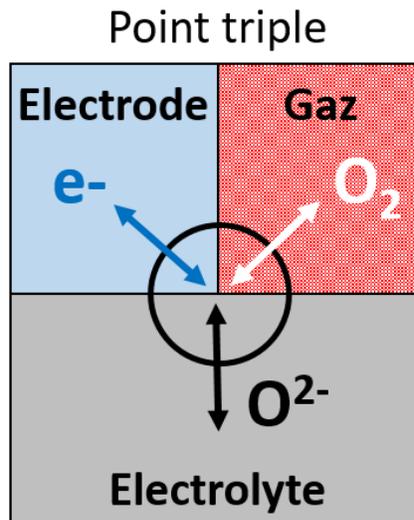


Figure 3. Illustration de la notion de point triple (TPB).

Des composites alliant à la fois un matériau à propriétés de conduction électronique et un matériau à propriétés de conduction ionique peuvent être utilisés. Les points triples sont alors localisés aux points de contact des deux conducteurs. C'est par exemple le cas du cermet Ni-YSZ qui est le matériau d'anode de référence. L'utilisation de matériaux à conduction mixte appelés MIEC (Mixed Ionic and Electronic Conductor en anglais) peut s'avérer plus efficace car le point triple est délocalisé sur l'ensemble de la surface de l'électrode. C'est le cas des LSCF, de formule $La_{1-x}Sr_xCo_{1-x}Fe_xO_3$, qui présentent des performances supérieures au composite YSZ-LSM avec cependant l'inconvénient de réagir avec la zircone, nécessitant l'ajout d'une couche de cérine interfaciale pour éviter ce désagrément.

De par sa conductivité qui est thermiquement activée, l'électrolyte à lui seul impose le domaine en température de fonctionnement de la pile. Le conducteur purement ionique choisi doit présenter une conductivité minimale de 10 mS.cm^{-1} pour être considéré comme un bon

conducteur ionique. Séparant l'air du combustible, ses propriétés chimiques doivent lui permettre de rester stable dans une large gamme de pressions partielles d'oxygène comprises entre 10^{-24} atm côté anodique et 0,21 atm côté cathodique. Pour éviter tout risque de court-circuit, l'électrolyte doit être purement conducteur par ions oxyde. Il est considéré comme tel lorsque sa conductivité électronique est négligeable en regard de sa conductivité ionique ($\sigma_{\text{ionique}} > 10^4\text{-}10^5 \sigma_{\text{électronique}}$). Il doit également être le plus dense possible pour éviter toute diffusion du combustible au travers de sa microstructure et le plus fin possible pour limiter la chute ohmique. Aujourd'hui encore, la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) reste le matériau de référence. Toutefois, sa conductivité impose de travailler à des températures élevées pour permettre une mobilité suffisante des ions. Sa conductivité ionique n'est supérieure à 10 mS.cm^{-1} qu'à partir de $700 \text{ }^\circ\text{C}$.⁶ Elle atteint un peu plus de 100 mS.cm^{-1} à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.⁷ Ces températures élevées conduisent à des incompatibilités chimiques entre matériaux, des problèmes de tenue mécanique, de coût et de procédés industriels.

Afin d'abaisser ces températures de fonctionnement, de nombreux travaux ont porté sur la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte. En vingt ans, les performances des SOFC sont passées de $0,45 \text{ A.cm}^{-2}$, $0,7 \text{ V}$ à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ à $2,5 \text{ A.cm}^{-2}$, $0,7 \text{ V}$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ avec des électrolytes de quelques micromètres d'épaisseur. Les systèmes restent cependant fragiles⁸. En particulier, des études menées par l'équipe de Franz Tietz au Jülich Forschungszentrum ont montré une dégradation de l'électrolyte fin de zircone par diffusion du manganèse aux joints de grains de la céramique dans le cas d'une cathode à base de LSM.^{9,10} Il ressort de ces travaux, qu'en termes de diminution des températures de fonctionnement de ces dispositifs, les limites sont atteintes avec la zircone stabilisée et qu'il faut s'orienter vers le développement de matériaux présentant de meilleures conductivités.

Le développement de pile à combustible à oxyde solide à température intermédiaire

De nombreux travaux ont été réalisés sur la cériine dopée au gadolinium (GDC pour Gadolinium Doped Ceria en anglais).¹⁰ Sa conductivité est d'un ordre de grandeur supérieure à celle de la zircone stabilisée à l'yttrium et laisse espérer un fonctionnement possible dès $500 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une conductivité de $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$.¹¹ Cela a conduit à la mise en place d'une *spin off* issue de l'Imperial College en 2001.¹² Dix-huit ans après, CERES Power Ltd est en mesure de commercialiser des piles constituées de cellules avec support acier, préparées par sérigraphie pour des applications comme chaudière électrogène ou prolongateur d'autonomie pour des

voitures électriques (<https://www.cerespower.com>, consulté le 11 mai 2019). Cependant, un inconvénient de la cérine est sa réductibilité au-dessus de 600 °C qui se traduit par une augmentation de la conductivité électronique et l'apparition de microfissures dans la céramique, du fait de la réduction du cérium de degré d'oxydation IV en cérium de degré d'oxydation III.^{10,11} Une couche protectrice de zircone stabilisée peut être déposée en surface pour limiter le risque de réduction.¹³⁻¹⁵ Cependant, comme le montre la **figure 4**, la conductivité de la cérine reste insuffisante pour espérer atteindre de plus faibles températures de fonctionnement.

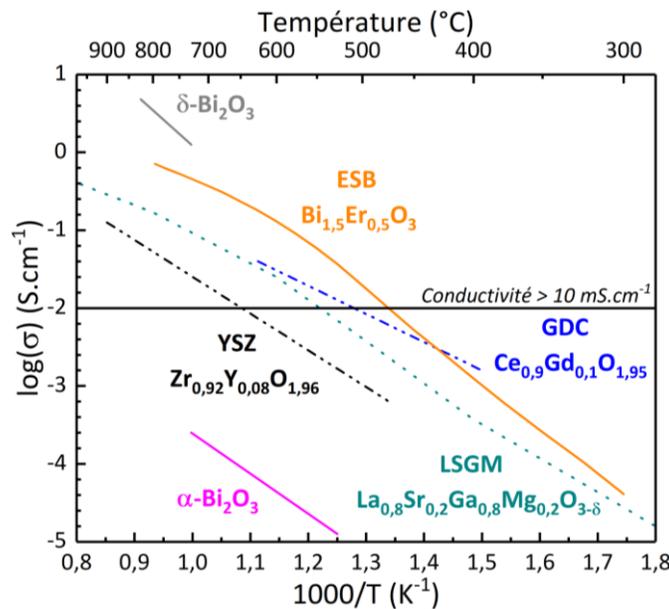


Figure 4. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité des principaux conducteurs par ions oxyde.

Des gallates de lanthane de formulation $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ ($x = 0,10 - 0,20$ et $y = 0,15 - 0,20$) (LSGM) ont également été considérés pour des applications à des températures comprises entre 500 °C et 800 °C.¹⁶⁻¹⁹ Ils sont plus stables sous atmosphère réductrice que la cérine mais leur développement est limité par le prix de l'oxyde de gallium, sa volatilisation sous faible pression partielle d'oxygène, les températures de synthèse élevées et sa réactivité avec les matériaux d'électrodes actuellement développés.^{20,21}

L'oxyde de bismuth et ses phases dérivées

L'oxyde de bismuth

Comme le montre la **figure 4**, l'oxyde de bismuth dans sa forme δ présente de très bonnes propriétés de conduction par ions oxyde avec une conductivité ionique qui atteint $2,3 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800 °C ²², soit 1,5 ordres de grandeur de plus que YSZ. Ces propriétés sont dues à la structure de ce matériau qui est intrinsèquement lacunaire en oxygène. Tout comme la zircone stabilisée à l'yttrium, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ présente une structure de type fluorine mais avec 25 % de lacunes intrinsèques (**figure 5**). Afin de mettre en exergue le lien de parenté avec la structure fluorine, il est par exemple possible d'écrire la formule de la manière suivante, $\text{Bi}_2\text{O}_3\Box$ ou encore $\text{BiO}_{1,5}\Box_{0,5}$. Par ailleurs, la mobilité des ions oxyde au sein du solide est favorisée par la présence de la paire libre ($6s^2$) de l'ion Bi^{3+} , très polarisable, orientée vers les lacunes et repoussant des anions O^{2-} de par sa charge négative.²²⁻²⁴ Un autre avantage des phases à base d'oxyde de bismuth est leur aptitude à favoriser la dissociation de la molécule d'oxygène.²²

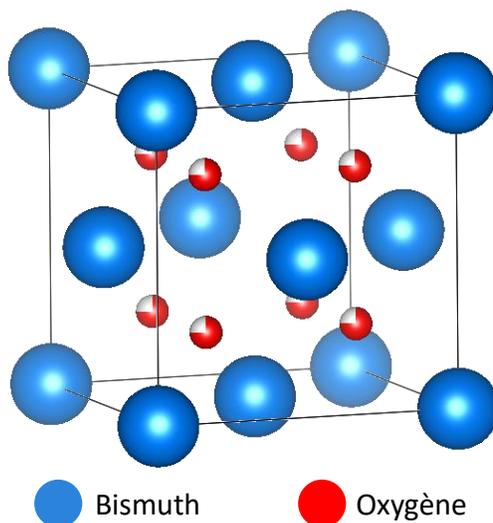


Figure 5. Schéma de la structure de la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Les sites correspondant aux atomes d'oxygène sont occupés à 75%.

Cette forme δ n'est malheureusement stable que sur un domaine très restreint en température, limité par la fusion du matériau à 824 °C ,^{6,25,26} et une transition de phase à 729 °C qui s'accompagne d'importantes contraintes mécaniques, rendant impossible l'utilisation de la forme $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pure.

Le diagramme de phase de l'oxyde de bismuth est d'une richesse surprenante pour un oxyde simple.^{25,27} Une version simplifiée du diagramme de phase est présentée sur la **figure 6**.

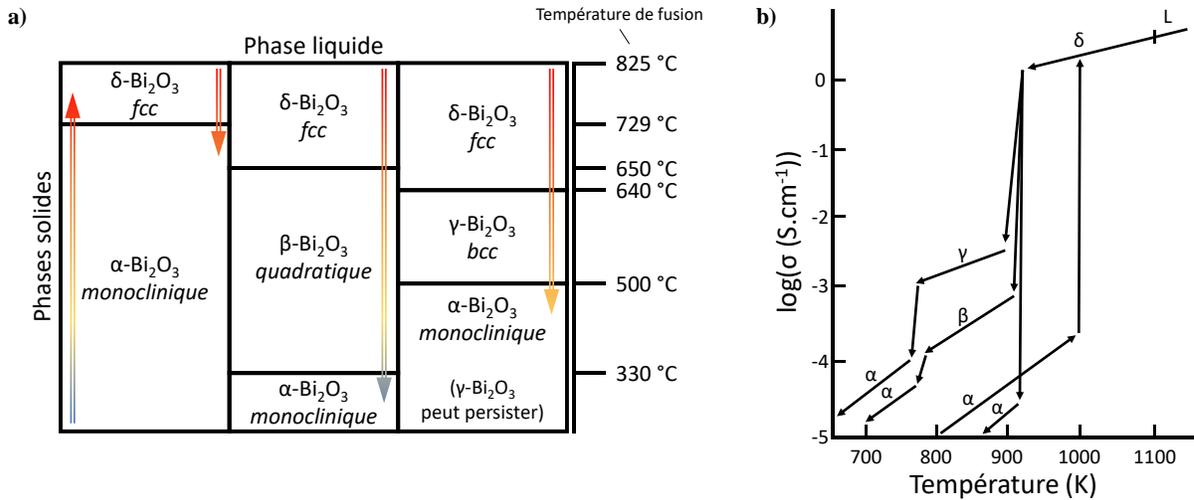


Figure 6. a) Températures de transition et b) conductivité, des différentes phases de l'oxyde de bismuth.²⁵⁻²⁷

La phase α , de symétrie monoclinique, est stable de la température ambiante à 729 °C. Au-dessus de cette température, elle transite vers la forme δ , un isotype de la structure fluorine CaF_2 . Cette transition est réversible au refroidissement mais il est toutefois possible en contrôlant les conditions de refroidissement de stabiliser des phases métastables β et γ . Ces phases ne se forment qu'à partir de la phase δ (ou de la phase liquide) sous des conditions de refroidissement spécifiques à chacune d'elles. Il existe aussi la forme quadratique $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenue en condition solvothermale à 240 °C et milieu fortement basique,²⁸ ou bien la forme triclinique $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtenue quant à elle sur un substrat d'oxyde de béryllium à 800 °C à partir de la phase α .²⁹ Ces phases ne sont pas présentées ici du fait de leurs conditions d'obtention plutôt exotiques.

Comme le montre la **figure 6-b)** qui représente l'évolution de la conductivité ionique des phases α , β , γ et δ , la transformation de la phase δ en phase α à 729 °C induit une chute drastique de la conductivité. Par ailleurs, comme écrit ci-dessus, cette transition de phase s'accompagne de fortes contraintes mécaniques qui conduisent à la fissuration des céramiques et rendent le matériau inutilisable comme électrolyte. En effet comme le montre le **tableau 1**, le volume qu'occupe un motif Bi_2O_3 au sein de la maille de la phase α est 10 % plus faible que celui qu'occupe un motif dans la maille de la phase δ .

Tableau 1. Volume et nombre de motifs pour chacune des phases de l'oxyde de bismuth.

Bi_2O_3	Volume (\AA^3)	Z	V/Z ($\text{\AA}^3 \cdot (\text{u.f.})^{-1}$)
α^{30}	329,85	4	82,46
β^{31}	337,54	4	84,39
γ^{32}	1076,92	13	82,84
δ^{33}	181,33	2	90,67

Stabilisation de l'oxyde de bismuth par substitution partielle

En raison de l'intérêt technologique des céramiques conductrices pas ion O^{2-} à basse température, dans les années 1980, un effort de recherche important visant à stabiliser la forme cubique de la phase δ a été entrepris. La stratégie de substitution donnant les meilleurs résultats est probablement l'utilisation de lanthanide, **figure 7**.

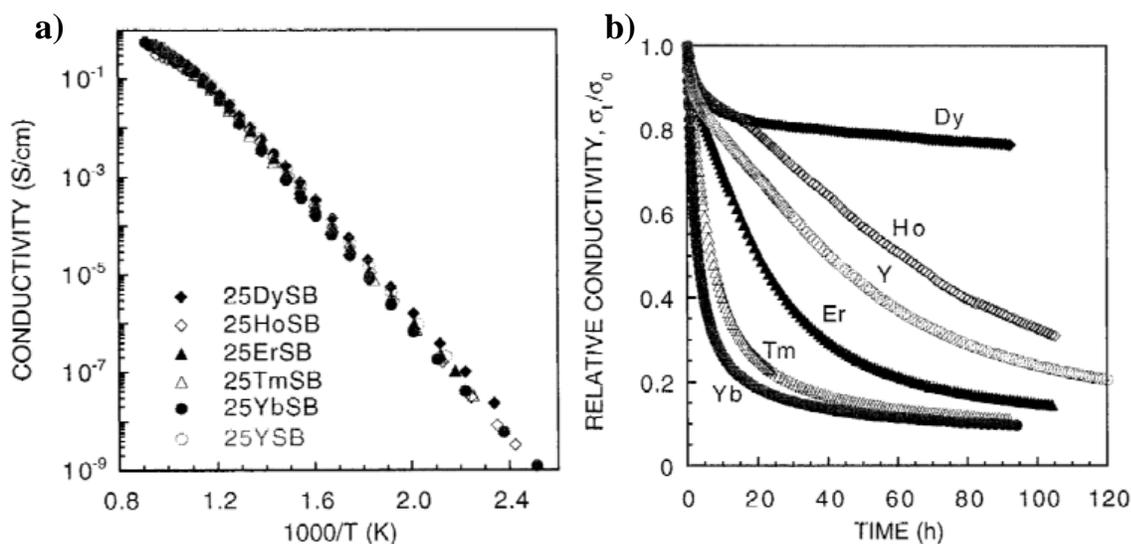


Figure 7. a) Influence de différents éléments stabilisant l'oxyde de bismuth pour une concentration fixe de 25 % sur la conductivité, en fonction de la température. b) Conductivité relative de chaque phase stabilisée en fonction du temps, à température constante de 500 °C et à taux d'incorporation constant de 25 %.³³

Comme le montre la **figure 7-a)**, quand l'oxyde de bismuth est partiellement substitué par des terres rares, la conductivité n'est pratiquement pas affectée par la nature du substituant considéré. L'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température suit un comportement de type Arrhenius avec dans tous les cas un changement de pente à

environ 600 °C. Cette cassure est liée à une mise en ordre partielle des ions oxyde dans la structure fluorine comme ont pu le montrer plusieurs études par microscopie électronique à transmission.³³ L'énergie d'activation est plus faible à haute température, de l'ordre de 0,80 eV, tandis qu'en deçà de 600 °C elle est d'environ 1,20 eV. Cette mise en ordre lente des lacunes d'oxygènes en-dessous de 600 °C implique la métastabilité de la phase cubique et une décroissance de la conductivité en fonction du temps est généralement observée pour ce type de conducteur ionique (**figure 7-b**).

Le **tableau 2** présente les rayons ioniques des différents éléments considérés pour une coordinence de VIII comme pour CaF₂.³⁴⁻³⁵ Il ressort que, plus le rayon atomique est grand, plus la conductivité est stable dans le temps. Ces valeurs sont à comparer avec le rayon de l'ion bismuth (1,17 Å). Le mécanisme mis en jeu ici dépend de la plus forte capacité des petits cations à stabiliser des environnements de coordinance réduite, concentrant les lacunes autour du substituant et favorisant ainsi une mise en ordre des ions oxyde.

Tableau 2. Rayon cristallin des différents éléments utilisés, Shannon Radii.

Elément	Dysprosium	Holmium	Yttrium	Erbium	Thulium	Ytterbium
Rayon (Å)	1,167	1,155	1,159	1,144	1,134	1,125

En se référant à la **figure 7-b**, il semblerait judicieux d'utiliser l'oxyde de dysprosium pour conserver une conductivité stable. Toutefois, la phase stabilisée doit avant tout conserver sa structure cubique intrinsèquement lacunaire en oxygène. Une étude reporte les phases formées pour le système (Bi₂O₃)_{1-x}(Ln₂O₃)_x (Ln = La, Nd, Sm, Dy, Er ou Yb) en fonction des taux d'insertion du stabilisant et du procédé thermique utilisé.³⁶ Il est montré que la structure après frittage des phases partiellement substituées au dysprosium peut être rhomboédrique suivant le taux d'incorporation de cet oxyde au contraire de l'oxyde d'erbium qui présente une structure cubique pour des taux d'incorporation inférieurs, **tableau 3**.

Tableau 3. Phases cristallographiques observées des échantillons $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ recuit ou trempé.³⁶

Ln_2O_3		Symétrie	
Ln	x	Recuit	Trempe
Dysprosium	0,20	Rhomboédrique + ?	fcc
	0,30 - 0,40	Cubique faces centrées (fcc)	
Erbium	0,20	fcc + ?	fcc
	0,25 - 0,30	fcc	

De nombreux travaux ont porté sur la substitution de l'oxyde de bismuth par de l'oxyde d'erbium.^{37,38} Notamment, Iwahara *et al.*,³⁶ ainsi que Keizer *et al.*,³⁷ ont montré que la structure cubique à faces centrées est stable pour un pourcentage molaire d'oxyde d'erbium compris entre 17,5 % et 45,5 % (tableau 4).

Tableau 4. Stabilité structurale du système $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$.³⁸

x in $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$	Température de recuit		
	Trempe à partir de T_{finale} de recuit	Refroidissement lent (0,5 K.min ⁻¹)	Recuit pendant 250 h à 625 °C
0,025	$\alpha + \beta$	β	$\alpha + \beta$
0,05	β	β	$\alpha + \beta$
0,075	β	β^*	$\alpha + \delta$
0,10	β^*	β^*	$\alpha + \delta$
0,125	δ^*	δ^*	$\alpha + \delta + \varepsilon$
0,15	δ	δ	$\alpha + \beta + \delta + \varepsilon$
0,175 to 0,455	δ	δ	δ
0,50 to 0,60	$\delta + \text{Er}_2\text{O}_3$	$\delta + \text{Er}_2\text{O}_3$	$\delta + \text{Er}_2\text{O}_3$

β : la phase β est de structure quadratique

y : les structures en gras apparaissent en concentrations mineures

* : la structure subit une distorsion

ε : la phase ε correspond dans ce tableau à une phase de type rhomboédrique

Verkerk *et al.*,³⁸ se sont plus particulièrement intéressés aux propriétés de conductivité ionique de ce système en fonction du taux d'insertion d'erbium. Les mesures de conductivité ionique mesurées pour les différentes compositions sont présentées sur la **figure 8**.

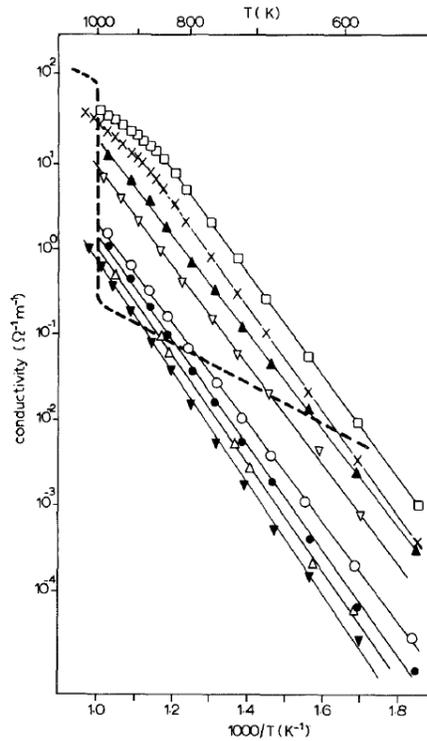


Figure 8. Conductivité du système $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ sous air. \square , $x = 0,20$; X , $x = 0,25$; \blacktriangle , $x = 0,30$; ∇ , $x = 0,35$; \circ , $x = 0,40$; \bullet , $x = 0,455$; \triangle , $x = 0,50$ and \blacktriangledown , $x = 0,60$. La ligne présentant une cassure représente l'oxyde de bismuth pur passant de la phase δ à haute température à la phase α à plus basse température.³⁸

Ces résultats montrent que les meilleures performances sont obtenues pour la composition correspondant à 20 % d'oxyde d'erbium. La conductivité ionique mesurée est de $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et de $0,37 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement aux températures de 400 °C et 600 °C. Enfin, le nombre de transport ionique est supérieur ou égal à 0,97 pour les échantillons contenant 30 % ou moins d'erbium, en revanche entre 40 % et 60 % des fuites électroniques sont observées.³⁸ Des nombres de transport proches de l'unité sont confirmés par Iwahara *et al.*,³⁶ pour qui la limite inférieure de la solution solide de structure cubique à faces centrées correspondrait plutôt à la composition $x = 0,25$ comme reporté dans le **tableau 3**, avec une conductivité optimale en isotherme à 600 °C comme montré sur la **figure 9**.³⁶

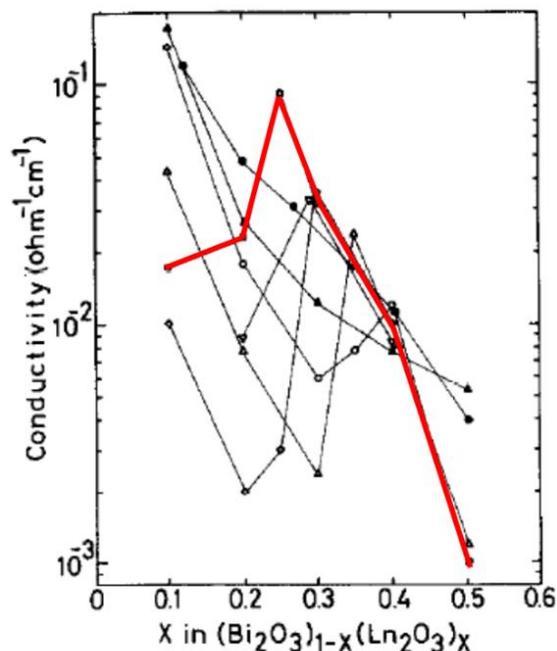


Figure 9. Conductivité du système $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ à 600 °C, Ln = La ●, Nd ▲, Sm ○, Gd △, Dy ▽, Er ◻, Yb ◇.³⁶

Par ailleurs, il est remarqué que la teneur en cation substituant affecte la conductivité ionique.³⁹ Lorsque la forme δ est stabilisée, les meilleures valeurs de conductivité sont en général obtenues pour les phases les moins substituées.³⁹

Les mécanismes de conduction dans ce type de phases ont notamment été éclaircis par diffraction des neutrons sur les systèmes $(Bi_2O_3)_{1-x}(Ln_2O_3)_x$ avec Ln = Er et Dy. Deux modèles d'affinements sont satisfaisants et ressortent de cette étude, les modèles de Gattow et de Willis, tous deux basés sur le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le modèle de Gattow considère une position fixe des anions sur les sites 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) avec un taux d'occupation des oxygènes de 75 % dans le sous réseau anionique. Le modèle de Willis quant à lui considère une position aléatoire des oxygènes sur les sites 32f (x, x, x) avec un taux d'occupation de 18,75 % (soit 3/16). Dans ce cas la position des atomes d'oxygène est aléatoire et correspond à $x = 0,25 \pm \delta$ avec $-0,03 < \delta < 0,05$.³⁹ Ces deux modèles confirment un taux d'occupation du site à proximité du site 8c de 75 % associé à un désordre important. A haute température, le sous réseau anionique est désordonné tandis qu'à basse température une mise en ordre des lacunes d'oxygène est visible.^{39,40}

En termes de stabilité, plusieurs études ont été menées dans le but d'évaluer la phase $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$. En 1992, Kruidhof *et al.*,⁴¹ ont montré que sur la gamme comprise entre 17,5 % et 45,5 % d'insertion, la phase cubique est obtenue. En revanche, après un recuit de 500 h à 650 °C, ils ont découvert que la phase cubique se transformait partiellement en une phase hexagonale pour un taux d'insertion d'erbium inférieur à 27,5 %, ⁴¹ en accord avec leurs précédents travaux.⁴²

Plus récemment, Jung *et al.*,⁴³ se sont intéressés à une double substitution de l'oxyde de bismuth par les oxydes de dysprosium (Dy_2O_3) et de tungstène (WO_3) correspondant à la formule suivante $(\text{DyO}_{1,5})_x(\text{WO}_3)_y(\text{BiO}_{1,5})_{1-x-y}$ pour des rapports x/y égaux à 0,5, 1 et 2. En raison de la faible solubilité du tungstène dans l'oxyde de bismuth, le meilleur rapport permettant d'obtenir la phase cubique est celui correspondant à la formulation $(\text{DyO}_{1,5})_{2x}(\text{WO}_3)_x(\text{BiO}_{1,5})_{1-3x}$. Une diminution de la conductivité ionique est observée quand l'insertion de substituant augmente. Le meilleur conducteur ionique correspond au plus faiblement dopé soit la composition $\text{Dy}_{0,08}\text{W}_{0,04}\text{Bi}_{0,88}\text{O}_{1,56}$, nommée 8D4WSB. Il est présenté, **figure 10**, en regard d'autres conducteurs ioniques connus.⁴⁴

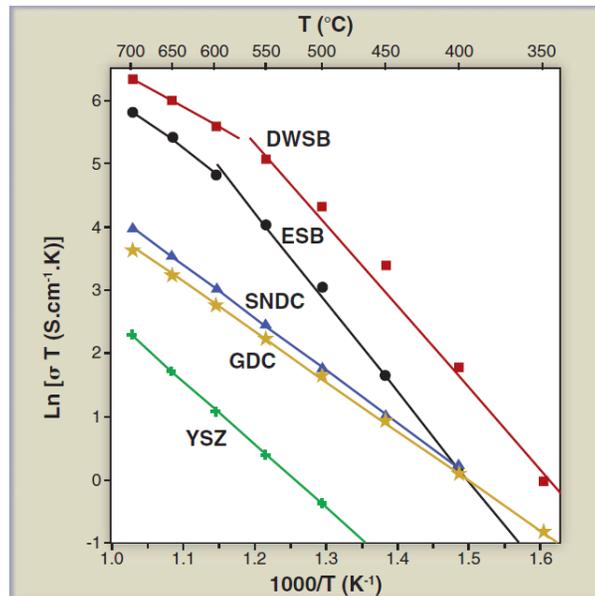


Figure 10. Conductivité ionique de la composition 8D4WSB en regard d'électrolytes classiquement utilisés.⁴⁴

Aussi, l'avantage de la double substitution est de stabiliser la phase cubique avec moins de substituant. Pour chacune de ces compositions, comme pour ESB, un changement d'énergie

d'activation est visible aux environs de 550 °C - 600 °C. Cependant, cette différence s'atténue en augmentant la quantité de substituant jusqu'à presque ne plus voir la différence pour le 14D7WSB. Jung *et al.*,⁴³ ont remarqué que le paramètre de maille diminue quand le taux d'insertion de substituant augmente. Ils expliquent alors que le sous réseau anionique est contraint à cause de la diminution du paramètre de maille d'où une diminution de la conductivité, notamment au-dessus du changement d'énergie d'activation qui passe d'un état ordonné à un état désordonné des ions oxyde contenus dans la maille. La stabilité, en termes de conductivité, de cette gamme de matériaux a aussi été évaluée.⁴⁵ A 700 °C, quel que soit le taux de substituant, la conductivité est stable sur 100 h. A 600 °C, soit au-dessus du changement d'énergie d'activation et donc avant mise en ordre du sous réseau oxygène, plus le taux d'insertion est élevé et plus la conductivité diminue au cours du temps. La composition 8D4WSB étant la plus stable. En revanche à 500 °C la conductivité de tous les matériaux diminue drastiquement, notamment pour la composition 8D4WSB qui pourtant est la plus performante sur la gamme de température comprise entre 300 °C et 800 °C.⁴⁵ Cette diminution drastique de conductivité à 500 °C au bout de 100 h s'accompagne d'une évolution de la phase. En effet, la phase cubique initiale transite vers une phase orthorhombique. En réalité, la phase cubique est stable au-delà de 100 h pour une température d'isotherme inférieure à 500 °C ou supérieure à 600 °C, domaine où le changement de pente en conductivité est observé.⁴⁵ La composition 8D4WSB est la meilleure composition en terme de performance au-dessus de 600 °C mais elle est instable en termes de conductivité à 500 °C.⁴⁶ Une autre étude a montré que la composition 25D5WSB (soit un ratio x/y égal à 5) montre une conductivité raisonnable qui passe de 8.10^{-3} S.cm⁻¹ à $6,8.10^{-3}$ S.cm⁻¹ à 500 °C après 100 h de recuit à 500 °C, soit une diminution de 15 %. Cette composition ne montre, en outre, aucun défaut de stabilité chimique après 500 h de recuit à 500 °C.⁴⁶ Plus récemment encore, d'autres phases doublement dopées dérivées de l'oxyde de bismuth, à l'instar du DWSB, ont fait leur apparition. Le tungstène a été remplacé soit par le gadolinium (DGSB) soit par le cérium (DCSB).⁴⁷ Les fractions de chacun des constituants ne sont pas précisées par les auteurs.

En raison de ces performances, le DGSB a ensuite été la cible d'une étude plus approfondie notamment sur sa stabilité chimique ainsi qu'en termes de conductivité.⁴⁸ Bien que la conductivité ionique de ces phases $(DyO_{1,5})_{2x}(GdO_{1,5})_x(BiO_{1,5})_{1-3x}$ soit très convaincante, comme pour le DWSB, la stabilité chimique et l'évolution de la conductivité en fonction du temps pour certaines températures sont des freins. Les tendances sont identiques aux études

présentées précédemment sur DWSB et pour des taux d'insertion identiques.^{43,45,48} Pour bon nombre de ces phases dérivées de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, soit la conductivité est stable mais peu performante, soit, en raison de la mise en ordre en deçà de 600 °C, la conductivité ionique est instable malgré de très bonnes performances au-delà de 600 °C.

Dernièrement, les problèmes de stabilité chimique d'une part et de conductivité d'autre part pour les précédentes phases énoncées, ont poussé Jolley *et al.*,⁴⁹ à reconsidérer la structure rhomboédrique de l'oxyde de bismuth. En le substituant avec du lanthane et de l'yttrium, ils obtiennent une conductivité de 0,03 S.cm⁻¹ à 500 °C sans diminution de la conductivité en fonction du temps ni problème de stabilité structurale après 100 h à 500 °C.⁴⁹

Au-delà des problèmes de métastabilité pour lesquels des solutions semblent se dessiner, un inconvénient majeur des phases à base d'oxyde de bismuth est leur manque de stabilité sous faible pression d'oxygène. Même à des températures aussi basses que 600 °C - 700 °C, la réduction de ces phases est observée entre 10⁻¹² atm et 10⁻¹⁵ atm.⁵⁰ Cependant, comme l'ont montré Virkar et ses collaborateurs dès le début des années 1990, ces phases pourraient être protégées de la réduction par une fine couche de zircone stabilisée.^{13,50} C'est en reprenant ce concept avec de la cérine que l'équipe de Wachsman a démontré la possibilité d'un nouveau type de pile à oxyde solide capable de fonctionner à basse température.^{44,51}

Vers une nouvelle génération de pile à combustible basse température

Dans des articles récents, Eric Wachsman de l'Université du Maryland montre la possibilité d'abaisser les températures de fonctionnement des SOFC à 350 °C en utilisant des électrolytes bicouche constitués d'un électrolyte à base d'oxydes de bismuth et d'erbium (ESB), excellent conducteur par ions oxyde mais peu stable sous hydrogène, associé à une couche protectrice de cérine dopée au gadolinium (GDC), stable sous hydrogène mais pouvant présenter de la conduction mixte sous atmosphère réductrice.⁴⁴ Une puissance de 2 W.cm⁻² est obtenue à 650 °C et l'optimisation des matériaux en termes d'épaisseur et de composition laisse espérer une puissance de 3,5 W.cm⁻² qui est largement supérieure à l'état de l'art actuel à 700 °C.⁵¹ Dans un bulletin de la société américain de céramique, la même équipe annonce la commercialisation de systèmes bicouche GDC (10 μm) / ESB (4 μm) avec une cathode à base de ruthénate de bismuth, capable de fonctionner à 550 °C.⁵²

Sur la même idée que l'association de la zircone stabilisée avec la cérine dopée pour la protéger de la réduction proposée par Yahiro *et al.*,¹⁵ étendue à la protection des oxydes de bismuth par une couche de zircone stabilisée par Virkar *et al.*^{14,50} Wachsman a repris le concept de la bicouche permettant de surmonter l'instabilité thermodynamique inhérente des oxydes utilisés. Ses premiers travaux sur le sujet datent de 1997.⁵³ Plusieurs matériaux ont été testés, de formulation $(M_2O_3)_{0,1}(CeO_2)_{0,9}$ pour la cérine dopée à M_2O_3 , M étant l'yttrium (pour YDC), le samarium (pour SDC) ou le gadolinium (pour GDC), côté anodique (hydrogène), et $(M'_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$ pour l'oxyde de bismuth stabilisé par M'_2O_3 , M' étant l'yttrium (pour YSB) ou l'erbium (pour ESB), côté cathodique (air). Ces matériaux sont repris dans le **tableau 5** qui présente leur potentiel à courant nul (Open Circuit Voltage, OCV) entre 500 °C et 800 °C et les puissances atteintes à 800 °C pour une densité de courant égale à 110 mA.cm⁻². Les mesures d'OCV ont été réalisées sur des pastilles denses de cérine de 25 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 0,8 mm et 1 mm sur lesquelles ont été déposés des films fins d'oxyde de bismuth stabilisé d'épaisseur comprise entre 5 µm et 60 µm. Une électrode de platine est déposée sur la cérine, alors qu'une électrode d'or est déposée sur l'oxyde de bismuth, ce dernier réagissant avec le platine. Les mesures ont été effectuées sous flux d'H₂ humide (30 cm³.min⁻¹) et d'O₂ entre 500 °C et 800 °C.

Tableau 5. Performances des électrolytes bicouche de type : $(M_2O_3)_{0,1}(CeO_2)_{0,9}$ côté anodique / $(M'_2O_3)_{0,2}(Bi_2O_3)_{0,8}$ côté cathodique avec $M = Y, Sm$ ou Gd et $M' = Y$ ou Er .⁵³

Côté anodique	Côte cathodique	OCV (mV)				Densité de courant (110 mA.cm ⁻²) à 800 °C	
		500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	Puissance (mW.cm ⁻²)	Potentiel (mV)
YDC	-	730	720	670	600	Non testé	
YDC	YSB	-	-	760	640	Non testé	
SDC	-	840	840	840	790	40	350
SDC	ESB	1000	980	950	880	53	550
GDC	-	830	850	800	780	Non testé	
GDC	ESB	1000	950	900	840	Non testé	

Les mesures à 500 °C et 600 °C ne sont pas répertoriées pour la bicouche YDC/YSB à cause d'un problème de délamination de la fine couche d'YSB en surface. Cette étude a montré que les meilleures performances étaient obtenues avec SDC et qu'elles sont améliorées quand ESB est ajouté en surface. L'étude montre que ces bicouches SDC/ESB sont stables pendant au moins 900 h. Ce tableau regroupe les meilleurs résultats, cependant l'étude montre également que la couche d'ESB doit être la plus dense possible et suffisamment fine pour un résultat optimal. L'augmentation de l'OCV en présence d'une couche de bismuth stabilisé peut s'expliquer par le fait qu'elle bloque le transport électronique.

Ces résultats ont été repris par Leng *et al.*,⁵⁴ qui ont montré qu'une cellule bicouche constituée d'un film de GDC de 84 µm d'épaisseur recouvert par un film de YSB de 16 µm d'épaisseur présente une augmentation de l'OCV de 68 mV à 700 °C à 96 mV à 500 °C comparée aux performances d'un film de GDC de 99 µm d'épaisseur, laissant espérer de meilleures performances en termes de puissance que la cérine seule.

Il est très intéressant de remarquer que, dans les deux cas, cet effet est effectif dès 500 °C.

Toutefois, le développement de ces cellules suppose une optimisation des épaisseurs de chaque couche. La couche d'ESB doit être la plus fine possible et celle de SDC suffisamment fine pour limiter la chute ohmique mais suffisamment épaisse pour éviter la réduction de l'oxyde de bismuth en oxyde métal.

Dans une étude publiée en 1999^{55,56}, en considérant les défauts intrinsèques (lacunes anioniques) des constituants de la bicouche, Wachsman a montré qu'il était possible de définir les épaisseurs relatives des deux couches. Le domaine de stabilité de l'oxyde de bismuth en fonction du rapport des épaisseurs de la couche SDC et ESB est donné sur la **figure 11**. A 500 °C, il montre que le rapport minimal pour que ESB reste stable est égal à 0,02, c'est-à-dire que l'électrolyte serait en grande majorité constitué d'ESB, démontrant ainsi qu'une faible couche de cérine suffirait. Il est alors possible d'imaginer qu'à contrario, une cellule avec une couche épaisse de cérine devrait être stable.

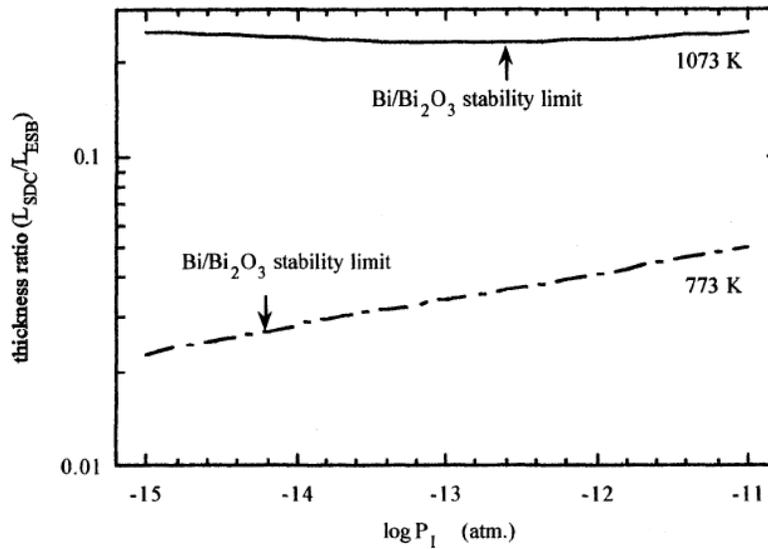


Figure 11. Epaisseur relative ($t = L_{SDC}/L_{ESB}$) de la bicouche SDC/ESB en fonction de la pression partielle en oxygène ainsi que la température.⁵⁵

Plusieurs techniques ont été utilisées pour déposer une couche dense d'ESB sur SDC. Des dépôts fins et denses de quelques microns sont obtenus par ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition en anglais) alors que l'élaboration par trempage-retrait (dip-coating en anglais) permet l'élaboration de dépôt plus épais, pouvant aller jusqu'à 30 μm .^{57,58} Les caractérisations par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy en anglais) n'ont montré ni réaction entre les matériaux, ni diffusion de l'un dans l'autre, ni fracture mécanique à l'interface SDC/ESB.

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur ces bicouches, constituées d'un électrolyte épais de SDC (2 mm) recouvert par une fine couche d'ESB (0,2 μm) déposé par ablation laser et comparées à des mesures réalisées sur un électrolyte de SDC non recouvert (**figure 12**).

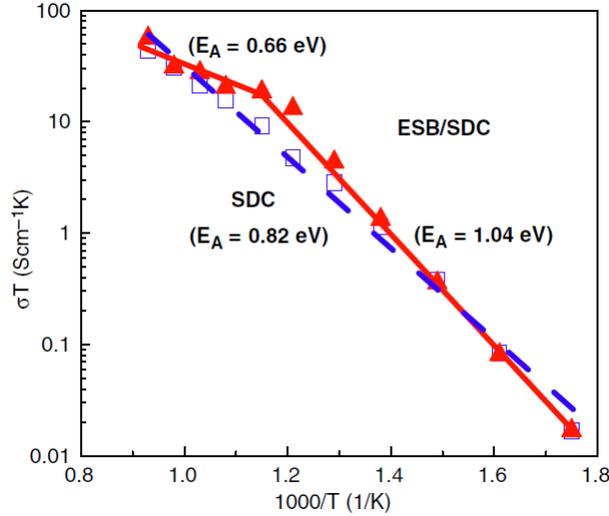


Figure 12. Conductivité sous air de SDC (\square) et de la bicouche SDC/ESB (\blacktriangle , couche de $0,2 \mu\text{m}$ d'ESB déposée par PLD sur un électrolyte de SDC de 2 mm d'épaisseur).^{57,59}

L'électrolyte bicouche présente des performances meilleures qui peuvent s'expliquer par la diffusion de la phase ESB dans les joints de grains de la phase GDC. Un changement d'énergie d'activation est observé vers $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'électrolyte bicouche. Ce changement de comportement ionique est dû à la transition ordre-désordre dans le sous-réseau anionique de l'ESB à cette température.

Afin de vérifier le concept de bicouche, des mesures de nombre de transport ionique (mesure du rapport entre le potentiel en circuit ouvert et le potentiel théorique donné par la loi de Nernst) ont été réalisées sur ces cellules, recouvertes par une électrode de platine côté anodique et une électrode d'or ou un cermet Ag-ESB déposé par sérigraphie coté cathodique, en faisant varier la pression partielle d'oxygène coté anodique à l'aide de mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ et CO/CO_2 , la cathode étant maintenue sous air.⁵⁸ Les différents systèmes testés sont décrits dans le **tableau 6**.

Tableau 6. Epaisseur relative des électrolytes bicouche ESB/SDC.⁵⁸

Electrolyte	Epaisseur du film d'ESB (μm)	Epaisseur de la pastille de SDC (mm)	Epaisseur relative (ESB/SDC)	Cathode
SDC	-	-	-	Au
0,8 ESB/SDC	0,8	1,6	5.10^{-4}	Au
1,3 ESB/SDC	1,3	1,76	$7,4.10^{-4}$	Au
9 ESB/SDC	9	1,5	6.10^{-3}	Au
22 ESB/SDC	22	1,5	$1,5.10^{-2}$	Ag-ESB
30 ESB/SDC ^W	30	1	3.10^{-2}	Au

^W : épaisseur relative provenant de précédents résultats.⁵³

L'évolution du nombre de transport ionique pour la cellule présentant une couche de ESB d'épaisseur égale à 1,3 μm sur une couche de SDC de 1,76 mm en fonction de la pression partielle d'oxygène et pour des températures comprises entre 600 °C et 800 °C est donnée sur la **figure 13**. Bien que l'équilibre de la pression partielle n'ait pas toujours été atteint, en particulier lors de l'utilisation de mélange CO/CO₂, l'étude montre clairement des nombres de transport ioniques supérieurs pour la bicouche, confirmant ainsi le rôle joué par la couche d'oxyde de bismuth. Quand la température augmente, en passant de la **figure 13-a**) à 600 °C à la **figure 13-e**) à 800 °C, le nombre de transport ionique diminue du fait de la réduction de la cérine stabilisée qui augmente significativement sa conductivité électronique.

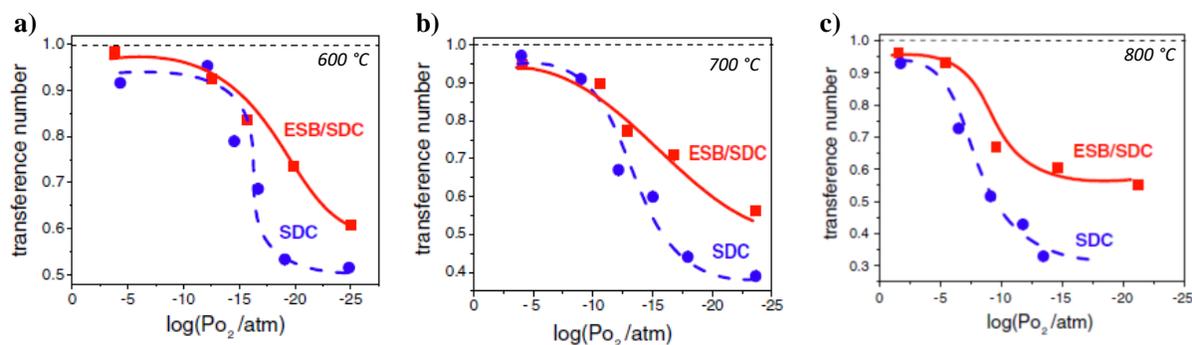


Figure 13. Comparaison de l'évolution du nombre de transport ionique sur une cellule bicouche ESB/SDC (1,3 μm ESB/1,8 mm SDC) à celui mesuré sur une cellule monocouche en fonction de la PO₂ côté ESB pour la bicouche à a) 600 °C, b) 700 °C et c) 800 °C.⁵⁸

Le nombre de transport ionique des systèmes présentés dans le **tableau 6** en fonction de la température sont présentés ci-dessous, **figure 14**.

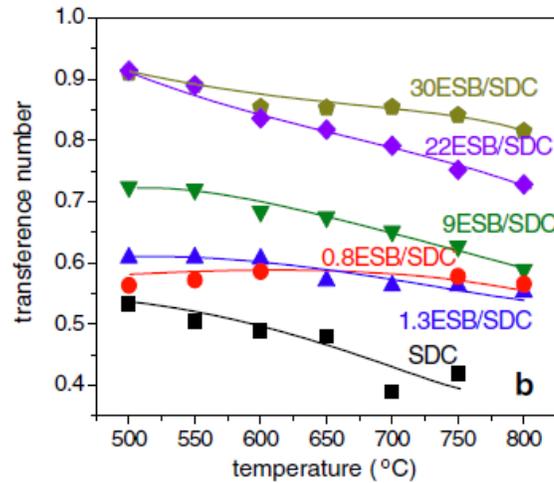


Figure 14. Nombre de transport ionique en fonction de la température des cellules présentées dans le **tableau 6** avec de l'air à la cathode et H_2/H_2O à l'anode.⁵⁸

Comme le montre la **figure 14**, une augmentation du transport ionique est confirmée lorsque l'épaisseur de la couche d'ESB augmente. Il convient également de noter que le nombre de transport ainsi que l'OCP (OCP pour Open Circuit Potential en anglais) sont améliorés quand un cermet Ag-ESB est utilisé à la place d'une électrode en or, **figure 15**.

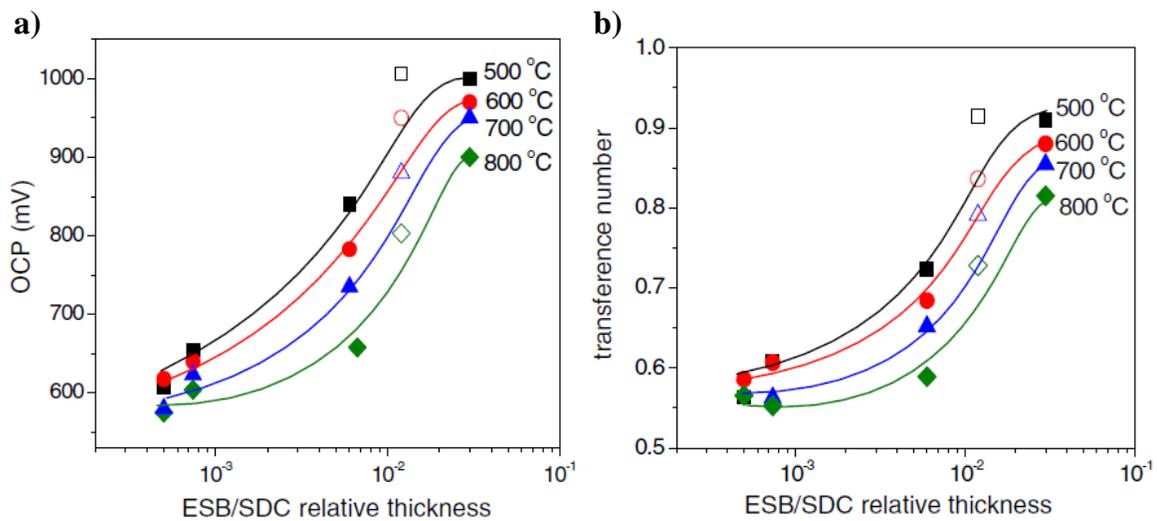


Figure 15. Effet de l'épaisseur relative ESB/SDC et de la cathode à une température donnée sur **a)** l'OCP et **b)** le nombre de transport, pour une cellule constituée d'une anode en platine et d'une cathode soit en or (symboles fermés) soit en composite argent-ESB (symboles ouverts).⁵⁸

Toutefois, malgré de très bonnes résistances spécifiques surfaciques (ASR pour Area Specific Resistance en anglais), de l'ordre de $0,06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le composite Ag-ESB à $650 \text{ }^\circ\text{C}$, ces électrodes se sont avérées instables du fait d'une évolution de la microstructure de l'argent.⁶³⁻⁶⁵

Les études qui ont suivi ont porté sur des bicouches GDC/ESB plutôt que SDC/ESB. Aucune raison n'est mentionnée dans les travaux de Wachsman pour justifier ce choix, si ce n'est la possibilité d'élaborer des demi-cellules de GDC à anode supportée optimisées.⁵⁶ Cependant des études menées parallèlement par d'autres équipes montrent que la fuite électronique de SDC à haute température est un frein à la bicouche.⁶³

Dans un article publié en 2009, Wachsman et son équipe reportent les premiers résultats obtenus en termes de performance sur des électrolytes de type bicouche très fins.⁵⁶ Une couche de $4 \mu\text{m}$ de ESB a été déposée par ablation laser sur un électrolyte de GDC de $10 \mu\text{m}$ sur anode supportée constituée d'un cermet Ni/GDC. Une densité de puissance de $1,95 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ est obtenue à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ avec comme cathode un composite $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -ESB,⁶⁴ qui avait déjà démontré de bonnes performances de l'ordre de $0,03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ en cellule symétrique sur un électrolyte d'ESB.⁶⁵ Comme le montre la **figure 16**, la densité de puissance obtenue sur une bicouche ESB/GDC est égale à deux fois celle mesurée sur une cellule de GDC avec une cathode composite LSCF-GDC (LSCF pour $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$), étudiée dans les mêmes conditions.⁶⁴

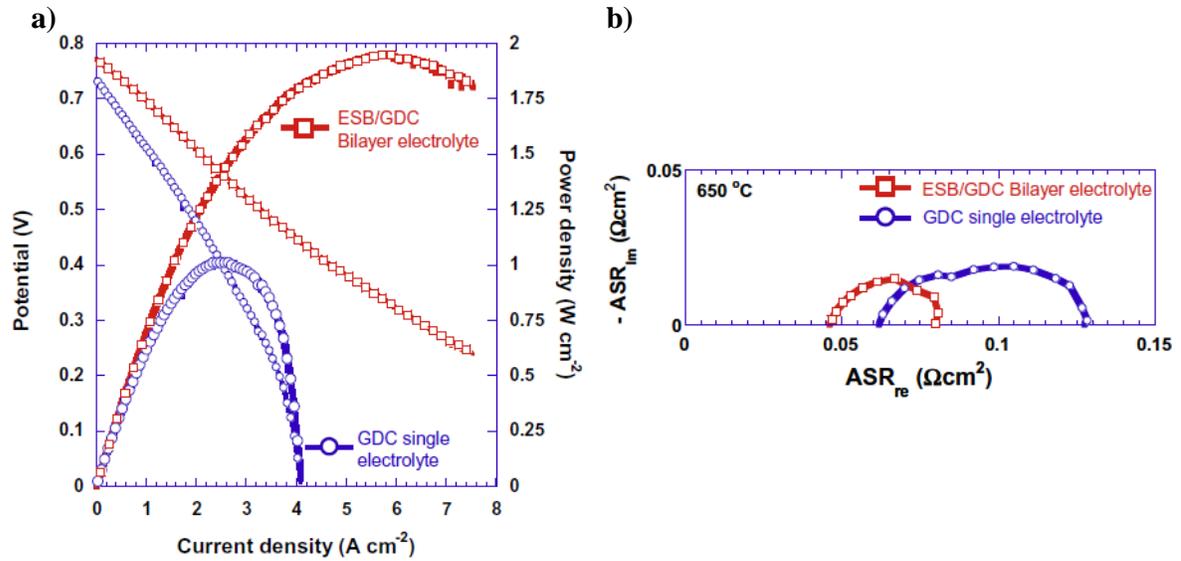


Figure 16. a) Courbe caractéristique d'une cellule $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7\text{-ESB/ESB/GDC/NiO-GDC}$ comparée à une cellule $\text{LSCF-GDC/GDC/NiO-GDC}$ étudiées dans les mêmes conditions à 650 °C avec 90 sccm (soit 90 cm³.min⁻¹ dans des conditions standard de température et de pression) d'air et d'hydrogène humide et **b)** Résistance de polarisation normalisée à la surface mesurée à 650 °C des deux systèmes en cellule symétrique, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7\text{ ESB/ESB/GDC} | \text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7\text{-ESB}$ et $\text{LSCF-GDC/GDC/LSCF-GDC}$.⁶⁴

Plusieurs procédés d'élaboration ont été explorés pour optimiser les performances de ces cellules.⁶⁶ Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'ablation laser pulsée haute température où le substrat, un cermet poreux de NiO-GDC, est élaboré à 630 °C. Cette technique permet d'avoir un dépôt d'épaisseur contrôlée, dense et uniforme. La sérigraphie ne permet pas d'avoir un électrolyte d'ESB suffisamment dense. Des trous sont visibles. La porosité apparente ne permet pas, avec seulement 20 μm de dépôt, de bloquer la conductivité électronique provenant de la couche de GDC. Le dépôt colloïdal, qui correspond à une suspension obtenue à partir d'ESB préparé par co-précipitation et broyé dans un solvant, permet d'obtenir une couche d'ESB déposée suffisamment dense pour bloquer les fuites de courant de la couche de GDC mais cette couche dense montre, en surface, une rugosité significative ne permettant pas une belle interface entre ESB et le composite $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7\text{-ESB}$.⁶⁶ De bons résultats ont néanmoins été obtenus par dépôt colloïdal d'une poudre d'ESB à grains de taille nanométrique avec une puissance de 1,95 W.cm⁻² à 650 °C.⁶⁶

Les résultats obtenus avec une cathode $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7\text{-ESB}$ sont prometteurs mais le prix du ruthénium reste un frein à son développement.

Une autre famille de matériaux prometteurs sont les électrodes composites à base d'ESB mélangé avec un manganite de lanthane (LSM, $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_3$).^{67,68} Dans ces études aussi, l'utilisation d'une couche d'ESB entre l'électrode et l'électrolyte dense de GDC permet une augmentation significative des performances. Les ASR sont 60 % plus faibles que celle mesurées avec la même électrode sur un électrolyte de GDC. La différence observée s'explique par un transfert des ions à l'interface électrode/électrolyte, facilité quand ESB est utilisé comme électrolyte. Une densité de puissance de $1,013 \text{ W.cm}^{-2}$ est obtenue à 650°C .^{67,68}

L'analyse des spectres d'impédance enregistrés sur les cellules symétriques montre deux contributions limitant la réaction de réduction de l'oxygène. Une contribution observée à haute fréquence, fortement influencée par la nature de l'électrolyte comme le montre la **figure 17-a)** et une contribution à basse fréquence, indépendante de la nature de l'électrolyte, **figure 17-b)**.

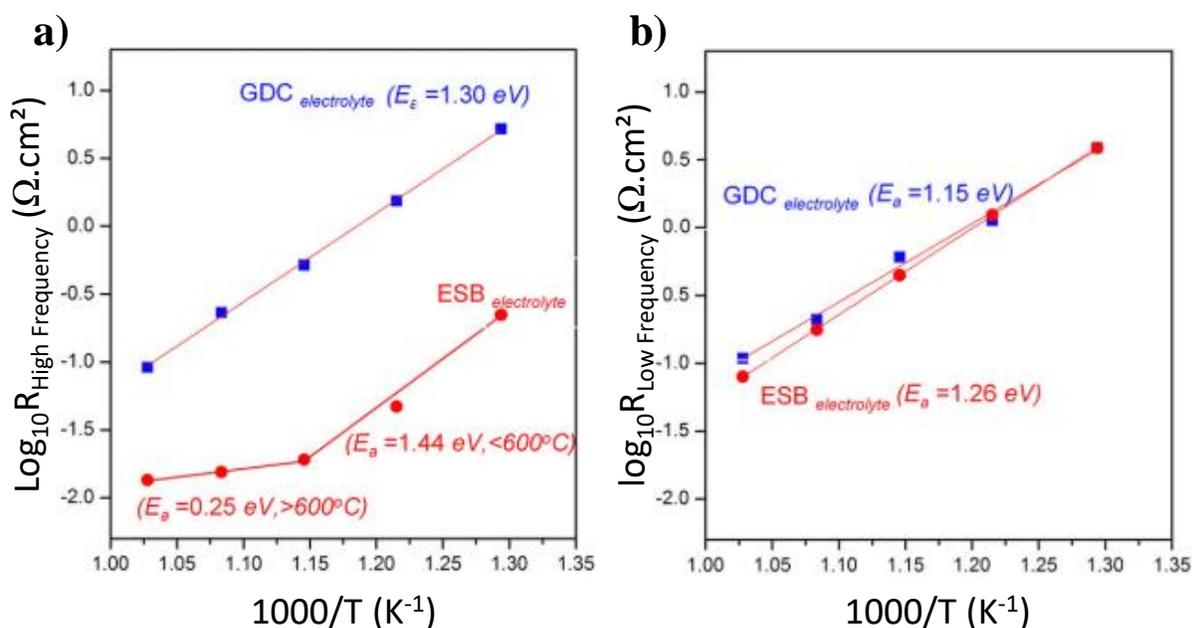


Figure 17. Evolution des résistances observées a) à haute fréquence et b) à basse fréquence, pour une cathode LSM-ESB déposée sur un électrolyte d'ESB (●) ou de GDC (■).⁶⁸

Le modèle qui a été considéré comme le plus approprié pour décrire la réaction de réduction de l'oxygène dans une électrode composite LSM-YSZ est le suivant, **figure 18**.⁶⁹

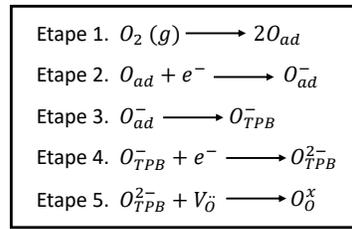


Figure 18. Etapes de la réduction du dioxygène au sein de la cathode.⁶⁹

Les étapes de la réaction d'électrode décrites pour un composite LSM-YSZ, **figure 18**, sont schématisées pour un composite LSM-ESB sur un électrolyte d'ESB ou de GDC par Lee *et al.*,⁶⁸ et reporté sur la **figure 19**. Cette représentation met en avant le point triple, lieu de la réaction de réduction de l'oxygène. La **figure 19-b)**, montre deux types de points triples qui se différencient par la nature du conducteur ionique utilisé dans la cathode et l'électrolyte. La migration des ions oxyde à l'interface électrode-électrolyte serait moins performante en regard d'un électrolyte de même nature que celui utilisé dans la cathode, **figure 19-b)**.

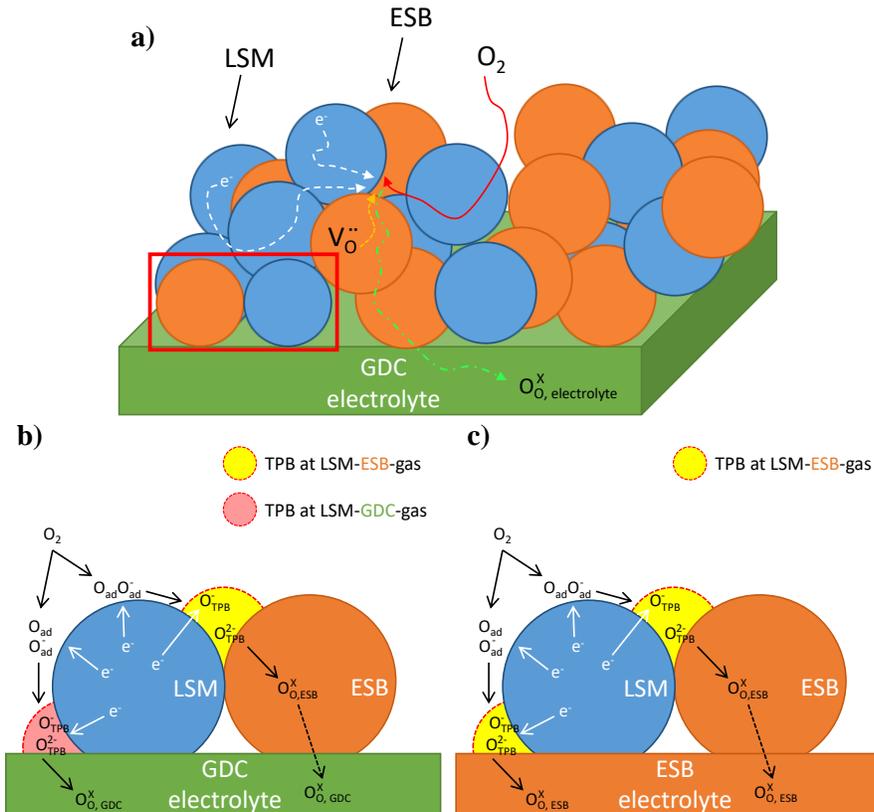


Figure 19. Schémas de a) la réaction de réduction globale de l'oxygène à la cathode LSM-ESB sur un électrolyte de GDC, b) à l'interface cathode LSM-ESB sur un électrolyte de GDC et c) à l'interface LSM-ESB sur un électrolyte d'ESB.⁶⁸

Dans un premier temps, les atomes d'oxygène issus de la dissociation de la molécule de dioxygène sont adsorbés en surface puis ionisés sous la forme d'ions O^- qui diffusent jusqu'aux points triples pour donner des ions oxyde par transfert de charge avant de migrer dans le conducteur ionique.

La résistance associée à la contribution haute fréquence (**figure 17-a**) suit l'évolution de la conductivité de ESB avec un changement d'énergie d'activation à 600 °C. Cette évolution d'énergie d'activation n'est pas observée pour l'électrolyte de GDC, laissant supposer que le phénomène est directement lié au transfert ionique entre la cathode et l'électrolyte (étape 5 ci-dessus, **figure 18**).⁶⁹

Avec une énergie d'activation de 1,25 eV, le phénomène observé à basse fréquence peut être attribué à la migration de l'oxygène à la surface du LSM (étapes 3, **figure 18**).⁶⁹

Pour le système symétrique LSM-ESB sur ESB, une ASR de 0,08 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ est mesurée à 700 °C, elle est de 0,43 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600 °C.^{67,68} L'ASR obtenue pour le composite $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ -ESB était de 0,03 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700 °C en cellule symétrique,⁶⁵ et de 0,033 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 650 °C sur une bicouche ESB-GDC avec dépôt par ablation laser pulsé à haute température de l'ESB sur GDC.⁶⁶ Ces valeurs peuvent facilement être améliorées en jouant sur la microstructure des poudres. Ainsi, Lee *et al.*, reportent une ASR de 0,03 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700 °C et de 0,55 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 550 °C pour une électrode LSM-ESB fabriquée avec de la poudre d'ESB nanométrique.⁷⁰ La préparation de cathode par imprégnation de LSM sur un squelette de ESB est également prometteuse.⁷¹⁻⁷³

L'étude de l'influence du rapport LSM/ESB montre des performances optimales en termes d'ASR pour la composition de 40 % de LSM avec 60 % de ESB en masse qui est proche de 1:1 en volumique.⁷⁴ Alors que les premières études n'avaient montré aucune dégradation de l'ASR sur 100 h d'expérience,⁶⁹ l'étude d'une cellule symétrique d'ESB avec une cathode composite LSM-ESB montre une dégradation de l'ASR qui pourrait être due à la formation d'un oxyde mixte de bismuth et strontium. Toutes les études ont été réalisées avec la composition $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{MnO}_{3-\delta}$. L'utilisation d'une phase déficitaire en strontium, telle que $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_{3-\delta}$ permettrait d'éviter cette réaction.⁷⁴

Les problèmes de métastabilité des phases stabilisées d'oxyde de bismuth impactent les performances de ces systèmes. Une étude sur la durabilité d'une électrode composite à base de 40 % de $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_{3-\delta}$ et 60 % d'ESB en masse montre une dégradation des

performances en-dessous de 600 °C due à l'établissement d'un ordre des ions oxyde dans la structure de l'ESB qui conduit à une diminution de sa conductivité. Inversement, au-dessus de 650 °C, l'oxyde de bismuth se sublimerait pour ensuite réagir avec LSM et former BiMn₂O₅ comme impureté.⁷⁵ Toutefois, dans un article récent, Huang *et al.*, reportent la possibilité de limiter la volatilisation du bismuth en déposant par infiltration une couche protectrice de LSM sur un squelette poreux de ESB. Une puissance de 1,2 W.cm⁻² est obtenue à 600 °C. A 650 °C, le taux de dégradation pour l'ASR est de 0,1 Ω.cm².kh⁻¹ pour un dépôt de LSM recuit à 650 °C contre 0,6 Ωcm².kh⁻¹ pour un composite classique.⁷⁶

Par ailleurs, comme le montre le **tableau 7**, les résultats obtenus sur les compositions (DyO_{1,5})_{0,25}-(WO₃)_{0,05}-(BiO_{1,5})_{0,70}, 25D5WSB ou DGSB ou DCSB dans lesquelles le tungstène a été remplacé soit par du gadolinium soit par du cérium⁴⁷ ouvrent de nouvelles perspectives quant à la stabilité de ces dispositifs bicouche en-dessous de 600 °C.⁴⁶

*Tableau 7. Conductivités des différentes phases à 650 °C ainsi que la puissance d'une pile complète constituée d'une anode NiO-GDC, d'une bicouche constituée de GDC alliée soit à ESB, DWSB ou DGSB et d'une cathode composite constituée d'ESB et de LSM.*⁴⁷

Composé	Conductivité à 650 °C (S.cm⁻¹)	Puissance (W.cm⁻²)
ESB (20 %)	0,065	0,60
DCSB	0,45	-
DWSB	0,53	0,90
DGSB	0,94	1,31

Enfin, les résultats obtenus par Joh *et al.*, sur une bicouche ESB/YSZ de 5 µm de ESB et 7 µm de YSZ avec une puissance de 2,1 W.cm⁻² à 700 °C et 1,6 W.cm⁻² à 650 °C avec une OCV supérieure à 1,1 V sont également prometteurs.⁷⁷

Conclusion

L'étude bibliographique qui précède montre que l'utilisation d'un électrolyte bicouche à base d'oxyde de bismuth est prometteuse dans le but de réduire la température de fonctionnement des SOFC. Malgré un manque de stabilité à basse température, les propriétés exceptionnelles de conduction par ions oxyde des phases dérivées de l'oxyde de bismuth nous incitent à continuer sur l'électrolyte bicouche proposé par Wachsman *et al.*, ESB-GDC. La composition contenant 20 % d'oxyde d'erbium étant en limite de solution solide, nous avons retenu la composition à 25 %, soit $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$ avec comme objectifs la recherche de nouveaux matériaux de cathode compatibles avec ce type d'électrolyte. S'agissant d'une étude préliminaire et du fait de la métastabilité de l'électrolyte, à ce stade, les matériaux n'ont été testés qu'au-dessus de 500 °C. La composition 8D4WSB étant plus conductrice que ESB, a également été élaborée afin d'étudier l'impact de la conduction ionique sur les performances des matériaux. L'élaboration de ces électrolytes fait l'objet du chapitre suivant.

1. Ormerod, R. M. Solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* **32**, 17–28 (2003).
2. Möbius, H. H. On the history of solid electrolyte fuel cells. *J. Solid State Electrochem.* **1**, 2–16 (1997).
3. Larminie, J. & Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2003).
4. Inui, Y., Matsumae, T., Koga, H. & Nishiura, K. High performance SOFC/GT combined power generation system with CO₂ recovery by oxygen combustion method. *Energy Convers. Manag.* **46**, 1837–1847 (2005).
5. Araki, T., Taniuchi, T., Sunakawa, D., Nagahama, M., Onda, K. & Kato, T. Cycle analysis of low and high H₂ utilization SOFC/gas turbine combined cycle for CO₂ recovery. *J. Power Sources* **171**, 464–470 (2007).
6. Boivin, J. C. & Mairesse, G. Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors. *Chem. Mater.* **10**, 2870–2888 (1998).
7. Kwon, O. & Choi, G. Electrical conductivity of thick film YSZ. *Solid State Ionics* **177**, 3057–3062 (2006).
8. Blum, L., Batfalsky, P., de Haart, L. G. J., Malzbender, J., Menzler, N. H., Peters, R., Quadackers, W. J., Rimmel, J., Tietz, F. & Stolten, D. Overview on the Julich SOFC Development Status. *ECS Trans.* **57**, 23–33 (2013).
9. Malzbender, J., Batfalsky, P., Vaßen, R., Shemet, V. & Tietz, F. Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode. *J. Power Sources* **201**, 196–203 (2012).
10. Mogensen, M., Sammes, N. M. & Tompsett, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* **129**, 63–94 (2000).
11. Steele, B. C. H. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C. *Solid State Ionics* **129**, 95–110 (2000).
12. Bance, P., Brandon, N. P., Girvan, B., Holbeche, P., O'Dea, S., Steele, B. C. H. Spinning-out a fuel cell company from a UK University—2 years of progress at Ceres Power. *J. Power Sources* **131**, 86–90 (2004).
13. Virkar, A. V. Theoretical Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with Two-Layer, Composite Electrolytes: Electrolyte Stability. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 1481 (1991).
14. Cho, S., Kim, Y., Kim, J. H., Manthiram, A. & Wang, H. High power density thin film SOFCs with YSZ/GDC bilayer electrolyte. *Electrochim. Acta* **56**, 5472–5477 (2011).
15. Yahiro, H., Baba, Y., Eguchi, K. & Arai, H. High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2077 (1988).
16. Lan Nguyen, T. & Dokiya, M. Electrical conductivity, thermal expansion and reaction of (La, Sr)(Ga, Mg)O₃ and (La, Sr)AlO₃ system. *Solid State Ionics* **132**, 217–226 (2000).
17. Yasuda, I., Matsuzaki, Y., Yamakawa, T. & Koyama, T. Electrical conductivity and mechanical properties of alumina-dispersed doped lanthanum gallates. *Solid State Ionics* **135**, 381–388 (2000).

18. Stevenson, J. W., Armstrong, T. R., Pederson, L. R., Li, J., Lewinsohn, C. A. & Baskaran, S. Effect of A-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate. *Solid State Ionics* **113–115**, 571–583 (1998).
19. Stevenson, J. W., Hasinska, K., Canfield, N. L. & Armstrong, T. R. Influence of Cobalt and Iron Additions on the Electrical and Thermal Properties of (La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-δ}. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3213 (2000).
20. Badwal, S. P. S. Stability of solid oxide fuel cell components. *Solid State Ionics* **143**, 39-46 (2001).
21. Yamaji, K., Horita, T., Ishikawa, M., Sakai, N. & Yokokawa, H. Chemical stability of the La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} electrolyte in a reducing atmosphere. *Solid State Ionics* **121**, 217–224 (1999).
22. Shuk, P., Wiemhöfer, H. D., Guth, U., Göpel, W. & Greenblatt, M. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃. *Solid State Ionics* **89**, 179–196 (1996).
23. Laarif, A. The lone pair concept and the conductivity of bismuth oxides Bi₂O₃. *Solid State Ionics* **21**, 183–193 (1986).
24. Aidhy, D. S., Nino, J. C., Sinnott, S. B., Wachsman, E. D. & Phillpot, S. R. Vacancy-Ordered Structure of Cubic Bismuth Oxide from Simulation and Crystallographic Analysis. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2349–2356 (2008).
25. Harwig, H. A. On the Structure of Bismuthsesquioxide: The α, β, γ, and δ-phase. *Z. Anorg. und Allg. Chemie* **444**, 151–166 (1978).
26. Harwig, H. A. & Weenk, J. W. Phase Relations in Bismuthsesquioxide. *Z. Anorg. und Allg. Chemie* **444**, 167–177 (1978).
27. Sammes, N. M., Tompsett, G. A., Näfe, H. & Aldinger, F. Bismuth based oxide electrolytes - structure and ionic conductivity. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1801–1826 (1999).
28. Drache, M., Roussel, P. & Wignacourt, J. P. Structures and Oxide Mobility in Bi–Ln–O Materials: Heritage of Bi₂O₃. *Chem. Rev.* **107**, 80–96 (2007).
29. Gualtieri, A. F., Immovilli, S. & Prudenziati, M. Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound ω-Bi₂O₃. *Powder Diffr.* **12**, 90–92 (1997).
30. Prekajski, M., Kremenovic, A., Babic, B., Rosic, M., Matovic, B., Radosavljevic-Mihajlovic, A. & Radovic, M. Room-temperature synthesis of nanometric α-Bi₂O₃. *Mater. Lett.* **64**, 2247–2250 (2010).
31. Hull, S., Norberg, S. T., Tucker, M. G., Eriksson, S. G., Mohn, C. E. & Stolen, S. Neutron total scattering study of the δ and β phases of Bi₂O₃. *Dalt. Trans.* 8737 (2009).
32. Poleti, D., Karanović, L., Zdujić, M., Jovalekić, Č. & Branković, Z. Mechanochemical synthesis of γ-Bi₂O₃. *Solid State Sci.* **6**, 239–245 (2004).
33. Jiang, N. & Wachsman, E. D. Structural Stability and Conductivity of Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3057–3064 (2004).
34. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*. (Cornell University Press, 1960).

35. Ahrens, L. H. The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155–169 (1952).
36. Iwahara, H., Esaka, T., Sato, T. & Takahashi, T. Formation of high oxide ion conductive phases in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = La, Yb). *J. Solid State Chem.* **39**, 173–180 (1981).
37. Keizer, K., Verkerk, M. J. & Burggraaf, A. J. Preparation and properties of new oxygen ion conductors for use at low temperatures. *Ceramurg. Int.* **5**, 143–147 (1979).
38. Verkerk, M. J., Keizer, K. & Burggraaf, A. J. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ system. *J. Appl. Electrochem.* **10**, 81–90 (1980).
39. Verkerk, M. & Burggraaf, A. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ system. *Solid State Ionics* **3–4**, 463–467 (1981).
40. Verkerk, M. J., van de Velde, G. M. H., Burggraaf, A. J. & Helmholtz, R. B. Structure and ionic conductivity of Bi_2O_3 substituted with lanthanide oxides. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1129–1136 (1982).
41. Kruidhof, H., Bouwmeester, H., Devries, K., Gellings, P. & Burggraaf, A. Thermochemical stability and nonstoichiometry of erbia-stabilized bismuth oxide. *Solid State Ionics* **50**, 181–186 (1992).
42. Kruidhof, H., Seshan, K., van de Velde, G. M. H., de Vries, K. J. & Burggraaf, A. J. Bismuth oxide based ceramics with improved electrical and mechanical properties. *Mater. Res. Bull.* **23**, 371–377 (1988).
43. Jung, D. W., Duncan, K. L. & Wachsman, E. D. Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of $(\text{DyO}_{1.5})_x\text{-(WO}_3)_y\text{-(BiO}_{1.5})_{1-x-y}$. *Acta Mater.* **58**, 355–363 (2010).
44. Wachsman, E. D. & Lee, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science (80)*. **334**, 935–939 (2011).
45. Jung, D. W., Keith, L., Duncan, M., Camaratta, M. A., Lee, K.T., Nino, J. C. & Wachsman, E. D. Effect of Annealing Temperature and Dopant Concentration on the Conductivity Behavior in $(\text{DyO}_{1.5})_x\text{-(WO}_3)_y\text{-(BiO}_{1.5})_{1-x-y}$. *J. Am. Ceram. Soc.* **139**, 1384–1391 (2010).
46. Jung, D. W., Nino, J. C., Duncan, K. L., Bishop, S. R. & Wachsman, E. D. Enhanced long-term stability of bismuth oxide-based electrolytes for operation at 500 °C. *Ionics (Kiel)*. **16**, 97–103 (2010).
47. Ruth, A. L., Lee, K. T., Clites, M. & Wachsman, E. D. Synthesis and Characterization of Double-Doped Bismuth Oxide Electrolytes for Lower Temperature SOFC Application. *ECS Trans.* **64**, 135–141 (2014).
48. Jung, D. W., Lee, K. T. & Wachsman, E. D. Dysprosium and Gadolinium Double Doped Bismuth Oxide Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F411–F415 (2016).
49. Jolley, A. G., Jayathilake, R. & Wachsman, E. D. Optimizing rhombohedral Bi_2O_3 conductivity for low temperature SOFC electrolytes. *Ionics (Kiel)*. (2019).

50. Fung, K., Baek, H. & Virkar, A. Thermodynamic and kinetic considerations for Bi₂O₃-based electrolytes. *Solid State Ionics* **52**, 199–211 (1992).
51. Wachsman, E., Ishihara, T. & Kilner, J. Low-temperature solid-oxide fuel cells. *MRS Bull.* **39**, 773–779 (2014).
52. Wachsman, E. D. Low-temperature SOFC aims to go commercial. *American Ceramic Society Bulletin* **18** (2013).
53. Wachsman, E. D., Jayaweera, P., Jiang, N., Lowe, D. M. & Pound, B. G. Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 233 (1997).
54. Leng, Y. J. & Chan, S. H. Anode-Supported SOFCs with Y₂O₃-Doped Bi₂O₃/Gd₂O₃-Doped CeO₂ Composite Electrolyte Film. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A56–A59 (2006).
55. Wachsman, E. D. & Duncan, K. L. Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *ECS Proc. Vol.* **1999–19**, 264–274 (1999).
56. Wachsman, E. D. & Duncan, K. L. Stable high conductivity bilayered electrolytes for LT-SOFCs. *ECS Proceedings Volumes* (2002).
57. Park, J. Y. & Wachsman, E. D. Stable High Conductivity Bilayered Electrolytes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *ECS Proc. Vol.* **2003–07**, 289–298 (2003).
58. Park, J. Y. & Wachsman, E. D. Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells. *Ionics (Kiel)*. **12**, 15–20 (2006).
59. Park, J. Y., Yoon, H. & Wachsman, E. D. Fabrication and Characterization of High-Conductivity Bilayer Electrolytes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2402–2408 (2005).
60. Camaratta, M. & Wachsman, E. Silver–bismuth oxide cathodes for IT-SOFCs; Part I. Microstructural instability. *Solid State Ionics* **178**, 1242–1247 (2007).
61. Camaratta, M. & Wachsman, E. Silver–bismuth oxide cathodes for IT-SOFCs; Part II. Improving stability through microstructural control. *Solid State Ionics* **178**, 1411–1418 (2007).
62. Camaratta, M. & Wachsman, E. D. Ag-Bi_{1.6}Er_{0.4}O₃ as a Potential Cathode Material for IT-SOFCs. in *ECS Transactions* **1**, 279–292 (ECS, 2006).
63. Zhang, X., Robertson, M., Deces-Petit, C., Qu, W., Kesler, O., Maric, R. & Ghosh, D. Internal shorting and fuel loss of a low temperature solid oxide fuel cell with SDC electrolyte. *J. Power Sources* **164**, 668–677 (2007).
64. Ahn, J. S. Pergolesi, D., Camaratta, M. A, Yoon, H., Wook Lee, B., Lee, K. T., Jung, D. W., Traversa, E. & Wachsman, E. D. High-performance bilayered electrolyte intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochem. commun.* **11**, 1504–1507 (2009).
65. Camaratta, M. & Wachsman, E. High-Performance Composite Bi₂Ru₂O₇-Bi_{1.6}Er_{0.4}O₃ Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*

- 155, B135 (2008).
66. Ahn, J. S., Camaratta, M. A., Pergolesi, D., Lee, K. T., Yoon, H., Lee, B. W., Jung, D. W., Traversa, E. & Wachsman E. D. Development of High Performance Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolyte SOFCs for Lower Temperature Operation. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B376 (2010).
 67. Lee, K. T. Jung, D. W., Yoon, H. S., Camaratta, M. A., Sexson, N. A. & Wachsman E. D. High Performance LSM-ESB Cathode on ESB Electrolyte for Low to Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochem. Soc.* **35**, 1861–1869 (2011).
 68. Lee, K. T., Jung, D. W., Yoon, H. S., Lidie, A. A., Camaratta, M. A. & Wachsman, E. D. Interfacial modification of $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_{3-\delta}-\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{O}_3$ cathodes for high performance lower temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **220**, 324–330 (2012).
 69. Kim, J. Kim, G. D., Moon, J. W., Park, Y. I., Lee, W. H., Kobayashi, K., Nagai, M. & Kim, C. E. Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* **143**, 379–389 (2001).
 70. Lee, K. T., Lidie, A. A., Jeon, S. Y., Hitz, G. T., Song, S. J. & Wachsman E. D. Highly functional nano-scale stabilized bismuth oxides via reverse strike co-precipitation for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem. A* **1**, 6199 (2013).
 71. Park, J. W., Yun, B. H., Joh, D. W. & Lee, K. T. Enhancing Performance of Stabilized Bismuth Oxide-Based Cathodes via Infiltration Process for LT-SOFCs. *ECS Trans.* **68**, 957–963 (2015).
 72. Park, J. W. & Lee, K. T. Enhancing performance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -infiltrated $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ cathodes via controlling wettability and catalyst loading of the precursor solution for IT-SOFCs. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **60**, 505–512 (2018).
 73. Park, J. W., Joh, D. W., Yun, B. H., Samdani, K. J. & Lee, K. T. Development of nanostructured $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}-\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ cathodes via an infiltration process with different polymeric agents for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 6332–6337 (2017).
 74. Huang, Y.-L., Pellegrinelli, C., Painter, A. S. & Wachsman, E. D. Electrochemical Performance and Stability of LSM-ESB Cathode. *ECS Trans.* **78**, 573–580 (2017).
 75. Painter, A. S., Huang, Y. L. & Wachsman, E. D. Durability of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}-(\text{Er}_{0.2}\text{Bi}_{0.8})_2\text{O}_3$ composite cathodes for low temperature SOFCs. *J. Power Sources* **360**, 391–398 (2017).
 76. Huang, Y. L., Hussain, A. M., Robinson, I. A. & Wachsman, E. D. Nanointegrated, High-Performing Cobalt-Free Bismuth-Based Composite Cathode for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 28635–28643 (2018).
 77. Joh, D. W., Park, J. H., Kim, D., Wachsman, E. D. & Lee, K. T. Functionally Graded Bismuth Oxide/Zirconia Bilayer Electrolytes for High-Performance Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 8443–8449 (2017).

Chapitre II.

L'oxyde de bismuth et ses phases dérivées

Chapitre II. L'oxyde de bismuth et ses phases dérivées

Introduction

Si l'on fait abstraction des tests réalisés sur des composés doublement substitués, les études sur les électrolytes bicouche ont essentiellement porté sur deux types de phases : l'oxyde de bismuth stabilisé à l'erbium (ESB) correspondant à la solution solide $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ et l'oxyde de bismuth stabilisé à l'yttrium (YSB) correspondant à la solution solide $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$. Comme décrit dans le chapitre précédent, dans le domaine riche en bismuth, le diagramme de phase $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ présente une solution solide de type $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pour des valeurs de x comprises entre 0,15 et 0,40.¹ Comme le montre la **figure 20** sur laquelle sont comparées les conductivités de YSB correspondant à $x = 0,25$ aux conductivités des phases ESB en fonction du taux de substitution pour différentes températures, les deux matériaux présentent des propriétés voisines.²

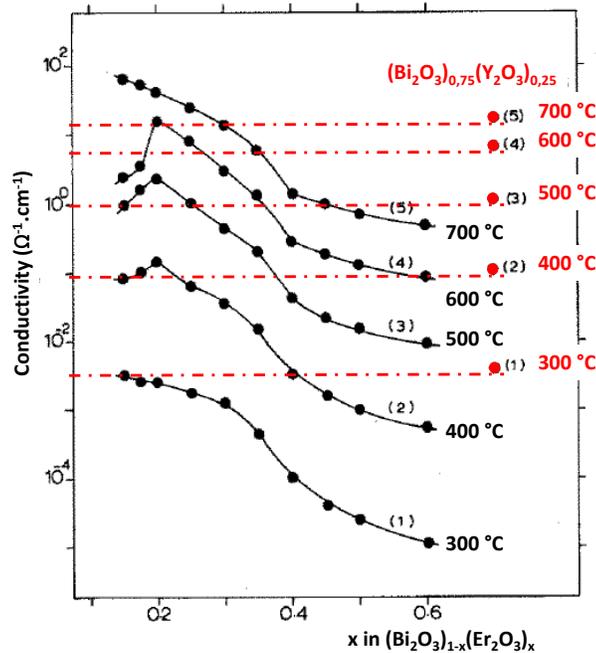


Figure 20. Comparaison de la conductivité ionique du système $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$, ●, en fonction du taux d'erbium selon différentes isothermes (1) = 300 °C, (2) = 400 °C, (3) = 500 °C, (4) = 600 °C et (5) = 700 °C, à l'égard du système $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$, ●, à ces mêmes températures.²

Entre 500 °C et 700 °C, les compositions contenant 20 % et 25 % d'erbium (ESB) sont plus performantes que celles contenant 25 % d'yttrium (YSB). En revanche à 300 °C, quel que soit

le taux d'erbium dans ESB, l'électrolyte d'YSB est plus conducteur mais la différence reste faible pour les compositions les moins riches en oxyde d'erbium. Alors que Verkerk *et al.*,² reportent les meilleures performances en termes de conductivité pour la composition $x = 0,20$, pour Iwahara *et al.*,³ la limite inférieure de la solution solide de structure cubique à faces centrées correspondrait plutôt à la composition $x = 0,25$ et présenterait une conductivité optimale en isotherme à 600 °C.

La différence de conductivité entre les phases YSB et ESB étant faible et pour être sûrs de ne pas être en limite de solution solide, pour l'ensemble de l'étude, nous avons retenu la composition $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$, qui correspond à $x = 0,25$ qui sera nommée ESB par la suite. Présentant des propriétés de conduction intéressantes pour un taux de substitution global plus faible, nous avons également considéré la composition $\text{Dy}_{0,08}\text{W}_{0,04}\text{Bi}_{0,88}\text{O}_{1,56}$, nommée DWSB par la suite.⁴

La préparation de ces compositions et l'optimisation de leurs conditions de frittage dans le but de préparer des électrolytes denses sont présentées par la suite.

Synthèse et mise en forme de ESB et DWSB

Synthèse de l'oxyde de bismuth stabilisé à l'erbium

L'objectif étant de préparer des céramiques denses, d'une part, et d'utiliser ces poudres pour l'élaboration d'électrodes composites, d'autre part, pour la préparation de la poudre d'ESB, nous avons retenu la co-précipitation comme voie de synthèse permettant l'obtention de poudres fines, faciles à densifier. Par cette méthode de synthèse, les grains sont plus petits que par la voie solide car les températures de recuit sont plus basses, évitant le grossissement des grains. Son inconvénient est une possibilité de déviation de la stœchiométrie en cas de précipitation incomplète.

Les conditions de synthèse ont été adaptées de celles décrites par Kruidhof *et al.*, à partir des oxydes de bismuth (> 99%, Sigma Aldrich) et d'erbium (> 99%, Sigma Aldrich).⁵ Ces oxydes sont respectivement décarbonaté à 600 °C et séché à 900 °C avant utilisation. Les oxydes sont ensuite pesés en respectant les proportions stœchiométriques correspondant à la phase $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ souhaitée, ici $x = 0,25$. Afin de garantir un rendement supérieur à 95 %, une quantité initiale de 10 g de précurseur et un volume de solution tampon de 2,5 L sont utilisés. Ces oxydes sont dans un premier temps dissous séparément dans de l'acide nitrique concentré

(68 %) à 80 °C. Dans ces conditions, les concentrations respectives des oxydes de bismuth et d'erbium dans l'acide nitrique sont de 1,073 mol.L⁻¹ et 1,306 mol.L⁻¹. Après dissolution totale, les solutions obtenues de nitrate de bismuth et d'erbium sont mélangées. En accord avec les travaux de Kruidhof *et al.*,⁵ et Wachsman *et al.*,⁶ la co-précipitation des nitrates en oxydes est obtenue à pH basique (pH = 9). La solution de nitrate est alors versée progressivement dans une solution tampon d'ammoniaque de concentration 0,1 mol.L⁻¹ dont le pH est contrôlé par l'ajout simultané d'une solution concentrée d'ammoniaque à 8 mol.L⁻¹ (**figure 21**).

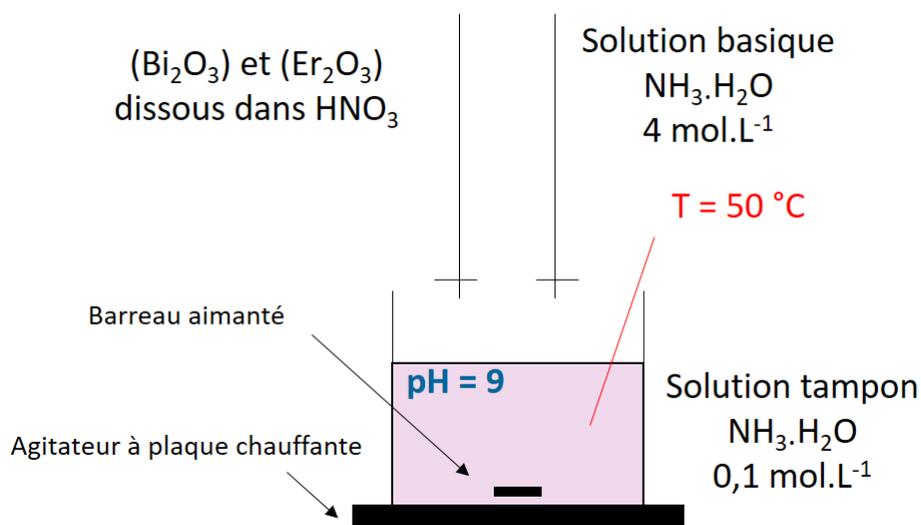


Figure 21. Schéma expérimental de la synthèse de ESB par co-précipitation des hydroxydes de bismuth et d'erbium.

Pendant le versement des solutions, le milieu réactionnel est agité de manière constante et porté à 50 °C. En fin de précipitation, la suspension obtenue est maintenue à 50 °C sous agitation constante pendant 1 h. La solution est ensuite centrifugée et le précipité obtenu, de couleur rose, est séché une nuit dans une étuve à 100 °C puis broyé dans un mortier en agate avant d'être placé dans un creuset en or et de subir un recuit à 740 °C pendant 12 h avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹ de l'ambiante à la température cible. Ce traitement thermique permet d'obtenir la phase $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$ pure en un seul recuit. Le diffractogramme de rayons X affiné par la méthode de Rietveld est reporté sur la **figure 22**.

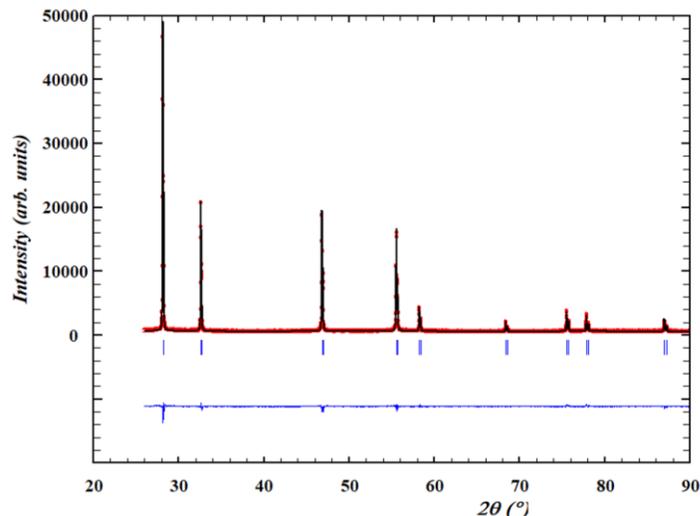


Figure 22. Affinement de Rietveld du diffractogramme X obtenu pour la composition $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$ préparée par co-précipitation.

L'affinement du diffractogramme est réalisé à l'aide du logiciel Fullprof dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Il permet d'extraire un paramètre de maille $a = 5,48561(3) \text{ \AA}$.⁷

Afin de vérifier la composition des poudres obtenue par co-précipitation, la solution solide $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ a été préparée par synthèse à l'état solide pour des valeurs comprises entre $x = 0,15$ et $x = 0,40$ qui correspondent à la gamme de stabilité de la phase cubique faces centrées de l'oxyde de bismuth stabilisé à l'erbium.¹

La synthèse par voie solide est la plus simple à réaliser. Elle consiste à mélanger les précurseurs en proportions stœchiométriques avant de les porter à très haute température pour obtenir le composé souhaité. Cette voie de synthèse nécessite parfois plusieurs recuits avec des broyages intermédiaires dans le but d'homogénéiser la poudre et de favoriser la diffusion des oxydes entre eux. Pour améliorer la synthèse, les poudres peuvent être pastillées avant recuit par pressage uniaxial et/ou isostatique dans le but de favoriser cette diffusion. En termes de microstructure, ces recuits, parfois successifs, génèrent une croissance granulaire qui peut être contraignante et, par exemple, limiter le frittage des poudres. L'avantage réside dans un meilleur contrôle de la composition puisque toute la synthèse est réalisée à l'état solide.

Dans ce cas, les oxydes préalablement décarbonatés à 600 °C pour l'oxyde de bismuth et séchés à 900 °C pour l'oxyde d'erbium, pesés dans les proportions stœchiométriques et broyés manuellement dans un mortier en agate sont portés à 800 °C pendant 12 h. Des phases pures

sont obtenues en un seul recuit. Les diffractogrammes X correspondant à chaque composition ainsi que l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion d'oxyde d'erbium sont reportés sur la **figure 23**.

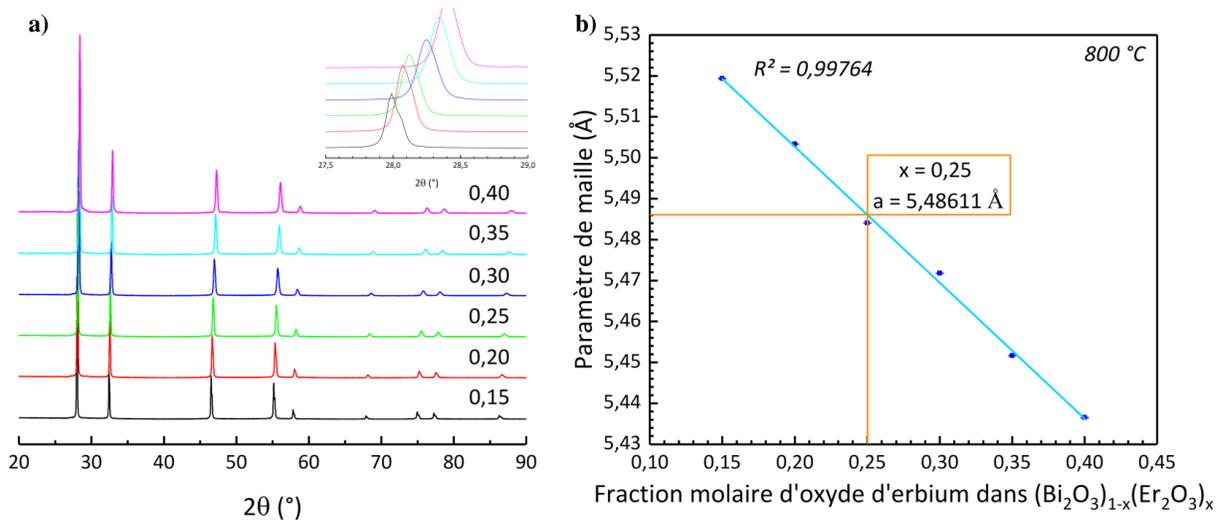


Figure 23. a) Diffractogrammes X des phases $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ obtenues par voie solide et **b)** évolution du paramètre de maille en fonction du taux d'insertion d'oxyde d'erbium, correspondant aux compositions $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ pour x compris entre 0,15 et 0,40.

Les diffractogrammes des différentes compositions montrent la même phase avec un décalage des pics vers les hauts θ indiquant une diminution du paramètre de maille lorsque la teneur en erbium augmente. Ce décalage est induit par la réduction du paramètre de maille en fonction de l'insertion du taux d'erbium. Le rayon ionique plus faible de l'erbium par rapport à celui du bismuth explique cette diminution ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,31 \text{ \AA}$ comparé à $r_{\text{Er}^{3+}} = 1,11 \text{ \AA}$,⁸). En outre, l'insertion d'erbium tend à élargir les pics de diffraction qui reflètent une diminution de la cristallinité des phases synthétisées. Cet élargissement s'explique par l'augmentation du caractère réfractaire de ESB pour les fortes concentrations en Er^{3+} qui impose une augmentation des températures de synthèse pour atteindre le même niveau de cristallinité.

La **figure 23-b)** montre l'évolution du paramètre de maille de ces compositions en fonction du taux d'erbium, obtenu par affinement des diffractogrammes de rayons X de la même manière que précédemment. L'évolution linéaire est en bon accord avec la loi de Vegard. De cette droite, un paramètre de maille théorique égal à $5,48611 \text{ \AA}$ est attendu pour la composition $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$. Cette valeur est très proche de la valeur obtenue pour la poudre préparée

par co-précipitation : $a = 5,48561(3) \text{ \AA}$ et confirme la composition attendue. Dans la suite de ces travaux, l'ESB utilisé est toujours obtenu par co-précipitation.

Synthèse de l'oxyde de bismuth stabilisé par les oxydes de tungstène et de dysprosium

La phase $\text{Dy}_{0,08}\text{W}_{0,04}\text{Bi}_{0,88}\text{O}_{1,56}$ (appelée DWSB dans la suite du manuscrit et correspondant à 8D4WSB dans la littérature) est quant à elle obtenue par voie solide à partir de l'oxyde de bismuth (> 99%, Sigma Aldrich) préalablement décarbonaté à 600 °C avant utilisation comme précédemment et des oxydes de dysprosium (Aldrich, 99 %) et de tungstène (Ventron, 99 %). Dans ce cas, trois recuits successifs et broyages intermédiaires ont été nécessaires pour l'obtention d'une phase pure. La **figure 24** présente le diffractogramme de la phase obtenue. Cette phase est cubique, elle cristallise dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. L'affinement du diffractogramme conduit à un paramètre de maille égal à 5,5604 (2) Å. Ce paramètre plus grand comparé à ESB, s'explique d'une part par le fait que la phase est plus riche en bismuth et au rayon légèrement plus grand du dysprosium comparé à celui de l'erbium, ($r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,31 \text{ \AA}$, $r_{\text{Er}^{3+}} = 1,11 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Dy}^{3+}} = 1,16 \text{ \AA}$),⁸ d'autre part.

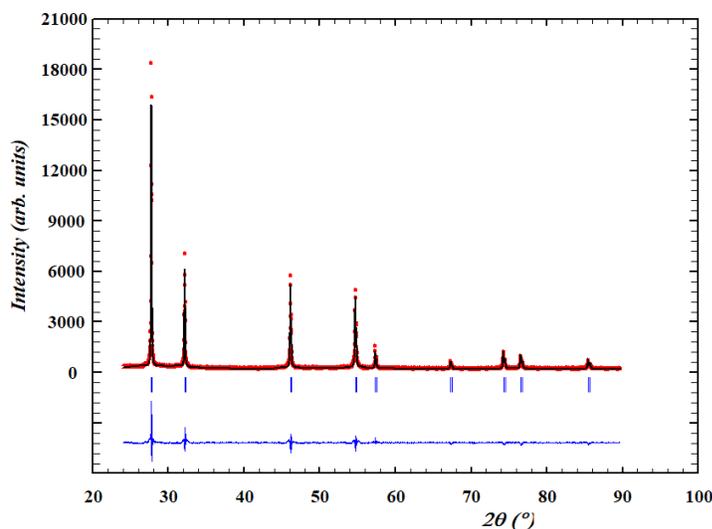


Figure 24. Affinement de Rietveld du diffractogramme X de la composition $\text{Dy}_{0,08}\text{W}_{0,04}\text{Bi}_{0,88}\text{O}_{1,56}$ obtenue par voie solide.

Préparation des électrolytes denses

A ce stade, notre objectif étant de préparer des électrolytes denses pour l'étude de nouveaux matériaux de cathode, pour le frittage des poudres, nous avons repris les conditions reportées dans la littérature, à savoir un traitement à 850 °C pendant 12 h pour ESB⁵ et un traitement

à 800 °C pendant 16 h pour DWSB.⁴ Pour ce faire la poudre est introduite dans un moule à pastiller, elle est alors compactée une première fois à environ 1 MPa par pressage uni-axial avant d'être transférée dans un doigt de gant pour être compactée une seconde fois par pressage isostatique dans l'eau sous une pression de 200 MPa pendant 10 min. Les pastilles de ESB obtenues par cette méthode d'élaboration présentent des densités relatives supérieures à 95 %, mesurées au pycnomètre. La **figure 25** montre la microstructure des céramiques de ESB ainsi obtenues. Les grains sont révélés thermiquement. La pastille est polie miroir en utilisant du papier de carbure de silicium avec des grains de différents grades allant du gros grain (80) au grain fin (4000) avant d'être retraitée thermiquement à une température inférieure à la température de frittage pour éviter le grossissement des grains, à savoir 800 °C pendant 2 h pour ESB. Ces images montrent une taille de grains d'une dizaine de micromètres.

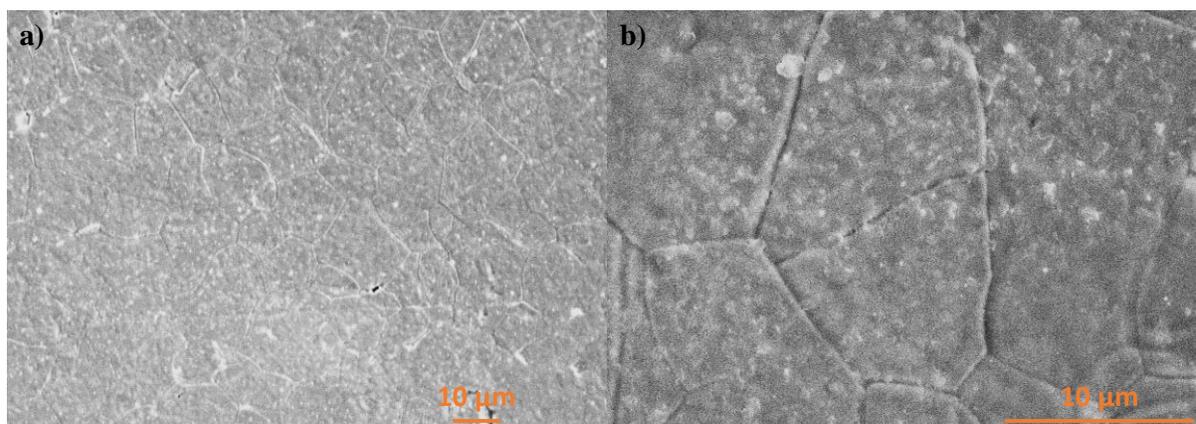


Figure 25. Images de microscopie électronique à balayage des grains révélés sur une pastille de ESB aux grossissements a) x1000 et b) x4000.

Conductivité ionique des électrolytes et stabilité

Les mesures de conductivité sont réalisées sur des échantillons sous forme de pastilles cylindriques d'un diamètre d'environ 10 mm, frittés dans les conditions décrites précédemment. Le collectage du courant est rendu possible par un dépôt d'or par pulvérisation cathodique sur chaque face des pastilles. Il est aussi possible de déposer de la laque d'or au pinceau, cependant aucune différence (en termes de conductivité ionique) n'est observée entre les deux méthodes de dépôt. Une fois recouvertes d'or, les pastilles sont traitées à 650 °C pendant 2 h dans le but d'accrocher l'or à leur surface. Les électrolytes sont ensuite disposés dans une cellule électrochimique entre deux électrodes en or. La cellule est alors placée dans un four tubulaire

afin de mesurer la conductivité ionique en fonction de la température. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un fréquencesmètre de type Solartron 1260, pour des fréquences variant de 0,1 Hz à 10^6 Hz, avec un signal en tension d'amplitude égale à 50 mV (cf **annexe 3**) entre 300 °C et 800 °C, tous les 25 °C. Trois cycles de mesures en température, alternant chauffage et refroidissement, ont été réalisés. La première montée n'étant pas représentative de l'ensemble, les contacts s'établissant au cours de la première montée en température, seuls les résultats mesurés au cours du premier refroidissement sont reportés. Le deuxième cycle ainsi que le troisième cycle sont superposables à la première descente. Les mesures réalisées sur ESB sont reportées sur la **figure 26**.

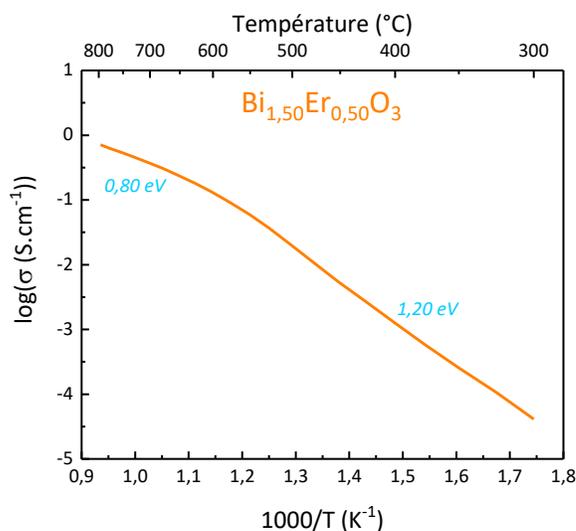


Figure 26. Conductivité ionique de ESB en fonction de la température.

Ces mesures sont en bon accord avec la littérature⁶. La conductivité ionique de ESB atteint environ $0,72 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800 °C et diminue jusqu'à $4.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 300 °C, elle est supérieure à $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ au-dessus de 480 °C. Comme attendu, un changement de d'énergie d'activation est observé entre 550 °C et 600 °C.

Afin d'évaluer les domaines de stabilité de ces électrolytes, des mesures ont ensuite été réalisées en isotherme suivant le cycle ci-après : isotherme à 765 °C pendant 48 h, puis 500 °C pendant 100 h, puis 600 °C pendant 100 h après un recuit de 2 h à 765 °C pour retrouver l'état initial et enfin un recuit à 345 °C pendant 100 h après un recuit de 2h à 765 °C. La température des paliers est choisie pour se situer autour de la transition ordre-désordre observée aux environs de 600 °C. La première isotherme permet aux échantillons d'atteindre leur conductivité ionique

dans le domaine de structure désordonnée. Le passage à 500 °C permet d'observer leur stabilité en-dessous de 600 °C, température qui induit la mise en ordre de ces lacunes. Il appartient à la seconde isotherme à 765 °C de générer une nouvelle fois le désordre lacunaire pour ensuite évaluer la stabilité de ces matériaux à la température de 600 °C, correspondant à la température de changement de conductivité ionique. L'isotherme à 765 °C est réitérée pour la même raison qu'énoncée précédemment et enfin la stabilité de la conductivité ionique de ces matériaux est testée à 345 °C. L'ensemble de ces mesures est présenté sur la **figure 27**.

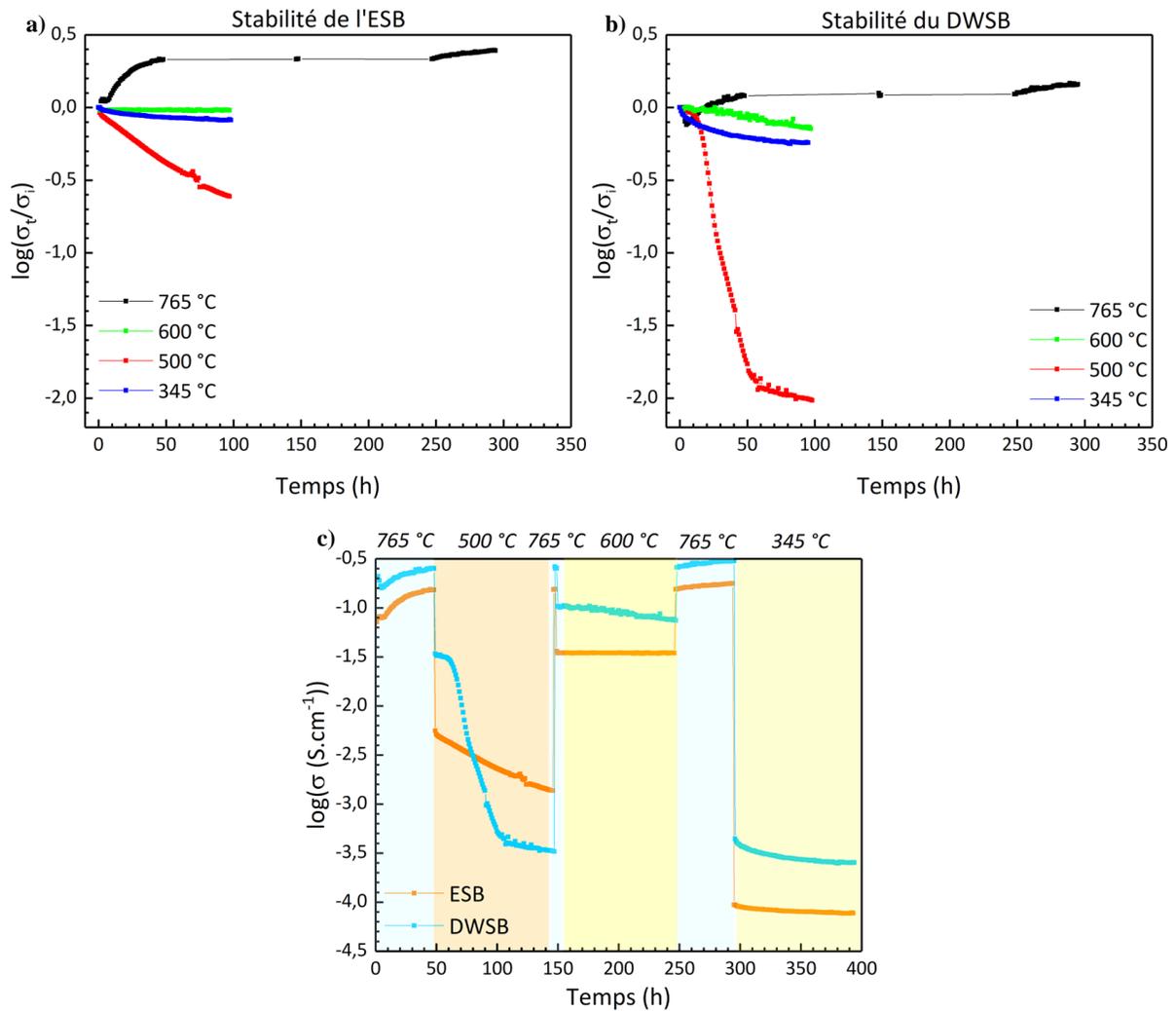


Figure 27. Evolution de la conductivité ionique relative de **a)** ESB obtenu par co-précipitation, **b)** DWSB obtenu par voie solide et **c)** évolution de leur conductivité ionique en fonction du temps selon différentes isothermes.

Comme attendu, au départ ($t = 0$), DWSB présente des conductivités supérieures à celles de ESB quelle que soit la température. A 765 °C, la conductivité des deux électrolytes augmente légèrement montrant ainsi qu'un certain temps est nécessaire pour obtenir une conductivité

optimale, peut être aussi du fait d'une amélioration des contacts lors de la première montée en température. La durée de 100 h ne suffit pas à atteindre un palier mais les deux courbes tendent vers une asymptote. A 500 °C, DWSB est moins stable que ESB. Le composé ESB voit sa conductivité ionique passer de $5,57 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (soit une diminution d'un facteur 4) alors que celle de DWSB diminue d'un facteur supérieur à 100 passant de $3,39 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à $3,27 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ en seulement 100 h. L'évolution observée de la conductivité est en bon accord avec les résultats reportés par Jung *et al.*,⁹ qui montrent une évolution en trois temps, une décroissance faible, suivie d'une évolution plus rapide après 30 h puis de nouveau un pseudo plateau après 100 h. Cette décroissance serait due à une décomposition partielle de DWSB entre 500 °C et 600 °C conduisant à la formation de phases s'apparentant à $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ et Bi_2WO_6 et à une mise en ordre des ions oxyde dans la phase cubique.⁹ A 345 °C, les pertes sont moindres, un palier semble être atteint au bout de 100 h, en bon accord avec les résultats de Jung *et al.*,⁹ pour DWSB qui montrent des cinétiques de dégradation plus lentes en-dessous de 400 °C, conduisant à une certaine stabilité. Alors qu'après un recuit à 650 °C pendant 500 h, Kruidhof *et al.*,¹⁰ ont montré l'apparition d'une phase hexagonale pour les phases ESB contenant moins de 27,5 % d'oxyde d'erbium, ici une excellente stabilité de la conductivité est observée sur 100 h à 600 °C. Le retour à 765 °C montre une conductivité ionique similaire à la conductivité ionique mesurée à 765 °C au bout de 100 h. A noter que cette conductivité augmente encore légèrement. Un traitement à 765 °C permet donc de retrouver les performances initiales. Nous pouvons espérer aucune dégradation de ESB entre 600 °C et 800 °C pour des mesures d'une durée inférieure à 100 h. Il faudra par contre rester prudent quant à l'interprétation pour les mesures réalisées en-dessous de 600 °C.

Optimisation des conditions de frittage pour une meilleure accroche des électrodes

Le cœur de nos travaux portant sur l'étude de nouveaux matériaux d'électrode composite avec ESB ou DWSB, dans un deuxième temps, nous avons repris l'étude des conditions de frittage de ESB afin de définir les températures les plus basses pour l'accroche des électrodes. En effet, une température d'accroche basse devrait permettre d'éviter la densification de l'électrode composite lors de son élaboration et l'étude de composés instables à plus haute température. Pour cette étude, nous nous sommes basés sur les travaux de Kruidhof *et al.*,⁵ qui préconisait un broyage dans l'acétone de ESB obtenu par co-précipitation.

Les conditions de broyage ont tout d'abord été optimisées. Différentes tailles de billes, temps de broyage et vitesses de broyage ont été étudiés. Des billes de diamètre 5 mm et 10 mm ont été utilisées. Comme le montre la **figure 28**, sur une poudre broyée à 500 tr. min^{-1} pendant 2 h, les billes de diamètre 5 mm permettent, comme attendu, d'obtenir des grains plus petits mais aussi d'obtenir une dispersion de taille moins large à vitesse et temps de broyage équivalents. Les images par microscopie électronique à balayage des poudres après broyage sont traitées numériquement à l'aide du logiciel ImageJ® de façon à quantifier la section surfacique des particules manuellement identifiées et d'en extraire la distribution de section surfacique. Le logiciel permet de transformer les images de microscopies en images binaires à l'échelle. Le résultat de cette étude statistique n'a de sens qu'à partir d'un certain nombre d'objets considérés, à savoir un minimum de cinquante objets.

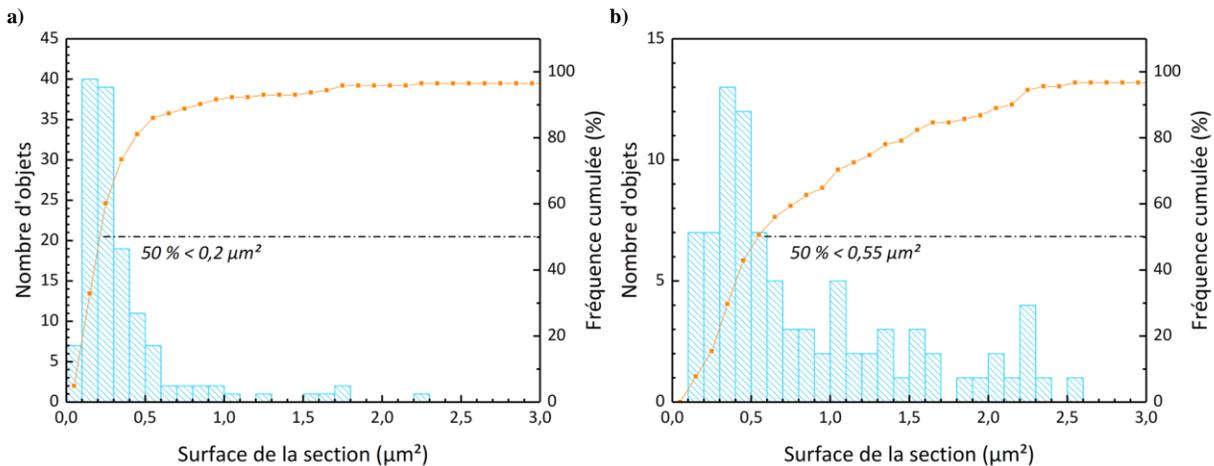


Figure 28. Distribution de taille des grains après 2 h de broyage avec des billes de diamètre **a)** 5 mm et **b)** 10 mm.

La surface calculée correspond à la surface d'une vue 2D et doit donc être multipliée au moins par deux pour parler de surface spécifique de la particule (dans le cas de plaquettes par exemple). Ce traitement d'image est réalisé de la même façon pour les deux échantillons. Il en résulte alors une tendance fiable. Les aires calculées via la suite statistique sont jusqu'à deux fois plus petites en utilisant les billes de broyage de 5 mm. Ces dernières ont donc été conservées pour la suite de l'étude.

Ces observations sont confirmées lorsque la durée du broyage est augmentée jusqu'à 4 h. Au-delà de 2 h, la poudre conserve la même morphologie.

Plusieurs vitesses de broyage ont été étudiées : 500 tr.min^{-1} , 750 tr.min^{-1} et 1000 tr.min^{-1} . En maintenant une durée de broyage de 2 h dans de l'acétone, comme Kruidhof *et al.*, un changement de couleur des poudres broyées est observé, **figure 29**.⁵



Figure 29. Couleur de la poudre d'ESB brut et après broyage aux différentes vitesses de 500 tr.min^{-1} , 750 tr.min^{-1} et 1000 tr.min^{-1} .

Les poudres broyées aux vitesses respectives de 500 tr.min^{-1} , 750 tr.min^{-1} et 1000 tr.min^{-1} passent d'une couleur orangée avant broyage à une couleur beige, kaki et grise après broyage aux différentes vitesses.

L'analyse des poudres par diffraction des rayons X n'a montré aucune évolution majeure de la phase, si ce n'est un élargissement des pics de diffraction du fait de la diminution de la taille des cristallites. En outre, cette analyse permet de vérifier que la zircone, constituant intégral des bols et des billes de broyage, n'ait pas contaminé les échantillons lors du broyage. Les diffractogrammes X de ESB non broyé et de ESB broyé à 1000 tr.min^{-1} sont présentés sur la **figure 30**. Aucune signature de la zircone contenue dans les bols et billes de broyage n'est observée. Les diffractogrammes X des poudres broyées à 500 tr.min^{-1} et 750 tr.min^{-1} montrent aussi un élargissement des pics sans changement de phase ni présence de zircone.

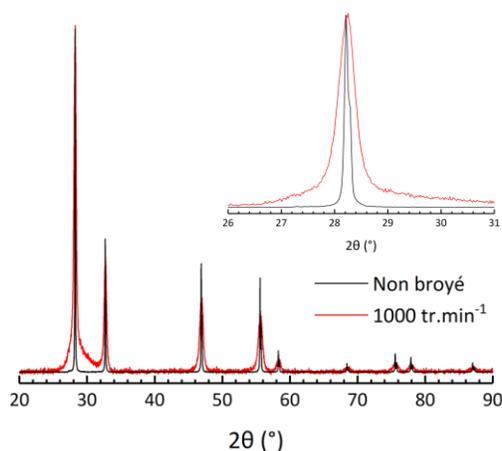


Figure 30. Diffractogrammes X normalisés en intensité de l'ESB non broyé et broyé à 1000 tr.min^{-1} pendant 2 h dans l'acétone.

L'hypothèse d'un greffage de l'acétone en surface du matériau ayant été émise par Kruidhof *et al.*,⁵ des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été effectuées sur l'ensemble de ces poudres. Les spectres sont présentés sur la **figure 31**.

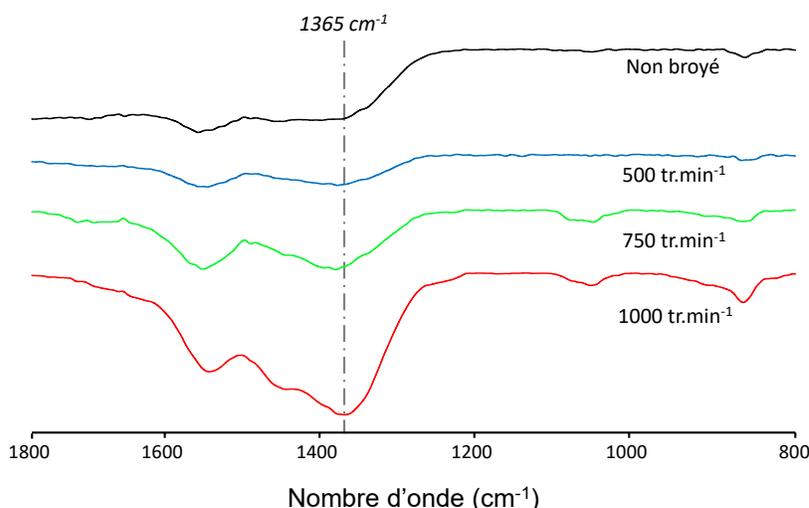


Figure 31. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de l'ESB non broyé et broyé aux différentes vitesses de 500 tr.min⁻¹, 750 tr.min⁻¹ et 1000 tr.min⁻¹.

Des bandes de vibrations sont observés à 1365 cm⁻¹ en accord de celles observées à 1400 cm⁻¹ par Kruidhof *et al.*⁵ Selon eux, elles correspondraient aux vibrations des liaisons C-H mais il s'agit plus probablement du groupement C=O, caractéristique de l'acétone adsorbé en surface.

Afin de vérifier l'impact du broyage sur la frittabilité des poudres, une étude dilatométrique a été réalisée sur les différentes poudres broyées ainsi que la poudre non broyée. Les mesures ont été réalisées sur un dilatomètre de marque Netzsch dans les conditions précisées en **annexe 3**. Les résultats sont présentés **figure 32**.

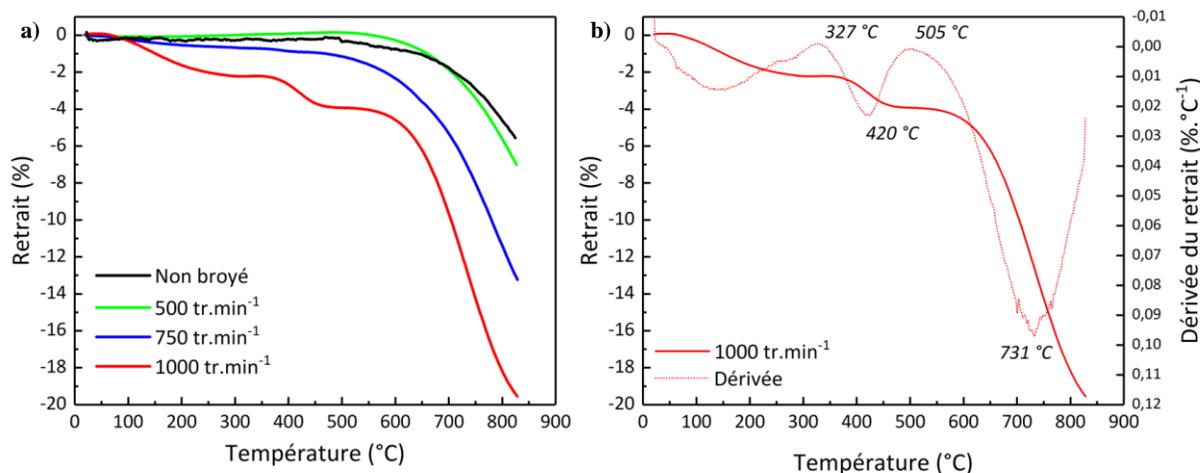


Figure 32. a) Evolution du retrait sous air jusqu'à 850 °C des pastilles d'ESB issues des poudres non broyée et broyées à 500 tr.min⁻¹, 750 tr.min⁻¹ et 1000 tr.min⁻¹ et b) avec ajout de la dérivée pour l'échantillon broyé à 1000 tr.min⁻¹.

Comme espéré, le broyage améliore le frittage du matériau passant à des retraits de 5 %, 6 %, 12 % et 20 % respectivement pour la poudre non broyée et les poudres broyées à 500 tr.min⁻¹, 750 tr.min⁻¹ et 1000 tr.min⁻¹. Toutefois, aucune de ces courbes ne montre un frittage complet à 850 °C. Il est intéressant de remarquer que les échantillons respectivement broyés à 750 tr.min⁻¹ et 1000 tr.min⁻¹ présentent un premier saut à 100 °C puis un deuxième vers 350 °C, nettement plus marqué pour la vitesse de broyage la plus élevée. Cette évolution est encore plus visible sur la **figure 32-b)** qui montre la dérivée du retrait en fonction de la température pour la poudre broyée à 1000 tr.min⁻¹. Le phénomène débute à 327 °C et la vitesse de retrait est maximale à 420 °C. Le frittage proprement dit de la poudre est ensuite initié à 505 °C pour atteindre une vitesse de retrait maximale à 731 °C. Pour la poudre broyée à 750 tr.min⁻¹, le deuxième phénomène est observé aux alentours de 350 °C tandis que le frittage démarre à environ 600 °C. Pour la poudre non broyée et la poudre broyée à 500 tr.min⁻¹, un seul phénomène est observé, le frittage commence aux environs de 650 °C.

Dans le but de comprendre ce phénomène, une étude par thermodiffraction X a été réalisée sur les poudres non broyée et broyée dans l'acétone pendant 2 h à 1000 tr.min⁻¹. Les diffractogrammes sont présentés sur la **figure 33**.

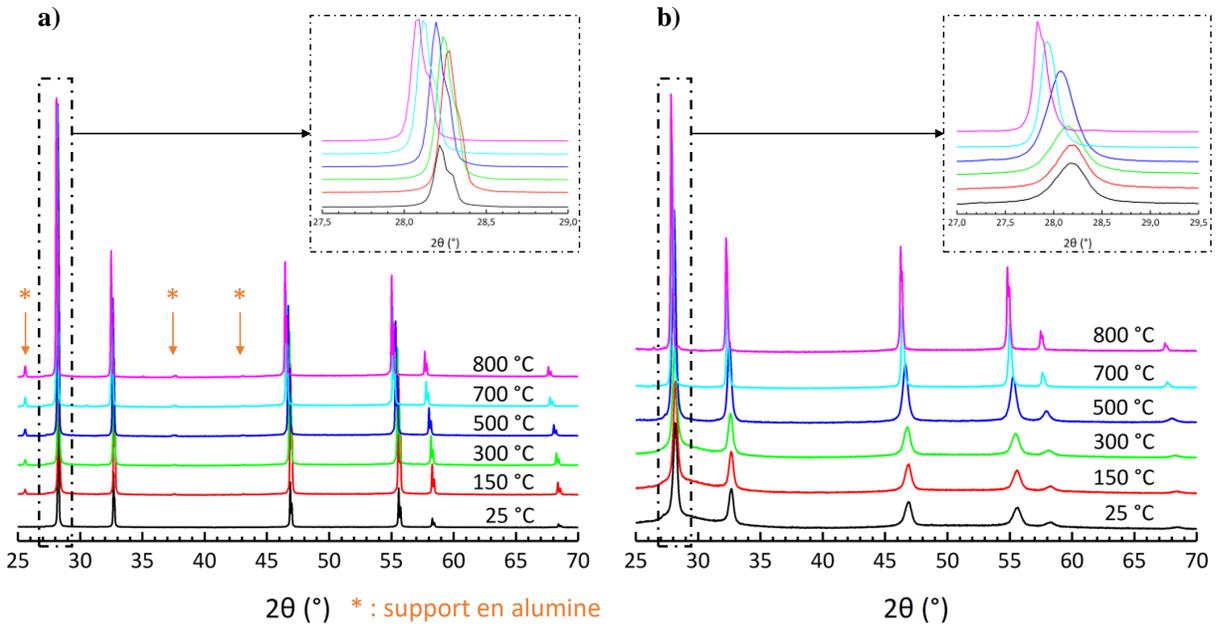


Figure 33. Thermodiffractions de ESB obtenu par co-précipitation **a)** non broyé et **b)** préalablement broyé dans l'acétone pendant 2 h à 1000 tr.min⁻¹.

Quatre diffractogrammes ont été enregistrés à chaque température. Dans les deux cas, aucun changement de phase n'est observé. Pour la poudre broyée, on observe un affinement des pic de Bragg lorsque la température augmente, caractéristique d'une augmentation de la taille des cristallites. Les évolutions des paramètres de maille en fonction de la température sont présentées **figure 34**.

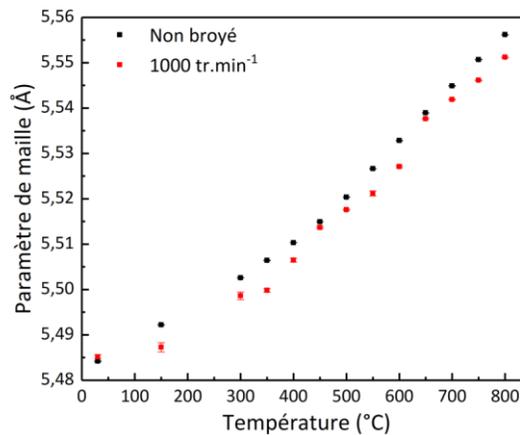


Figure 34. Evolution du paramètre de maille de ESB obtenu par co-précipitation non broyé et broyé à 1000 tr.min⁻¹ pendant 2 h dans l'acétone sous air en fonction de la température.

Que ce soit pour le matériau non broyé ou broyé, le paramètre de maille augmente avec la température, signifiant une dilatation de la maille. La précision des paramètres de maille n'a pas permis de conclure à une différence majeure de comportement.

L'étude par diffraction en température n'ayant pas permis d'expliquer le phénomène observé entre 300 °C et 400 °C, la même étude a été réalisée avec différents solvants. Les conditions de broyage retenues sont les conditions optimisées à savoir 1000 tr.min⁻¹ pendant 2 h avec comme différents solvants : l'eau, l'éthanol et l'acétone. A noter que cette étude a été menée sur un deuxième lot de poudre préparée par co-précipitation. L'étude a été refaite sur l'échantillon non broyé et sur l'échantillon broyé à 1000 tr.min⁻¹ dans l'acétone pour écarter tout doute quant à la qualité de la poudre synthétisée initialement.

Après broyage, la poudre, initialement orange, devient jaune pâle pour le broyage dans l'eau, gris clair pour le broyage dans l'éthanol et la couleur gris foncé est confirmée pour le broyage dans l'acétone (**figure 35**).



Figure 35. Couleur de ESB non broyé et suite au broyage en fonction du solvant utilisé.

Les diffractogrammes X des poudres d'ESB non broyée et broyées dans les différents solvants sont présentés **figure 36**.

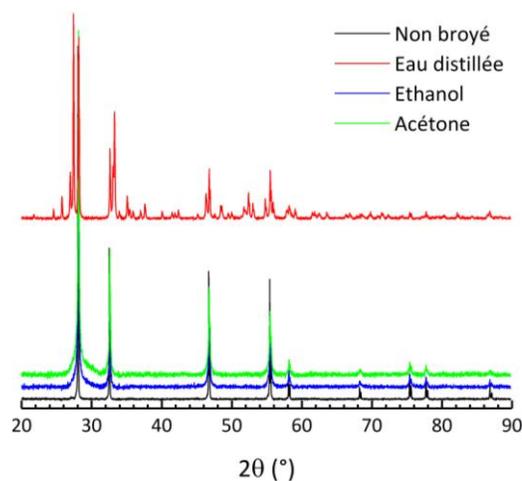


Figure 36. Diffractogrammes X de l'ESB non broyé et broyé dans l'eau, l'éthanol ou l'acétone.

Pour le broyage dans l'acétone, la phase reste identique comme attendu. Elle n'a pas changé non plus suite au broyage dans l'éthanol. En revanche, elle est totalement décomposée suite au broyage dans l'eau distillée. L'analyse montre un mélange d'oxyde de bismuth sous la forme α et d'une phase cubique de type δ - Bi_2O_3 , probablement plus riche en erbium.

Une étude dilatométrique de ces poudres broyées dans différents solvants est présentée ci-dessous **figure 37**.

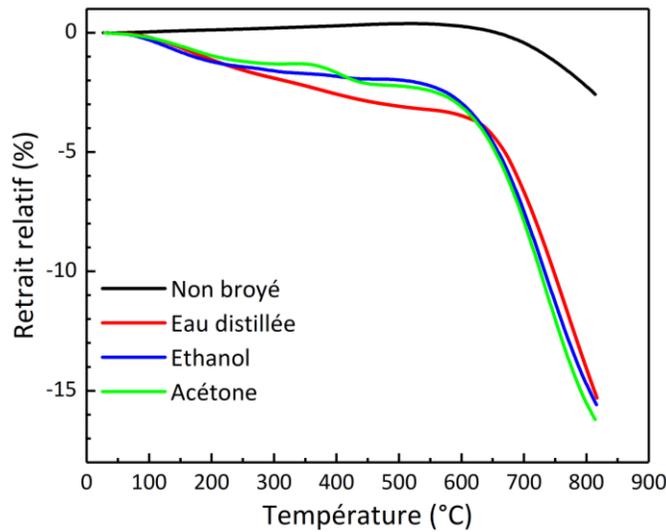


Figure 37. Etude dilatométrique réalisée sur la même poudre d'ESB broyée ou non dans différents solvants (eau distillée, éthanol ou acétone).

Quel que soit le solvant utilisé, l'action du broyage améliore clairement le frittage du matériau. Ici le retrait final à 800 °C des pastilles issues du broyage dans l'eau distillée, l'éthanol ou l'acétone sont respectivement de 15,3 %, 15,5 % et 16,3 % avec des vitesses de retrait assez similaires tandis que pour la pastille issue de la poudre non broyée, le retrait final n'est que de 2 %.

Les images de microscopie à balayage de ESB non broyé et suite au broyage dans les différents solvants sont données sur la **figure 38**.

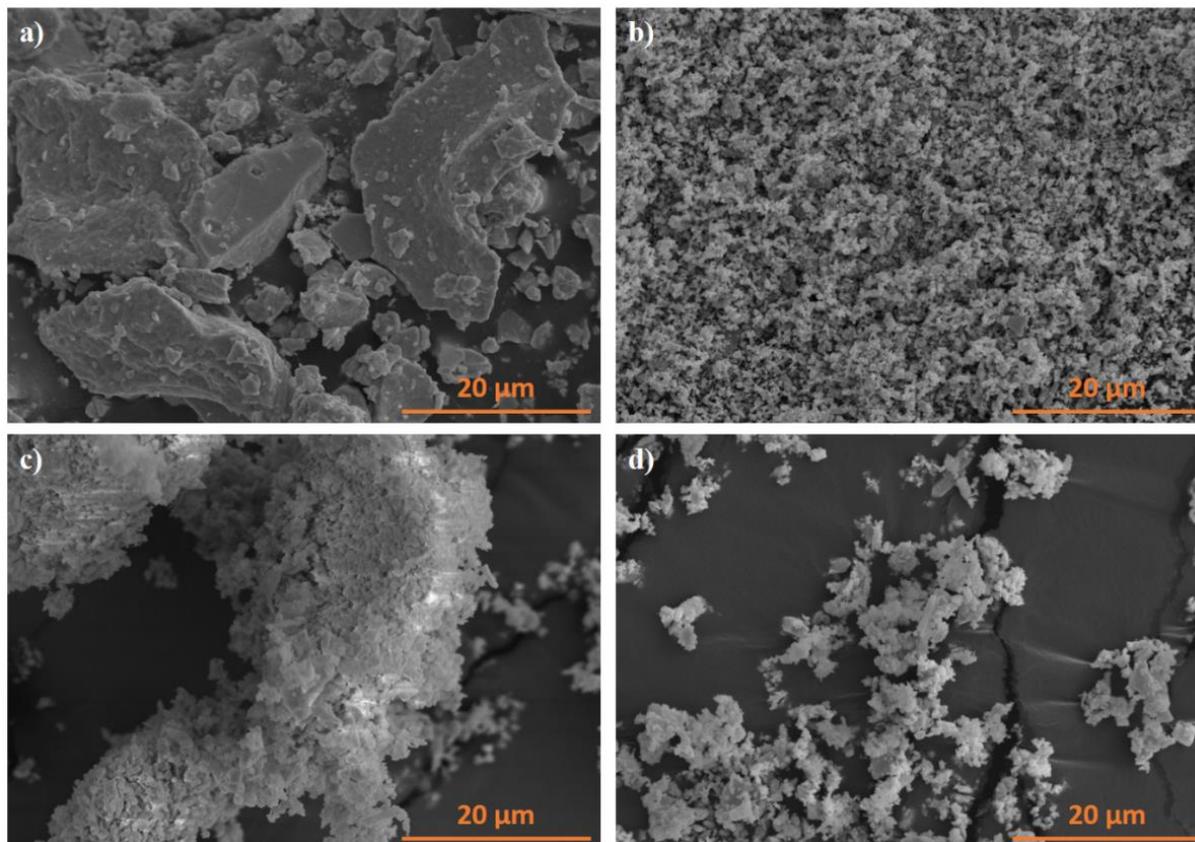


Figure 38. Images de microscopie électronique à balayage de ESB a) non broyé, et broyé pendant 2 h à 1000 tr.min⁻¹ dans b) l'acétone, c) l'éthanol et d) l'eau.

Le broyage diminue considérablement la taille des grains. Cette taille plus faible explique les retraits observés. Bien que cette étude soit effectuée sur un nouveau lot de poudre, les observations pouvant être émises concernant ESB non broyé et ESB broyé dans l'acétone sont identiques à celles précédemment décrites, **figure 32**, montrant la reproductibilité des mesures. L'étape correspondant au frittage majeur du matériau est commune aux différents échantillons et démarre entre 600 °C et 650 °C. Les solvants organiques, acétone et éthanol, permettent un abaissement de la température d'environ 50 °C comparé à l'eau. Le retrait à 100 °C est commun aux trois pastilles issues de poudres broyées. L'étape à 327 °C est en revanche caractéristique du broyage à l'acétone.

L'analyse par diffraction X de chaque échantillon après la mesure dilatométrique a montré l'obtention d'une phase d'ESB pure, même pour la poudre broyée dans l'eau qui s'était décomposée au cours du broyage.

Dans le but de comprendre les différentes étapes observées par dilatométrie, des analyses thermogravimétriques sous air (ATG) ont été réalisées sur les différentes poudres non broyée et broyées. Une mesure de calorimétrie différentielle (DSC) a également été réalisée sous air pour les échantillons broyés dans l'éthanol et l'acétone. Une rampe de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est utilisée pour les deux analyses et les mesures sont réalisées jusqu'à respectivement $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les résultats sont présentés **figure 39**.

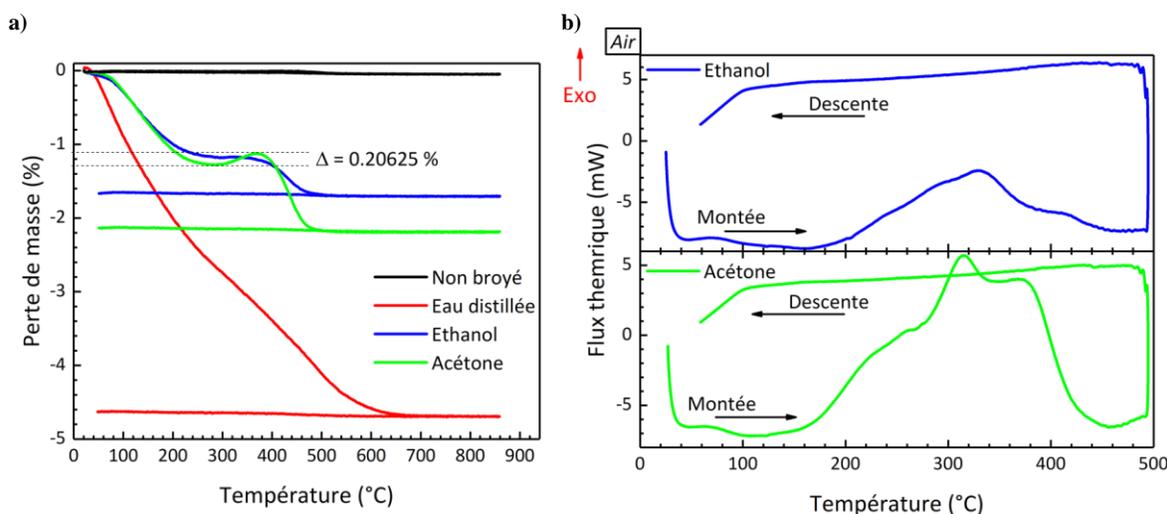


Figure 39. a) Analyses thermogravimétriques sous air de la poudre d'ESB non broyée et broyée dans différents solvants et b) calorimétrie différentielle à balayage sous air de la poudre d'ESB broyée dans l'acétone ou l'éthanol.

L'analyse thermogravimétrique de la poudre non broyée ne montre aucune perte de masse. La poudre broyée dans l'eau distillée montre une perte continue de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, la phase s'étant décomposée dans l'eau, la formation d'hydroxydes ou de carbonates non détectés par diffraction X n'est pas à écarter. Alors qu'aucun signal n'est observé en ATD pour la poudre non broyée (courbes reportées en **annexe 4**), la poudre broyée dans l'eau présente au chauffage un pic endothermique à $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui correspond probablement à la reformation de la phase ESB (courbe reportée en **annexe 4**). En revanche pour les poudres broyées dans l'éthanol ou l'acétone, une première perte est visible entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis une seconde est visible à

370 °C jusqu'à 500 °C, **figure 39-a**). Ces deux pertes totalisées correspondent respectivement pour la poudre broyée à l'éthanol et celle à l'acétone à 1,6 % et 2 %. Ces pertes de masse sont associées à une augmentation du flux thermique observée dans le même domaine de température par calorimétrie différentielle à balayage, **figure 39-b**). L'intégration des signaux montre que la chaleur dégagée par l'échantillon broyé dans l'acétone est presque 4 fois supérieure à la chaleur dégagée par l'échantillon broyé dans l'éthanol. Ces signaux correspondent probablement à la combustion des molécules organiques adsorbées en surface ou au moins à leur désorption. Pour le confirmer, une analyse thermogravimétrique couplée avec de la spectrométrie de masse a été réalisée sur l'échantillon broyé dans l'acétone, **figure 40**. Le suivi des masses 43, qui peut être attribuée au fragment d'acétone $C_2H_3O^+$, et 44 qui correspond au CO_2 , confirme un dégagement dans ce domaine de température. Une évolution de la masse 46 a également été observée mais n'a pas pu être attribuée à un fragment.

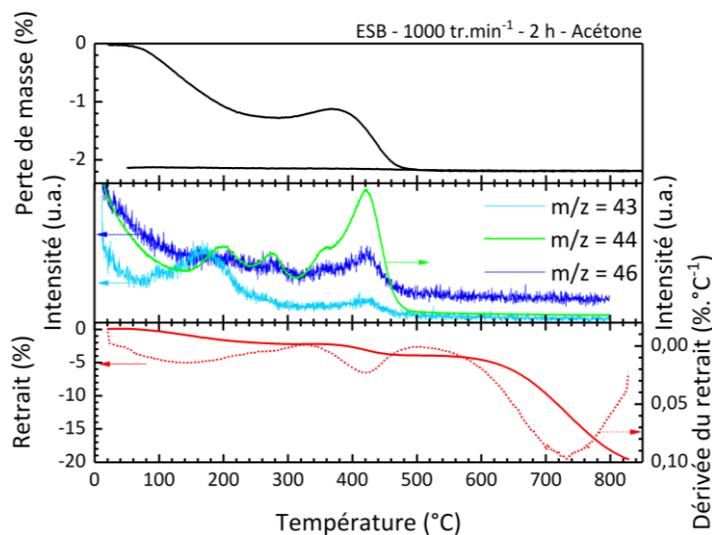


Figure 40. Analyse thermogravimétrique de ESB broyé dans l'acétone à 1000 tr.min⁻¹. Signal de spectrométrie de masse lors de l'analyse thermogravimétrique de ESB broyé dans l'acétone à 1000 tr.min⁻¹. Courbe de retrait de l'ESB broyé dans l'acétone à 1000 tr.min⁻¹ ainsi que la dérivée.

A noter que les domaines de température où se produisent les phénomènes pour les poudres broyées dans l'éthanol et dans l'acétone correspondent aux domaines où précédemment ont eu lieu les accidents en dilatométrie, **figure 37**. La corrélation de ces phénomènes simultanés signifierait qu'il y a un lien entre le retrait des pastilles et le départ des fragments organiques. Le départ de ces fragments organiques accroissant le retrait par leur départ.

En outre, juste avant cette perte de masse, ESB broyé dans l'acétone montre une légère prise de masse dès 280 °C. Les analyses thermogravimétriques étant effectuées sous air, cette prise de masse pourrait correspondre à une oxydation du composé. Il est intéressant de remarquer que la température de 280 °C est assez proche du point de fusion du bismuth métal, situé à 271 °C.

Aussi, suite à l'analyse thermogravimétrique sous air de la poudre broyée à 1000 tr.min⁻¹ dans l'acétone, **figure 39-a**), montrant une prise de masse du composé vers 280 °C, des analyses de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été effectuées pour identifier les degrés d'oxydation du bismuth et de l'erbium contenus dans ce matériau. Des analyses ont également été réalisées sur le composé non broyé pour référence. Les spectres issus de ces analyses sont présentés sur la **figure 41**.

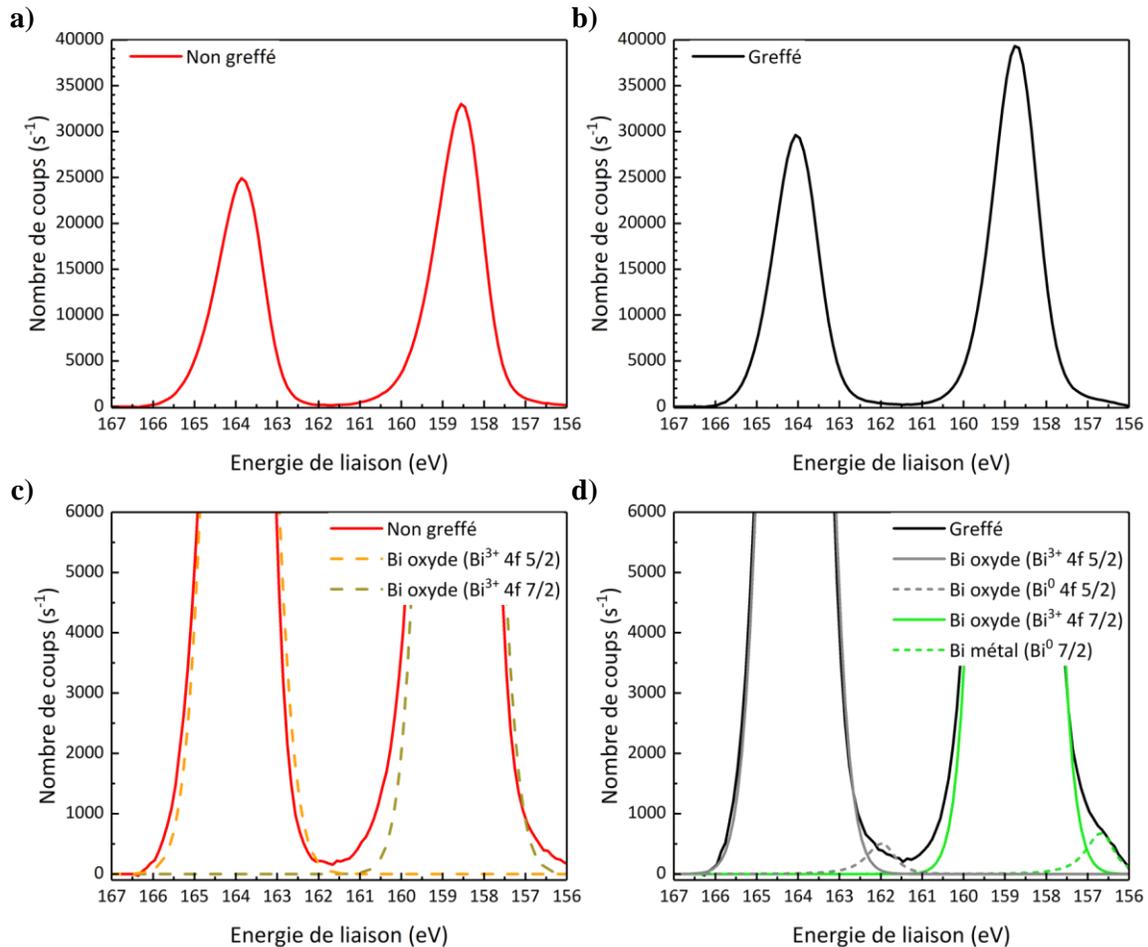


Figure 41. Analyse XPS de ESB **a)** non broyé et **b)** broyé dans l'acétone à 1000 tr.min⁻¹ pendant 2 h avec respectivement **c)** et **d)** les réponses du bismuth dans son état d'oxydation considéré.

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X de l'échantillon non greffé, **figure 41-a**), montrent deux signaux correspondant à l'énergie des électrons 4f 5/2 et 4f 7/2 émis par du bismuth au degré d'oxydation III, **figure 41-c**). Pour l'échantillon greffé, un épaulement des pics à respectivement à exactement 162 eV et 157,4 eV montre la présence de bismuth à l'état réduit, **figure 41-d**). Le broyage dans l'acétone induirait donc une réduction partielle de l'oxyde de bismuth en parfaite cohérence avec le changement de couleur observé à savoir une poudre de couleur grise. En mettant en relation ce résultat avec l'analyse thermogravimétrique de ESB broyé, la prise de masse visible entre 280 °C et 380 °C pourrait correspondre à la ré-oxydation du bismuth. Le bismuth métal est effectivement liquide à 271 °C. Une fois liquide, il peut facilement se ré-oxyder, ce qui expliquerait la prise de masse observée. On pourrait alors imaginer que la fusion du bismuth d'une part et sa ré-oxydation d'autre part aident au frittage de la céramique.

A ce stade, il n'est pas possible de savoir si le retrait mesuré à 400 °C est lié au départ de fragments d'acétone ou s'il est lié à la formation de joints de grains facilitant la cohésion des particules greffées. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tenté de comparer la réponse par spectroscopie d'impédance électrochimique de compacts de poudre broyée dans l'acétone non traité thermiquement et de poudre broyée dans l'acétone, traitée à 500 °C avant compactage pour éliminer l'effet du « greffage ». La manipulation a donc consisté à prendre un lot de poudre issue de la même co-précipitation et broyée à 1000 tr.min⁻¹ pendant 2 h dans de l'acétone. Une partie de cette poudre est compactée (presses uniaxiale et isostatique) sous forme d'une pastille puis frittée à 500 °C pendant 2 h, échantillon appelé « greffé ». Le second lot de poudre est quant à lui initialement recuit à 500 °C pendant 2 h de façon à éliminer les fragments organiques de surface issus de l'acétone. Cette poudre ayant perdu ses molécules de greffage a ensuite été pastillée de la même manière et recuite à 500 °C pendant 2 h, échantillon appelé « non greffé ». Pour finir, la conductivité ionique des deux pastilles obtenues est mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) en recouvrant d'or les deux faces pour collecter le courant. Le programme de mesure débute à 200 °C. Néanmoins les performances de ces pastilles à cette température étant tellement mauvaises, aucune mesure électrochimique convenable ne peut être extraite. Ce n'est qu'à partir de 275 °C, et pour la pastille greffée préalablement, qu'une première mesure peut être extraite induisant la présence de conduction ionique satisfaisante. Pour la pastille non greffée préalablement, la conduction ionique n'est mesurable qu'à partir de 300 °C.

Les spectres d'impédance électrochimique obtenus à 400 °C pour l'échantillon « greffé » et l'échantillon « non greffé » sont présentés **figure 42**.

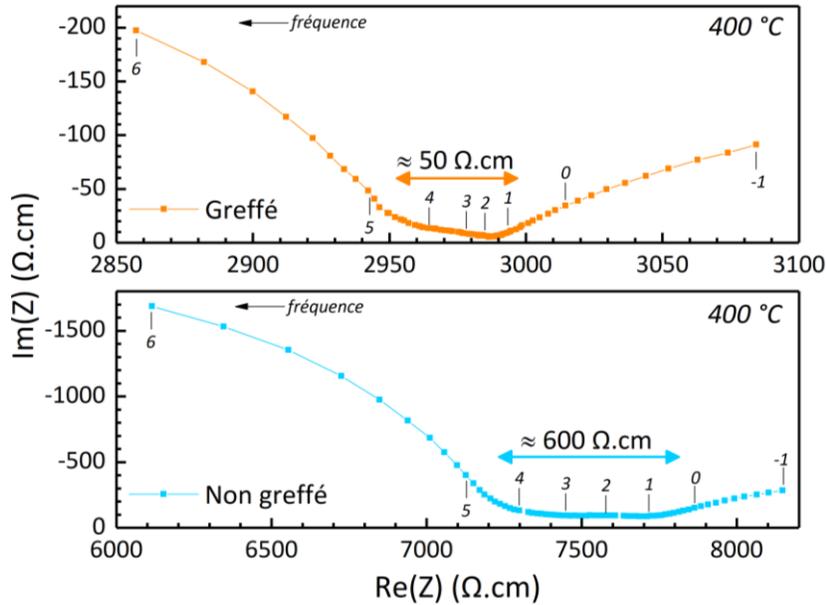


Figure 42. Mesure électrochimique à 400 °C montrant la réponse aux joints de grains des échantillons greffé et non greffé préalablement.

La résistance aux joints de grains est douze fois plus faible pour l'échantillon « greffé » préalablement. En termes de conductivité cela correspond respectivement pour les échantillons « greffé » et « non greffé » à $2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et à $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. La conductivité aux joints de grains est dix fois plus élevée avec l'échantillon greffé préalablement. Cela signifie que les particules de l'échantillon greffé sont plus proches les unes des autres. Les résistances d'électrolyte sont respectivement de 2990 $\Omega \cdot \text{cm}$ et 7800 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour les échantillons « greffé » et « non greffé ».

La conductivité ionique entre 275 °C et 600 °C de ces électrolytes est présentée **figure 43**.

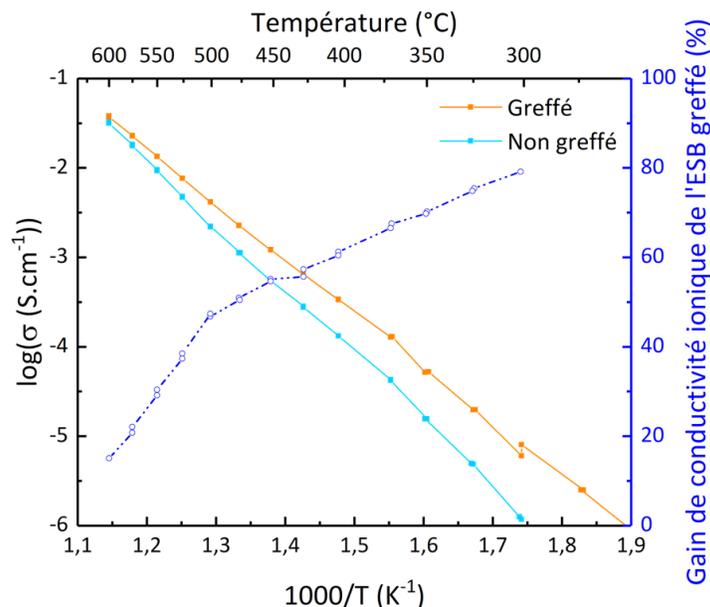


Figure 43. Conductivités ioniques d'ESB préalablement greffé et d'ESB non greffé par des molécules d'acétone. L'abscisse Y(2) présente le gain de conductivité ionique en utilisant un électrolyte greffé préalablement.

Le tracé bleu dur (axe Y(2)) met en évidence le gain de conduction ionique apporté par le greffage chimique dû à l'acétone. Ce gain atteint jusqu'à 80 % à basse température. Comme attendu, ce gain diminue en s'approchant de la température de frittage mais reste néanmoins de 15 % à 600 °C. Ce gain de conductivité ionique montre que la densification du matériau greffé préalablement est meilleure que pour l'échantillon non greffé. Au-delà, les deux courbes se rejoignent et les conductivités sont du même ordre de grandeur que celle mesurée pour un échantillon fritté à 850 °C pendant 12 h issu de poudre non broyée (**figure 26**).

Afin de vérifier l'intérêt du broyage des poudres à base d'oxyde de bismuth dans l'acétone, la même expérience a été réalisée sur les poudres de LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) qui seront étudiées dans le **Chapitre III** et sur deux phases à base d'oxyde de bismuth, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+\delta}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ qui seront étudiées dans le **Chapitre IV** comme constituants d'électrodes composites innovantes avec ESB. Les courbes dilatométriques mesurées sur des pastilles préparées à partir de poudres broyées à 1000 tr.min^{-1} pendant 2 h dans de l'acétone et les ATG réalisées dans les mêmes conditions que précédemment pour les trois familles de composés sont reportées sur les **figure 44**, **figure 45** et **figure 46**.

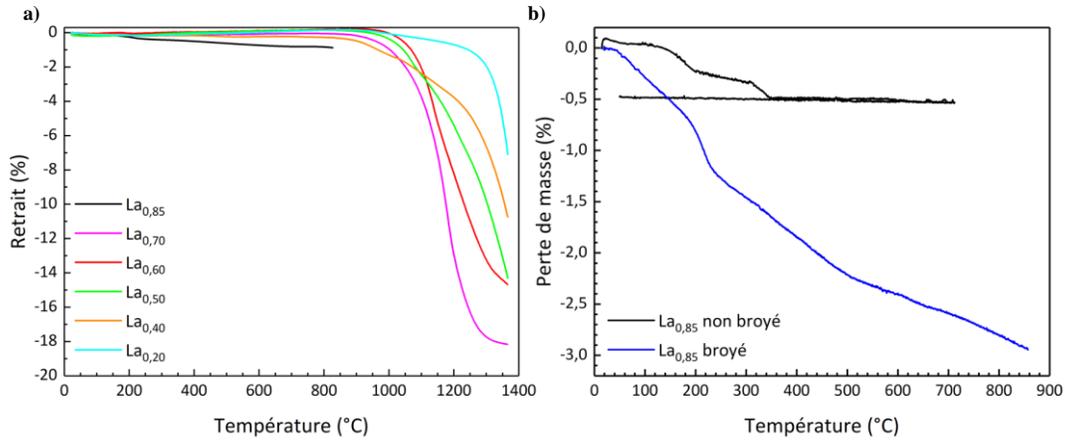


Figure 44. a) Analyse dilatométrique des différents $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (notés La_{1-x}) obtenus par voie solide issus de poudres broyées et b) analyse thermogravimétrique de $La_{0,85}$ non broyé et broyé.

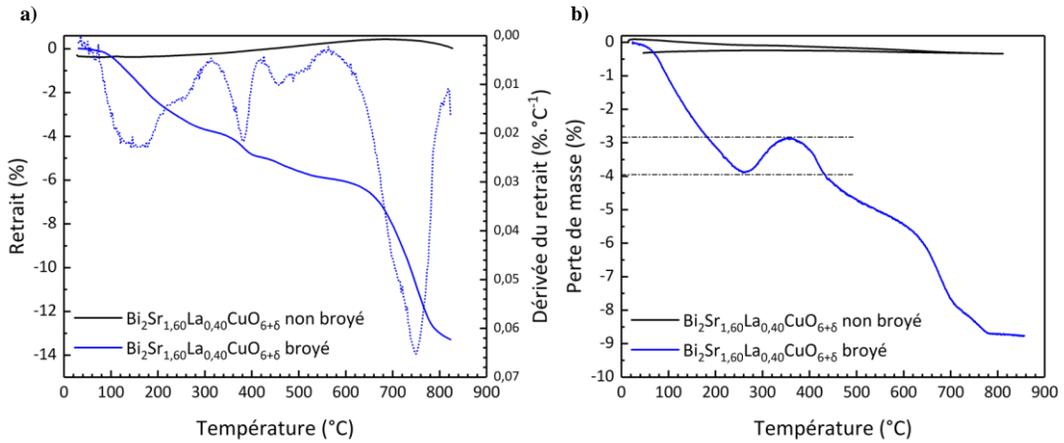


Figure 45. Analyses a) dilatométrique et b) thermogravimétrique, de $Bi_2Sr_{1,60}La_{0,40}CuO_{6+\delta}$, obtenu par voie solide, non broyé et broyé.

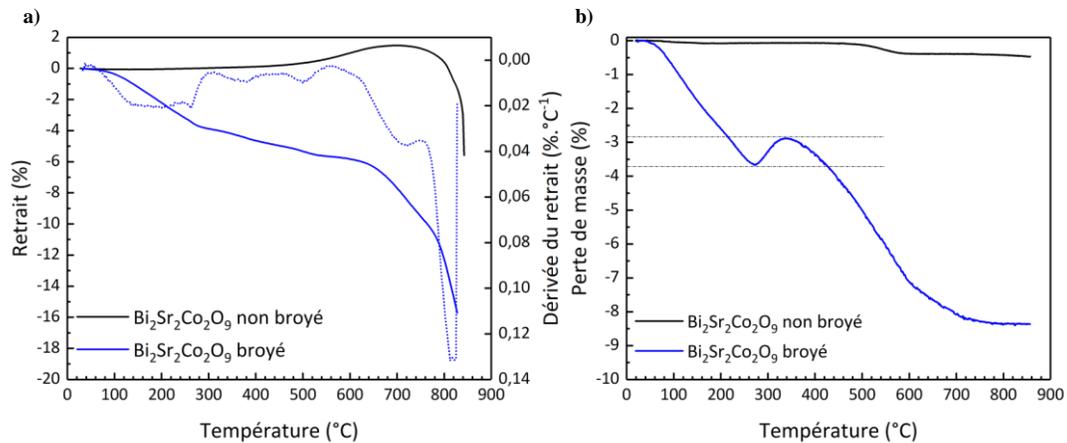


Figure 46. Analyses a) dilatométrique et b) thermogravimétrique, de $Bi_2Sr_2Co_2O_9$, obtenu par voie solide, non broyé et broyé.

Alors qu'une perte de masse de 3 % est observée pour la phase LSM ($\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}$) broyée contre 0,5 % pour la phase non broyée, aucun accident n'est observé entre 300 °C et 400 °C sur les courbes dilatométriques (**figure 44**). Au contraire, pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+\delta}$, le matériau broyé montre un retrait significatif dès 100 °C et un retrait à 850 °C de 14 % alors que le frittage n'a pas démarré pour le matériau non broyé à cette température. Ce retrait s'accompagne d'une perte de masse jusqu'à 300 °C avant qu'une prise de masse soit observée à 380 °C, comme vu précédemment pour l'ESB. Après 380 °C le matériau perd jusqu'à 9 %, cette perte semble être la perte totale car un plateau est atteint à 800 °C. De même, pour la cobaltite de bismuth et de strontium $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$, le matériau broyé montre un retrait significatif dès 300 °C et un retrait à 850 °C de 16 % comparé aux 6 % de retrait observés à 850 °C pour le matériau non broyé. Ce retrait s'accompagne d'une perte de masse jusqu'à 300 °C avant qu'une prise de masse soit observée à 380 °C. Après 380 °C le matériau perd jusqu'à 9 %, cette perte semble être la perte totale car un plateau est atteint à 800 °C. Pour les deux échantillons, un retrait est observé dans la même gamme de température intermédiaire, 300 °C à 400 °C tendant à confirmer le rôle joué par l'oxyde de bismuth, probablement réduit en surface lors du broyage dans l'acétone.

Conclusion

Cette étude a montré que des électrolytes denses de ESB et de DWSB pouvaient facilement être obtenus par frittage à 850 °C pendant 12 h d'une poudre préparée par co-précipitation pour ESB et à 800 °C pendant 16 h à partir d'une poudre préparée par voie solide pour DWSB. L'ESB utilisé lors de ces travaux a toujours été obtenu par co-précipitation tandis que le DWSB utilisé est toujours obtenu par la voie solide. Les mesures par spectroscopie d'impédance confirment des conductivités plus élevées pour DWSB. Les deux phases s'avèrent être métastables en-dessous de 600 °C mais nous pouvons espérer une absence de dégradation de ESB entre 600 °C et 800 °C pour des mesures de durée inférieure à 100 h. Il faudra par contre rester prudent quant à l'interprétation pour les mesures réalisées en-dessous de 600 °C.

Alors que le changement de couleur de ESB par broyage dans l'acétone aurait pu rester anecdotique, une étude plus poussée nous a permis de confirmer la présence de bismuth métal qui pourra s'avérer bénéfique pour l'accroche des électrodes en particulier pour les phases à base d'oxyde de bismuth instables en température. Aussi, dans la suite de l'étude, pour l'élaboration des électrodes composites, nous avons fait le choix d'utiliser une poudre d'ESB broyée à 1000 tr.min⁻¹ dans l'acétone pendant 2 h. L'étude des composite ESB-LSM constitue le chapitre suivant.

1. Jiang, N. & Wachsman, E. D. Structural Stability and Conductivity of Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3057–3064 (2004).
2. Verkerk, M. J., Keizer, K. & Burggraaf, A. J. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ system. *J. Appl. Electrochem.* **10**, 81–90 (1980).
3. Iwahara, H., Esaka, T., Sato, T. & Takahashi, T. Formation of high oxide ion conductive phases in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = La, Yb). *J. Solid State Chem.* **39**, 173–180 (1981).
4. Jung, D. W., Duncan, K. L. & Wachsman, E. D. Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of $(\text{DyO}_{1.5})_x\text{-(WO}_3)_y\text{-(BiO}_{1.5})_{1-x-y}$. *Acta Mater.* **58**, 355-363 (2010).
5. Kruidhof, H., Seshan, K., Lippens, B. C., Gellings, P. J. & Burggraaf, A. J. Bismuth oxide based ceramics with improved electrical and mechanical properties. *Mater. Res. Bull.* **22**, 1635–1643 (1987).
6. Wachsman, E. D. & Lee, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science (80)*. **334**, 935–939 (2011).
7. J. Rodriguez-Carvajal. Recent developments of the program Fullprof in Commission Powder Diffraction. *Inter. Union Crys . Newsl.* **26**, 12–19 (2001).
8. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
9. Jung, D. W., Duncan, K. L., Camaratta, M. A., Lee, T. K. & Nino, J. C. Effect of Annealing Temperature and Dopant Concentration on the Conductivity Behavior in $(\text{DyO}_{1.5})_x\text{-(WO}_3)_y\text{-(BiO}_{1.5})_{1-x-y}$. *J. Am. Ceram. Soc.* **1391**, 1384–1391 (2010).
10. Kruidhof, H., Seshan, K., van de Velde, G. M. H., de Vries, K. J. & Burggraaf, A. J. Bismuth oxide based ceramics with improved electrical and mechanical properties. *Mater. Res. Bull.* **23**, 371–377 (1988).

Chapitre III.

Les manganites de lanthane substitués au strontium

Une partie de ces résultats a été valorisée à la « 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) » qui s'est tenue à PyeongChang en Corée du Sud du 16 au 21 juin 2019.

Chapitre III. Les manganites de lanthane substitués au strontium

Introduction

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) est l'un des matériaux de cathode SOFC à haute température les plus étudiés.¹⁻³ En raison de sa conductivité purement électronique, il doit être utilisé en association avec un conducteur ionique afin d'assurer la conduction mixte de l'électrode. La réaction de réduction de l'oxygène a lieu aux points triples (TPB), c'est-à-dire à la jonction du conducteur électronique (LSM), du conducteur ionique (YSZ) et de l'oxygène gazeux. Après de nombreuses années de recherche sur ces cathodes composites, le mécanisme exact de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) fait toujours l'objet de débats, mais il est généralement admis que les deux étapes limitantes sont la migration de l'oxygène à la surface du LSM et leur transfert au sein de la zircone stabilisée.^{4,5}

Il a été montré, dans le cas des électrodes composites LSM-YSZ, que l'augmentation de la teneur en strontium dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ jusqu'à environ $x = 0,50$ était bénéfique à la fois pour la conductivité électronique mais aussi pour la résistance de polarisation.⁵⁻⁷ Cependant, les compositions comprises dans la gamme $x = 0,15$ et $x = 0,20$ sont généralement sélectionnées en raison de leur compatibilité mécanique avec YSZ,⁸ et un faible déficit en site A est généralement introduit pour limiter la formation des phases isolantes $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et de SrZrO_3 .^{9,10}

Comme écrit dans le **Chapitre I**, les avantages de la combinaison en composite du LSM avec des phases d'oxyde de bismuth stabilisé hautement conductrices et actives plutôt que la YSZ typique ont été identifiés.¹¹⁻¹⁶ Ces différentes publications démontrent la nécessité d'utiliser un matériau d'électrolyte identique au conducteur ionique choisi au sein de l'électrode composite. Les travaux représentés par les courbes rose et orange montrent notamment que pour l'utilisation d'ESB (courbe rose)¹⁷ comme électrolyte permet de réduire de 60 % l'ASR des cellules symétriques par rapport à l'utilisation d'un électrolyte de GDC (courbe orange)¹⁷. Des effets de synergies, non expliqués à ce jour, permettent d'augmenter la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène à l'interface électrode-électrolyte.^{17,18}

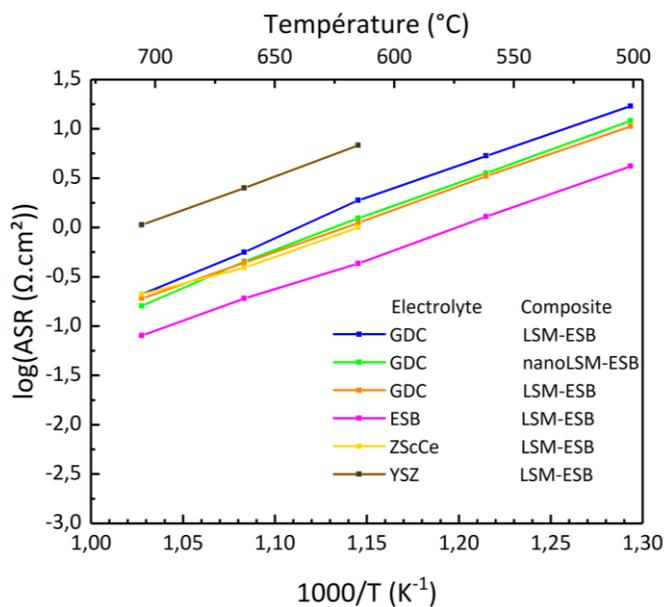


Figure 47. Présentation non exhaustive de l'ASR des cellules symétriques constituées d'électrodes composites ESB-LSM avec différents électrolytes. Courbes bleue et verte,¹⁸ orange et rose,¹⁷ jaune¹⁵ puis marron.¹⁹

Les différents électrolytes utilisés sont la zircone stabilisée à l'oxyde de scandium contenant une fraction de cérium de formule $(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,05}(CeO_2)_{0,01}$ (courbe jaune)¹⁵, la zircone dopée au gadolinium (courbes bleue et verte¹⁸ puis orange¹⁷), la zircone stabilisée à l'yttrium (courbe marron¹⁹) ou bien l'ESB (courbes rose¹⁷ et violette¹⁸).

Ces électrodes sont devenues des candidates intéressantes pour les applications à basse température notamment lorsqu'il a été montré que l'utilisation de l'oxyde de bismuth stabilisé à l'erbium à la fois sur la cathode et sur l'électrolyte permettait une diminution de 60 % de l'ASR par rapport à la même électrode déposée sur de la zircone dopée stabilisée.²⁰ Le test de cellule complète de ces électrodes sur l'électrolyte bicouche ESB/GDC a révélé une puissance de 1 W.cm^{-2} à 650 °C .²⁰

Par ailleurs, le procédé d'élaboration de l'électrode composite est un facteur important à prendre en compte, notamment montré dans les travaux de J.W. Park *et al.*, qui, par un procédé d'infiltration du LSM au sein d'une électrode d'ESB déjà formée, réussissent à diminuer de 30 % l'ASR de leur système par rapport à une électrode déposée par sérigraphie.¹⁸ Le réseau poreux d'ESB préalablement formé est immergé dans une solution d'eau distillée et d'éthanol en rapport volumique 1/1 contenant un mélange de nitrates de lanthane, de nitrates strontium, de nitrates de manganèse et de glycine, cette dernière étant nécessaire pour initier la réaction

par auto-combustion qui conduit à l'obtention des manganites de lanthane. Cette réaction a lieu sous air dans un four programmé à 800 °C. Cette élaboration par infiltration permet d'obtenir des nanoparticules de LSM au sein du réseau d'ESB.¹⁸ La diminution de 30 % en ASR pour ces derniers systèmes est due à l'augmentation du nombre de points triples du fait de la diminution de taille des particules de LSM (de l'ordre du nanomètre) qui augmentent la surface spécifique de LSM et donc le nombre de sites catalytiques (courbes bleue et verte). Cette conclusion a aussi été confirmée par J.W Park *et al.*,¹⁸ relatant des études précédentes. Ces différentes études montrent aussi que le ratio massique le plus performant est le 50-50.¹⁵

Pour finir, une étude récente de N. Ai *et al.*,²¹ montre l'importance de la différence de taille entre les particules d'ESB et de LSM. Ils ont mis en évidence qu'un mélange classique de poudre ne permettait pas d'avoir suffisamment de points de contact entre les matériaux. Leur synthèse décrit des cristallites de LSM décorées de nanoparticules d'ESB préparées via un procédé de gélification qui empêche la croissance des cristallites synthétisées et qui permet la décoration des particules de LSM par des nanoparticules d'ESB. En outre, suite à des mesures électrochimiques, des îlots sont visibles à l'interface électrode-électrolyte après avoir enlevé l'électrode avec une bande de papier adhésif. Ces îlots n'ont pas la morphologie de la couche poreuse. Ce ne sont pas des produits de réaction entre les éléments mais bien des particules de LSM encapsulées par l'ESB.²¹ Le rôle de ces îlots est très intéressant car ils permettent une migration rapide des ions O^{2-} à l'interface²¹, en accord avec les travaux de J.W. Park *et al.*,¹⁸ et K.T. Lee *et al.*,¹⁷ Dans toutes ces études, les teneurs en strontium des phases $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ont été maintenues proches de $x = 0,2$, c'est-à-dire la composition optimisée pour la compatibilité mécanique avec YSZ à haute température.

Depuis de nombreuses années, la solution solide $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ suscite beaucoup d'intérêt pour ses propriétés magnétiques et de transport. La caractérisation détaillée de ces phases est complexe notamment en raison des difficultés de contrôle de la stœchiométrie exacte en oxygène. La substitution du lanthane par du strontium est principalement compensée par l'oxydation du manganèse 3+. Par ailleurs, un phénomène d'oxydation spontanée des compositions riches en Mn^{3+} , *i.e.* faiblement substituées en strontium, se traduit par la formation de lacunes cationiques.²² Ce comportement implique des variations de la composition en fonction de l'histoire thermique des matériaux, comme l'ont montré les travaux de

Katayama *et al.*, **tableau 8**.²² En effet, le taux de Mn^{4+} est plus faible quand les échantillons sont frittés sous azote.

Tableau 8. Proportion de Mn^{4+} au sein du manganite de lanthane suite à un frittage à 1300 °C en fonction du taux de strontium inséré et de l'atmosphère de frittage.²²

Mn ⁴⁺ /Mn _{total} (%) pour une température de frittage de 1300 °C		
X	Frittage sous air	Frittage sous azote
0	23	3
0,10	30	10
0,15	33	14
0,20	35	19
0,30	40	-
0,40	47	-
0,50	58	-

La **figure 48** permet de mettre en évidence l'influence de la proportion de Mn^{4+} au sein de la structure sur la conductivité électronique du $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.²²

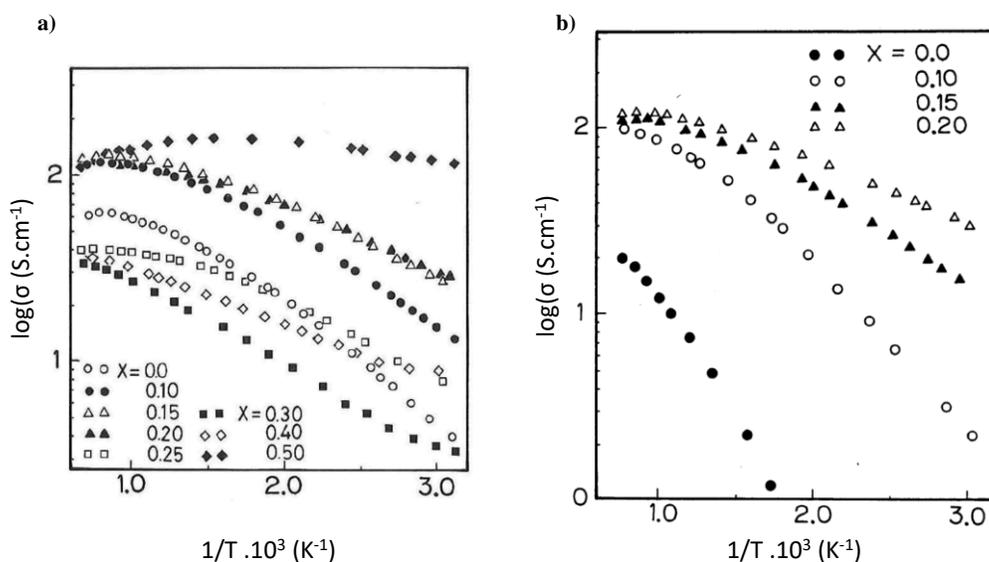


Figure 48. Mesures de conductivité électronique des échantillons $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ suite au frittage à 1300 °C **a)** sous air et **b)** sous azote.²²

Suite au frittage sous azote, la conductivité électronique est plus faible du fait d'une proportion plus faible en Mn^{4+} . Par ailleurs, pour un échantillon de composition $La_{0,90}Sr_{0,10}MnO_3$, fritté sous azote, les mesures de conductivité électronique d'abord réalisées sous azote puis sous air, montrent, comme attendu, de meilleures performances sous air, **figure 49**.

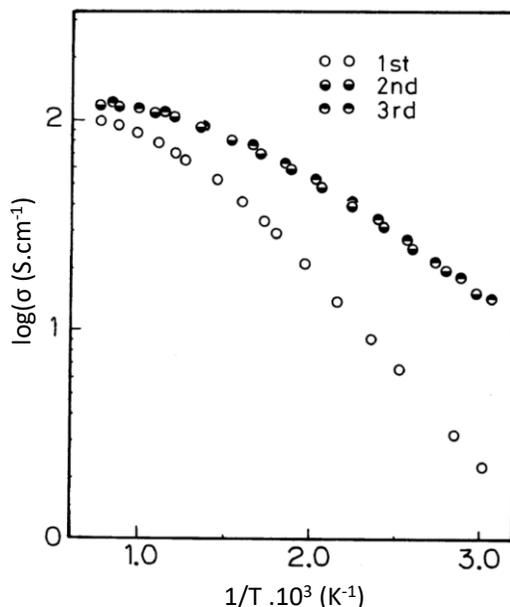


Figure 49. Conductivité électronique de $La_{0,90}Sr_{0,10}MnO_3$ sous azote, puis sous air après un frittage initial effectué sous azote.²²

Aussi, suite aux mesures sous azote, le composé s'écrit $La_{0,90}Sr_{0,10}Mn^{3+}_{0,90}Mn^{4+}_{0,10}O_3$ alors que suite à la mesure sous air, et incorporation en oxygène, il est de formule $La_{0,90}Sr_{0,10}Mn^{3+}_{0,72}Mn^{4+}_{0,28}O_{3,09}$, montrant que la proportion d'oxygène dans le composé joue un rôle primordial sur la conductivité électronique du matériau.

Depuis de nombreuses années, la communauté scientifique travaille avec $(La_{0,80}Sr_{0,20})_xMnO_3$, sous forme d'électrodes composites. C'est ainsi que Wachsman a obtenu une puissance de $1,31 W.cm^{-2}$ à 650 °C en utilisant une électrode composite à base d'ESB mélangé à ce manganite de lanthane et un électrolyte bicouche d'oxyde de bismuth stabilisé aux oxydes de dysprosium et de gadolinium (DGSB) sur une couche de cérine dopée.²³ L'utilisation de la composition $(La_{0,80}Sr_{0,20})_xMnO_3$ provient toutefois d'une transposition directe des recherches sur les piles hautes températures à base de YSZ. En outre, l'électrolyte étant différent et les propriétés de conduction électronique fonction du taux de strontium dans LSM, nous avons repris l'étude de ces composites afin de déterminer la composition la plus adaptée aux piles

basse température à base d'ESB. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à décrire en détails les propriétés structurales et de transport des différentes compositions utilisées puis nous avons étudié leurs performances catalytiques sur cellules symétriques dans un deuxième temps avant d'aborder l'effet de la microstructure sur les performances.

Synthèse et description structurale des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, notées La_{1-x}

Ces phases ont été préparées par voie solide à partir des précurseurs mélangés en proportions stœchiométriques. Ces précurseurs sont l'oxyde de lanthane La_2O_3 (Alfa Aeser, 99,9 %), le carbonate de strontium SrCO_3 (préalablement séché à l'étuve, Sigma Aldrich, 99,9 %) et l'oxyde de manganèse MnO (Alfa Aeser, 99,99 %). Les conditions de synthèse nécessitent une température finale de 1400 °C pendant 12 h avec une rampe de 5 °C.min⁻¹. Jusqu'à trois recuits et broyages intermédiaires sont nécessaires pour obtenir une phase pure. Les manganites de lanthane substitués au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (appelés La_{1-x} par la suite) présentent une structure basée sur la structure cubique de la pérovskite. Le site A en coordinance 12 est occupé par des cations $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ répartis en fonction de leur stœchiométrie et le site B est occupé par les atomes de manganèse. De petites différences sont observées dans les paramètres structuraux rapportés de la littérature en raison de l'influence des conditions de synthèse et/ou de recuit du LSM. Les compositions étudiées présentent une distorsion soit hexagonale ($R\bar{3}c$, $x \leq 0,4$) soit orthorhombique ($Pnma$, $x \geq 0,5$), **figure 50**.

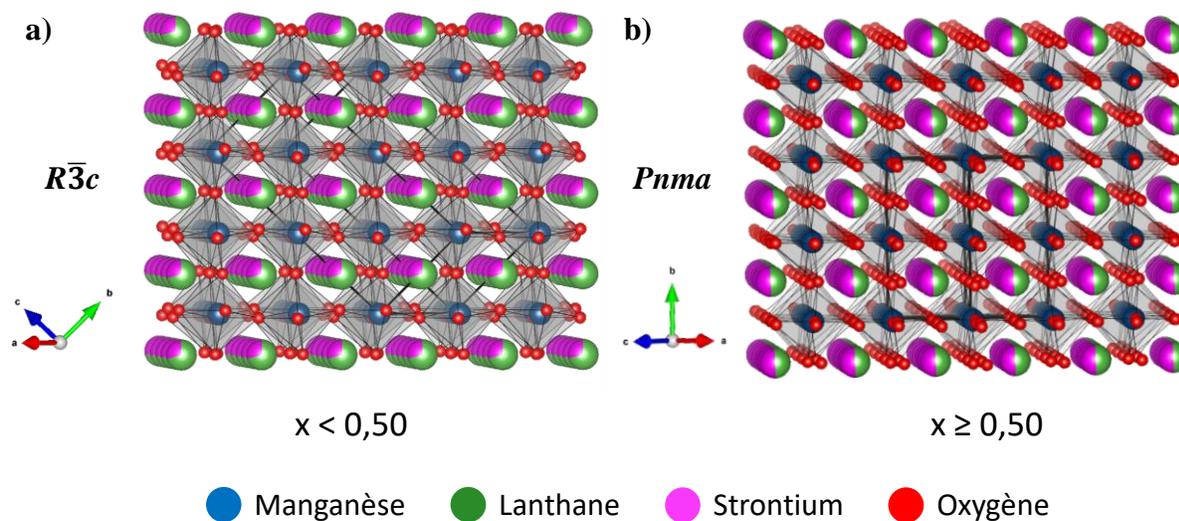


Figure 50. Structures a) $R\bar{3}c$ et b) $Pnma$, à 298 K des conducteurs électroniques La_{1-x} utilisés en fonction de x .

Ce changement de symétrie est clairement mis en évidence par l'éclatement du pic à 47 ° (visible **figure 51-a**). Afin de faciliter la comparaison entre les deux symétries, les paramètres de maille sont transposés dans une maille pseudo-cubique correspondant à l'aristotype (**figure 51-b**).

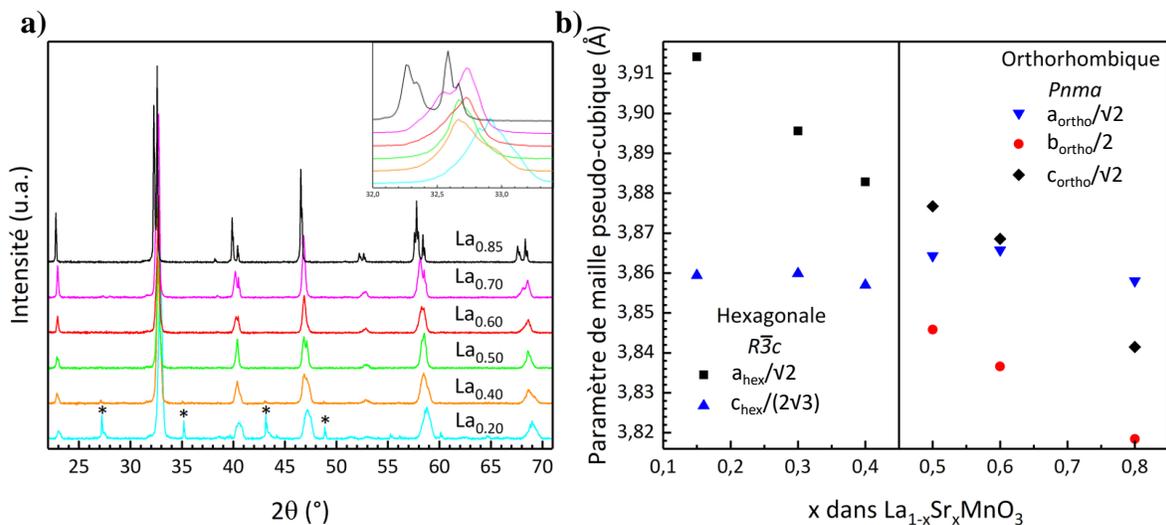


Figure 51. a) Diffractogrammes des La_{1-x} étudiés (obtenus par voie solide) et **b)** l'évolution pseudo-cubique du paramètre de maille en fonction du taux de strontium.

Le facteur de Goldschmidt de la série La_{1-x} évolue de 0,95 pour x = 0 à 1,04 pour x = 1. Ainsi, pour les compositions riches en lanthane, les cations du site A sont plus petits que le site interstitiel et les paramètres de maille diminuent du fait du plus petit rayon du manganèse lorsqu'il est oxydé par la substitution du La³⁺ par le Sr²⁺. Inversement, les cations du site A des compositions riches en strontium sont trop volumineux pour tenir dans le site interstitiel de la structure pérovskite cubique. La forme stable de SrMnO₃ présente une structure de type pérovskite hexagonale. Une solution solide complète entre LaMnO₃ et SrMnO₃ n'est donc pas obtenue. Ceci explique la croissance de pics d'impuretés visibles sur les diffractogrammes des rayons X de La_{0,40} et La_{0,20}, **figure 51-a**). La concentration massique de l'impureté SrMnO₃ avec une structure pérovskite 4H-hexagonale (P6₃/mmc) dans ces deux échantillons a été évaluée à 2 % et 6 %, respectivement, par affinement de Rietveld. Les phases riches en lanthane sont de symétrie hexagonale alors que les phases riches en strontium sont orthorhombiques. En dépit de l'évolution apparemment continue des paramètres de maille, le groupe d'espace Pnma n'est pas un sous-groupe de R $\bar{3}c$. Ce changement de symétrie suggère donc un changement du

mécanisme de distorsion plutôt qu'une transition de phase continue d'une maille cubique à une maille hexagonale ou orthorhombique.

La distorsion hexagonale est liée à la stœchiométrie en oxygène des compositions La_{1-x} . Bien que la modification de l'état d'oxydation moyen des atomes de manganèse soit le principal mécanisme de compensation de charge dans le LSM, il a été clairement démontré que ces oxydes peuvent facilement capter ou libérer de petites quantités d'oxygène en fonction de l'historique de la composition ou du traitement thermique.²² La formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ est donc un moyen plus précis d'écrire les formules de LSM. En particulier, les compositions riches en lanthane devraient s'oxyder ($\delta > 0$) à l'air en raison du faible degré d'oxydation des atomes de manganèse. Il est intéressant de noter que la diffraction de neutrons ne permet pas de détecter la présence d'oxygène interstitiel, ce qui montre que le mécanisme d'oxydation ne résulte pas de l'insertion des oxo-anions dans le réseau, mais conduit à la formation de lacunes cationiques.²⁴ Aussi, à partir de travaux antérieurs montrant que des échantillons de LSM stœchiométriques ($\delta = 0$) sont obtenus par recuit sous argon à 900 °C pour des LSM de composition $x \leq 0,5$, nous avons évalué la sur-stœchiométrie en oxygène par analyse thermique sous argon des échantillons préparés (**figure 52**).^{25,26}

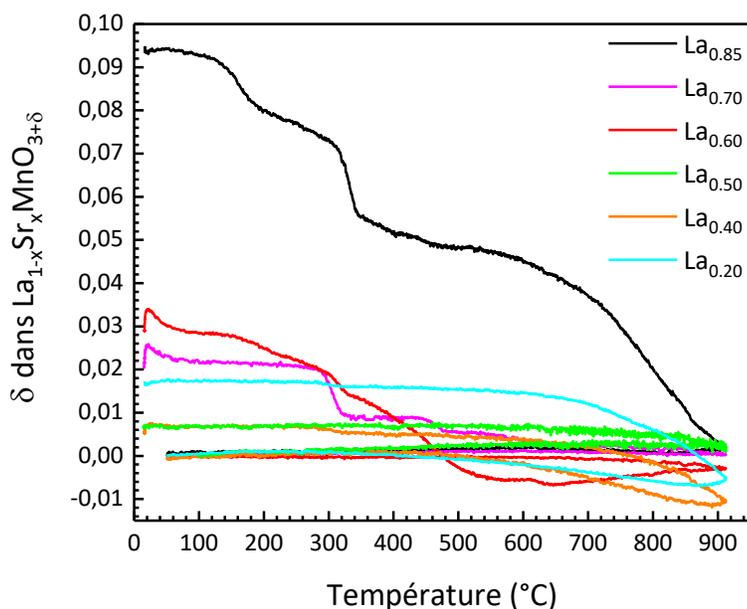


Figure 52. Détermination de la sur-stœchiométrie en oxygène des La_{1-x} étudiés par analyse thermogravimétrique sous argon.

Alors que les trois oxydes hexagonaux présentent des pertes de masse bien définies, les échantillons orthorhombiques de composition $x = 0,50$ et $x = 0,60$ ne présentent pratiquement aucune variation de masse. Ceci relie clairement la symétrie hexagonale à la sur-stœchiométrie en oxygène. De plus, les échantillons recuits sous flux d'argon sont tous orthorhombiques comme décrit précédemment.²⁶ Dans le cas de $\text{La}_{0,20}$, il est difficile de savoir si la perte de masse est liée à l'impureté ou à une sous-stœchiométrie en oxygène ($\delta < 0$) dans ces conditions de recuit. Toutefois, en raison des performances médiocres de ce matériau, cette question n'est pas approfondie. Les paramètres de maille de chaque phase La_{1-x} sont reportés dans le **tableau 9**.

Tableau 9. Paramètres de maille des La_{1-x} étudiés.

Composition	δ	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Degré d'oxydation moyen du Mn
$\text{La}_{0,85}$	0,09		5,53551(5)		13,3694(2)	3,3
$\text{La}_{0,70}$	0,02	$R\bar{3}c$	5,5092(5)		13,371(1)	3,3
$\text{La}_{0,60}$	0,03		5,4912(4)		13,361(1)	3,5
$\text{La}_{0,50}$	< 0,01		5,4650(3)	7,6917(4)	5,4825(3)	3,5
$\text{La}_{0,40}$	< 0,01	$Pnma$	5,467(2)	7,6732(1)	5,471(2)	3,6
$\text{La}_{0,20}$	< 0,01		5,4561(1)	7,6369(1)	5,4327(1)	3,8

Propriétés de transport des La_{1-x}

La stœchiométrie en oxygène influant sur la conductivité électrique des matériaux LSM, la conductivité électronique sous air de chaque échantillon a été mesurée pour simuler les conditions de mesures électrochimiques s'opérant à l'air (**figure 53**). Le protocole et les paramètres de la mesure sont donnés en **annexe 3**.

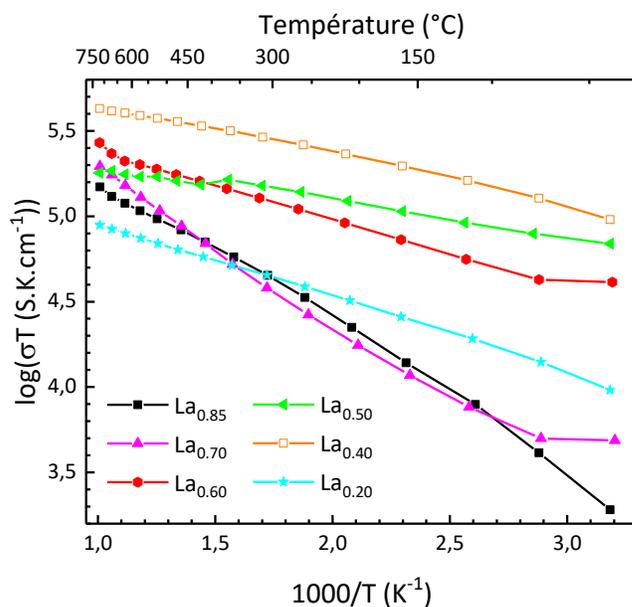


Figure 53. Conductivités électroniques des manganites de lanthane.

La conductivité électronique à basse température de ces matériaux est assez complexe en raison de l'interaction entre la concentration des porteurs de charge, des propriétés magnétiques et de la structure.

La **figure 53** montre que la conductivité augmente progressivement avec la teneur en strontium jusqu'à $x = 0,60$. Bien que la dépendance du logarithme de (σT) en fonction de la température ne soit pas exactement linéaire, une diminution de l'énergie d'activation est observée lorsque la teneur en strontium augmente, passant de 0,17 eV pour $x = 0,15$ à 0,05 eV pour $x = 0,40$. Ce comportement est typique des semi-conducteurs fortement dopés, où l'augmentation de la concentration en porteur de charge déclenche généralement un changement de comportement de semi-conducteur à un comportement métallique.²⁶ Comme attendu, un comportement métallique est observé pour $x > 0,175$, comme en témoigne le changement de pente en-dessous de 100 °C, pour $x = 0,30$ et $x = 0,40$.^{27,28} Cependant dans le cas présent, le comportement métallique ne semble pas survivre à la disparition de l'ordre ferromagnétique reporté autour de 90 °C pour ces deux compositions. Une augmentation supplémentaire de la teneur en Sr tend à diminuer la température de Curie de LSM, ce qui explique pourquoi la transition n'est pas visible pour $x \geq 0,50$.^{27,28} Il est généralement admis que la conductivité électronique d'un matériau d'électrode doit être d'au moins 100 S.cm⁻¹, l'ensemble de la solution solide $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ peut donc être considéré pour cette application.

L'analyse thermogravimétrique sous air de chaque échantillon, (**figure 54**), permet de s'assurer de l'absence de variation de la stœchiométrie en oxygène des matériaux dans la plage de température prise en compte pour l'évaluation des performances électrochimiques, à savoir de la température ambiante à 800 °C.

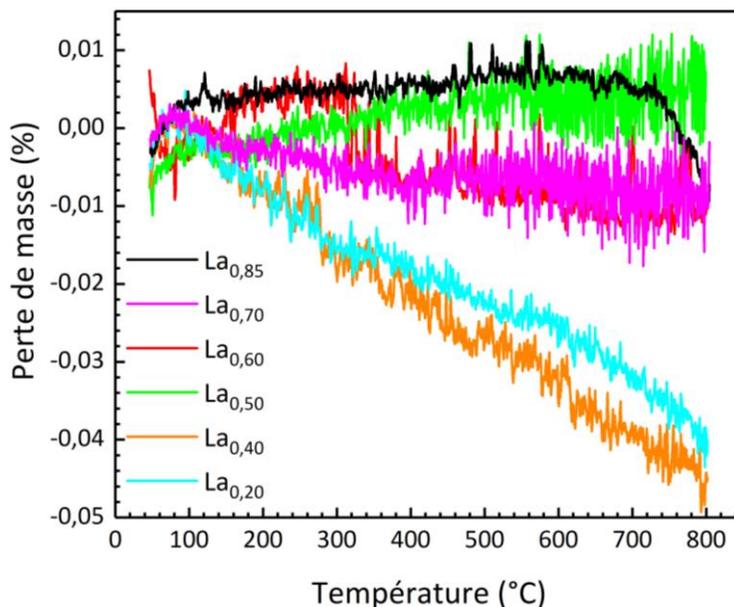


Figure 54. Analyse thermogravimétrique sous air des La_{1-x} .

Compatibilités physico-chimiques entre ESB et LSM

Compatibilité chimique entre ESB et LSM

La principale limitation des électrodes composites est la réactivité chimique entre les matériaux les constituant. En effet, que ce soit lors de l'accroche de l'électrode sur l'électrolyte (traitement thermique permettant une bonne cohésion entre l'électrode et l'électrolyte) ou de la mesure d'impédance électrochimique, il est souhaitable d'éviter les réactions chimiques entre les constituants qui aboutissent généralement à la formation de phases isolantes.

Afin de déterminer la température maximale d'utilisation de ces électrodes composites, des tests de réactivité entre le conducteur ionique (ESB) et le conducteur électronique La_{1-x} sont réalisés pour la composition $La_{0,85}$ jugée représentative de l'ensemble. Chaque mélange est constitué de 50 % en masse du conducteur ionique et 50 % en masse du conducteur électronique. Après broyage, ces mélanges sont passés au four pour une durée de 24 h à une température finale donnée. La réactivité est évaluée par diffraction des rayons X après chaque traitement

thermique. La **figure 55** présente l'affinement de Rietveld du diffractogramme X du composite ESB-La_{0,85} après recuit à 800 °C pendant 24 h.

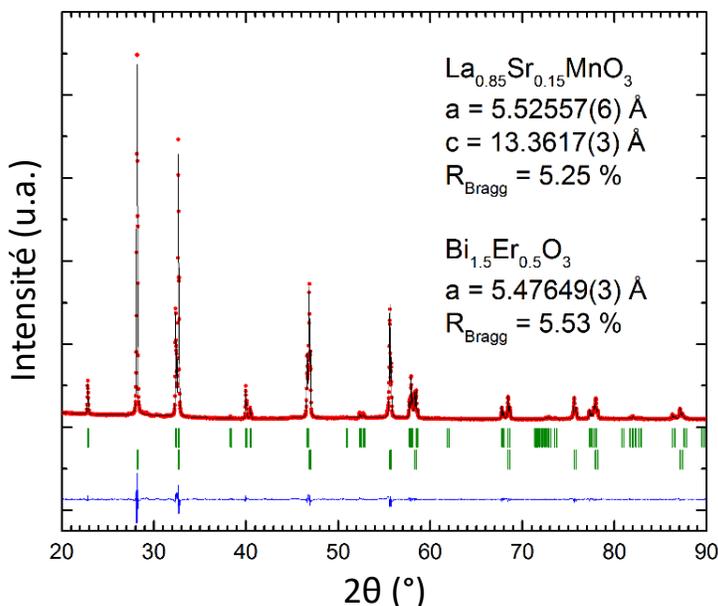


Figure 55. Affinement de Rietveld du diffractogramme X correspondant au mélange ESB-La_{0,85} recuit à 800 °C pendant 24 h sous air.

L'affinement confirme la présence de deux phases distinctes ne montrant aucune réactivité entre elles ni d'impureté. Cela rend compte de l'excellente compatibilité chimique de ces deux oxydes dans la plage de températures considérées. Par contre, une réaction entre les deux matériaux est observée à partir de 900 °C.

Compatibilité mécanique entre ESB et LSM

Les coefficients de dilatation thermique (TEC) de ces phases ont été mesurés par dilatométrie et parfois confirmés par diffraction des rayons X en température. Le calcul du TEC, selon la technique utilisée est décrit dans l'**annexe 3**.

Les valeurs des TEC mesurés par dilatométrie sont présentées dans le **tableau 10**. Ils sont comparés à celui du conducteur ionique Bi_{1,50}Er_{0,50}O₃.

Tableau 10. Coefficient de dilatation thermique des matériaux constituant les cellules symétriques

Composition	Domaine de mesure	α ($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
$\text{Bi}_{1,50}\text{Er}_{0,50}\text{O}_3$	30 °C - 600 °C	16,53
$\text{La}_{0,85}$	100 °C - 1200 °C	14,89
$\text{La}_{0,70}$	100 °C - 1200 °C	12,75
$\text{La}_{0,60}$	100 °C - 1200 °C	13,30
$\text{La}_{0,50}$	100 °C - 1200 °C	14,09
$\text{La}_{0,40}$	100 °C - 900 °C	13,57
$\text{La}_{0,20}$	100 °C - 1200 °C	14,50

En regard de la littérature, ces données sont légèrement plus élevées. Néanmoins les mesures de chaque échantillon ont été effectuées de la même façon, ces valeurs sont donc comparables. Pour que des systèmes composites montrent une bonne tenue mécanique, des TEC proches sont souhaités. Le **tableau 10** montre un écart de valeur entre le TEC du conducteur ionique (ESB) et du conducteur électronique (La_{1-x}) compris entre 10 % et 23 %. Cet écart est acceptable pour espérer un frittage sans encombre de chaque composite ESB-LSM sur l'électrolyte d'ESB et une compatibilité mécanique convenable lors des mesures en température. En effet, nombreuses sont les études qui ont porté sur le composite YSZ-LSM, avec dans ce cas des TEC reportés respectif d'environ $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ soit 17 % d'écart.

Etude des systèmes ESB- La_{1-x} par spectroscopie d'impédance électrochimique

Préparation des cellules symétriques

Ces matériaux étant compatibles aussi bien chimiquement que mécaniquement, des cellules symétriques ont été élaborées en vue d'étudier l'influence de la composition sur l'activité catalytique d'électrodes composites ESB-LSM. Des électrodes poreuses de composite sont déposées sur chaque face d'un électrolyte dense de ESB de 1,8 mm d'épaisseur et 1 cm de diamètre. Le dépôt est réalisé par sérigraphie par dépôt d'une encre comme décrit **annexe 2**. Cette encre est préparée par mélange de ESB et de LSM dans l'éthanol avec ajout d'un dispersant par broyage planétaire pendant 5 h à $500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$. Une fois l'éthanol évaporé, la poudre ainsi broyée est ensuite mélangée à une résine terpénique qui joue rôle de liant. Le dépôt de plusieurs couches avec un séchage intermédiaire à l'étuve à 100 °C permet de faire varier

l'épaisseur de l'électrode. Afin d'éliminer les terpènes et toute la partie organique de l'encre, un traitement de 1 h à 500 °C est systématiquement réalisé avec une rampe de 5 °C.min⁻¹ avant d'atteindre la température de recuit, ici 800 °C, maintenue pendant 2 h. Le four est ensuite coupé et l'ensemble refroidi par l'inertie thermique du four.

Influence du solvant de broyage de l'ESB pour l'accroche de ESB-LSM sur ESB

Comme cela a été démontré précédemment dans le **Chapitre II**, un broyage préalable à l'acétone ou à l'éthanol permet d'abaisser la température de frittage des composés au bismuth, notamment pour ESB avec un effet plus marqué avec l'acétone. En revanche, la température de frittage n'étant pas abaissée pour les composés La_{1-x}, ces phases n'ont pas été broyées avant la préparation des encres. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la nature du solvant de broyage de ESB bien que l'acétone soit plus efficace. Deux électrodes ESB-La_{0,60} ont été préparées, l'une est constituée d'ESB broyé dans l'acétone et l'autre d'ESB broyé dans l'éthanol. Ces cellules ont ensuite été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique afin de vérifier la qualité des contacts suivant le solvant utilisé. La conductivité relative à l'électrolyte et les contacts (correspondant à l'inverse de la résistance série du système, somme de la résistance de l'électrolyte et des contacts) (**annexe 3**), est tracée en fonction de la température pour chacun des systèmes en regard de la conductivité mesurée sur un électrolyte dense d'ESB avec des électrodes en or, **figure 56**.

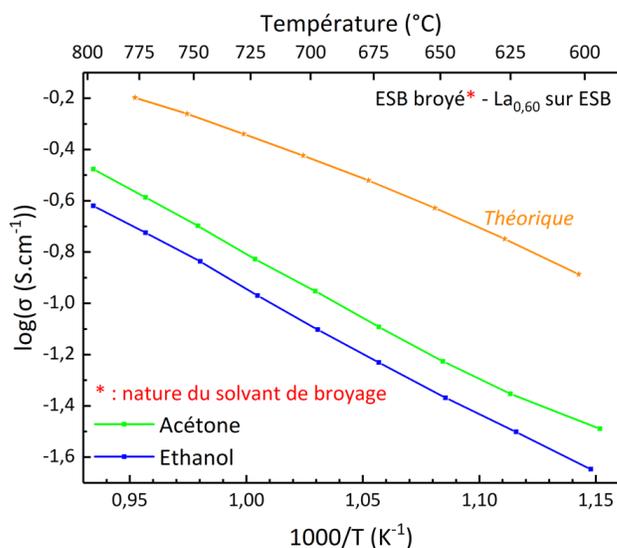


Figure 56. Mesures de conductivité ionique des systèmes ESB-La_{0,60}/ESB/ESB-La_{0,60}, en vert l'ESB contenu dans l'électrode est préalablement broyé dans l'acétone, en bleu, dans l'éthanol comparée à la conductivité dite « théorique » de l'ESB mesurée avec des électrodes en or lors du premier chauffage.

Comme attendu, la conductivité mesurée avec des électrodes en or est plus élevée que les conductivités des cellules symétriques avec des électrodes composites. La **figure 56** montre la conductivité lors de la première montée avant un premier passage à 800 °C. Sur cette figure, la conductivité de l'électrode constituée d'ESB broyé dans l'acétone offre de meilleures performances que celle constituée d'ESB préalablement broyé à l'éthanol. Après passage à 800 °C la conductivité ionique est augmentée d'un ordre de grandeur du fait d'une amélioration des contacts à haute température comme déjà mentionné précédemment pour les mesures de conductivité. L'ordre reste le même et tend à démontrer que le broyage dans l'éthanol est moins favorable que le broyage dans l'acétone. D'un point de vu des performances de l'électrode, les spectres d'impédance mesurés à 600 °C, 700 °C et 800 °C sont présentés **figure 57**.

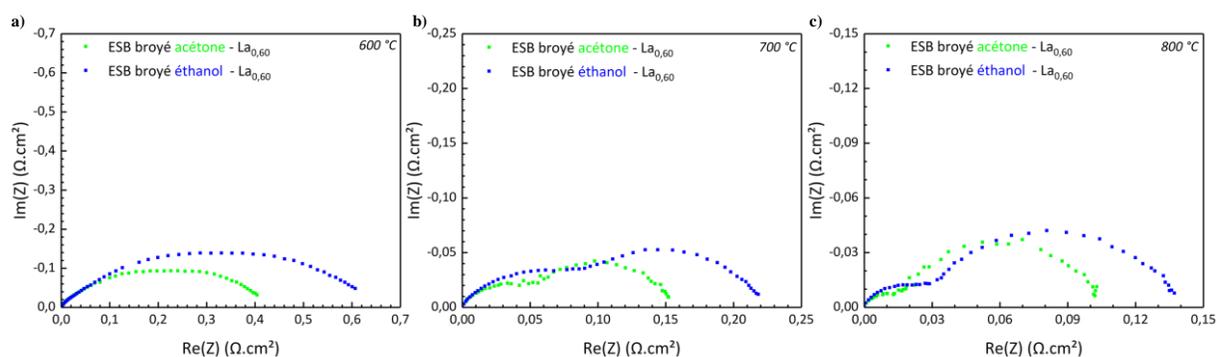


Figure 57. Spectres électrochimiques des électrode ESB- $La_{0,60}$ avec l'ESB qui est broyé soit dans l'acétone soit dans l'éthanol à **a)** 600 °C, **b)** 700 °C et **c)** 800 °C.

Les résistances de polarisation normalisées par rapport à la surface des deux électrodes (ASR, Area Specific Resistance en anglais) correspondantes sont reportées sur la **figure 58**.

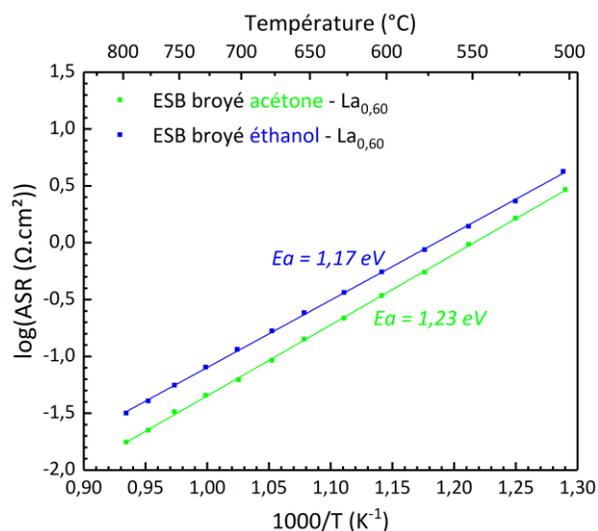


Figure 58. ASR après affinement des spectres d'impédance des électrodes composite ESB-La_{0,60} avec l'ESB broyé soit dans l'acétone soit dans l'éthanol (la contribution basse fréquence liée à la diffusion gazeuse est soustraite).

L'analyse montre clairement une diminution de la résistance de polarisation quand de l'acétone est utilisée. L'ASR, calculée en faisant abstraction de la réponse à basse fréquence, qui comme nous le verrons plus tard est liée à la diffusion gazeuse, un phénomène dépendant du montage expérimental, confirme cette tendance avec des énergies d'activation très proches, de l'ordre de 1,20 eV, en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature.²⁰

Ainsi dans la suite de l'étude, toutes les électrodes contenant ESB (sauf cas contraire mentionné) ont été préparées à partir de poudre broyée à 1000 tr.min⁻¹ dans l'acétone pendant 2 h.

Stabilité mécanique des composites ESB-La_{1-x} après mesures EIS

Comme le montre la **figure 59** qui représente une coupe transversale d'un cellule avec une électrode composite ESB-La_{0,60} à 50 % en masse obtenue par microscopie électronique à balayage, une très bonne stabilité des systèmes est observée avec une très belle interface entre l'électrolyte et l'électrode. Cette image est représentative de l'ensemble des systèmes.

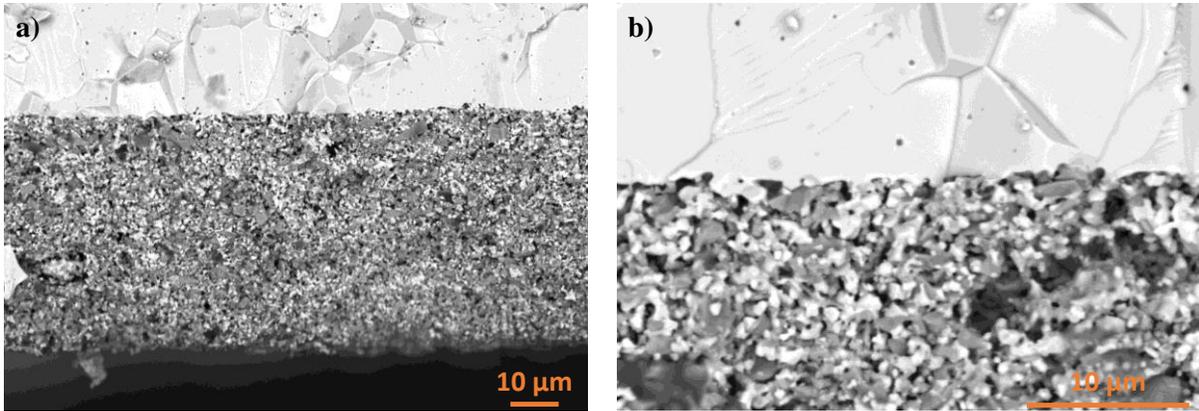


Figure 59. Images de microscopie électronique à balayage issues d'électrons rétrodiffusés de la section transversale de la cellule symétrique correspondant au système ESB-La_{0,60} sur ESB après étude par spectroscopie d'impédance aux grossissements a) x1000 et b) x3500.

En outre, ces images montrent un électrolyte dense d'ESB et une électrode composite poreuse. Les électrons rétrodiffusés mettent en évidence par différents niveaux de gris les deux phases. ESB, plus lourd, correspond aux teintes claires tandis que le La_{0,60} apparaît en gris plus soutenu. Pour ce système, quatre dépôts correspondent à une épaisseur d'environ 50 à 55 µm. Pour finir, ces images montrent des particules d'ESB de la taille du micron bien dispersées dans un réseau de grains de LSM légèrement plus gros. Le dépôt est uniforme. Pour rappel, les coefficients de dilatation thermique entre ESB et La_{0,60} sont respectivement de $16,53 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $13,30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette image confirme qu'ils peuvent être considérés comme étant proches. En effet, aucun signe de délamination ni de fissure n'est visible malgré les trois cycles thermiques de l'ambiante à 800 °C montrant une compatibilité mécanique prometteuse.

Stabilité chimique des composites ESB-La_{1-x} après mesures EIS

Les diffractogrammes X respectifs de l'ESB et du La_{0,60} ainsi que le diffractogramme de l'électrode composite après mesures EIS sont présentés **figure 60**.

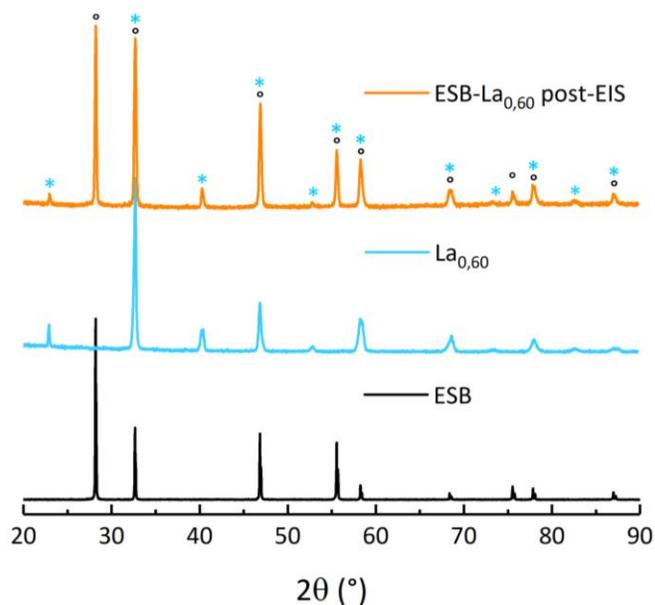


Figure 60. Superposition des diffractogrammes X respectifs de l'ESB (°) et du $La_{0,60}$ (*) avant mesure et du composite ESB- $La_{0,60}$ après mesure EIS.

L'analyse de la surface de l'électrode montre deux phases distinctes qui correspondent aux phases de départ, aucune impureté n'est visible, confirmant la stabilité de ces électrodes. Le résultat de l'affinement du diffractogramme est présenté **figure 61**, et les paramètres de maille relatifs aux deux phases sont donnés dans le **tableau 11**.

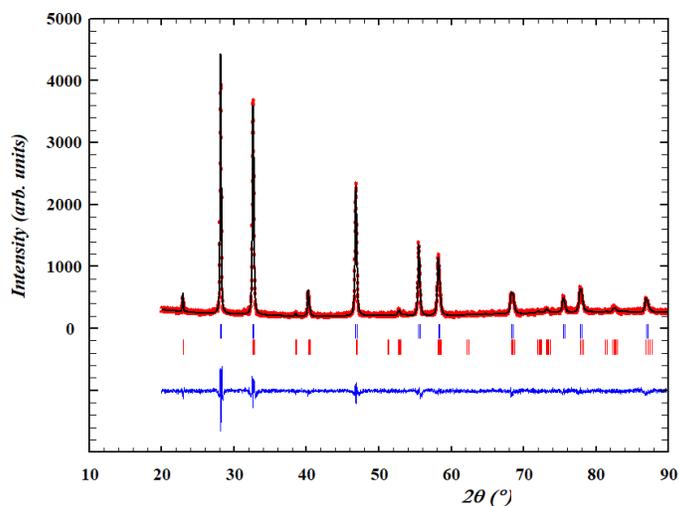


Figure 61. Affinement des paramètres de maille du diffractogramme X correspondant à l'électrode composite ESB- $La_{0,60}$ après mesure EIS.

Tableau 11. Paramètres de maille de l'ESB et du La_{0,60} au sein du composite ante et post-mesure électrochimique. () Issu du diffractogramme poudre avant élaboration de l'encre.*

Phase	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)
ESB*	$Fm\bar{3}m$		5,4881 (4)	
ESB composite	$Fm\bar{3}m$		5,4851 (2)	
La _{0,60} *	$R\bar{3}c$	5,4911 (2)		13,3601 (4)
La _{0,60} composite	$R\bar{3}c$	5,4900 (3)		13,373 (2)

Comparés à ceux des phases initiales, ces paramètres ont très peu évolué. Cela permet d'affirmer que l'électrode composite est stable en température et dans le temps. La légère différence observée peut s'expliquer par la différence de qualité des diffractogrammes X effectués sur poudre avant mesure électrochimique et directement sur la pastille après mesure.

Electrodes ESB-La_{0,85}, influence de l'épaisseur et de la composition

Afin d'optimiser les performances des électrodes composites ESB-La_{1-x}, plusieurs paramètres ont été étudiés : l'épaisseur, la composition du composite et le taux de strontium substitué dans les manganites de lanthane La_{1-x}. Une optimisation a dans un premier temps été réalisée sur le composite ESB-La_{0,85}.

Optimisation de l'épaisseur de l'électrode

L'épaisseur est un critère microstructural important et assez facile à contrôler avec une sérigraphieuse. L'optimisation de l'épaisseur a été réalisée sur six cellules symétriques de type ESB-La_{0,85}|ESB|ESB-La_{0,85}. Les électrodes déposées de part et d'autre de chaque pastille d'électrolyte proviennent de la même encre ESB-La_{0,85} en proportion massique 50-50 %. Seul le nombre de couches déposées change, une à huit est/sont déposée(s) par face. Les propriétés électrochimiques des cellules symétriques sont mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique entre 300 °C et 800 °C sous air statique. Deux mesures sont effectuées tous les 25 °C après respectivement 60 min et 15 min de temps de stabilisation. Les mesures ont été réalisées en mode potentiostatique avec une tension appliquée de 50 mV, pour des fréquences variant de 0,1 Hz à 1 MHz comptabilisant 10 fréquences par décade, soit 71 fréquences par mesure. Nous avons procédé à trois cycles de mesures entre 300 °C et 800 °C. Seuls les résultats

obtenus au cours du dernier refroidissement sont reportés après avoir vérifié que les cycles précédents étaient superposables. Les ASR des différents échantillons sont présentées sur la **figure 62** en fonction de l'épaisseur d'une électrode à une température donnée.

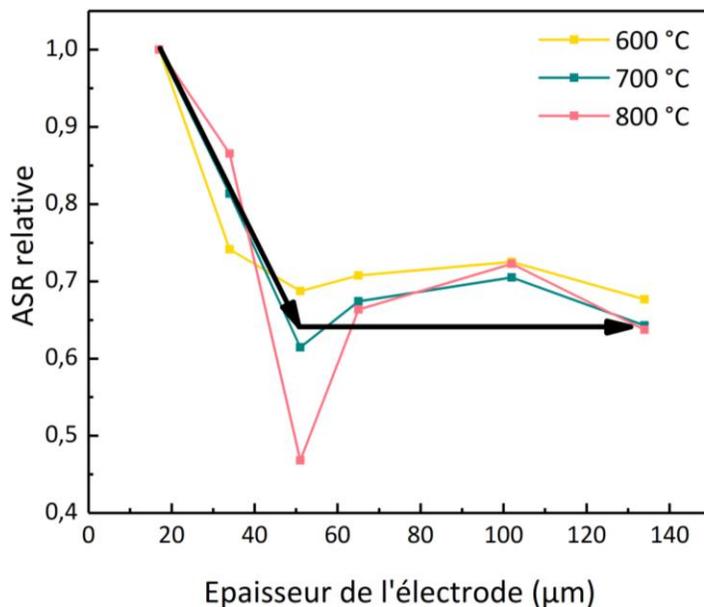


Figure 62. ASR relative des électrodes composites ESB-La_{0,85} en fonction de l'épaisseur à une température donnée.

En dehors de la cellule présentant une épaisseur de 17 µm, les performances des autres échantillons sont relativement similaires. Une courbe en cloche avec un minimum autour de 50 µm à 60 µm semble se dessiner, particulièrement visible sur la **figure 62** à haute température. Pour la suite de l'étude, nous avons donc sélectionné cette épaisseur comme valeur cible, correspondant au dépôt par sérigraphie de quatre couches d'encre.

Optimisation du ratio massique ESB-LSM

La proportion entre le conducteur ionique et le conducteur électronique au sein du matériau est également un paramètre important. Son optimisation a été également réalisée sur la composition La_{0,85}. Les ratios massiques choisis pour les électrodes composites ESB-La_{0,85} sont 25-75, 50-50 et 75-25. Les mesures de spectroscopie d'impédance sont effectuées de la même façon que précédemment. Les performances électrochimiques des trois systèmes testés sont présentées **figure 63**.

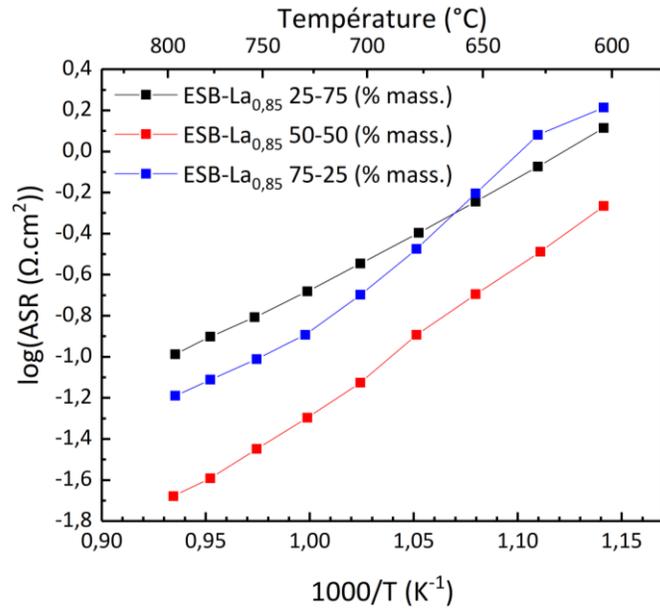


Figure 63. ASR des électrodes composites pour différents ratios massiques (25-75, 50-50 et 75-25) du composite ESB-La_{0,85}.

Le ratio massique 50-50 présente les ASR les plus faibles, en accord avec les travaux de Li *et al.*,¹⁵ qui ont testé différentes proportions massiques pour une électrode composite ESB-LSM (à savoir les ratios 30-70 ; 40-60 ; 50-50 et 60-40) sur un électrolyte de (ZrO₂)_{0,89}(Sc₂O₃)_{0,05}(CeO₂)_{0,01}.¹⁵ Par ailleurs, en faisant l'hypothèse que les grains des deux compositions sont de même taille, la proportion volumique est de 43-57. Cette proportion est comprise dans les limites théoriques de la percolation à savoir 33-66.

Aussi, pour la suite de l'étude et pour chaque composition, des cellules symétriques constituées d'électrodes composites d'épaisseur comprise entre 50 μm et 65 μm (correspondant à quatre dépôts par face) et composées à 50 % en masse de chaque constituant ont été préparées et étudiées par spectroscopie d'impédance dans les mêmes conditions que précédemment.

Influence de l'évolution du taux de strontium au sein du manganite

Une inspection minutieuse du spectre d'impédance électrochimique de la cellule symétrique ESB-La_{0,85}|ESB|ESB-La_{0,85} à 678 °C révèle la présence d'au moins trois composants comme observé par Lee *et al.*,²⁰ tandis que pour les autres systèmes ESB-La_{1-x}|ESB|ESB-La_{1-x}, représentés par le composite ESB-La_{0,60}, seuls deux demi-cercles sont visibles, **figure 64**.

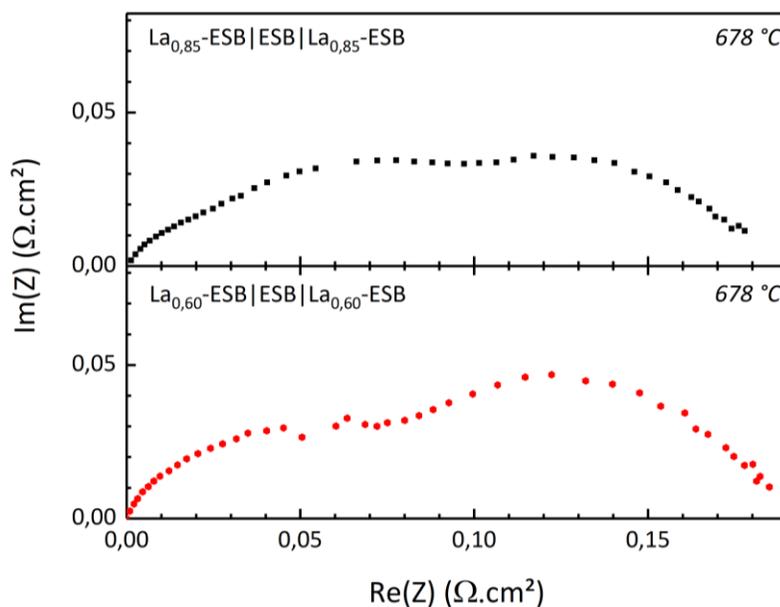


Figure 64. Spectres d'impédance électrochimique, normalisés à la surface et soustrait de la réponse de l'électrolyte, des systèmes symétriques ESB-La_{0,85} et ESB-La_{0,60} à 678 °C.

Comme expliqué en **annexe 3**, la réponse en spectroscopie d'impédance d'une cellule électrochimique constituée d'un électrolyte sur lequel sont déposées des électrodes peut être modélisée à l'aide d'un circuit équivalent comme représenté sur la **figure 65**.

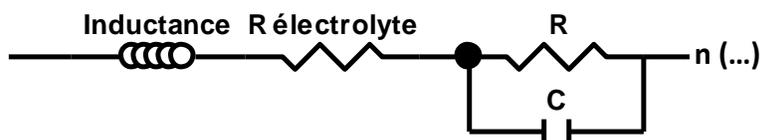


Figure 65. Représentation d'un circuit électrique équivalent.

Un effet inductif (Inductance) est généralement visible à haute température, il est principalement dû à l'inductance des fils utilisés pour établir les contacts sur l'échantillon. La constante de temps associée au transport des ions dans l'électrolyte est en général trop élevée pour être observée par nos instruments, c'est pourquoi la résistance correspondant à l'électrolyte ainsi que les résistances de contacts (R électrolyte) sont généralement modélisées en utilisant une résistance pure. La réponse de l'électrode peut être modélisée à l'aide de circuits équivalents de type R//C (résistance associée en parallèle avec une capacité) montés en série. Toutefois, expérimentalement, il est plutôt rare d'avoir la possibilité de modéliser une capacité parfaite, les demi-cercles étant souvent décentrés, un élément à phase constante « CPE »

(pour Constant Phase Element en anglais) est généralement utilisé ou d'autres élément tels qu'un Warburg ou un Gerisher.

Comme expliqué en introduction les réactions aux électrodes sont complexes. A la cathode, plusieurs étapes interviennent : la diffusion gazeuse qui est un phénomène lent et donc visible à basse fréquence de l'ordre du hertz, la réaction de réduction de l'oxygène proprement dite, visible à fréquence intermédiaire (0,1-10⁴ Hz) et la diffusion des ions oxyde au sein de l'électrode et à l'interface électrode électrolyte qui est rapide avec des fréquences associées supérieures à 10⁴ Hz (**figure 66**).

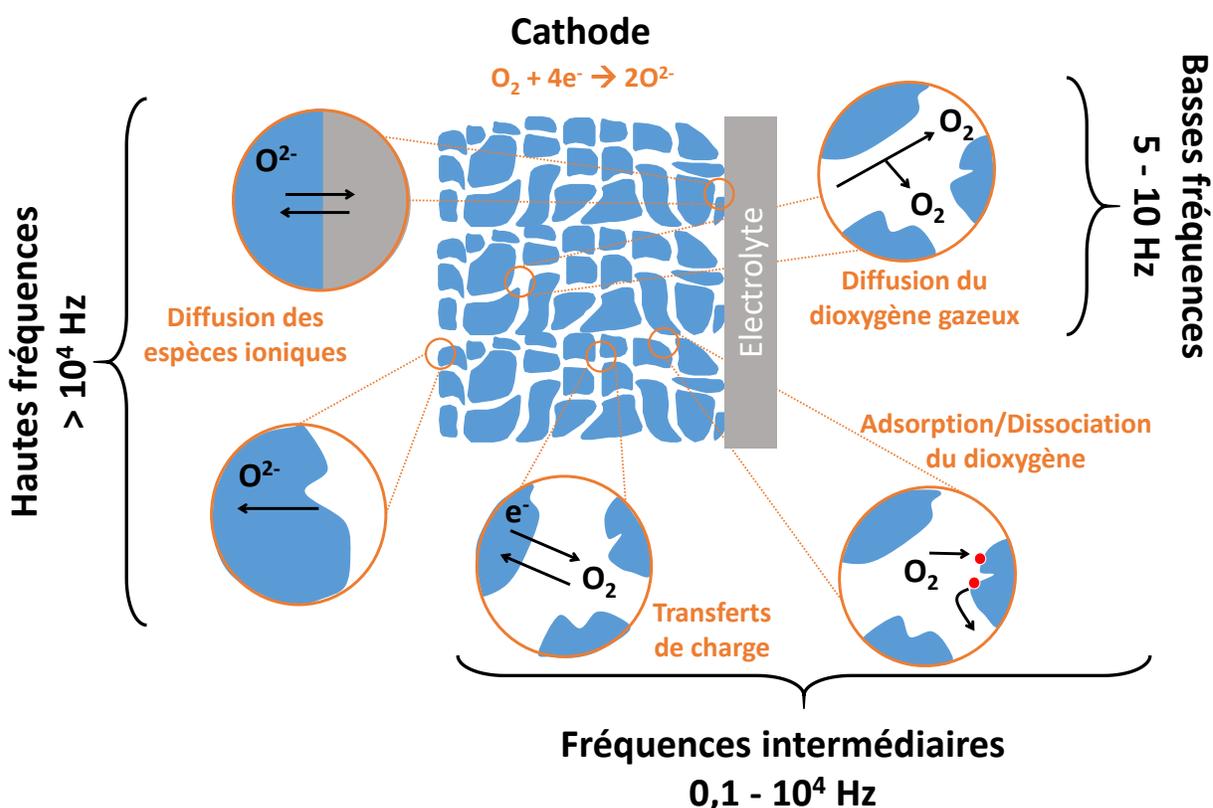


Figure 66. Etapes de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR pour Oxygen Reduction Reaction en anglais) en fonction des gammes de fréquences associées.

Les fréquences associées à chaque étape limitante peuvent être facilement obtenues par affinement des spectres d'impédance. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel Zview[®].

Dans le cas des systèmes ESB-La_{1-x}, deux circuits équivalents ont été utilisés, **figure 67-a)** et **figure 67-b)**.

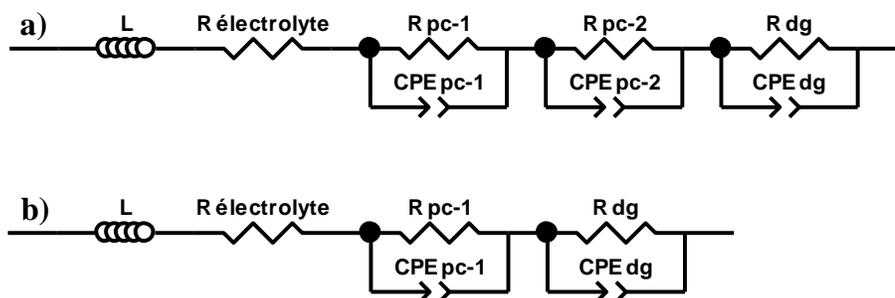


Figure 67. Circuits équivalents utilisés pour l'affinement des mesures électrochimiques effectuées sur les cellules symétriques ESB-La_{1-x}/ESB/ESB-La_{1-x} avec **a)** La_{1-x} = La_{0,85} et **b)** La_{1-x} = La_{0,70} ; La_{0,60} ; La_{0,50} ; La_{0,40} et La_{0,20} (pc : propriétés catalytiques ; dg : diffusion gazeuse).

Les affinements de chaque système symétrique sont effectués aux températures comprises entre 500 °C et 800 °C. Il n'a pas été possible d'extraire précisément les réponses des électrodes en-dessous de 500 °C du fait du glissement de ces réponses vers les basses fréquences lorsque la température diminue. Sur les spectres représentés, la réponse inductive et la contribution liée à l'électrolyte et les contacts ont été retranchées. Les affinements des spectres EIS sont reportés ci-dessous, **figure 68**.

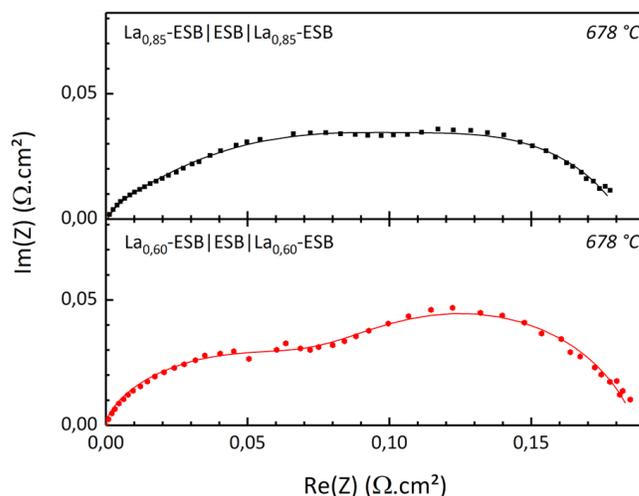


Figure 68. Affinements à l'aide du logiciel Zview® des spectres d'impédance électrochimique des systèmes symétriques ESB-La_{0,85} et ESB-La_{0,60} à 678 °C.

L'évolution des fréquences caractéristiques de chaque composante et leurs résistances associées sont données sur la **figure 69**.

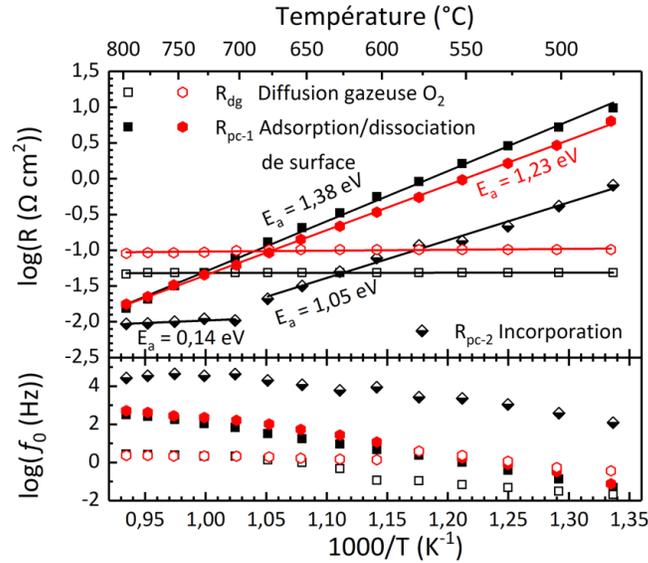


Figure 69. En partie inférieure, les fréquences caractéristiques des phénomènes observés pour les systèmes ESB-La_{0,85} en noir et ESB-La_{0,60} en rouge ainsi que leurs résistances associées en partie supérieure du graphique.

En accord avec les résultats publiés précédemment sur des compositions similaires, deux phénomènes thermiquement activés sont obtenus pour le système ESB-La_{0,85} avec une énergie d'activation et une gamme de fréquences différentes, **figure 69**.^{20,29} Un phénomène indépendant de la température est également observé aux basses fréquences, **figure 69**, signature typique d'une limitation liée à la diffusion du dioxygène gazeux. La résistance traduisant le phénomène de diffusion gazeuse s'est avérée ne pas être reproductible et est essentiellement liée à l'instrumentation du fait que les mesures ne sont pas réalisées sous balayage d'air mais sous air statique et également en raison de la grande dimension des collecteurs de courant en or. Aussi, cette contribution n'a pas été prise en compte dans le calcul de l'ASR réelle des électrodes, conformément à des travaux antérieurs.³⁰ Cette contribution a pu être ajustée à haute température où elle peut aisément être modélisée. Les réponses de chaque contribution étant très convoluées à plus basse température, lors de l'affinement la valeur de la résistance liée à la diffusion gazeuse a été fixée tout en laissant libre les paramètres relatifs au CPE associé. De ce fait, l'énergie d'activation correspondant au processus de diffusion gazeuse n'est pas indiquée sur la **figure 69**. Cependant les valeurs typiques sont d'environ 0,05 eV sur la base des quelques

points mesurés à température élevée où cette contribution est facilement affinée. Les deux processus activés thermiquement montrent un comportement très similaire avec les résultats précédemment publiés sur les électrodes composites $\text{Bi}_{1,60}\text{Er}_{0,40}\text{O}_3\text{-La}_{0,20}\text{Sr}_{0,80}\text{MnO}_3$.^{20,29} L'évolution de la résistance associée à l'élément à phase constante haute fréquence, **figure 69**, montre une cassure vers 700 °C comme observé plutôt vers 600 °C par Lee *et al.*, (**Chapitre I, figure 17**).²⁰ L'énergie d'activation passe de 0,14 eV à haute température à 1,05 eV à basse température et suit l'évolution de la conductivité ionique de ESB, confirmant une limitation liée au transport ionique en bon accord avec la fréquence associée de l'ordre de 10^4 Hz et la littérature^{20,29}. Ce phénomène n'est pas observé pour les compositions La_{1-x} avec $x > 0,15$, comme illustré ici avec le composite ESB- $\text{La}_{0,60}$ (**figure 68**).

Pour les deux compositions, la réponse à fréquence intermédiaire est clairement l'étape limitante, avec une résistance associée supérieure d'un ordre de grandeur au phénomène de fréquence supérieure dans le cas de $\text{La}_{0,85}$. Cette limitation, avec des fréquences associées de l'ordre de 100 Hz à haute température, peut être attribuée à l'adsorption dissociative de l'oxygène à la surface du LSM et à la migration de surface, qui s'en suit, des espèces ioniques générées. La résistance associée présente une énergie d'activation de 1,38 eV.

Les fréquences propres et les ASR pour l'ensemble des compositions, calculées après soustraction de la contribution liée à la diffusion gazeuse, sont présentées en fonction de la température sur la **figure 70**.

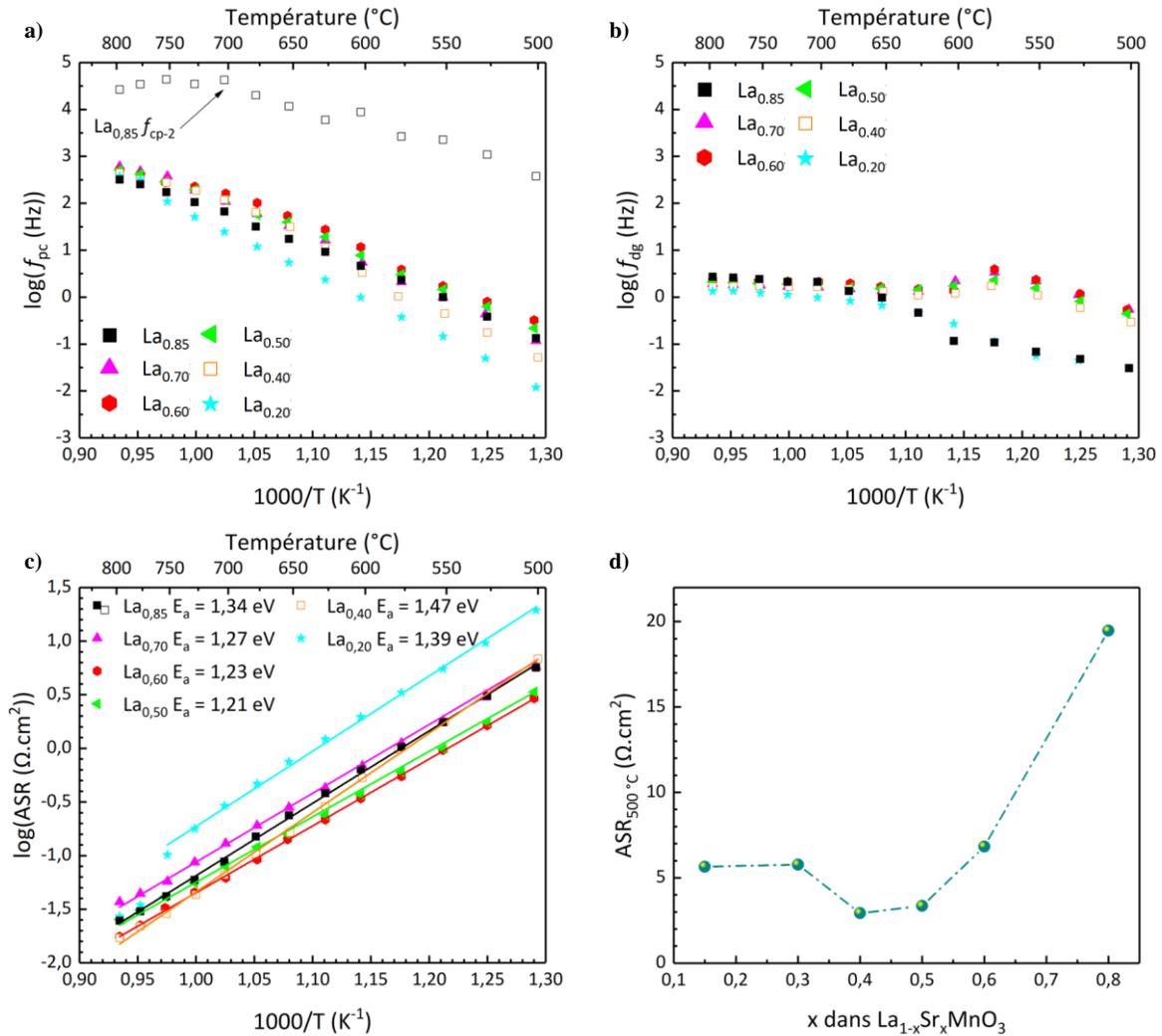


Figure 70. Fréquences propres correspondant **a)** aux propriétés catalytiques et **b)** à la diffusion gazeuse, des systèmes ESB-La_{1-x} mesurés. **c)** ASR des systèmes ESB-La_{1-x} en fonction de la température ainsi que **d)** ASR à 500 °C des systèmes ESB-La_{1-x} en fonction de x .

À l'exception de La_{0,20}, toutes les compositions ont des performances assez similaires (voir **figure 70-c**). À basse température, les deux compositions La_{0,60} et La_{0,50} se distinguent nettement, principalement en raison de leur énergie d'activation plus faible. L'augmentation de la concentration en strontium, passant de $x = 0,15$ à $x = 0,50$, induit une diminution d'environ 14 % de l'énergie nécessaire à la dissociation des molécules d'oxygène et/ou du transfert des ions oxygène à la surface de l'électrode. Cette énergie d'activation est un paramètre clé à contrôler lorsque l'on considère la réduction de la température de fonctionnement. Dans le cas présent, la résistance de polarisation à 500 °C est presque deux fois plus faible pour $x = 0,40$ que pour $x = 0,15$ (**figure 70-d**). Une augmentation de la teneur en strontium au-delà de

$x = 0,50$ entraîne une augmentation rapide de la résistance de polarisation et de l'énergie d'activation.

Les performances des électrodes composites ESB-La_{1-x} ne peuvent pas être simplement liées à la conductivité électronique du LSM, comme en témoigne le fait que La_{0,40}, le meilleur conducteur électronique de la série, est l'un des matériaux les moins performants à température réduite. Il est clair que la diminution de la résistance de polarisation observée pour $x = 0,40$ ou $x = 0,5$ est liée à la plus faible énergie d'activation des processus de surface impliqués lors de la dissociation catalytique des molécules de dioxygène. Ces résultats sont en bon accord avec l'évolution des coefficients d'échange de l'oxygène en surface mesurés par échange isotopique en fonction du taux de strontium. Des constantes égales à $8.10^{-9} \text{ cm.s}^{-1}$, $5.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ et $9.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$ à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sont reportées dans la littérature pour respectivement La_{0,80}Sr_{0,20}MnO₃³¹, et La_{0,65}Sr_{0,55}MnO₃ et La_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃³², montrant que l'efficacité de la dissociation de l'oxygène augmente avec la teneur en strontium. A contrario, la structure des matériaux n'apparaît pas être le paramètre pertinent qui distingue ces deux compositions du reste de la série. Pour des performances équivalentes, La_{0,40} présente un faible excès d'oxygène, ce qui donne une structure rhomboédrique légèrement déficiente en cations, tandis que La_{0,50} présente une structure stœchiométrique orthorhombique.

Enfin, il est intéressant de noter que la diffusion des ions oxyde au sein de l'électrode composite ou à l'interface électrode-électrolyte n'est plus visible pour les compositions plus riches en strontium. Cette contribution distingue nettement la composition La_{0,85} de toute les autres, soulignant le rôle néfaste des lacunes cationiques. En effet, comme le révèlent les analyses thermogravimétriques, La_{0,85} est l'échantillon présentant l'écart maximal par rapport à la stœchiométrie idéale, avec un excès d'oxygène de $\delta = 0,094$ plus de trois fois supérieur aux autres échantillons sur-stœchiométriques ($x = 0,30$ et $0,40$).

Comme le montre la **figure 71**, l'utilisation d'une pérovskite présentant plus de strontium permet de diminuer l'ASR de près de 50 % à $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

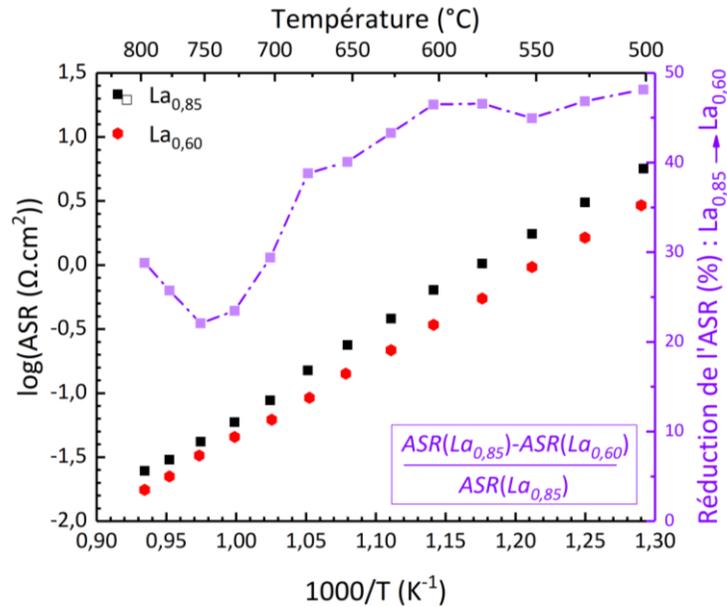


Figure 71. Evolution de l'écart relatif de l'ASR d'un système ESB- $\text{La}_{0,60}$ en regard d'un système ESB- $\text{La}_{0,85}$.

A haute température le système ESB- $\text{La}_{0,60}$ permet de réduire l'ASR d'environ 30 %, en revanche à basse température, 600 $^{\circ}\text{C}$, l'augmentation du ratio $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ générée par l'augmentation du taux de Sr jusqu'à $x = 0,50$ dans le manganite permet de diminuer l'ASR de 45 %, et converge vers une réduction limite de 50 % à 500 $^{\circ}\text{C}$.

Influence de la sous-stœchiométrie en site A

En parallèle, nous avons réalisé la même étude sur une poudre commerciale, déficitaire en site A de composition $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_3$, appelée $\text{La}_{0,80\text{com}}$ par la suite. Son analyse thermogravimétrique sous argon est présentée **figure 72** et son diffractogramme X **figure 73**.

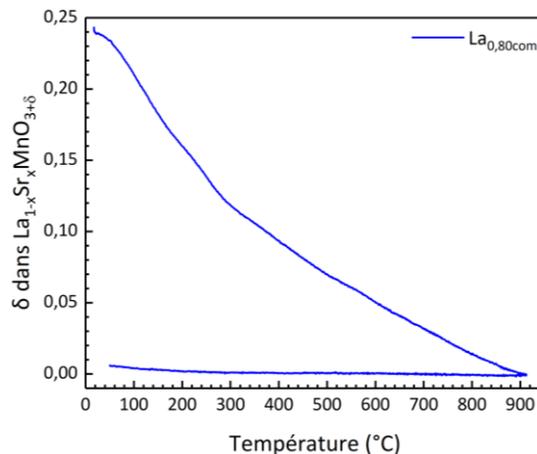


Figure 72. Analyse thermogravimétrique sous argon du $\text{La}_{0,80\text{com}}$.

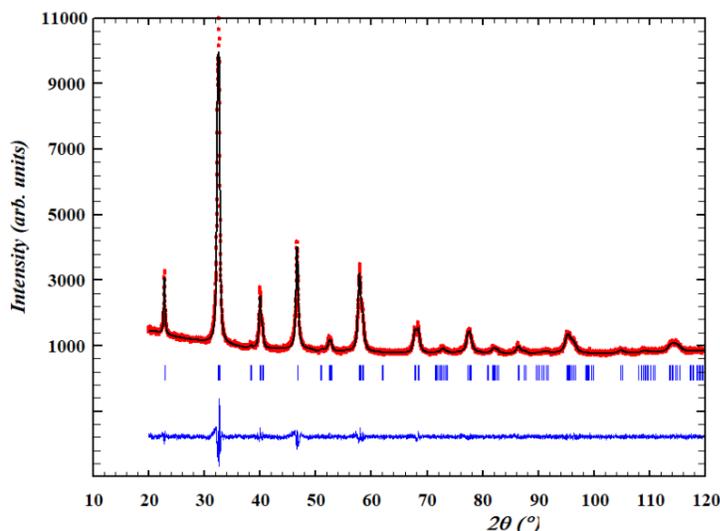


Figure 73. Diffractogramme X du $La_{0,80com}$ avec affinement des paramètres de maille (Pattern Matching).

$La_{0,80com}$ cristallise dans le même groupe d'espace que les La_{1-x} avec $x < 0,50$ à savoir $R\bar{3}c$. Les paramètres de maille sont $a = 5,5243(3) \text{ \AA}$ et $c = 13,377(1) \text{ \AA}$. La largeur des pics de Bragg témoigne d'une poudre plus fine que les poudres précédentes préparées par voie solide. Le coefficient de dilatation thermique est mesuré par dilatométrie, sa valeur est de $13,44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur permet d'espérer obtenir une bonne tenue mécanique pour le composite ESB- $La_{0,80com}$ sur ESB. Avant d'élaborer le composite avec ESB, des tests de réactivité sont effectués. Comme pour les compositions précédentes, ils montrent une réactivité de ce LSM avec ESB à partir de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. L'électrode composite ESB- $La_{0,80com}$ est alors préparée de la même façon que les électrodes précédentes. Les spectres EIS montrent deux demi-cercles, le circuit équivalent utilisé correspond à celui qui est présenté sur la **figure 67-b**). A basse fréquence, la réponse est caractéristique de la diffusion gazeuse. L'évolution des fréquences associées à la contribution haute fréquence et l'ASR de ce composite sont présentées en fonction de la température sur la **figure 74-a**) et la **figure 74-b**), en regard des composites ESB- La_{1-x} .

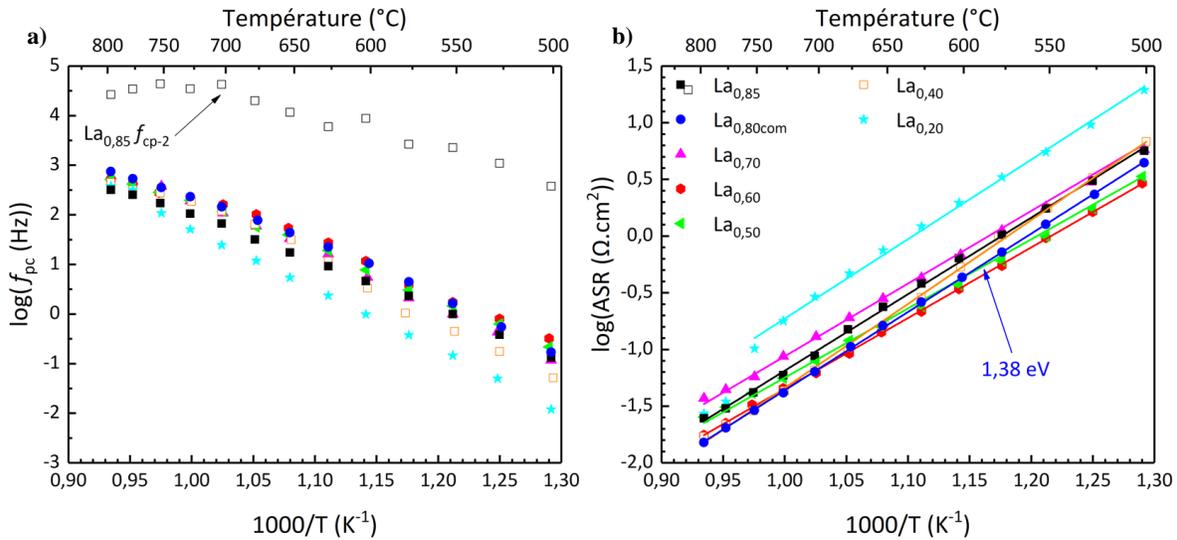


Figure 74. a) Fréquences propres de l'activité catalytique b) et ASR, du système ESB- $\text{La}_{0,80com}$ en regard des autres systèmes ESB- La_{1-x} .

A haute température, $\text{La}_{0,80com}$ présente les meilleures performances mais associées à une énergie d'activation plus élevée qui fait qu'à 700 °C ses performances sont inférieures à celles du composite ESB- $\text{La}_{0,60}$. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par une différence de microstructure des électrodes du fait d'une poudre de départ plus fine que les poudres précédentes. Les images de microscopie électronique à balayage, post-mesure électrochimique, du composite ESB- $\text{La}_{0,80com}$ sont présentées figure 75 .

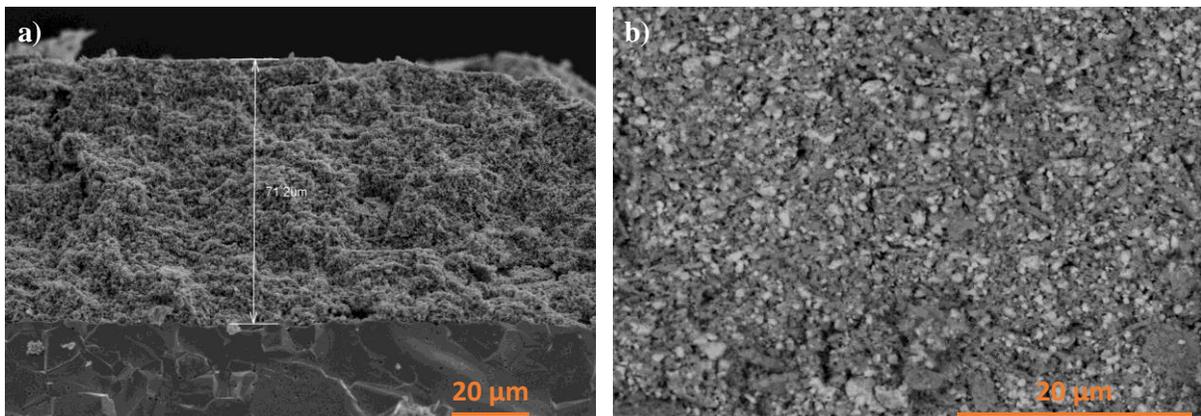


Figure 75. Images de microscopie électronique à balayage du composite ESB- $\text{La}_{0,80com}$ post-mesure électrochimique montrant a) l'épaisseur et l'interface électrode-électrolyte, x800 et b) en électrons rétrodiffusés de l'électrode, x2500.

Ces images montrent que l'interface entre l'électrode et l'électrolyte est nette signifiant une très bonne accroche et confirme la finesse des grains de la phase LSM comparée à ESB. La taille des grains semble affecter favorablement les propriétés catalytiques du composite à haute température cependant une énergie d'activation élevée confirme que ces performances sont limitées à basse température. Il est donc difficile de conclure à ce stade sur l'impact de la sous-stœchiométrie en site A sur les performances à haute température. Nous pouvons juste retenir qu'en-dessous de 700 °C, la composition ESB-La_{0,60} est plus performante.

Tentative d'optimisation de la microstructure des systèmes.

Les études précédentes sur la gamme entière de composite ESB-La_{1-x} montrent que deux phénomènes sont limitants. Le phénomène de diffusion des molécules de dioxygène au sein du réseau poreux de l'électrode, d'une part, et les propriétés catalytiques inhérentes au conducteur électronique et/ou du composite complet, d'autre part. Si le premier phénomène cité dépend en partie des conditions de mesures, la seconde contribution liée aux propriétés catalytiques semble être améliorable. Plusieurs paramètres peuvent être optimisés en termes de microstructure. La taille des particules, l'épaisseur de l'électrode, le ratio des différents matériaux constituant le composite ou encore la porosité sont les principaux paramètres dont il faut tenir compte. Une étude récente montre aussi que l'agglomération des particules joue un rôle en termes de performances. Plus les particules sont agglomérées plus elles génèrent des résistances.³³ Aussi, le dépôt de couches de même nature présentant une évolution de leur microstructure peut modifier les performances des électrodes. Dans un premier temps, nous avons regardé l'influence de l'ajout d'un porogène sur la microstructure et les performances des électrodes déposées. Dans un second temps, nous avons modifié les conditions de synthèse afin de diminuer la taille des particules constituant l'électrode. L'activité catalytique étant gouvernée par les points triples, plus ils sont nombreux plus il y aura de molécules de dioxygène dissociées. De nombreuses études montrent que la taille des particules joue un rôle primordial et notamment que la différence de taille entre particules dans un composite est prépondérante. En effet une poudre nanométrique d'ESB déposée sur un squelette de LSM permet de réduire l'ASR et de la même manière si la poudre nanométrique est le LSM et le squelette l'ESB.^{17,18,21}

Les résultats présentés par la suite sont obtenus en utilisant la même méthodologie qu'évoquée précédemment, et avec le circuit décrit en **figure 67-b**). Aussi, seule la contribution haute fréquence et les ASR seront présentées.

Effet de l'ajout de porogène

La porosité d'une électrode joue directement sur la facilité d'accès des composants gazeux à la surface active. Il s'agit donc d'un paramètre crucial qui peut être classiquement contrôlé par l'ajout d'un matériau porogène dans le composite. Son rôle est évidemment la création de porosité dans le composite cependant il doit suivre un cahier des charges strict. Il ne doit pas réagir chimiquement avec les matériaux constituant le composite et doit être éliminé avant la température finale de frittage de l'électrode. Plusieurs porogènes tels que le graphite, ou bien des polymères qu'ils soient naturels comme l'amidon ou la cellulose ou bien synthétique comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sont susceptibles d'être intéressants.³⁴ L'étude ici, conduit à l'utilisation de la cellulose pour plusieurs raisons. La température élevée de décomposition du graphite est une contrainte difficile à lever. Dans le cas présent, l'accroche de l'électrode est effectuée à 800 °C, il est donc nécessaire de choisir un porogène qui brûle à basse température. La cellulose a été retenue car sa température de décomposition totale de 500 °C est similaire à celle du liant utilisé pour la fabrication de l'encre (EC3, de formule commerciale) ce qui permet de s'affranchir de cette contrainte. Par ailleurs, la granulométrie de la cellulose commerciale utilisée est homogène. L'analyse thermogravimétrique et le cliché de microscopie électronique à balayage de la cellulose commerciale sont présentés **figure 76**.

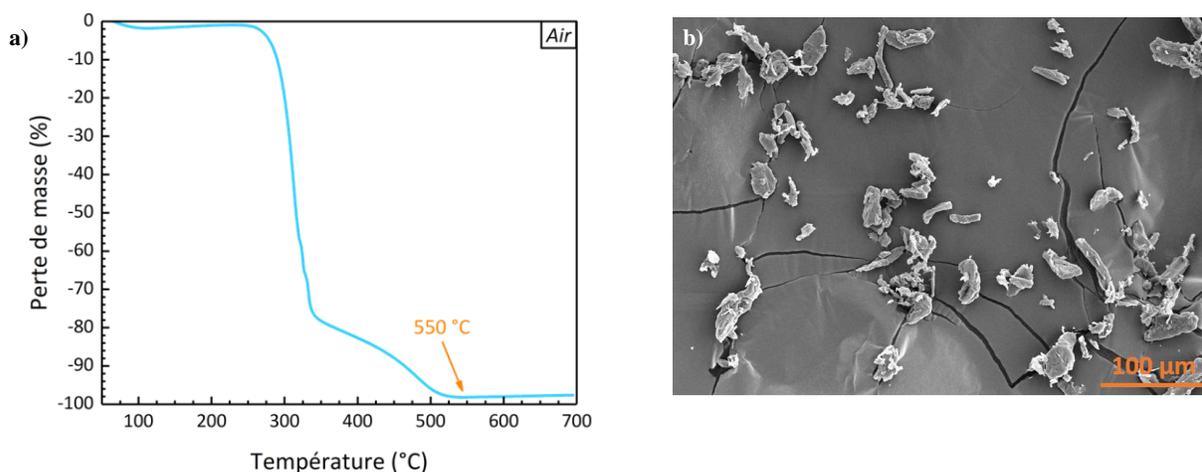


Figure 76. *a) Analyse thermogravimétrique et b) image de microscopie électronique à balayage (grossissement x250), de la cellulose commerciale utilisée en tant que porogène.*

Comme attendu, la cellulose utilisée est entièrement dégradée à 550 °C qui correspond à la température d'élimination des terpènes (500 °C) contenus dans le liant utilisé pour l'élaboration des encres.

Aussi l'influence de l'ajout de cellulose a été étudiée sur deux compositions, ESB-La_{0,80com} et ESB-La_{0,60}.

Effet de l'ajout de porogène sur la composition ESB-La_{0,80com}

Un échantillon a été préparé en déposant deux couches du composite ESB-La_{0,80com} et deux couches du composite ESB-La_{0,80com}-Cellulose, contenant 20 % de cellulose en masse dans le mélange. La proportion d'ESB et de La_{0,80com} reste inchangée et est identique dans toutes les couches.

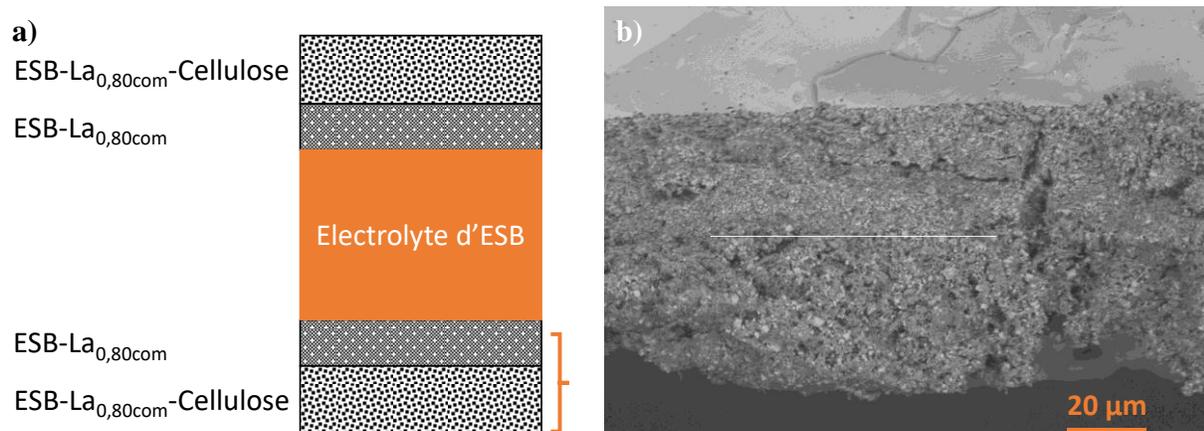


Figure 77. a) Schéma de la cellule symétrique constituée de deux couches de ESB-La_{0,80com} sans cellulose puis de deux couches avec cellulose et b) image de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés de la microstructure du système constitué de deux couches de ESB-La_{0,80com} sans porogène déposées à l'interface électrode-électrolyte sur lesquelles ont été superposées deux couches contenant 20 % de cellulose en masse, après mesure de spectroscopie d'impédance, x800.

Comme le montre la **figure 77-b)**, l'électrode mesure environ 70 μm, après mesure électrochimique. L'interface électrode-électrolyte est nette. Le trait blanc correspond à la limite entre les couches sans ajout de porogène et les couches contenant initialement la cellulose. Comme attendu, les dépôts avec ajout de cellulose sont plus aérés mais, sur la droite de l'image, il semble qu'une partie de l'électrode se soit délaminée. En réalité, ce défaut est très local et ne représente pas l'électrode dans son ensemble mais seulement une quarantaine de micromètres. Les spectres EIS à 700 °C sont présentés ci-après, **figure 78**.

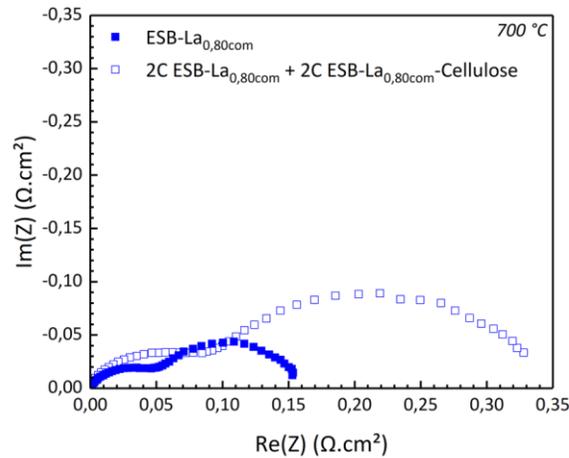


Figure 78. Spectres EIS à 700 °C des systèmes symétriques ESB-La_{0,80com} et ESB-2C La_{0,80com}+2C ESB-La_{0,80com}-Cellulose sur ESB.

Comme le montrent les spectres d'impédance électrochimique reportés ci-dessus **figure 78**, contrairement à toute attente, l'ajout de porogène n'améliore pas la diffusion gazeuse probablement en raison d'une diminution du nombre de points de contacts entre ESB et LSM générée par la porosité créée. Les fréquences de relaxation et les ASR mesurées sur cette cellule sont présentées, **figure 79**.

Les propriétés catalytiques à haute températures de ce nouveau système sont moins performantes cependant l'énergie d'activation est diminuée de 13 % passant de 1,38 eV à 1,20 eV. En termes de microstructure, il est probable que l'ajout des couches plus poreuses permette un meilleur échange en surface de l'oxygène.

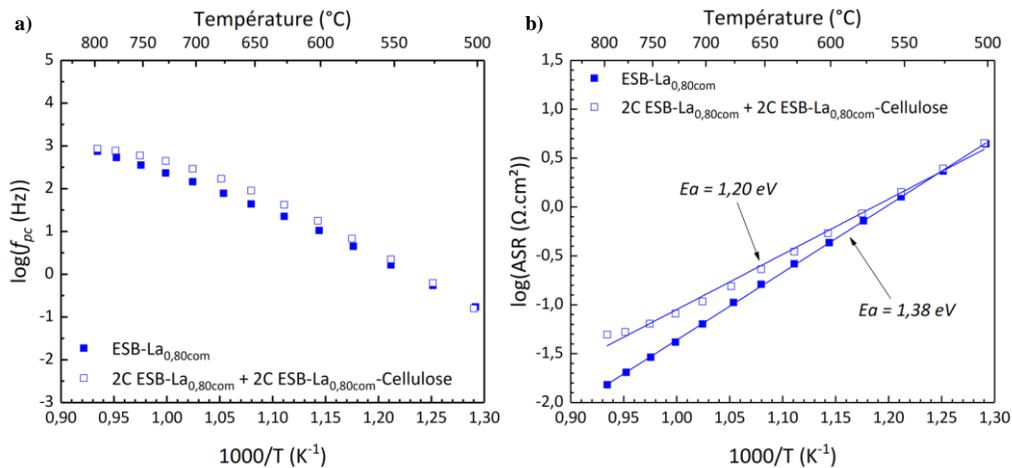


Figure 79. a) Contribution haute fréquence ainsi que b) résistances associées à ces fréquences correspondant à l'ASR, des systèmes symétriques ESB-La_{0,80com} et ESB-2C La_{0,80com}+2C ESB-La_{0,80com}-Cellulose sur ESB.

Effet de l'ajout de porogène sur la composition ESB-La_{0,60}

Pour La_{0,60}, dans un première temps, seule une encre contenant de la cellulose a été déposée. La même proportion de 20 % de cellulose a été choisie. La constitution massique de l'encre est alors de 40 % d'ESB, 40 % de La_{0,60} et de 20 % de cellulose. La proportion massique entre ESB et La_{0,60} reste donc de 50-50 après calcination du porogène. La formation de porosité est confirmée par les images de microscopie électronique à balayage **figure 80** qui compare une cellule sans porogène et avec porogène.

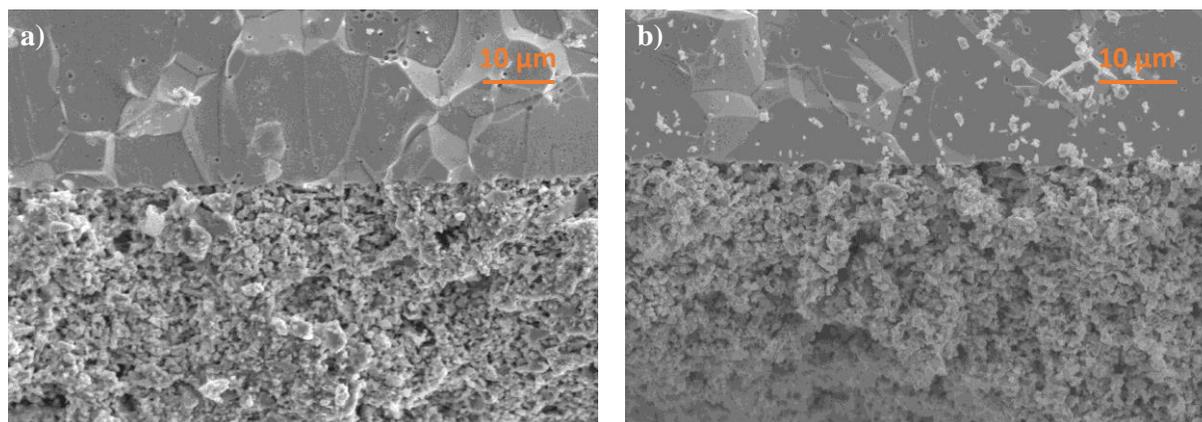


Figure 80. Image de microscopie électronique à balayage des systèmes **a)** ESB-La_{0,60}, grossissement x1500 et **b)** ESB-La_{0,60}-Cellulose grossissement x1500, sur ESB après mesure EIS.

Les épaisseurs des deux systèmes sont comparables, environ 50 µm pour chacune d'elle. Le système composé initialement de 20 % de cellulose, **figure 80-b)**, présente comme attendu de larges zones vides qui diminuent significativement la densité de l'électrode. Aussi, bien que l'interface électrode-électrolyte soit belle, elle présente des disparités qui pourraient être dues à la porosité créée artificiellement par le départ de la cellulose. Les spectres d'impédance à 700 °C de ces systèmes montrent deux contributions (**figure 81**).

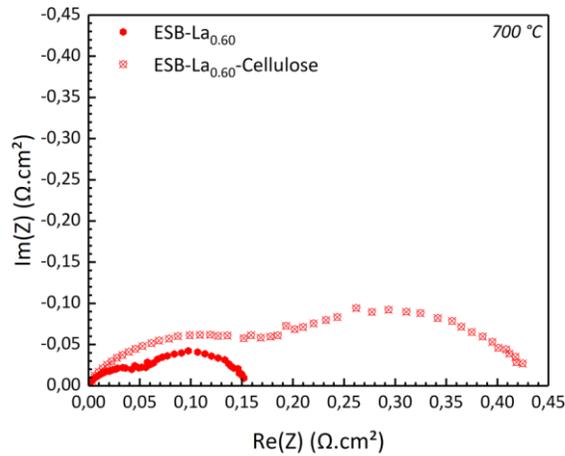


Figure 81. Spectres EIS à 700 °C des systèmes symétriques ESB-La_{0,60} et ESB-La_{0,60}-Cellulose sur ESB.

Les mêmes observations que pour la tentative d'optimisation microstructure du système La_{0,80com} avec de la cellulose peuvent être faites. En effet, la texturation de l'électrode ne permet pas d'obtenir de meilleurs résultats, les affinements des spectres d'impédance sont présentés figure 82.

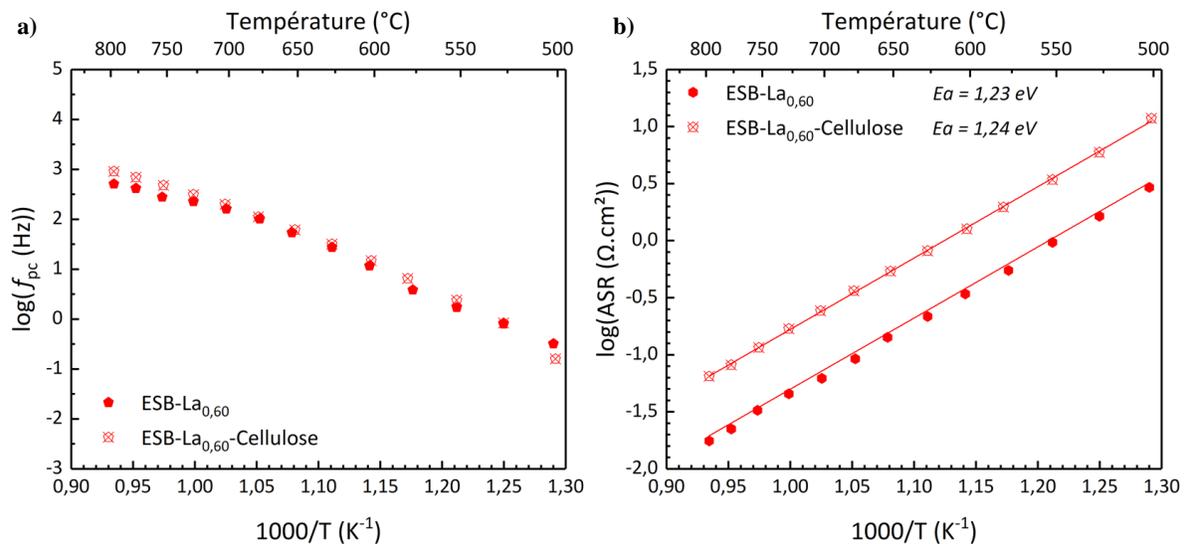


Figure 82. a) Contribution haute fréquence ainsi que b) résistances associées à ces fréquences correspondant à l'ASR, des systèmes symétriques ESB-La_{0,60} (système initial de référence) et ESB-La_{0,60}-Cellulose sur ESB.

La formation de pores au sein de l'électrode augmente significativement l'ASR des cellules symétriques. Dans ce cas des énergies d'activation du même ordre de grandeur sont obtenues et l'ajout de porosité ne semble pas présenter d'intérêt du fait probablement d'une diminution du nombre de points de contact, c'est à dire de points triples.

Aussi une deuxième cellule a été élaborée avec une interface sans porosité entre l'électrolyte et l'électrode avec cellulose, **figure 83**.

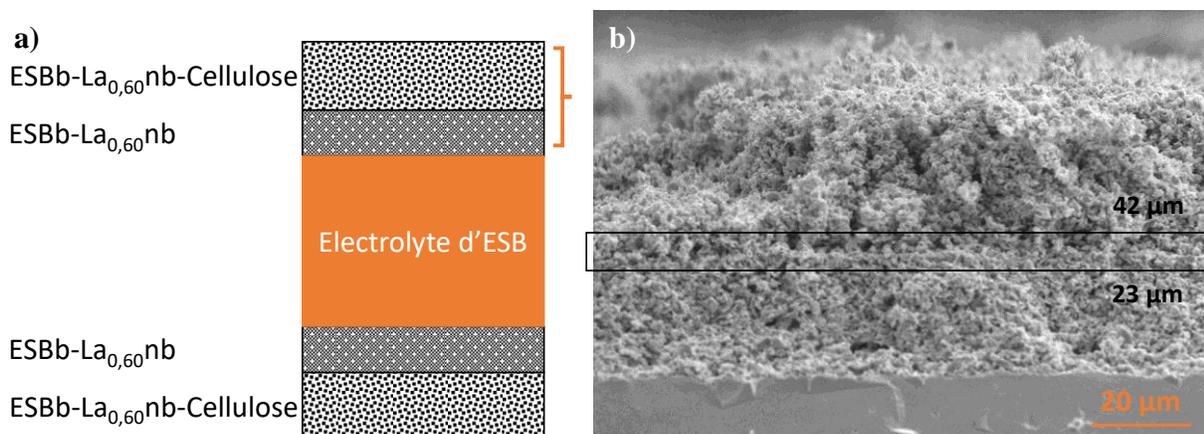


Figure 83. a) Schéma de la cellule symétrique constituée de deux couches de ESB-La_{0,60} sans cellulose puis de deux couches avec cellulose et b) image de microscopie électronique à balayage correspondante, x1000.

L'épaisseur de l'électrode est d'environ 65 μm avec une épaisseur de la couche sans cellulose de 20 μm, plus fine que pour l'étude de la composition La_{0,80}com. L'interface entre les deux types de couche est visible et de bonne qualité. Les spectres EIS à 700 °C de dernier système en regard des deux précédents sont présentés ci-après (**figure 84**).

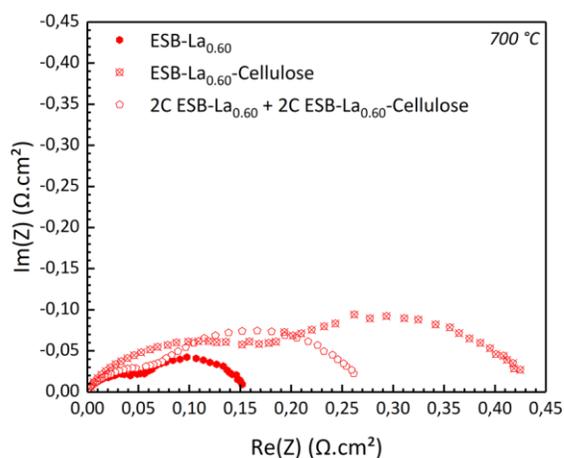


Figure 84. Spectres EIS à 700 °C des systèmes symétriques ESB-La_{0,60}, ESB-La_{0,60}-Cellulose et 2C ESB-La_{0,60} + 2C ESB-La_{0,60}-Cellulose sur ESB.

L'évolution des paramètres, à savoir fréquences et ASR, issus de l'affinement des spectres d'impédances est montrée **figure 85**.

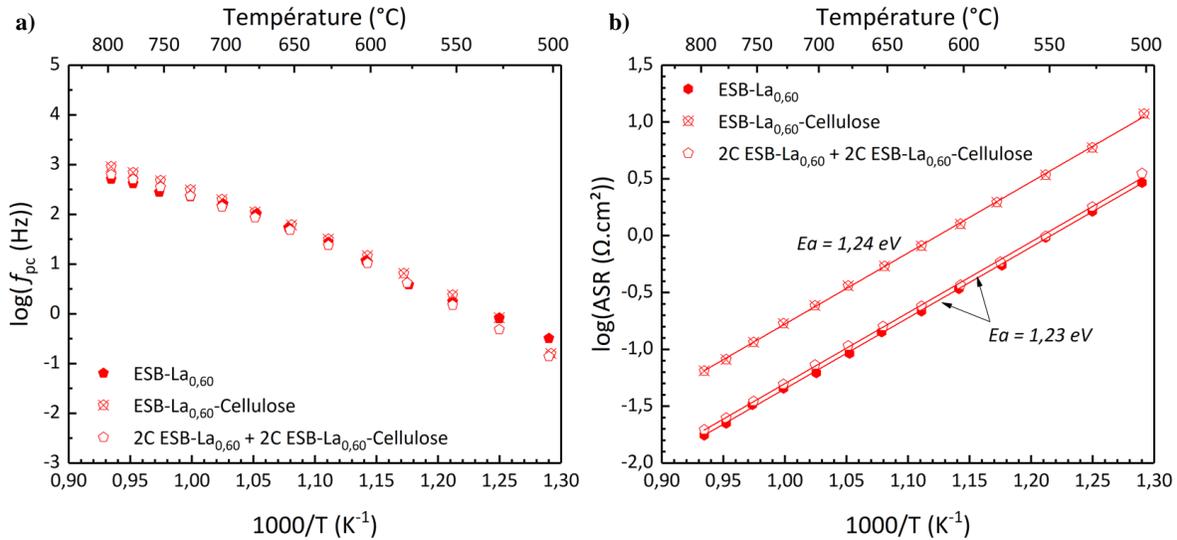


Figure 85. a) Contribution haute fréquence ainsi que b) résistances associées à ces fréquences correspondant à l'ASR, des systèmes symétriques ESB-La_{0,60} (système initial de référence), ESB-La_{0,60}-Cellulose, et du système constitué de deux couches de chaque, sur ESB, présenté figure 83-a).

Globalement l'ajout de couches « aérées » n'améliore pas les performances du système. Des ASR similaires à celles observées avec la microstructure initiale sont obtenues avec deux couches denses et deux couches « aérées ».

Influence de la taille des particules sur les performances de La_{0,60}

L'optimisation de la taille des grains a été étudiée sur le composite ESBb-La_{0,60}, le système le plus performant à basse température. Plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre pour diminuer la taille des cristallites. L'action mécanique par broyage est le procédé le plus simple, mais en il est en général difficile d'atteindre des tailles de grains inférieures au micron et la cristallinité des matériaux peut être fortement impactée par les fortes énergies misent en jeu. Pour obtenir de plus petites cristallites il est aussi possible d'utiliser une autre voie de synthèse notamment la voie citrate qui permet d'éviter le grossissement des grains grâce à des températures de synthèse beaucoup plus faibles. Les deux voies ont été explorées. Chaque matériau constituant les composites présentés ci-après sont alors annotés d'un « b » pour broyé ou d'un « nb » pour non broyé signifiant que le matériau en question a été broyé ou pas. Le système ESB-La_{0,60} présenté précédemment devient alors dans cette partie ESBb-La_{0,60}nb car ESB était préalablement broyé contrairement au La_{0,60}. Pour rappel, les conditions de ce broyage sont de 2 h dans l'acétone à 1000 tr.min⁻¹.

Diminution de la taille des particules par action mécanique

Plusieurs tests de broyage ont été effectués pour déterminer l'influence de la taille des particules. Trois systèmes sont comparés. Le système ESB-La_{0,60} présenté précédemment pour lequel ESB est broyé à 1000 tr.min⁻¹ et La_{0,60} n'est pas broyé. Ce système sert de référence et est comparé aux systèmes ESBnb-La_{0,60}b où ESB n'est pas broyé tandis que La_{0,60} est broyé à 1000 tr.min⁻¹ et ESBb-La_{0,60}b où les deux constituants du composite sont broyés à 1000 tr.min⁻¹. Les affinements des spectres d'impédance de ces trois systèmes sont effectués en utilisant le circuit équivalent présenté **figure 67-b**). De la même manière, un phénomène non thermiquement activé correspondant à la diffusion gazeuse n'est pas pris en compte dans le calcul de l'ASR. Les images de microscopie électronique à balayage de la poudre d'ESB non broyée et broyée ainsi que du La_{0,60} non broyé et broyé sont présentés ci-dessous, **figure 86**.

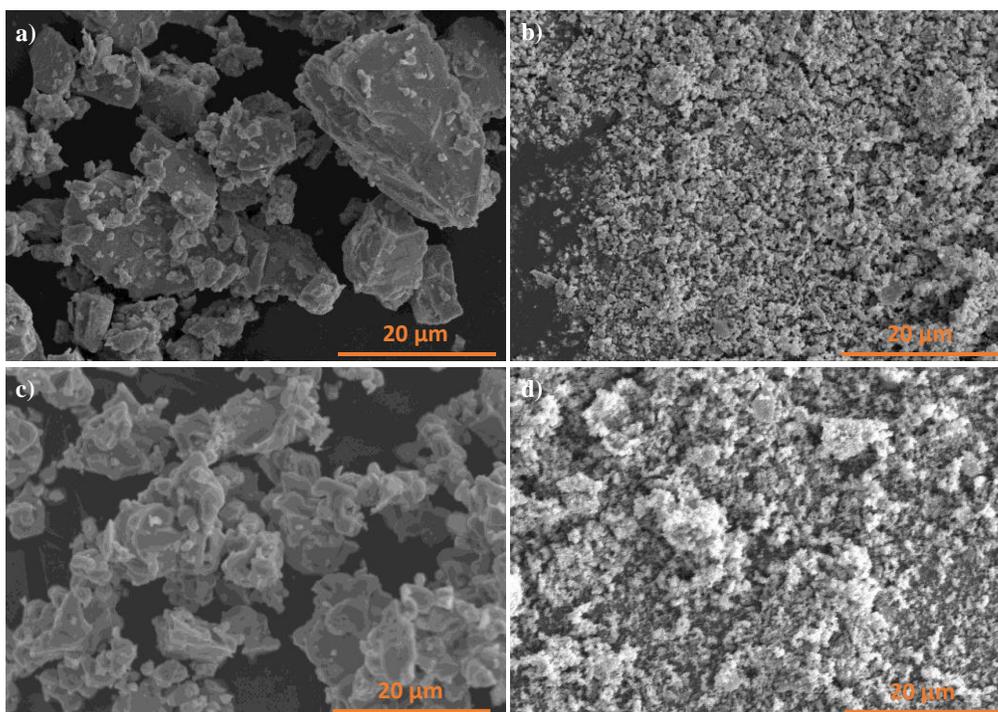


Figure 86. Images de microscopie électronique à balayage de ESB **a)** non broyé et **b)** broyé, et de La_{0,60} **c)** non broyé et **d)** broyé. Le broyage dure 2 h dans de l'acétone à une vitesse de 1000 tr.min⁻¹. Le grossissement de chacune de ces images est de x2000.

Comme attendu la granulométrie diminue de manière significative après broyage à 1000 tr.min⁻¹ pendant 2 h dans l'acétone. Les évolutions de la fréquence caractéristique à haute fréquence et de l'ASR sont données ci-après, **figure 87**.

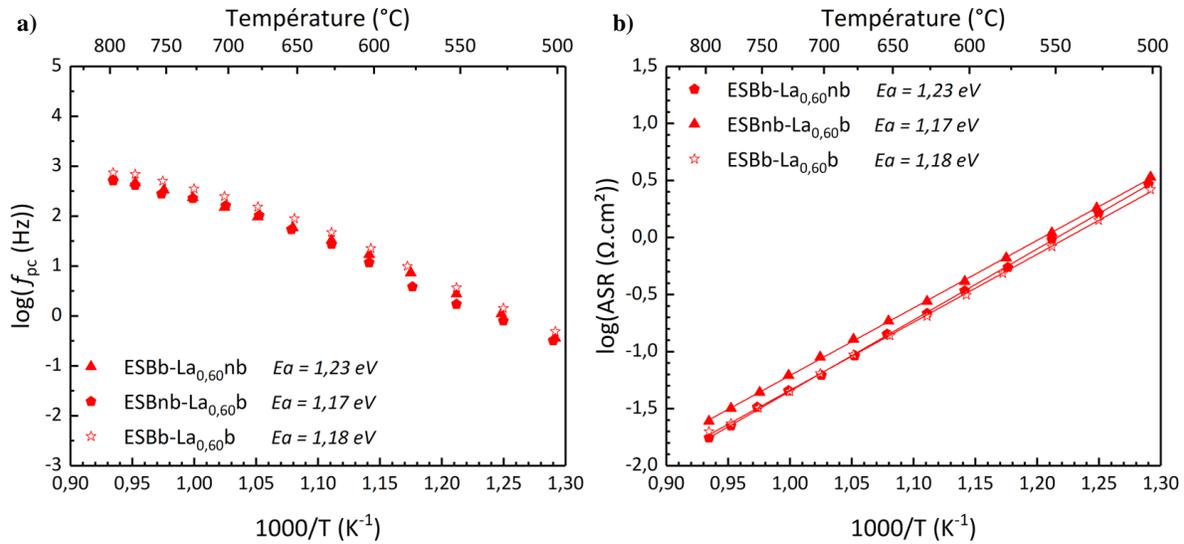


Figure 87. a) Contribution haute fréquence ainsi que b) résistances associées à ces fréquences correspondant à l'ASR, des systèmes symétriques ESBb-La_{0.60}nb (système initial de référence), ESBnb-La_{0.60}b, et ESBb-La_{0.60}b, sur ESB.

Le domaine de réponse en fréquence reste le même quelle que soit la nature de l'électrode. Les meilleures propriétés sont obtenues lorsque ESB est broyé. L'impact du broyage sur la phase La_{0.60} est moindre, une légère diminution de l'énergie d'activation est à noter mais le système initial reste le plus performant.

Réduction de la taille des particules de La_{0.60} en utilisant une voie de synthèse basse température

Une autre manière de diminuer la taille des cristallites de La_{0.60} est d'obtenir ce matériau par une autre voie de synthèse notamment la voie citrate. Cette voie de synthèse permet de passer d'une température de synthèse de 1400 °C à 800 °C. Les images de microscopie électronique à balayage de la poudre de La_{0.60} issue des voies de synthèse solide et citrate sont présentées sur la **figure 88**.

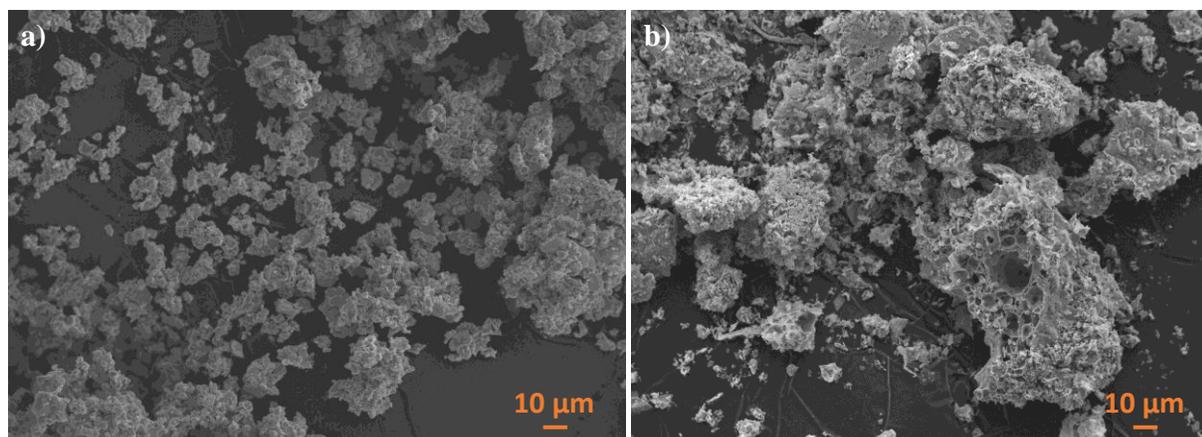


Figure 88. Images de microscopie électronique à balayage (grossissement $\times 500$) de poudre de $La_{0,60}$ issue de **a)** la voie solide et **b)** la voie citrate.

Bien qu'agglomérée, la poudre obtenue par voie citrate est nettement plus fine que la poudre préparée par voie solide. Le diffractogramme de la poudre recuite à 800 °C est comparée à celui de la poudre préparée par voie solide à 1400 °C et à une poudre obtenue par voie citrate, traitée à 1400 °C, **figure 89**. La poudre préparée à 800 °C présente un diffractogramme comparable à celui de la poudre préparée par voie solide alors qu'un affinement des pics correspondant à un grossissement des cristallites est nettement observé pour la poudre préparée par voie citrate recuite à 1400 °C.

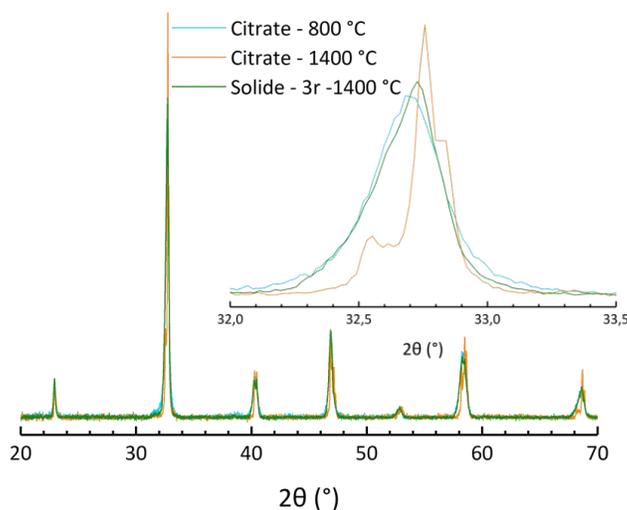


Figure 89. Diffractogrammes X du $La_{0,60}$ obtenu par voie solide et recuit à 5 reprises à 1400 °C, et du $La_{0,60}$ obtenu par voie citrate soit recuit à 800 °C soit recuit à 1400 °C, pendant 12 h.

Chapitre III. Les manganites de lanthane substitués au strontium

Les paramètres de maille de chacune de ces phases sont répertoriés dans **tableau 12**.

Tableau 12. Paramètres de maille du $\text{La}_{0,60}$ en fonction des conditions de synthèse adoptées.

Voie de synthèse	Nombre de recuit(s)	Température de recuit (°C)	Paramètre de maille dans le système $R\bar{3}c$	
			a = b (Å)	c (Å)
Solide	3	1400	5,4912(4)	13,361(1)
Citrate	1	800	5,4865(4)	13,392(2)
Citrate	1	1400	5,4854(5)	13,358(2)

La poudre retraitée à 800 °C présente un paramètre de maille c plus grand que les poudres traitées à 1400 °C qui présentent des paramètres de maille voisins. Cette différence n'a pas été expliquée à ce stade mais pourrait être due à des états d'oxydation du manganèse différents à 800 °C et à 1400 °C.

Une cellule symétrique a alors été préparée avec cette poudre traitée à 800 °C en gardant la même composition d'ESB et de LSM. La microstructure du composite $\text{ESBb-La}_{0,60}\text{nb}$ est comparée ci-dessous, **figure 90-a**), avec celle du composite $\text{ESBb-La}_{0,60}\text{citrate}$, **figure 90-b**), après les mesures par spectroscopie d'impédance.

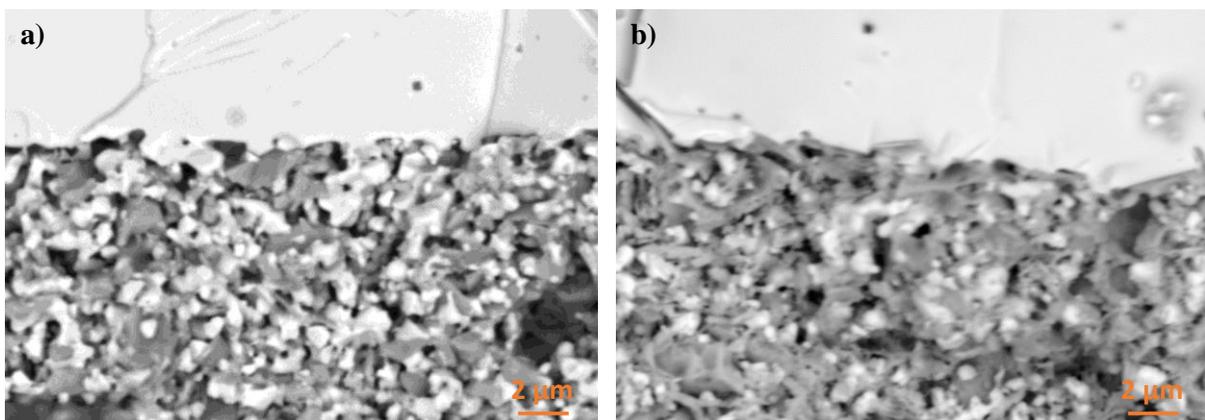


Figure 90. Images de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés à un grossissement x5000 des composites a) $\text{ESBb-La}_{0,60}\text{nb}$ et b) $\text{ESBb-La}_{0,60}\text{citrate}$, sur ESB.

La microstructure du composite ESBb-La_{0,60}citrate montre des grains de ESB mieux dispersés mais une forme allongée pour les grains de LSM (**figure 90-b**).

Les fréquences et ASR extraites de l’affinement des spectres d’impédance mesurés sur cette cellule sont comparées à celles obtenues sur des électrodes préparées avec de la poudre synthétisée par voie solide broyée ou non sur la **figure 91**.

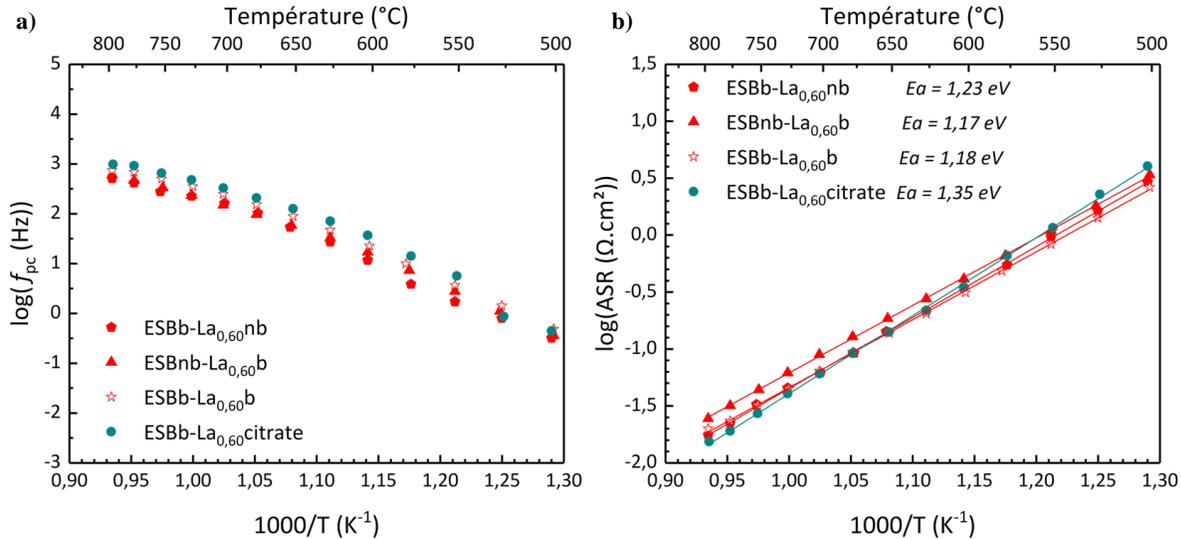


Figure 91. a) Contribution haute fréquence ainsi que **b)** résistances associées à ces fréquences correspondant à l’ASR, des systèmes symétriques ESBb-La_{0,60}nb (système initial de référence), ESBnb-La_{0,60}b, et ESBb-La_{0,60}b et ESBb-La_{0,60}citrate, sur ESB.

Pour la poudre préparée par voie citrate, les propriétés catalytiques sont très nettement améliorées à hautes température mais s’avèrent inférieures aux électrodes préparées avec une poudre obtenue par voie solide à basse température. L’évolution se caractérise par une énergie d’activation plus élevée, 1,35 eV contre 1,20 eV. Alors que nous aurions pu nous attendre à une amélioration des performances en présence de particules plus fine de LSM, l’effet contraire est observé. Globalement, pour ce système, la taille des particules d’ESB apparait plus critique que celles de LSM.

Conclusion

Ce travail montre qu'il est possible d'augmenter les performances déjà prometteuses des électrodes composites ESB-La_{1-x} en optimisant leur teneur en strontium x dans La_{1-x}Sr_xMnO₃. Alors que pour les faibles teneurs en strontium, deux limitations avaient été observées : le transport ionique à l'interface électrode-électrolyte et la dissociation de l'oxygène et la migration en surface, seule la deuxième étape apparaît comme limitante pour les compositions plus riches. Pour l'ASR, un optimum est obtenu pour les compositions x = 0,40 ou x = 0,50. L'augmentation de la quantité de strontium dans la structure permet d'accélérer les phénomènes de surface et de volume se produisant au sein des électrodes. En particulier, la diminution significative de l'énergie d'activation associée à la dissociation de l'oxygène et la migration de surface conduit à une diminution de l'ASR d'environ 50 % à basse température. Étant donné que les étapes limitantes de la réaction de réduction de l'oxygène semblent se situer à la surface des électrodes ESB-La_{1-x}, les variations des propriétés de cœur ne sont probablement pas les principales raisons des changements de performances observés ici. Une étude plus détaillée de la composition de la surface des différents manganites substitués au strontium sera entreprise afin d'affiner notre compréhension du mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène à température réduite. Il est également intéressant d'observer qu'alors que la diminution de la taille des grains de ESB améliore les performances des électrodes, l'utilisation de particules plus petites de LSM a un impact à haute température mais s'avère négative à basse température. De même, l'augmentation de la porosité de l'électrode n'est pas convaincante.

Nos travaux montrent clairement que le développement de SOFC à basse température doit prendre en compte la flexibilité offerte par la plage de température réduite et suppose de ré-étudier les matériaux réservés aux applications à haute température. Ils ouvrent également comme perspective l'utilisation de matériaux moins stables à haute température qui le seraient à plus basse température. L'étude de matériaux innovants fait l'objet du chapitre suivant.

1. Skinner, S. J. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 113–121 (2001).
2. Jiang, S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *J. Mater. Sci.* **43**, 6799–6833 (2008).
3. Tsipis, E. V. & Kharton, V. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1367–1391 (2008).
4. van Heuveln, F. H. & Bouwmeester, H. J. M. Electrode Properties of Sr-Doped LaMnO₃ on Ytria-Stabilized Zirconia. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 134 (1997).
5. Kim, J. D., Kim, G. D., Moon, J. W., Park, Y. I., Lee, W. H., Kobayashi, K., Nagai, M. & Kim, C. E. Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics* **143**, 379–389 (2001).
6. Lee, H. K. Electrochemical characteristics of La_{1-x}Sr_xMnO₃ for solid oxide fuel cell. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 639–646 (2003).
7. Mizusaki, J., Yonemura, Y., Kamata, H., Ohyama, K., Mori, N., Takai, H., Tagawa, H., Dokiya, M., Naraya, K., Sasamoto, T., Inaba, H. & Hashimoto, T. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Solid State Ionics* **132**, 167–180 (2000).
8. Hammouche, A., Siebert, E. & Hammou, A. Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system La_{1-x}Sr_xMnO₃ for high temperature solid electrolyte fuel cells. *Mater. Res. Bull.* **24**, 367–380 (1989).
9. Yokokawa, H., Horita, T., Sakai, N., Dokiya, M. & Kawada, T. Thermodynamic representation of nonstoichiometric lanthanum manganite. *Solid State Ionics* **86–88**, 1161–1165 (1996).
10. Jiang, S. P., Zhang, J. P., Ramprakash, Y., Milosevic, D. & Wilshier, K. An investigation of shelf-life of strontium doped LaMnO₃ materials. *J. Mater. Sci.* **35**, 2735–2741 (2000).
11. Jiang, Z., Zhang, L., Feng, K. & Xia, C. Nanoscale bismuth oxide impregnated (La,Sr)MnO₃ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **185**, 40–48 (2008).
12. Li, J., Wang, S., Wang, Z., Liu, R., Wen, T. & Wen, Z. (La_{0.74}Bi_{0.10}Sr_{0.16})MnO_{3-δ}-(Bi₂O₃)_{0.7}(Er₂O₃)_{0.3} composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **179**, 474–480 (2008).
13. Jiang, Z., Xia, C., Zhao, F. & Chen, F. La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3-δ} Infiltrated Y_{0.5}Bi_{1.5}O₃ Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, B91 (2009).
14. Jiang, Z., Zhang, L., Cai, L. & Xia, C. Bismuth oxide-coated (La,Sr)MnO₃ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with yttria-stabilized zirconia electrolytes. *Electrochim. Acta* **54**, 3059–3065 (2009).
15. Li, J., Wang, S., Wang, Z., Liu, R., Wen, T. & Wen, Z. La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_{3-δ} cathodes impregnated with Bi_{1.4}Er_{0.6}O₃ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **194**, 625–630 (2009).

16. Jiang, Z., Lei, Z., Ding, Z., Xia, C., Zhao, F. & Chen, F. Electrochemical characteristics of solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltrating (La,Sr)MnO₃ nanoparticles into yttria-stabilized bismuth oxide backbones. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 8322–8330 (2010).
17. Lee, K. T., Doh, W. J., Hee, S. Y., Camaratta, M. A., Sexson, N. A. & Wachsman, E.D. High Performance LSM-ESB Cathode on ESB Electrolyte for Low to Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochem. Soc.* **35**, 1861–1869 (2011).
18. Park, J. W., Yun, B. H., Joh, D. W. & Lee, K. T. Enhancing Performance of Stabilized Bismuth Oxide-Based Cathodes via Infiltration Process for LT-SOFCs. *ECS Trans.* **68**, 957–963 (2015).
19. Zhang, Q. S., Hirano, A., Imanishi, N., Takeda, Y. & Yamahara, K. LSM Cathodes Infiltrated With Er₂O₃ Stabilized Bi₂O₃. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **6**, 011001 (2009).
20. Lee, K. T., Jung, D. W., Yoon, H. S., Lidie, A. A., Camaratta, M. A. & Wachsman, E. D. Interfacial modification of La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_{3-δ}-Er_{0.4}Bi_{0.6}O₃ cathodes for high performance lower temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **220**, 324–330 (2012).
21. Ai, N., Li, N., He, S., Cheng, Y., Saunders, M., Chen, K., Zhang, T., Jiang, S. P. Highly Active and Stable Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃ Decorated La_{0.76}Sr_{0.19}MnO_{3+δ} Nanostructured Oxygen Electrodes for Reversible Solid Oxide Cells. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 12149–12157 (2017).
22. Katayama, K., Ishihara, T., Ohta, H., Takeuchi, S.-j., Esaki, Y. & Inukai, E. Sintering and Electrical Conductivity of La_{1-x}Sr_xMnO₃. *J. Ceram. Soc. Japan* **97**, 1327–1333 (1989).
23. Ruth, A. L., Lee, K. T., Clites, M. & Wachsman, E. D. Synthesis and Characterization of Double-Doped Bismuth Oxide Electrolytes for Lower Temperature SOFC Application. *ECS Trans.* **64**, 135–141 (2014).
24. Mitchell, J. F., Argyriou, D. N., Potter, C. D., Hinks, D. G., Jorgensen, J. D. & Bader S. D. Structural phase diagram of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ}: Relationship to magnetic and transport properties. *Phys. Rev. B* **54**, 6172–6183 (1996).
25. Andersen, I. G. K., Andersen, E. K., Norby, P. & Skou, E. Determination of Stoichiometry in Lanthanum Strontium Manganates(III)(IV) by Wet Chemical Methods. *J. Solid State Chem.* **113**, 320–326 (1994).
26. Poulsen, F. W. Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ}. *Rev. Mod. Phys.* **129**, 145–162 (2000).
27. Urushibara, A., Moritomo, Y. & Arima, T. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃. **51**, 103–109 (1995).
28. Martin, M. C., Shirane, G., Endoh, Y., Hirota, K., Moritomo, Y. & Tokura, Y. Magnetism and structural distortion in the La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃. *Phys. Rev. B* **53**, 14285–14290 (1996).
29. Park, J. W. & Lee, K. T. Enhancing performance of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} -infiltrated Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃ cathodes via controlling wettability and catalyst loading of the precursor

- solution for IT-SOFCs. *J. Ind. Eng. Chem.* **60**, 505–512 (2018).
30. Adler, S. B. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes †. *Chem. Rev.* **104**, 4791–4844 (2004).
 31. Souza, R. A. De, Kilner, J. A. & Walker, J. F. A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. *Materials Letters* 43–52 (2000).
 32. De Souza, R. & Kilner, J. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites. *Solid State Ionics* **126**, 153–161 (1999).
 33. Martinelli, H., Lamas, D. G., Leyva, A. G. & Sacanell, J. Influence of particle size and agglomeration in solid oxide fuel cell cathodes using manganite nanoparticles. *Mater. Res. Express* **5**, 075013 (2018).
 34. Sanson, A., Pinasco, P. & Roncari, E. Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1221–1226 (2008).

Chapitre IV.

Matériaux de cathode innovants

Chapitre IV. Matériaux de cathode innovants

Introduction

L'étude présentée dans le chapitre précédent a permis de mettre en place les méthodes de fabrication et les méthodologies d'analyse relatives à l'utilisation de l'oxyde de bismuth stabilisé, plus particulièrement ESB, comme électrolyte. Nous avons pu mettre en avant les performances du composite ESB-La_{0,60} par rapport aux compositions traditionnellement utilisées pour les technologies SOFC haute température. Cependant, l'abaissement de la température de fonctionnement grâce à l'utilisation d'électrolytes à base d'oxyde de bismuth offre un champ nouveau de matériaux de cathode qui ne pouvaient être considérés dans les applications haute température pour des problèmes de stabilité. Comme souligné précédemment, bien que la conductivité ionique des électrolytes bicouche laisse entrevoir une chute ohmique acceptable à des température aussi basses que 350 °C,¹ il n'existe pas de matériaux de cathode capables, en termes de coût et de performance, d'en tirer profit. La réalisation du potentiel de cette nouvelle catégorie de pile à combustible passe donc par la recherche de nouvelles compositions ou combinaisons de matériaux spécialement développés pour les applications basse température.

Dans ce chapitre, nous avons regroupé nos essais de recherche de nouveaux matériaux de cathode. Devant l'ampleur de la tâche nous nous sommes attachés à modifier les électrodes ESB-La_{0,60} optimisées précédemment. Dans un premier temps, nous avons cherché à remplacer le conducteur ionique, en commençant par considérer la composition Dy_{0,08}W_{0,04}Bi_{0,88}O_{1,56} (DWSB) qui est plus conductrice que ESB (*cf* **Chapitre I** et **Chapitre II**). Ensuite d'autres candidats, tous dérivant de δ -Bi₂O₃, ont été sélectionnés pour leur conductivité ionique, mais aussi pour tester l'intérêt, d'un point de vue catalytique, d'introduire des éléments de transition dans le réseau fluorine. Dans un deuxième temps, nous avons cherché à remplacer la pérovskite de manganèse par d'autres conducteurs électroniques en conservant l'oxyde de bismuth stabilisé comme conducteur ionique. Les différents candidats ont été sélectionnés en raison de leur comportement métallique, susceptible d'offrir une meilleure conduction que les semi-conducteurs à température réduite. Les composés d'intercroissance ont été favorisés, notamment ceux présentant des feuillets Bi-O mais également Ca₃Co₄O₉, étudié par ailleurs au laboratoire.

Evaluation des performances de différents conducteurs ioniques combinés à La_{0,60}

Le composé La_{0,60} montrant de bonnes propriétés est conservé pour la suite de ce travail. ESB est aussi conservé en tant qu'électrolyte mais il est remplacé par un autre conducteur ionique dans l'électrode. Plusieurs conducteurs ioniques ont été testés, DWSB, Bi₂₆Mo₁₀O₆₉, NaBi₂₅Cr₁₀O₆₈ et Bi₃₈Mo₇O₇₈.

L'oxyde de bismuth stabilisé au dysprosium et au tungstène (DWSB)

Comme décrit dans le **Chapitre I**, de nombreuses études ont porté sur la stabilisation de δ -Bi₂O₃. L'une des plus efficace est la double substitution développée dans le groupe de Wachsmann,² qui a montré que l'utilisation de deux substituants permet de stabiliser la structure cubique pour des concentrations totales en substituant beaucoup plus faibles que les substitutions mono-élément. La conductivité ionique des oxydes de bismuth stabilisés diminuant en général avec la quantité de substituant, cette approche a permis la mise en évidence de nombreuses compositions présentant une très bonne conduction ionique, notamment la famille des DWSB de composition (DyO_{1,5})_x(WO₃)_y(Bi₂O₃)_{1-x-y}. Plus particulièrement, la composition x = 0,08 et y = 0,04 (appelée 8D4WSB dans la littérature) possède la conductivité ionique la plus élevée de tous les oxydes de bismuth stabilisés. C'est la composition que nous avons retenue pour démarrer cette étude afin d'évaluer l'impact de la conduction ionique sur les performances de l'électrode. Dans ce cas, nous avons également testé la nature de l'électrolyte, en élaborant des cellules avec un électrolyte de DWSB. Les différents cas étudiés sont résumés dans le **tableau 13**.

Tableau 13. Présentation des systèmes symétriques mesurés en spectroscopie d'impédance.

	Composite (50-50 en masse)	Electrolyte	Nom
*ESB	La _{0,60}	ESB	E-L ESB
DWSB	La _{0,60}	ESB	D-L ESB
ESB	La _{0,60}	DWSB	E-L DWSB
DWSB	La _{0,60}	DWSB	D-L DWSB

* : système présenté précédemment

Les conditions d'élaboration sont les mêmes que celles utilisées précédemment (accroche à 800 °C). Comme le montre les images de microscopie électronique à balayage reportées sur la

figure 92, une belle interface est observée pour les 4 configurations avec une bonne dispersion des conducteurs ionique et électronique dans l'électrode.

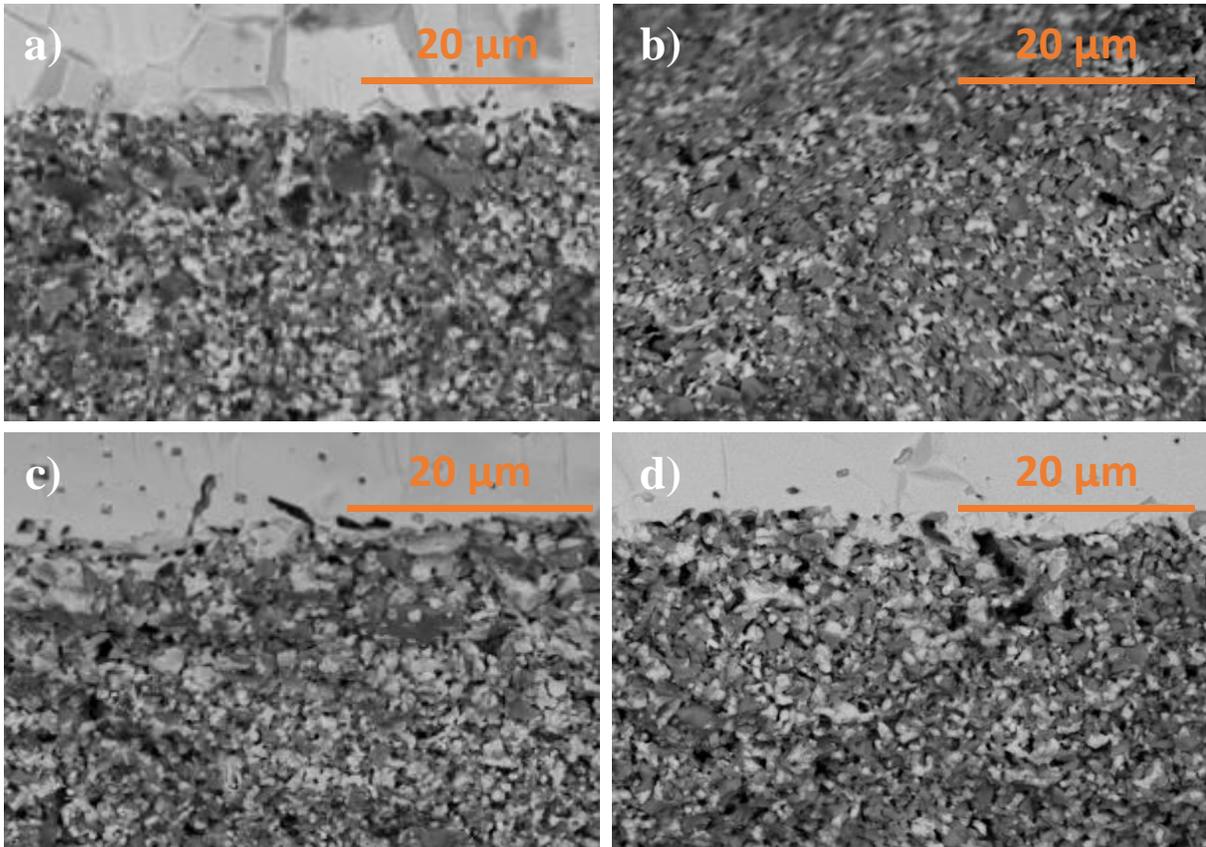


Figure 92. Images de microscopie à balayage issues d'électrons rétrodiffusés des systèmes a) E-L sur ESB, b) D-L sur ESB, c) E-L sur DWSB et d) D-L sur DWSB, au grossissement x2500.

En revanche, l'analyse par diffraction X des cellules après spectroscopie d'impédance a montré un problème de réactivité entre $\text{La}_{0,60}$ et DWSB (**figure 93**). En plus des pics des phases initiales, une série de réflexions de faible intensité (mises en évidence par des *, sur la **figure 93**) traduit une réaction partielle entre les deux composants. L'impureté n'a pas pu être identifiée formellement mais il pourrait s'agir d'un des membres de la solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{WO}_6$, les principaux pics de l'impureté étant assez bien expliqués par le diagramme de $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{WO}_6$. La faible quantité de tungstène disponible dans l'électrode expliquerait la faible teneur de l'impureté.

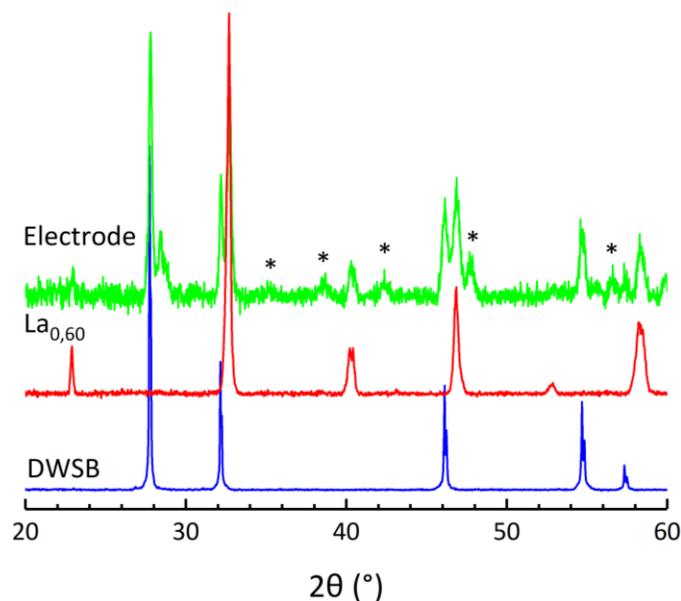


Figure 93. Superposition des diffractogrammes X du DWSB, du La_{0,60} ainsi que de l'électrode composite suite aux mesures électrochimiques.

Les spectres d'impédance électrochimique de ces systèmes sont comparables à ceux des cellules ESB-La_{0,60}|ESB|La_{0,60}-ESB présentées dans le chapitre précédent. A haute température deux demi-cercles sont clairement résolus sur les diagrammes de Nyquist (**figure 94**). Les affinements de ces spectres, entre 500 °C et 800 °C, peuvent donc être réalisés en utilisant le même circuit équivalent que dans le **Chapitre III**, $L-R_{\text{électrolyte}}-2(R//CPE)$.

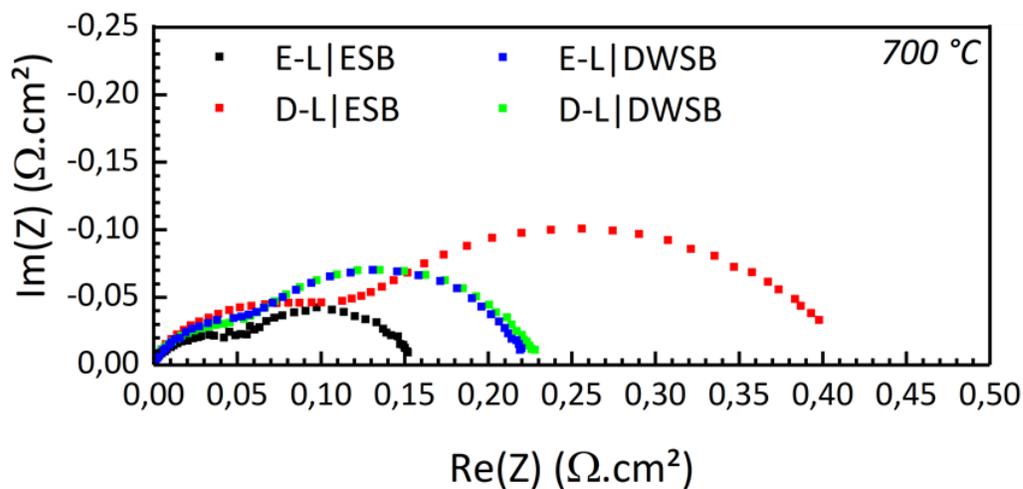


Figure 94. Mesures d'impédance électrochimique à 700 °C des systèmes E-L et D-L à la fois sur ESB et DWSB.

Les fréquences caractéristiques (**figure 95-a**) et l'évolution des résistances en fonction de la température (**figure 95-b**) sont similaires aux mesures présentées dans le **Chapitre III**, confirmant qu'il n'y a pas de changement de mécanisme malgré le changement de nature du conducteur ionique et la réactivité entre DWSB et La_{0,60}. Le demi-cercle basse fréquence, non thermiquement activé, correspond à la diffusion gazeuse et le phénomène limitant, à plus haute fréquence, est toujours lié aux propriétés de dissociation de l'oxygène et de transport de surface. La cellule initiale, ESB-La_{0,60} déposée sur ESB, reste celle qui présente les meilleures performances. Une interprétation plus fine du mécanisme est difficile dans la mesure où la nature et la répartition des impuretés peut jouer un rôle central dans la détérioration des performances des cellules contenant DWSB.

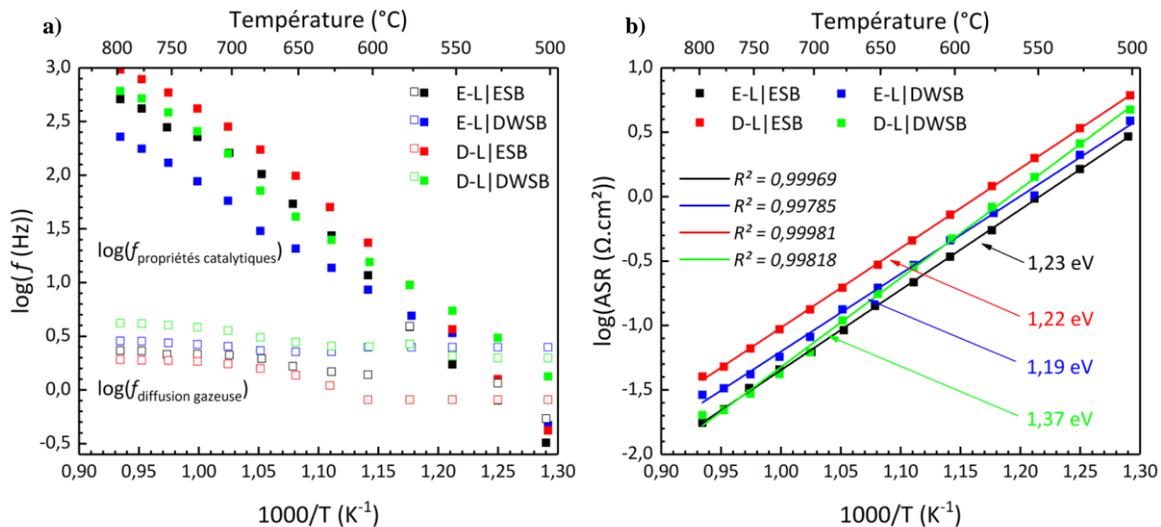


Figure 95. a) Fréquences associées aux deux phénomènes observés au sein du composite suite aux affinements sur Zview® selon le circuit $L-R_{\text{électrolyte}}-2(R/CPE)$ et **b)** ASR correspondantes aux différents systèmes soustraits de la diffusion gazeuse non thermiquement activée.

La réactivité partielle entre DWSB et La_{0,60}, est probablement à l'origine de l'absence de publication sur ce type d'électrodes. Nos résultats montrent tout de même que l'augmentation de la conductivité ionique dans les électrodes ne change pas fondamentalement les performances des électrodes. Ce résultat découle logiquement de l'identification de phénomènes limitants en surface.

Il apparaît donc possible de poursuivre la recherche de nouveaux conducteurs ioniques en sélectionnant des phases présentant une conduction ionique moins importante mais avec des

propriétés de surfaces très différentes. Aussi, nous nous sommes intéressés à d'autres phases découlant de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ présentant des éléments de transition en coordinance tétraédrique en partant de l'hypothèse que ces sites pourraient servir de point d'entrée, facilitant la pénétration de l'oxygène dans le cœur du conducteur ionique. A cet égard, les phases présentant une structure colonnaire de formulation $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_2$ séparées par des entités tétraédriques $[\text{MO}_4]$ pouvant accepter une sur-stœchiométrie en oxygène par formation d'entités $[\text{MO}_6]$, nous sont apparues comme une cible intéressante.

$\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}\text{-La}_{0,60}$ et $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}\text{-La}_{0,60}$

Les phases $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ et $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}$ font partie de la même famille de composés de formule $\text{Bi}_{2-x}\text{Na}_x\text{Bi}_{24}\text{M}_{10}\text{O}_{69-x}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) (**figure 96**).

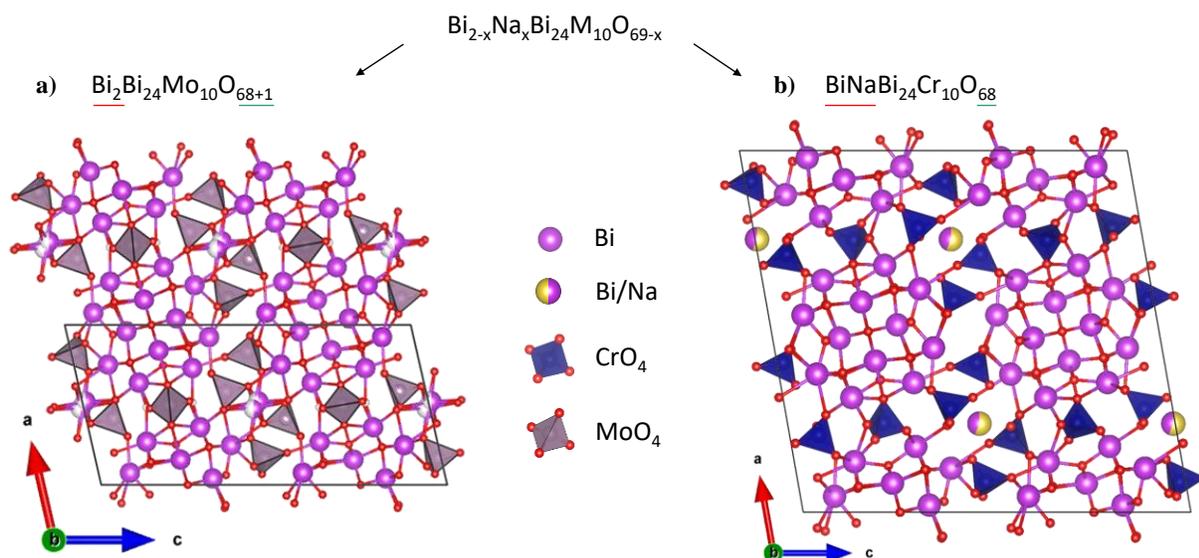


Figure 96. Modèles structuraux mettant en évidence la filiation structurale entre $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ et $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}$.

Ces deux compositions ont été étudiées au laboratoire, il y a une vingtaine d'années pour $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$,³⁻⁵ et très récemment pour $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}$. D'un point de vue structural, ces deux phases peuvent être formulées $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_2[\text{Bi}_2][\text{Mo}_{10}\text{O}_{41}]$ et $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_2[\text{NaBi}][\text{Cr}_{10}\text{O}_{40}]$. Leurs structures sont toutes deux construites à partir de colonnes $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$ alignées suivant l'axe \vec{b} de leur maille monoclinique dans lesquelles on retrouve une organisation des atomes d'oxygène et de bismuth typique de la structure fluorine de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Des tétraèdres isolés, MO_4 , et des ions bismuth isolés sont répartis entre les chaînes $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$, assurant le pontage entre les piliers. Une légère rotation des tétraèdres CrO_4 par rapport aux tétraèdres MoO_4 est à l'origine du

doublement de la maille passant de $a = 11,752 \text{ \AA}$, $b = 5,800 \text{ \AA}$, $c = 24,802 \text{ \AA}$ et $\beta = 102,87^\circ$ pour le composé à base de molybdène, à $a = 22,904 \text{ \AA}$, $b = 5,736 \text{ \AA}$, $c = 24,090 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,87^\circ$ pour le composé à base de chrome, sans modification du groupe d'espace qui reste $P2/c$.

Les différences de composition se traduisent par une occupation mixte Bi/Na sur la position située entre les colonnes $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$ dans le cas du composé au chrome (**figure 96**). Afin de conserver l'électroneutralité, la substitution d'un ion Bi^{3+} par un ion Na^+ entraîne la perte de l'oxygène interstitiel, situé entre deux tétraèdres de MoO_4 le long des colonnes.⁵ Le mécanisme de conduction ionique dans $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ est sujet à débats,^{3,5-7} une étude par RMN montre que finalement le mécanisme de diffusion tridimensionnel se ferait non seulement via les tétraèdres MoO_4 mais également au sein des colonnes $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$.⁷ Les phases $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ se caractérisent par leur faible énergie d'activation concernant leur conductivité ionique, ce qui leur confère des conductivités supérieures à celle de la zircone en-dessous de 500°C (**figure 97**). Moins riche en oxygène, la phase $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}$ est moins conductrice, son énergie d'activation est également plus élevée mais la présence de chrome pourrait avoir un intérêt catalytique.

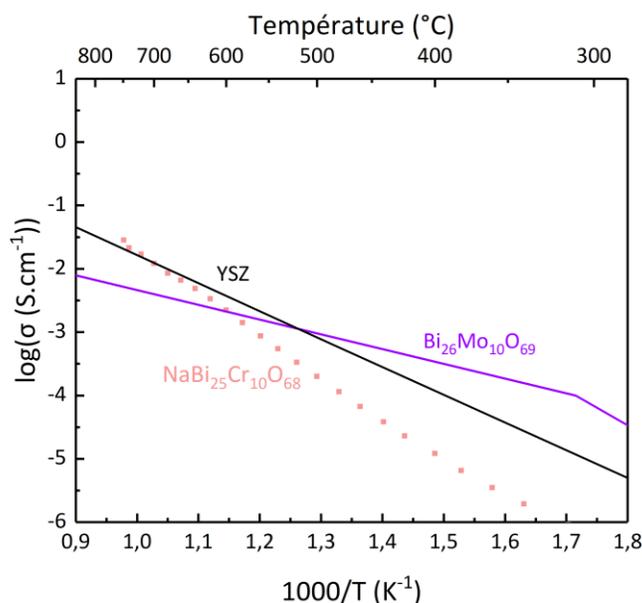


Figure 97. Conductivité ionique de $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ et de $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}$ en fonction de la température.

Des cellules symétriques ont été préparées dans les mêmes conditions que précédemment mais avec une température d'accroche de 600°C en partant de 50 % en masse de conducteur ionique et 50 % en masse de $\text{La}_{0,60}$ avec un électrolyte d'ESB. Une fois de plus, les analyses par

microscopie électronique à balayage des cellules après étude par spectroscopie d'impédance montrent une bonne interface avec l'électrolyte et une microstructure homogène des électrodes (**figure 98**).

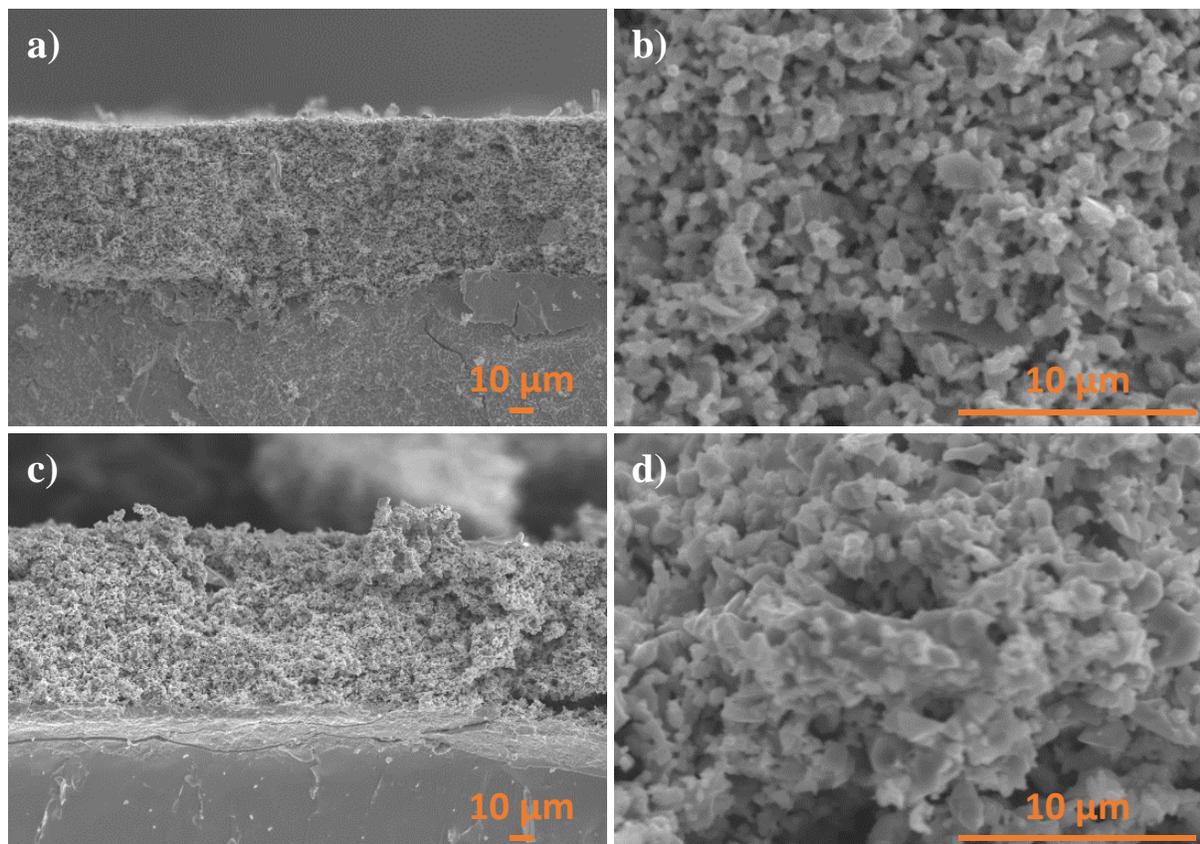


Figure 98. Images de microscopie à balayage post-mesure des systèmes initiaux $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}\text{-La}_{0,60}$ sur ESB **a)** $\times 500$ et **b)** $\times 5000$ et $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}\text{-La}_{0,60}$ sur ESB **c)** $\times 500$ et **d)** $\times 5000$.

Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées pour les systèmes $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}\text{-La}_{0,60}$ sur ESB et $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}\text{-La}_{0,60}$ sur ESB respectivement selon les cycles reportés sur les **figure 99-a)** et **figure 100-a)**. L'échantillon est directement porté à 600 °C puis des analyses sont réalisées tous les 25 °C jusqu'à 300 °C avant un deuxième cycle jusqu'à 600 °C pour $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}\text{-La}_{0,60}$ et 700 °C pour $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}\text{-La}_{0,60}$ et finalement un troisième cycle jusqu'à 800 °C.

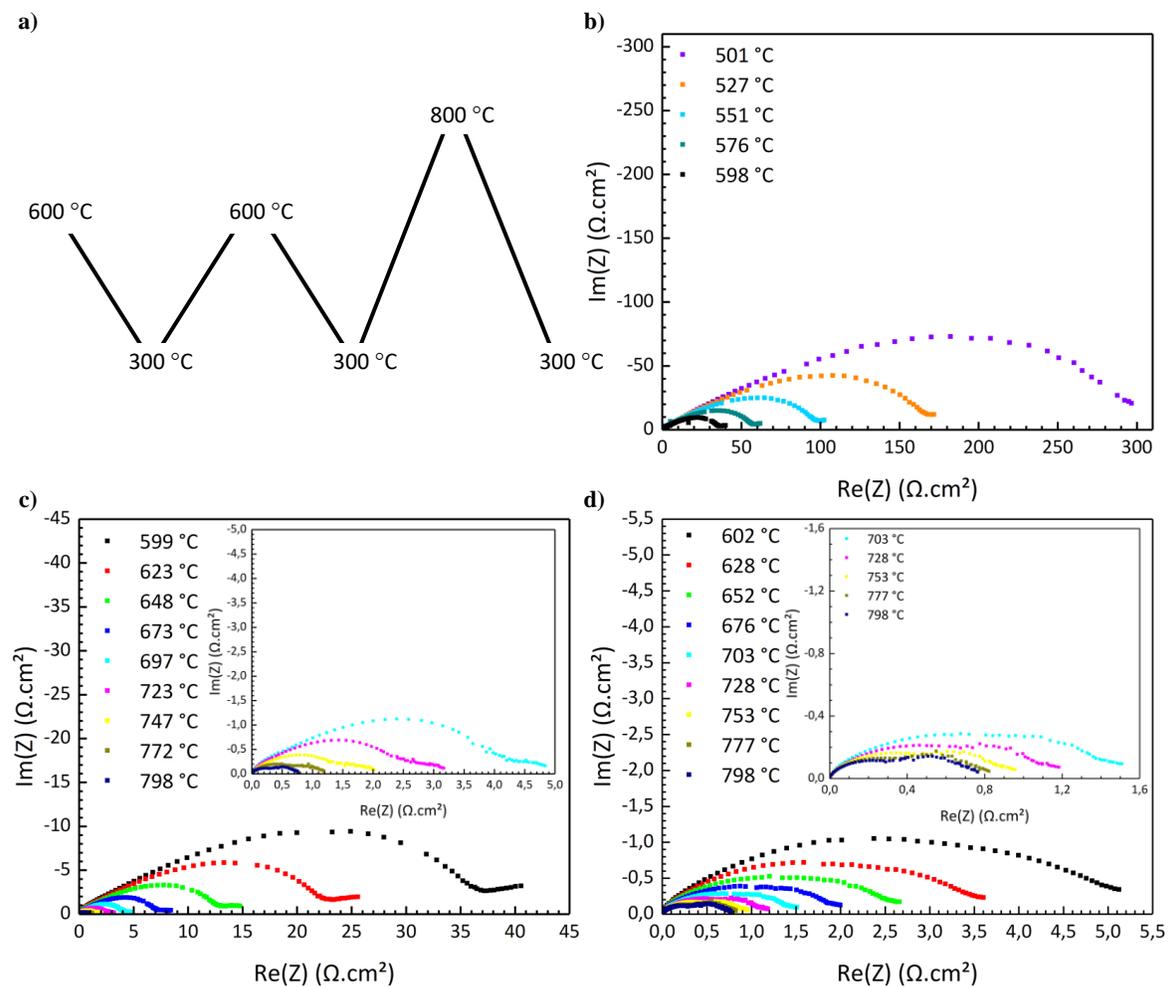


Figure 99. *a) Programmation des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Spectres EIS du composite initial $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}\text{-La}_{0,60}$, soustraits de la résistance de l'électrolyte et normalisés, b) lors de la seconde descente (représentative de la première descente et de la première montée), c) lors de la montée à 800 °C et d) lors de la dernière descente.*

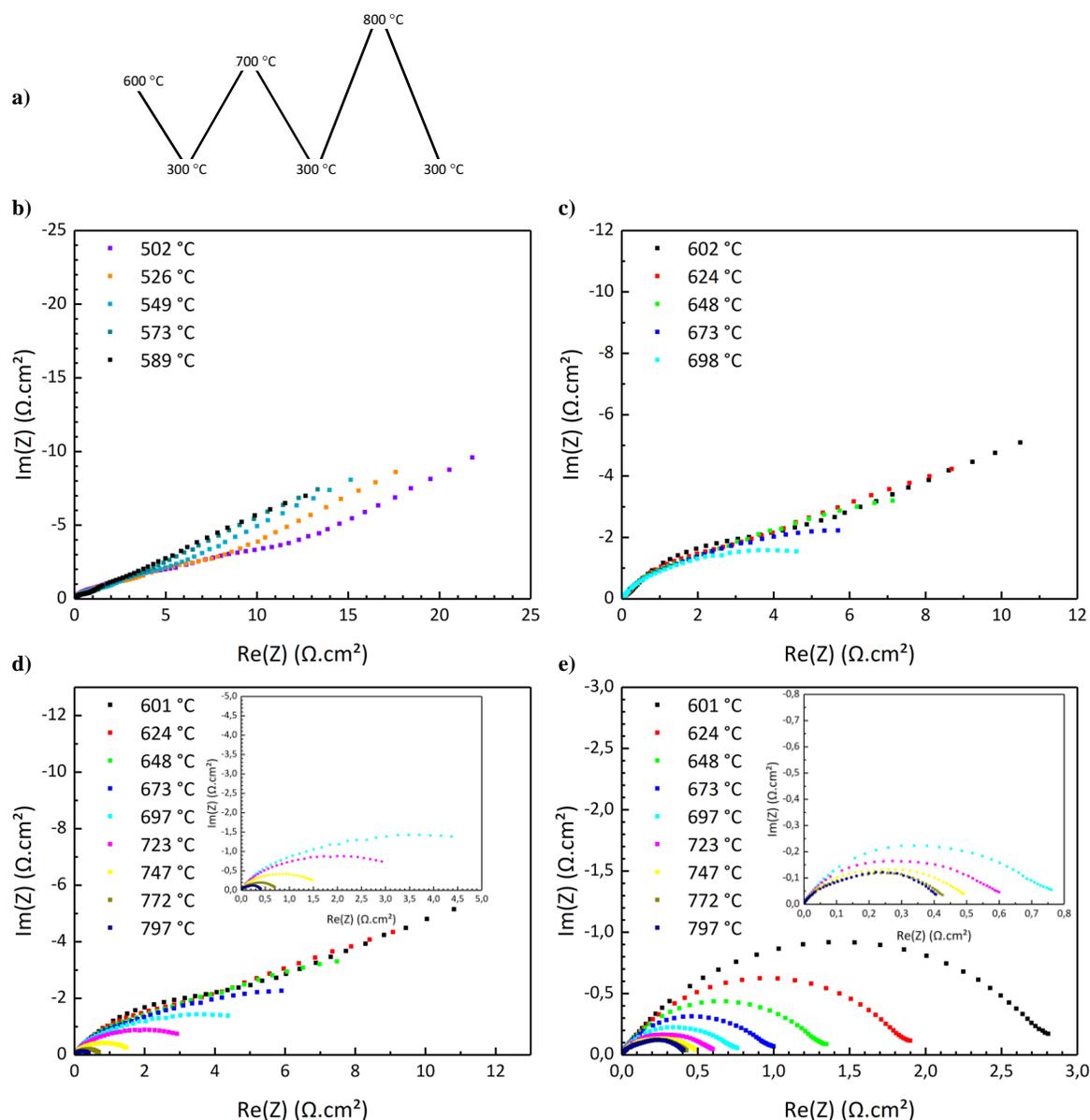


Figure 100. a) Programmation des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Spectres EIS du composite initial $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{69}\text{-La}_{0,60}$, soustraits de la résistance de l'électrolyte et normalisés, b) lors de la première descente, c) lors de la seconde descente (représentative de la première montée), d) lors de la montée à 800 °C et e) lors de la dernière descente.

Pour le composite $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}\text{-La}_{0,60}$ (figure 99), alors que des ASR allant de 300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 500 °C à 37 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 600 °C sont observées lors des premiers cycles, une forte amélioration de l'ASR est observée après passage à 800 °C, avec une valeur de seulement 5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ de retour à 600 °C sans soustraction de la contribution liée à la diffusion gazeuse. L'électrode $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}\text{-La}_{60}$ (figure 100) présente, quant à elle, exactement le même comportement,

avec une ASR de l'ordre de $2,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de retour à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, sans soustraction de la contribution liée à la diffusion gazeuse.

En fait, des tests de réactivité de ces phases avec $\text{La}_{0,60}$ montrent une évolution de ces deux compositions vers $700 \text{ }^\circ\text{C}$. La position et l'intensité des réflexions de $\text{La}_{0,60}$ ne montrent pas de changement significatif même après les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (**figure 101-a** et **figure 101-b**), ce qui laisse penser à une décomposition des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Na}_x\text{Bi}_{24}\text{M}_{10}\text{O}_{69-x}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$). Cette transformation n'est que partielle dans le cas du composé au molybdène, **figure 101-a**, mais semble totale dans le cas du composé au chrome, **figure 101-b**). Dans les deux cas, les nouveaux pics observés correspondent aux réflexions principales des composées $\text{Bi}_{38}\text{M}_7\text{O}_{78}$, une superstructure $3 \times 3 \times 5$ de la fluorine. Cette phase est le produit de décomposition naturelle des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Na}_x\text{Bi}_{24}\text{M}_{10}\text{O}_{69-x}$ mais des températures supérieures à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sont généralement nécessaires à son obtention sous air. La possibilité d'absorber l'excès de chrome ou de molybdène au sein de la pérovskite donnant lieu à la formation d'une phase de type $(\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})_{1-x}\text{Mn}_{1-x}(\text{Cr}, \text{Mo})_x\text{O}_3$ pourrait être le mécanisme à l'origine de la baisse de température de la décomposition de ces matériaux.

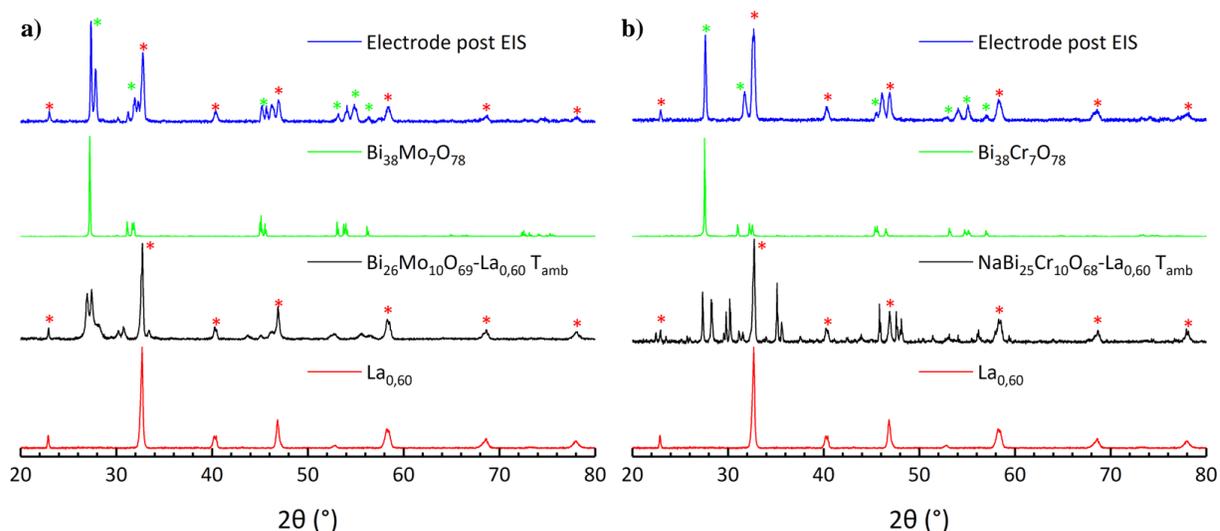


Figure 101. Diffractogrammes X du mélange à température ambiante **a)** $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}\text{-La}_{0,60}$ et **b)** $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}\text{-La}_{0,60}$, en regard des diffractogrammes de $\text{La}_{0,60}$, des phases formées $\text{Bi}_{38}\text{M}_7\text{O}_{78}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}$) et des électrodes post-mesure.

De façon surprenante, la décomposition de ces deux compositions à un effet bénéfique sur les valeurs d'ASR mesurées sur cellule symétrique sous air (**figure 99** et **figure 100**). En effet, passé les 700 °C, une amélioration significative de l'ASR est visible. La comparaison entre les ASR lors de la montée et de la descente (**figure 99-c**) et **figure 99-d**), et **figure 100-d**) et **figure 100-e**) montre une amélioration de l'ordre de 80 % après passage à 800 °C. Les valeurs mesurées restent néanmoins élevées, avec dans le meilleur des cas, une ASR d'environ 0,40 Ω .cm² pour l'électrode à base de chrome à 800 °C, c'est-à-dire dix fois plus résistif que les électrodes ESB-La_{0,60}. Toutefois, en raison de l'énorme gain de performance observé lors de la formation des espèces Bi₃₈M₇O₇₈, nous avons décidé d'investiguer la possibilité d'utiliser directement Bi₃₈Cr₇O₇₈, le composé le plus prometteur.

Bi₃₈Cr₇O₇₈-La_{0,60}

Le composé Bi₃₈Cr₇O₇₈ a lui aussi été découvert récemment au laboratoire, comme produit de décomposition de NaBi₂₅Cr₁₀O₆₈. Sa structure moyenne est de type fluorine (**figure 102-a**). L'organisation des atomes de chrome induit une supermaille 3×5×3 de symétrie orthorhombique. Le sous réseau des atomes de chrome forme deux types d'éléments, des chaînes en zigzag le long de l'axe \vec{a} et des trimères isolés, mis en évidence sur la **figure 102-b**). A température ambiante la structure de Bi₃₈Cr₇O₇₈ est monoclinique, **figure 102-c**), les atomes de chrome sont en coordinance tétraédrique localisant autour d'eux vingt lacunes d'oxygène par unité formulaire (**figure 102-d**) soit plus que les douze prévues par la formule brute du matériau. Par conséquent certains atomes d'oxygène se retrouvent en position interstitielle, au centre d'octaèdres OBi₆, en plein centre de cages cubiques formées par le réseau anionique (**figure 102-d**)).

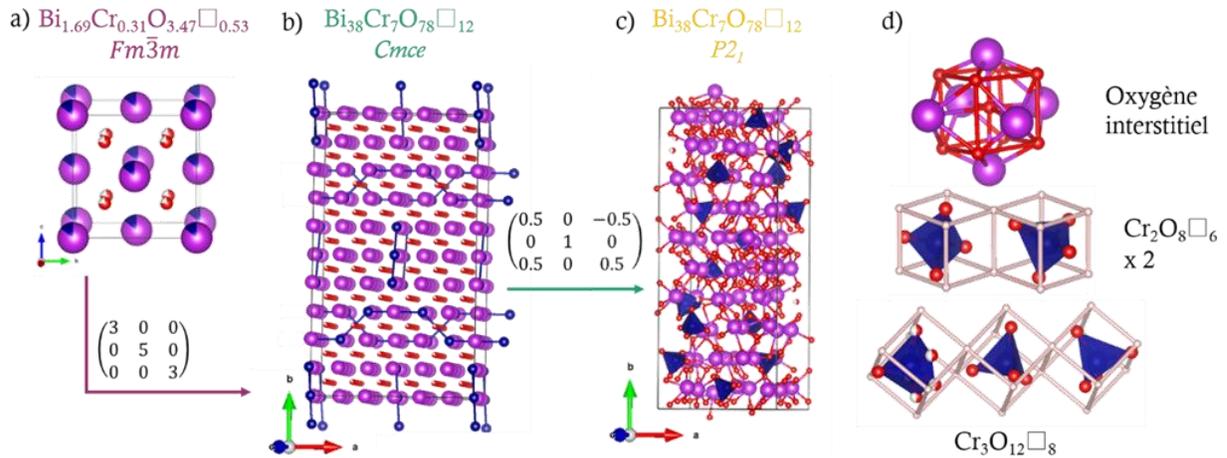


Figure 102. Modèles structuraux représentant **a)** la maille moyenne de $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}$, **b)** la maille idéalisée montrant l'organisation Bi/Cr en conservant la position idéale des atomes d'oxygène, **c)** la maille à température ambiante prenant en compte le déplacement des atomes d'oxygène et **d)** détails structuraux mettant en évidence la présence d'atomes d'oxygène interstitiel, ainsi que la position des tétraèdres CrO_4 par rapport au réseau anionique idéalisé de la structure fluorine.

Contrairement à ce que l'on attend pour une structure dérivant de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, le mécanisme de conduction de l'oxygène dans $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}$ ne serait pas lacunaire mais ferait intervenir des atomes d'oxygène interstitiels. Les propriétés de transports sont effectivement assez différentes de celles généralement observées pour les oxydes de bismuth stabilisés (**figure 103-a**) avec une conductivité ionique médiocre proche de celles de YSZ et du composé parent $\text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$ et une énergie d'activation relativement élevée pour une phase à base d'oxyde de bismuth. Les accidents sur la courbe de conductivité observés à 160 °C et 530 °C sont liés à des transitions structurales qui peuvent être suivies par l'évolution des paramètres de maille (**figure 103-b**) mais dont le mécanisme atomique n'est pas encore compris.

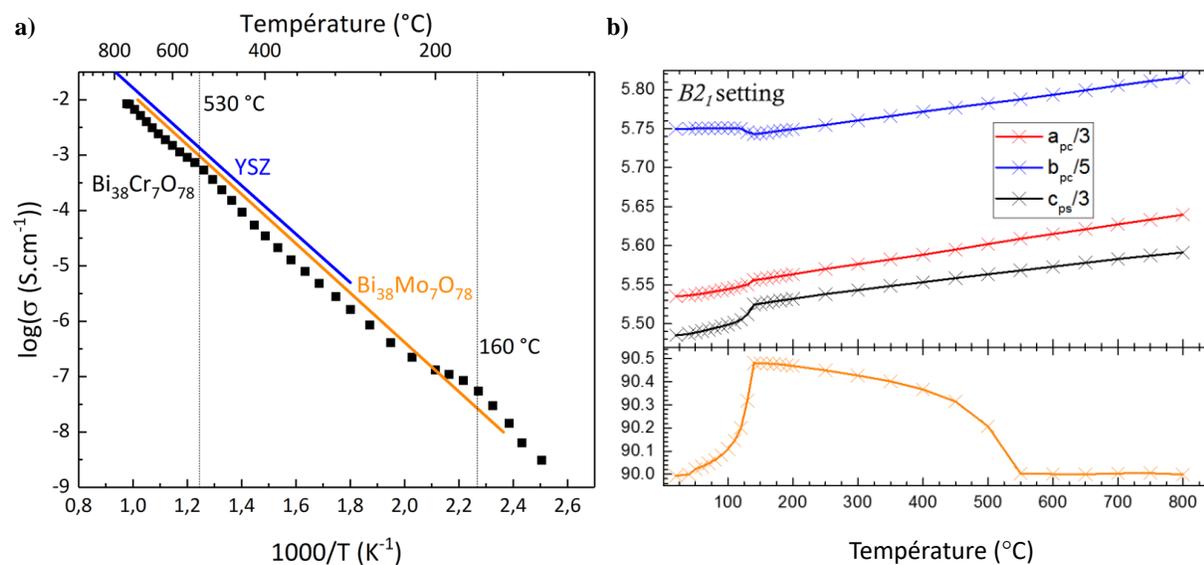


Figure 103. a) Conductivité ionique de $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}$ en fonction de la température et b) évolution des paramètres de maille dans le groupe d'espace non-conventionnel $B2_1$, permettant d'aligner les axes du système monoclinique selon les directions pseudo-cubiques.

Les analyses par microscopie électronique à balayage des cellules après spectroscopie d'impédance ont de nouveau montré une bonne interface et une microstructure homogène des électrodes (**figure 104**).

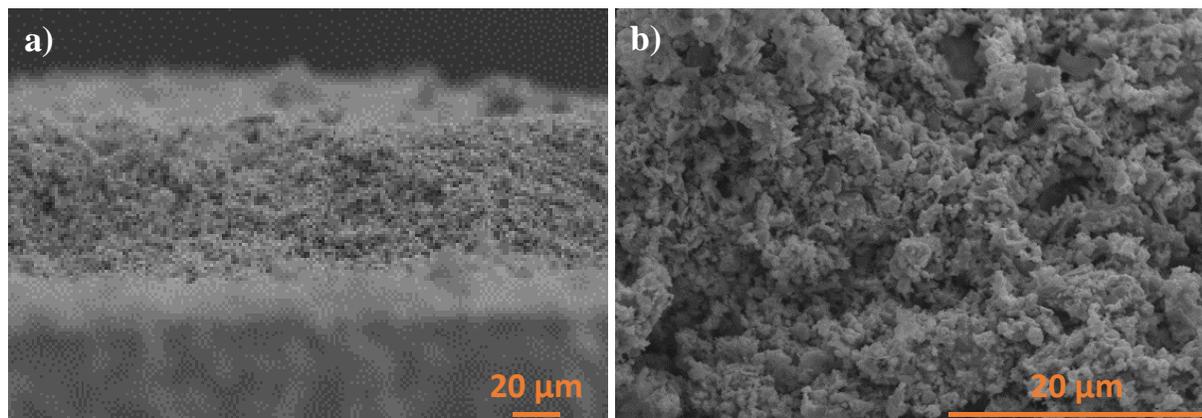


Figure 104. Images de microscopie électronique à balayage post-mesure du système initial $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}\text{-La}_{0,60}$ sur ESB a) x500 et b) x2500.

Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées suivant les cycles thermiques présentés sur la **figure 105**. Ici deux cycles allant jusqu'à 800 °C ont été programmés.

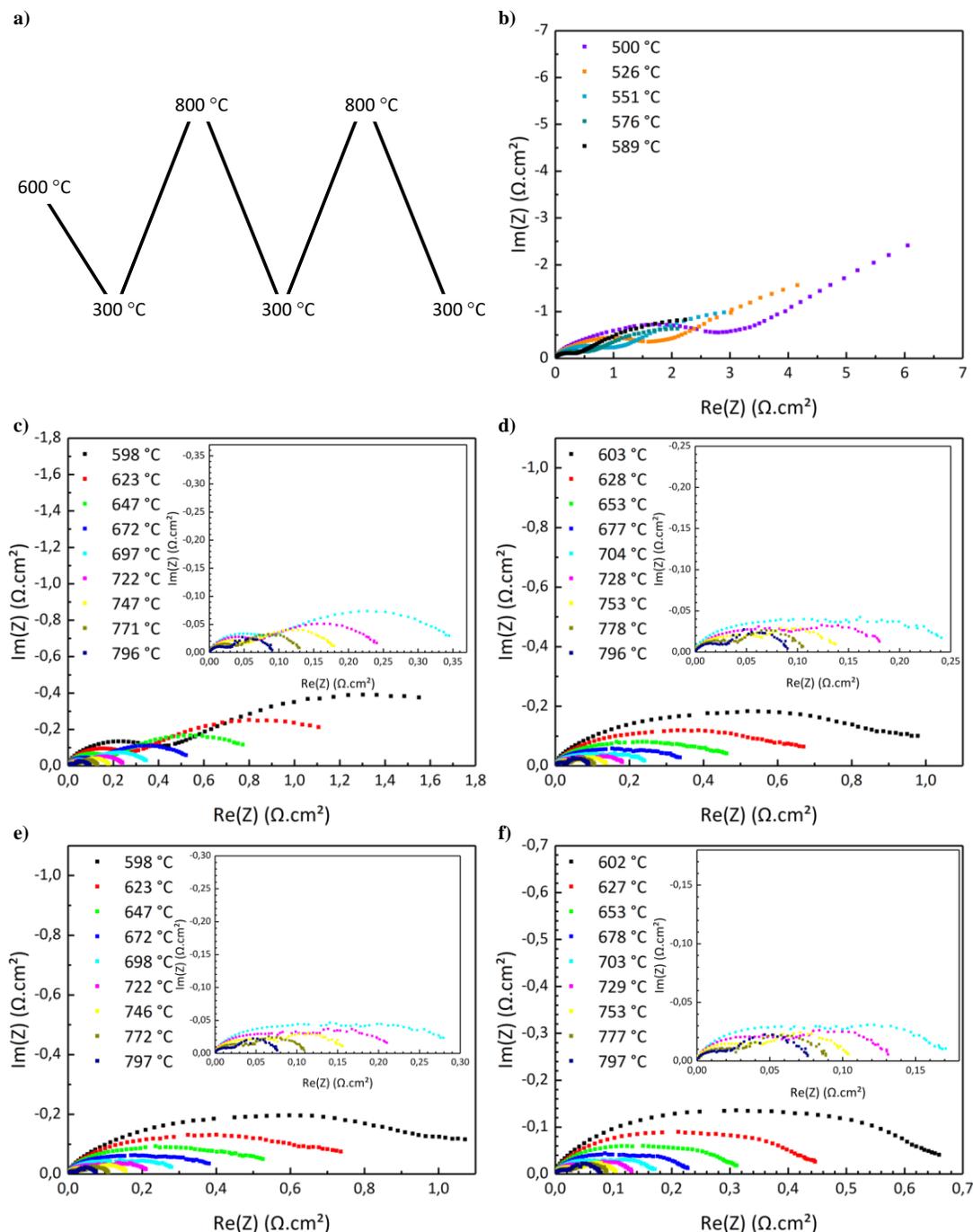


Figure 105. a) Programmation des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Spectres EIS du composite initial $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}\text{-La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$, soustraits de la résistance de l'électrolyte et normalisés, b) lors de la première descente, c) lors de la première montée, d) lors de la seconde descente e) lors de la deuxième montée et f) lors de la troisième descente, les mesures étant stable pour le dernier cycle.

Là encore, une nette amélioration des performances électrochimique est observée après passage à 800 °C, **figure 105-b)** à **figure 105-f)**.

Bien que $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}$ soit un produit de décomposition stable des électrodes à base de $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{78}$, les analyses par diffraction X après mesure EIS à 800 °C (**figure 106**) montrent là aussi la décomposition de la phase d'intérêt et la bonne stabilité de $\text{La}_{0,60}$ dont les paramètres de maille restent inchangés (**tableau 14**). Les produits de décomposition identifiés sont une phase cubique de type $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de composition exacte non déterminée et un composé contenant du chrome, $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$. Une quantification approximative des phases constituant l'électrode par affinement de Rietveld montre une composition fortement majoritaire en $\text{La}_{0,60}$ par rapport aux 50 % massiques initialement introduits. Cet affinement n'est représentatif que de la surface de l'électrode, il reste très approximatif.

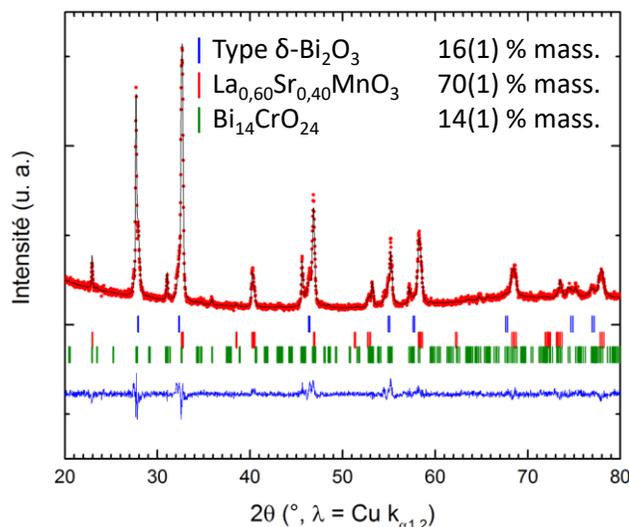


Figure 106. Affinement Rietveld sur le diffractogramme post-mesure EIS du système initial $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}\text{-La}_{0,60}$ sur ESB.

Tableau 14. Phases obtenues suite aux mesures EIS du composite initial $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{78}\text{-La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$.

Phase	Structure	Paramètre de maille (Å)		Quantitatif (%)
		a = b	c	
Type $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$Fm\bar{3}m$	5,5296(8)		16
$\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$	$R\bar{3}c$	5,4905(6)	13,378(3)	70
$\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$	$I4/m$	8,685(2)	17,275(4)	14

L'analyse des spectres d'impédance mesurés lors du troisième cycle en refroidissement montre comme pour le composite ESB-La_{0,60}, deux contributions, une contribution à basse fréquence qui peut être associée à la diffusion gazeuse et une contribution à moyenne fréquence qui peut de nouveau être associée au transfert de l'oxygène en surface. Une comparaison des performances de cette électrode est faite avec le composite ESB-La_{0,60} sur la **figure 107**.

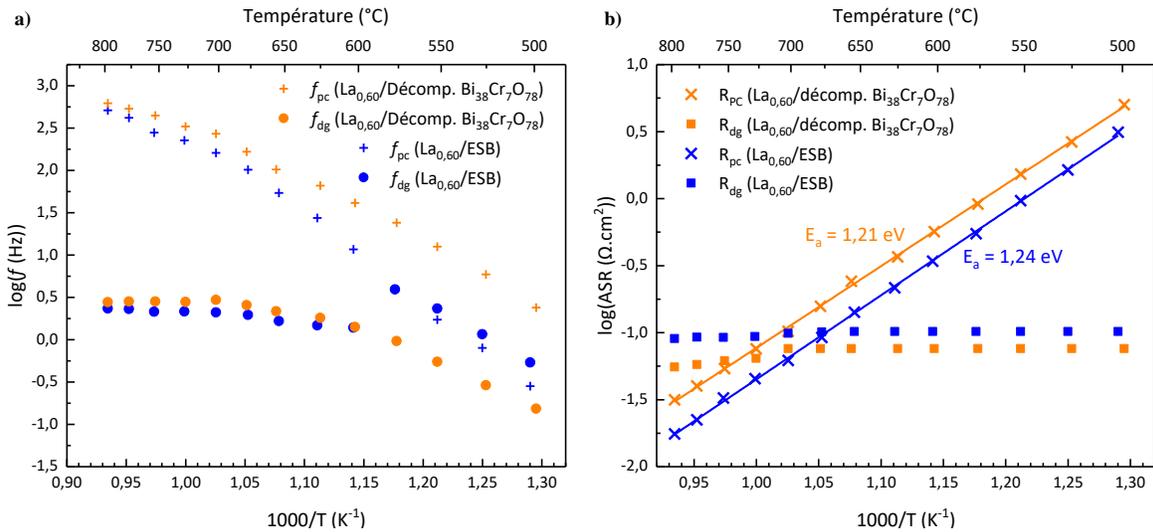


Figure 107. a) Fréquences du système Bi₃₈Cr₇O₇₈-La_{0,60} en regard des fréquences du système ESB-La_{0,60} avec contribution liée à la diffusion gazeuse et **b)** ASR associées aux phénomènes observés.

Les deux électrodes présentent des énergies d'activation voisines, de l'ordre de 1,20 eV. Les ASR obtenues avec Bi₃₈Cr₇O₇₈ restent supérieures à celles de l'électrode de référence mais sont encourageantes. Bi₃₈Cr₇O₇₈ présentant comme produit de décomposition Bi₁₄CrO₂₄, il conviendra de tester cette composition.

Changement du conducteur électronique en composite avec ESB sur ESB

N'ayant pas obtenu de nette amélioration en changeant le conducteur ionique, notre stratégie a ensuite été de substituer le conducteur électronique. Trois types de matériaux ont été considérés, un cuprate de lanthane et de strontium à base d'oxyde de bismuth de formulation Bi₂Sr_{1,60}La_{0,40}CuO_{6+δ} et une cobaltite de bismuth Bi₂Sr₂Co₂O₉ d'une part et Ca₃Co₄O₉ qui présente une structure lamellaire comparable à celle de Bi₂Sr₂Co₂O₉, d'autre part.

Le cuprate de lanthane et de strontium $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+\delta}$

Ce cuprate a été choisi de par sa structure lamellaire (**figure 108**), constituée de double couches BiO entre lesquelles s'intercalent des couches (Sr,La)O et CuO dans lesquelles le cuivre se retrouve en environnement plan carré. Il s'agit d'un composé supraconducteur à haute température critique pour lequel une haute conductivité électronique est espérée.

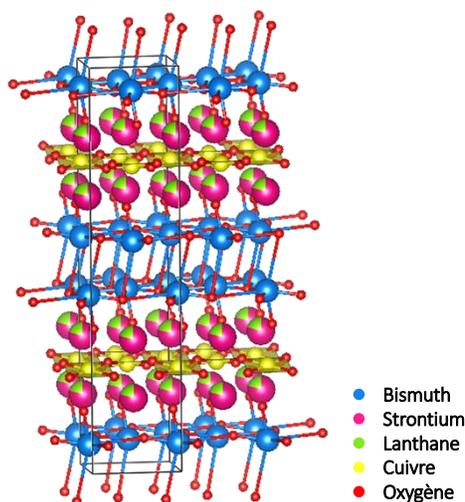


Figure 108. Arrangement structural de la phase $\text{BiSr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+\delta}$.

La synthèse de ce composé s'effectue par voie solide en respectant la stœchiométrie souhaitée. Les précurseurs utilisés sont le Bi_2O_3 (Riedel de Haer, 99 %), le SrCO_3 (Sigma Aldrich, 99,9 %), le La_2O_3 (Alfa Aeser, 99,9 %) et le CuO (Sigma Aldrich, 99 %). Plusieurs recuits successifs sont nécessaires pendant 12 h à une température finale de 850 °C pour obtenir une phase pure.

Un test de réactivité avec le conducteur ionique (ESB) par mélange de 50 % en masse du conducteur ionique et 50 % du conducteur électronique et traitement à une température donnée pendant 24 h montre, après analyse par diffraction des rayons X, aucune réactivité jusqu'à 600 °C mais réactivité à 700 °C.

La mesure de la conductivité électronique de ce matériau a été effectuée à haute température sur une céramique préalablement frittée à 850 °C pour compléter les mesures déjà publiées mais à basse température. Son évolution en fonction de la température est reportée **figure 109**.

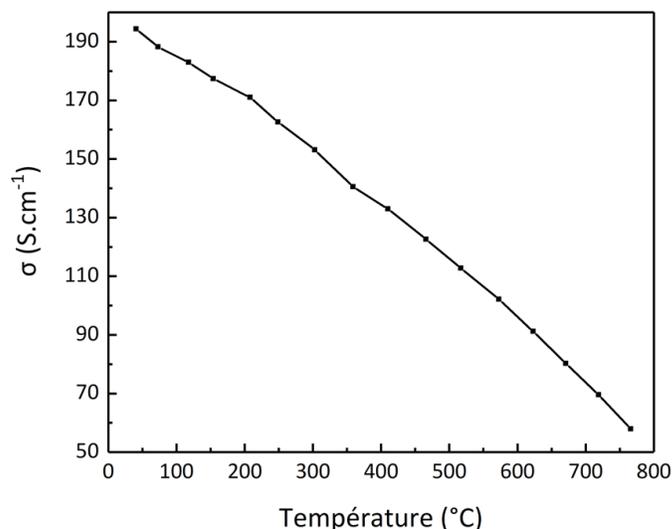


Figure 109. Mesures 4 fils de la conductivité électronique de $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{CuO}_{6+\delta}$.

Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{CuO}_{6+\delta}$ présente une conductivité électronique du même ordre que $\text{La}_{0,20}$ mais inférieure à celles de $\text{La}_{0,60}$ avec un comportement métallique.

Une cellule a été préparée comme précédemment avec une accroche à 600 °C, du fait de la réactivité entre les matériaux.

Malgré un coefficient de dilatation thermique nettement inférieur à celui de ESB, $10,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ comparé à $16,53 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour ESB, comme le montre la **figure 110** pour une cellule après spectroscopie d'impédance, une belle interface est obtenue entre l'électrode et l'électrolyte.

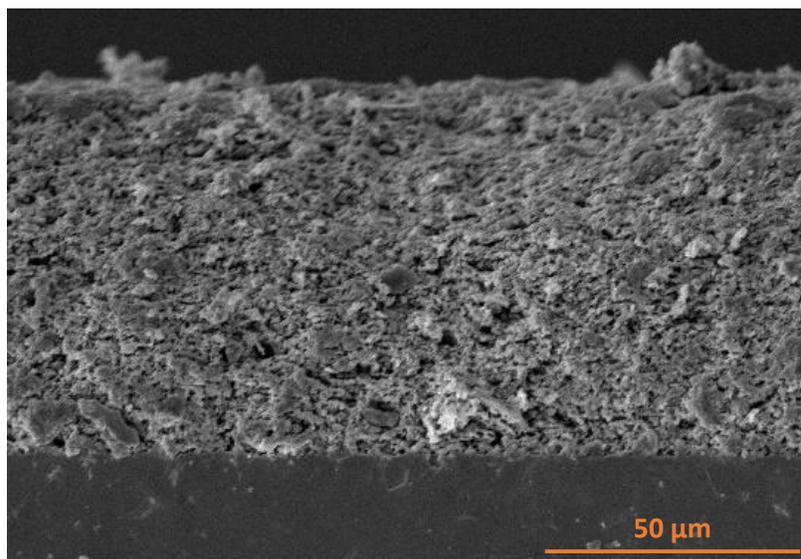


Figure 110. Image de microscopie électronique à balayage du système $\text{ESB-Bi}_2\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{CuO}_{6+\delta}$ sur ESB.

Les mesures par spectroscopie d'impédance ont été réalisées tous les 25 °C suivant trois cycles de chauffage/refroidissement allant de 300 °C à 600 °C. Les spectres mesurés entre 500 °C et 600 °C au cours des deux premiers cycles, sont reportés **figure 111**, les mesures correspondant au troisième cycle étant similaires à celles du deuxième cycle.

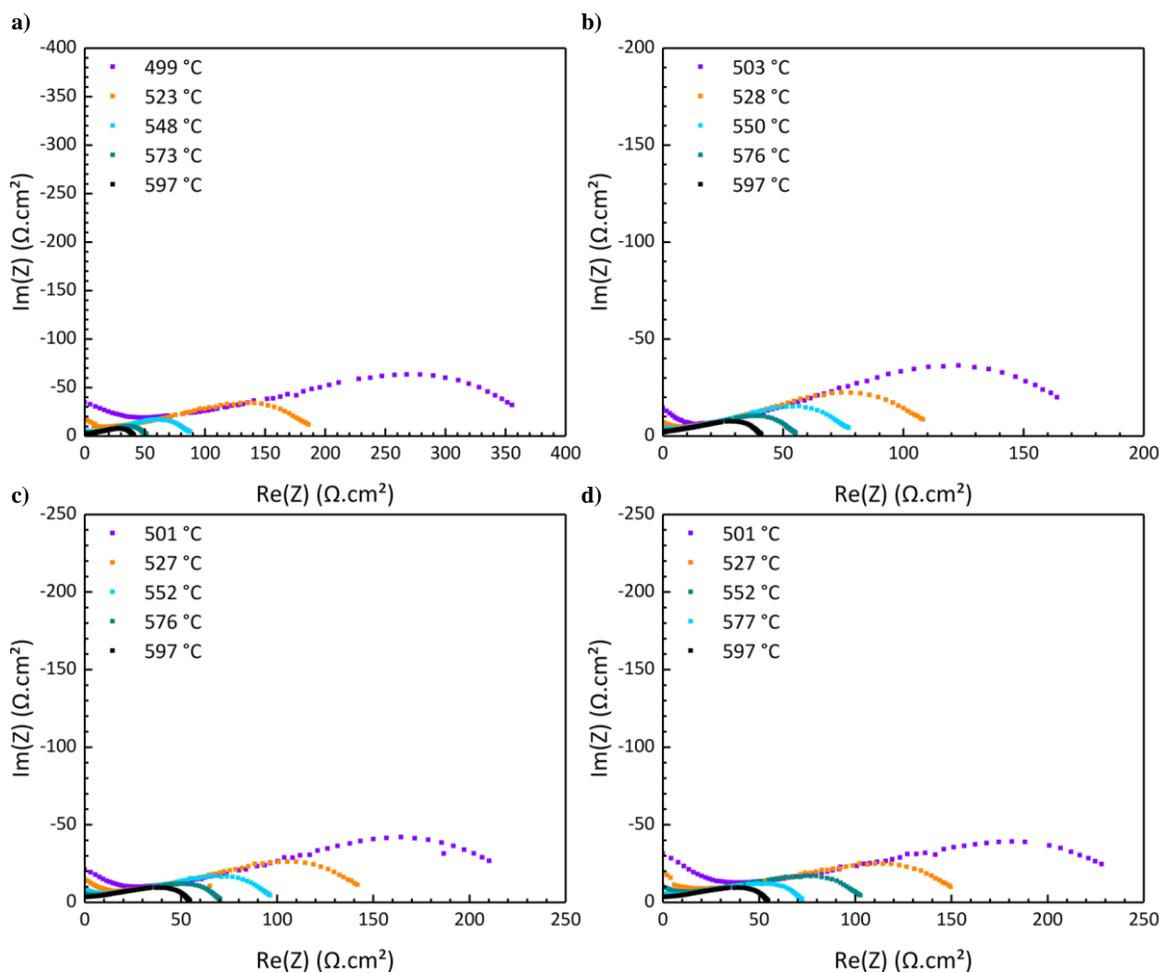


Figure 111. Spectres électrochimiques du système $\text{ESB-Bi}_2\text{Sr}_{1.60}\text{La}_{0.40}\text{CuO}_{6+\delta}$ lors de **a)** la première montée, **b)** la première descente, **c)** la dernière montée et **d)** la dernière descente, le second cycle n'étant pas présenté ici car identique au dernier.

Malgré une bonne accroche de l'électrode, des ASR très élevées sont obtenues, de l'ordre de 50 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. L'analyse de la cellule par diffraction X après mesure ayant révélé des pics en plus, l'étude de ce matériau n'a pas été poursuivie.

Les cobaltites

Cobaltite de bismuth, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$

Aussi dans un deuxième temps, nous avons considéré la cobaltite de bismuth et de strontium de formulation $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$, **figure 112**. Connue pour ses propriétés thermoélectriques,⁸ cette cobaltite est constituée de feuillets d'oxyde de cobalt permettant une bonne conductivité électronique.

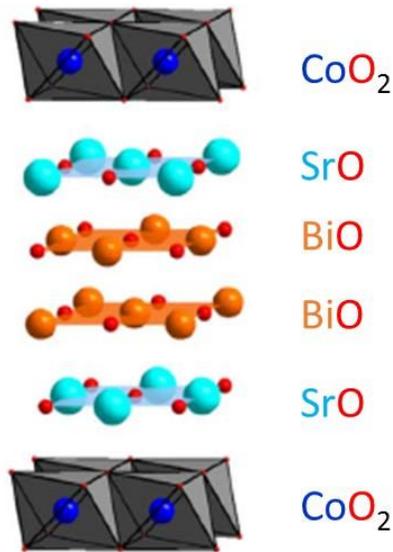


Figure 112. Structure de la cobaltite de bismuth et de strontium $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$.⁸

Sa structure repose sur des blocs CoO_2 de structure CdI_2 entre lesquels s'intercalent des couches SrO et BiO formant un réseau de type NaCl avec un ordre des atomes de bismuth et de strontium, **figure 112**.^{9,10} La synthèse de ce matériau est effectuée par voie solide, sous oxygène, à une température finale de 900 °C à partir de Bi_2O_3 préalablement décarbonaté à 600 °C (Riedel de Haer, 99 %), de SrCO_3 préalablement séché à 100 °C (Sigma Aldrich, 99,99 %) et de Co_3O_4 (Alfa Aesar, 99,7 %). Le premier recuit nécessite un palier intermédiaire de 1 h à 600 °C pour éliminer les carbonates.

Dans un premier temps la compatibilité chimique de la cobaltite avec ESB est évaluée par diffraction des rayons X, **figure 113**.

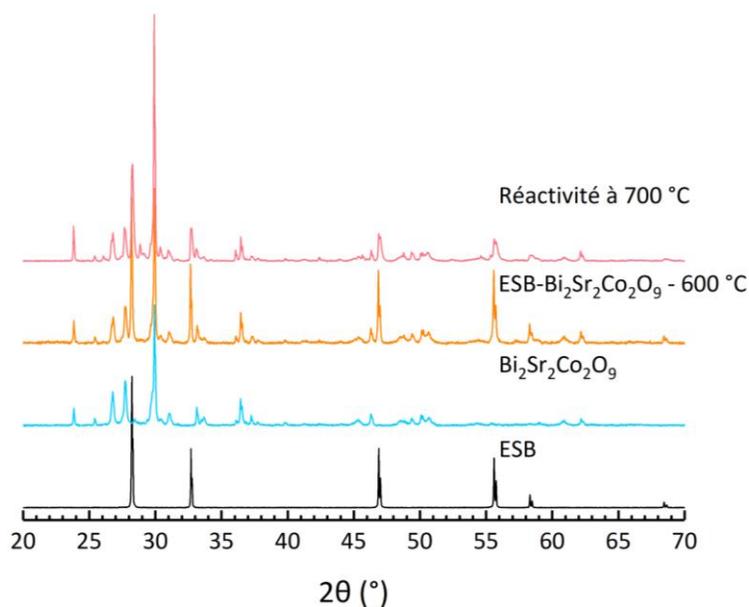


Figure 113. Diffractogrammes de ESB, de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$, du mélange à 600 °C ainsi qu'à 700 °C.

Alors qu'à 600 °C, le mélange semble stable, à 700 °C, des pics supplémentaires et difficiles à identifier sont à noter.

De ce fait, des cellules ont été préparées de la même manière que précédemment avec une température d'accroche de 600 °C. Dans le but d'étudier l'impact des fractions de conducteurs ioniques et électroniques sur les performances du matériau, des électrodes avec des fractions variables de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ (allant de 100 % à 25 %) ont été élaborées. Comme la **figure 114** qui présente des coupes transverses des cellules après spectroscopie d'impédance le montre, dans tous les cas, de belles interfaces sont observées malgré une température d'accroche de 600 °C seulement. N'ayant pas fait d'essais de préparation de cellule avec une poudre d'ESB non broyée dans l'acétone, il est difficile de confirmer que cette qualité d'accroche est liée au broyage dans l'acétone mais, comme pour la phase cuprate, les résultats sont encourageants quant à la possibilité de préparer des cellules à basse température. Comme on peut le voir sur la **figure 114**, la microstructure des cellules est homogène. Il est intéressant ici de remarquer les grains en forme de plaquettes correspondant à la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$, particulièrement visibles pour l'électrode constituée à 100 % de cette phase (**figure 114-a**)

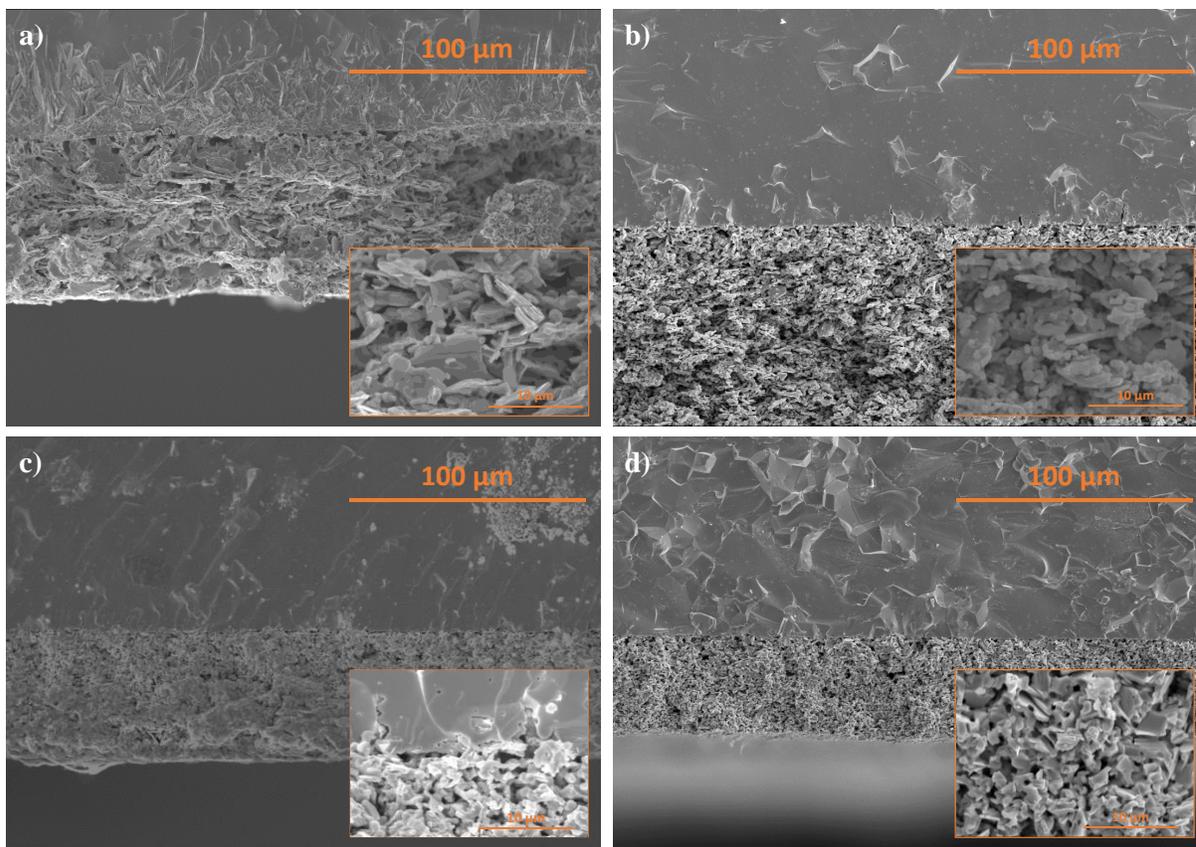


Figure 114. Image de microscopie électronique à balayage des cellules symétriques $ESB-Bi_2Sr_2Co_2O_9/ESB/ESB-Bi_2Sr_2Co_2O_9$ post-mesure pour les proportions **a)** 0-100, **b)** 25-75, **c)** 50-50 et **d)** 75-25.

L'étude par spectroscopie d'impédance a été réalisée suivant trois cycles thermiques comme indiqué sur la **figure 115**.

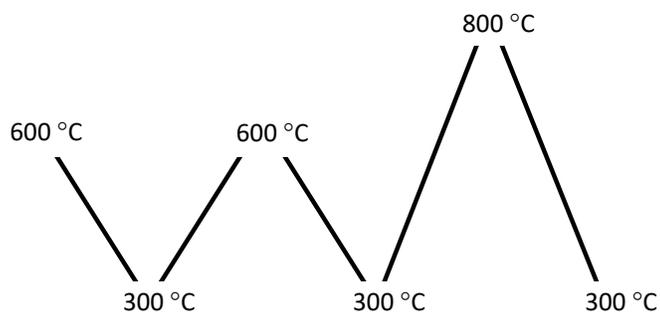


Figure 115. Cycle de mesures programmé pour l'étude de $ESB-Bi_2Sr_2Co_2O_9$ sur ESB en cellule symétrique.

Les mesures à 600 °C suite à la deuxième montée sont représentées sur la **figure 116**.

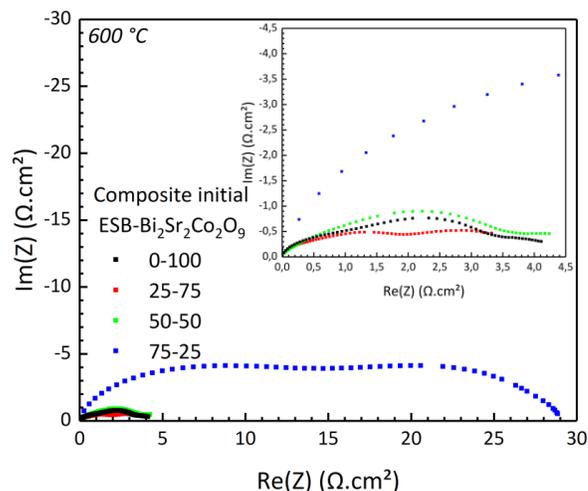


Figure 116. Spectres EIS à 600 °C des systèmes ESB-Bi₂Sr₂Co₂O₉ sur ESB selon les différents ratios massiques.

Les spectres d'impédance à 600 °C, avant réaction entre les composants, montrent des ASR de l'ordre d'au moins 4 Ω.cm² pour les compositions contenant au moins 50 % de Bi₂Sr₂Co₂O₉ et 29 Ω.cm² pour l'électrode composite constituée à 75 % d'ESB, du fait probablement d'une conduction électronique insuffisante et d'un collectage du courant plus difficile. Ces difficultés de collectage pour les composites riches en conducteur ionique sont confirmées par le suivi de la conductivité liée à l'électrolyte et aux contacts (inverse de la résistance série, correspondant à la somme de la résistance de l'électrolyte et des contacts), **figure 117**.

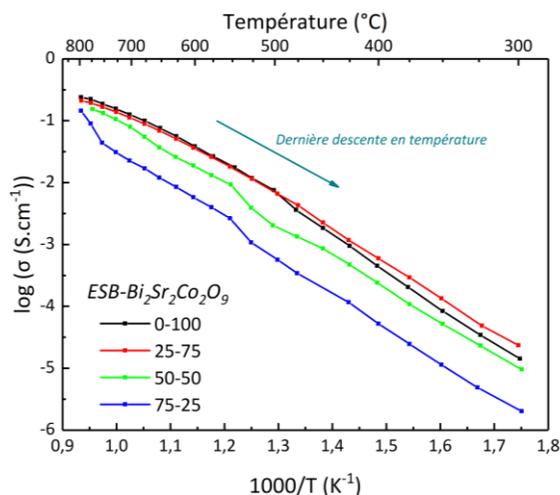


Figure 117. Conductivité relative à l'électrolyte et aux contacts lors de la dernière descente en température, en fonction des électrodes initialement déposées.

Comme le montre la **figure 118** qui présente les spectres mesurés au cours du dernier refroidissement à 700 °C et 600 °C, une amélioration des ASR est observée pour les deux compositions les plus riches en conducteur électronique, contenant au départ 100 % et 75 % de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$, après chauffage au-dessus de 800 °C. A l'inverse, les électrodes riches en ESB apparaissent encore moins performantes.

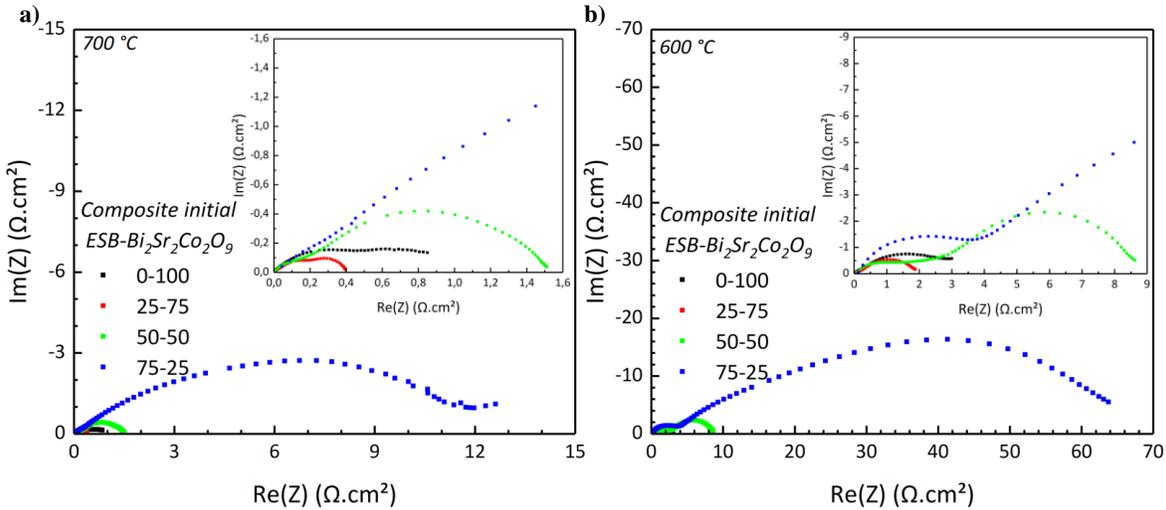


Figure 118. Spectres EIS à **a)** 700 °C et **b)** 600 °C, des systèmes ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ sur ESB selon les différents ratios massiques, mesurés au cours du dernier refroidissement.

Les analyses post-mortem en surface par diffraction X des cellules après spectroscopie d'impédance sont présentées, **figure 119**, en fonction du ratio de ESB et de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ présent avant réaction dans le composite et en regard de la non réactivité du mélange ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ dans un four à 600 °C dans le but d'identifier les phases ayant réagi ou non. Pour l'électrode contenant 100 % de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$, une forte orientation préférentielle est à noter, en bon accord avec la microstructure de l'électrode observée par microscopie électronique à balayage. Seuls les pics relatifs aux couches sont nettement visibles, ils ne présentent pas de décalage par rapport à la structure initiale et semblent confirmer une certaine stabilité de la phase, au moins en surface. La phase ESB apparaît très faiblement pour les autres compositions qui montrent une évolution très nette de la structure. Pour les compositions initiales contenant au départ 25 % et 50 % en masse de conducteur électronique, la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ est encore présente mais une recherche de phase sur la composition 50-50 révèle la présence d'une phase rhomboédrique de type β_2 , de structure hexagonale et de paramètre de maille $a = 3,95 \text{ \AA}$ et $c = 28,2 \text{ \AA}$,¹¹ qui correspond à une solution solide pour des fractions molaires en oxyde de strontium comprises

entre 18 % et 42 % dans le diagramme binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$.¹² Ces phases qui présentent une conductivité de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 650 °C transitent à environ 700 °C vers une forme β_1 qui présentent d'excellentes propriétés de conduction ionique de l'ordre de $0,3 \text{ S.cm}^{-1}$.¹²

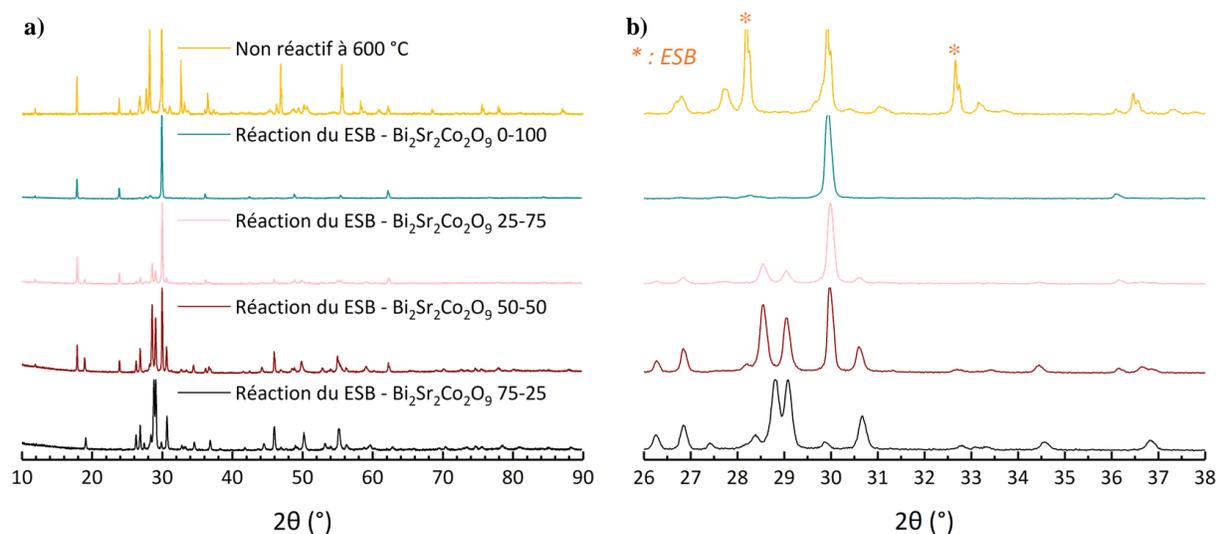


Figure 119. a) Diffractogrammes X, de haut en bas d'un mélange ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ ne montrant pas de réaction en test de réactivité à 600 °C pendant 6 h et faisant office de référence pour les diffractogrammes X post-mesure EIS où il y a eu réaction, présentés en-dessous correspondant au composites initiaux ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ de proportion massique 0-100, 25-75, 50-50 et 75-25 ainsi que b) une vue agrandie.

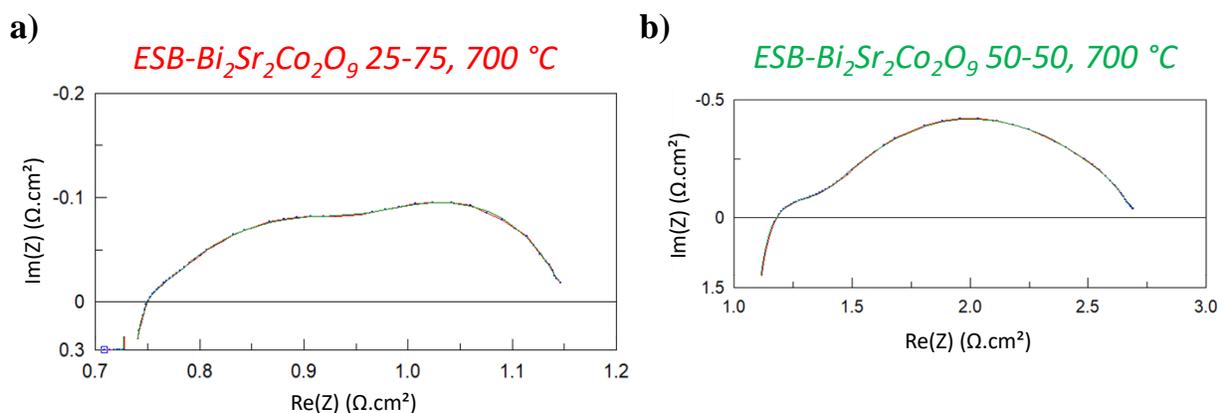


Figure 120. Affinements des spectres EIS mesurés à 700 °C lors du dernier refroidissement pour les compositions initiales ESB- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ en proportion massique a) 25-75 et b) 50-50.

Tableau 15. Résistances et fréquences associées aux trois composantes extraites des spectres d'impédance mesurés à 700 °C lors du dernier refroidissement pour les compositions initiales ESB-Bi₂Sr₂Co₂O₉ 25-75 et 50-50.

ESB-Bi ₂ Sr ₂ Co ₂ O ₉	R ₂ (Ω.cm ²)	f ₂ (Hz)	R ₃ (Ω.cm ²)	f ₃ (Hz)	R ₄ (Ω.cm ²)	f ₄ (Hz)
25-75	0,271	922,083	0,184	29,768	0,135	1,776
50-50	0,921	7267,267	0,197	21	0,072	2,45

Le résultat de l'affinement des spectres d'impédance mesurés à 700 °C pour les compositions contenant initialement 25% et 50% de Bi₂Sr₂Co₂O₉ à l'aide d'un circuit présentant 3 R//CPE est reporté **figure 120** et dans le **tableau 15**. Il met en évidence trois phénomènes pour des fréquences caractéristiques de l'ordre de 10³ Hz, 20 Hz et 2 Hz. Si le phénomène observé à 2 Hz pourrait être attribué à la diffusion gazeuse, à ce stade il est difficile de conclure sur les deux autres contributions, qui semblent néanmoins associées aux phénomènes de transfert de l'oxygène en surface et à son incorporation dans le solide. L'ASR de 0,40 Ω.cm² mesurée à 700 °C pour le composite contenant initialement 75 % de Bi₂Sr₂Co₂O₉ est encourageante. Une étude plus approfondie devrait être reprise en considérant ces phases β₁/β₂ comme conducteur ionique.

Le misfit Ca₃Co₄O₉, appelé CCO

Les résultats précédents, prometteurs en termes d'ASR, nous ont conduits à nous intéresser à d'autres matériaux ayant une structure proche de la cobaltite de bismuth et de strontium, en particulier Ca₃Co₄O₉ (appelé CCO par la suite)* qui a fait l'objet d'une étude approfondie en composite avec GDC.¹³⁻¹⁶ Ce matériau possède un coefficient d'échange de surface de l'oxygène très élevé,^{17,18} ainsi qu'une intéressante stabilité tant chimique que mécanique avec GDC, du fait de son TEC de 10.10⁻⁶ K⁻¹, beaucoup plus faible que les valeurs typiquement observées pour les cobaltites.¹⁹

A noter que ce matériau a fait l'objet d'une étude complémentaire à ces travaux de thèse sur l'influence de la voie de synthèse, céramique ou citrate, sur les ASR de cellules symétriques de type CCO-GDC/GDC/CCO-GDC. Cette étude présentée en **annexe 5, doit faire l'objet d'une publication dans les prochaines semaines.*

Cette structure, **figure 121**, appartient à une famille de matériaux nommée « misfit ».

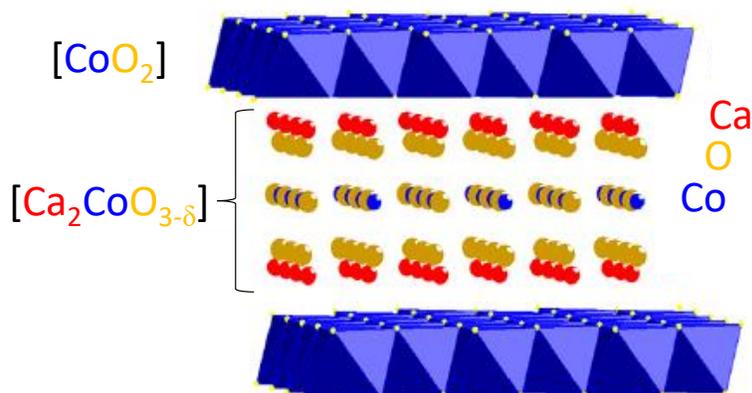


Figure 121. Structure de la cobaltite de calcium $Ca_3Co_4O_{9-\delta}$.

Elle est construite par empilement de blocs $Ca_2CoO_{3-\delta}$ de structure NaCl et de feuillets CoO_2 de structure CdI_2 . Les deux sous réseaux ne sont pas métriquement compatibles, ce qui est à l'origine du terme « misfit » pour décrire ces composés. La caractérisation et la description structurale de $Ca_3Co_4O_9$ sont donc compliquées par le recours nécessaire au formalisme des super-espaces. Comme $Bi_2Sr_2Co_2O_9$, le cobalt dans les feuillets présente des degrés d'oxydation mixtes, à la fois $3+$ et $4+$,^{20,21} permettant à ce matériau d'atteindre une conductivité électronique de 225 mS.cm^{-1} à 700 °C .¹⁷ Par ailleurs, le bloc $Ca_2CoO_{3-\delta}$ est légèrement déficient en oxygène,²² ce qui permet une faible conduction des ions oxyde.

L'influence de la microstructure dans le cas des électrodes GDC-CCO ayant montré que les fines plaquettes obtenues par auto combustion **figure 122-a)** sont nettement plus efficaces que les grosses particules obtenues par voie solide **figure 122-b)**, la poudre de $Ca_3Co_4O_9$ utilisée dans cette étude a été synthétisée par voie citrate comme décrit en **annexe 5**. Après une étape de solubilisation dans l'acide nitrique et de complexation par l'acide citrique, l'eau est évaporée puis le gel obtenu est calciné à 400 °C sous air. Enfin les cendres obtenues sont recuites à 700 °C sous oxygène afin de former la phase attendue. Pour comparaison, la synthèse par voie céramique classique nécessite plusieurs recuits à 880 °C et broyages intermédiaires pour obtenir une phase pure.

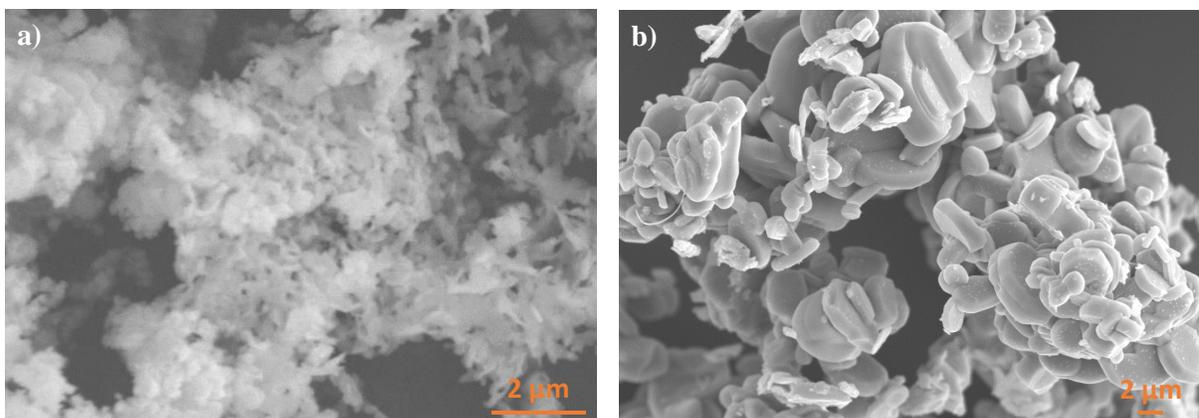


Figure 122. Images de microscopie électronique à balayage de la poudre de CCO obtenue **a)** par voie citrate, grossissement $\times 10000$ et **b)** par voie solide, grossissement $\times 2500$.

A partir de cette poudre, des cellules correspondant à des ratios massiques ESB/CCO envisagés de 50-50 et 25-75 ont été préparés comme précédemment avec une accroche à 600 °C. Comme le montre la microstructure de la cellule 50-50 après analyse par spectroscopie d'impédance, **figure 123**, l'interface électrode électrolyte est de bonne qualité, **figure 123-a)**, et la morphologie des grains semble être un mélange de plaquettes entourées de grains nanométriques, **figure 123-b)**.

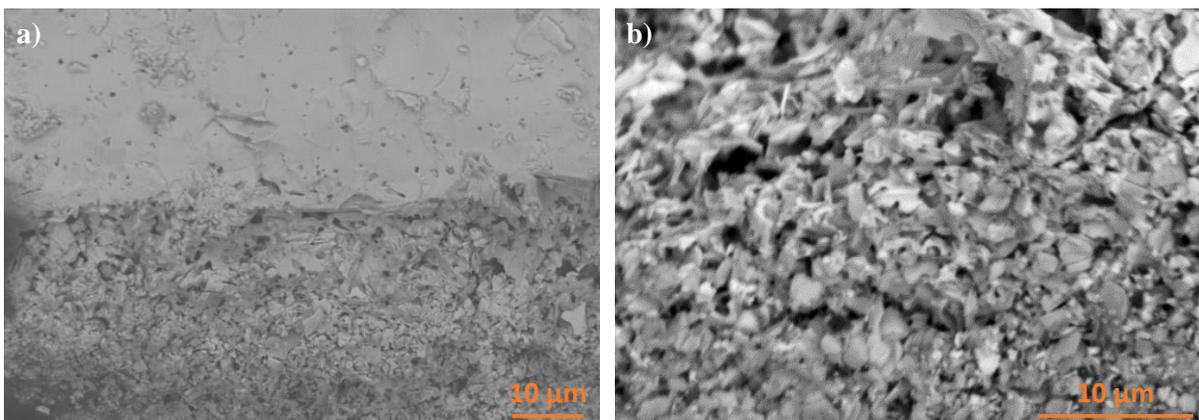


Figure 123. Images de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés du système ESB-CCO 50-50 **a)** $\times 1500$ et **b)** $\times 3200$.

Toutefois, les diffractogrammes X post-mortem montrent qu'il y a réaction entre la fluorine et la cobaltite, **figure 125**. Les spectres EIS de ces systèmes composites sont présentés ci-dessous, sur la **figure 124**. Les performances électrochimiques sont encourageantes.

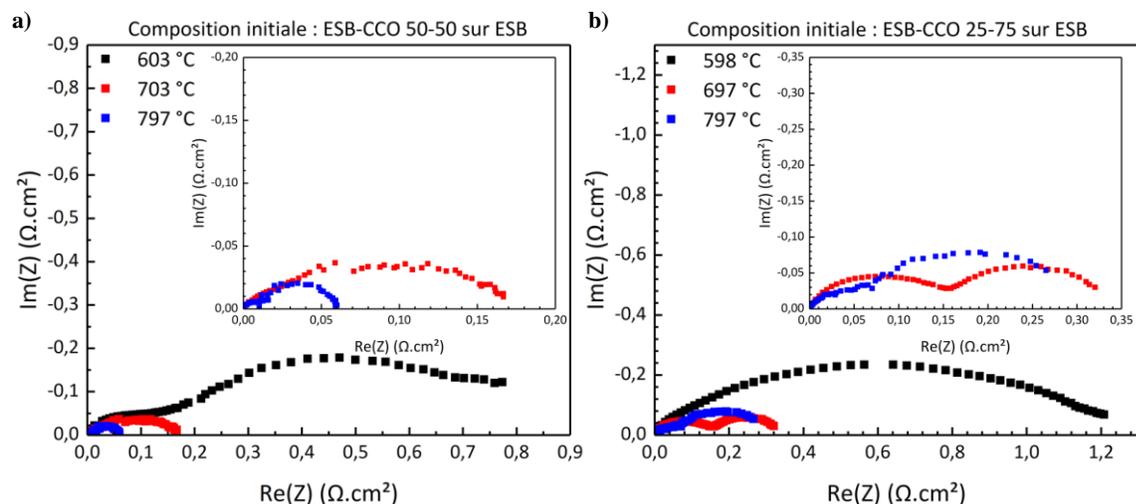


Figure 124. Spectres EIS du système composite initial ESB-CCO citrate en proportion massique a) 50-50 et b) 25-75, à 600 °C, 700 °C et 800 °C.

Les résistances de polarisation normalisées du système 50-50, **figure 124-a**), respectivement à 703 °C et 797 °C, sont de 0,17 $\Omega \cdot cm^2$ et 0,06 $\Omega \cdot cm^2$. A plus basse température il est difficile de dire si la réponse de l'électrode est complète. Les analyses fines de ces spectres n'ont été effectuées que partiellement, c'est pourquoi aucun graphique représentant les fréquences ou bien l'ASR en fonction de la température n'est tracé. Néanmoins il semblerait que le second demi-cercle, de résistance environ égale à 0,05 $\Omega \cdot cm^2$ corresponde à la contribution de la diffusion gazeuse qui peut directement être soustraite de la résistance de polarisation normalisée faisant passer l'ASR à 700 °C de 0,17 $\Omega \cdot cm^2$ à 0,12 $\Omega \cdot cm^2$ et celle mesurée à 797 °C de 0,06 $\Omega \cdot cm^2$ à 0,01 $\Omega \cdot cm^2$.

Le système moins riche en ESB apparaît moins performant. Les résistances de polarisation normalisées, **figure 124-b**), à 600 °C, 700 °C et 800 °C sont respectivement de 1,30 $\Omega \cdot cm^2$, 0,35 $\Omega \cdot cm^2$ et 0,30 $\Omega \cdot cm^2$. Soustraites du second demi-cercle qui semble lui aussi correspondre à de la diffusion gazeuse, les ASR seraient alors de 1,05 $\Omega \cdot cm^2$, 0,10 $\Omega \cdot cm^2$ et 0,05 $\Omega \cdot cm^2$ respectivement à 600 °C, 700 °C et 800 °C.

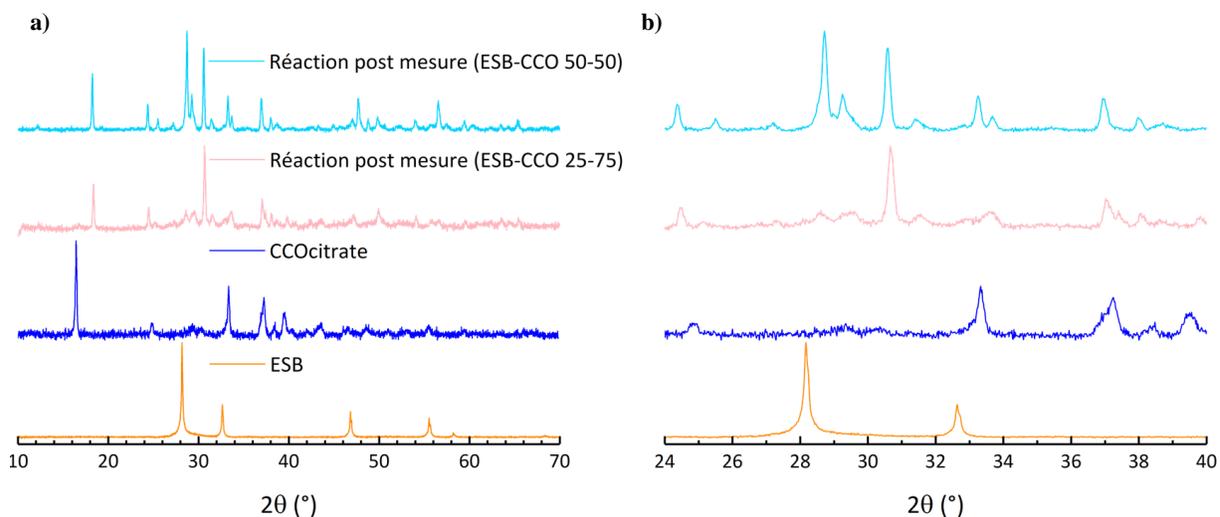


Figure 125. Diffractogrammes X des précurseurs du composite et du composite post-mesure EIS.

Toutefois, l'analyse post-mortem des échantillons par diffraction X a démontré une évolution des électrodes. Le diffractogramme montre plusieurs produits de décomposition tels que l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et en majorité la phase $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_9$. Cette phase présente une structure « misfit » à l'image de $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_9$ arrangée autour de feuillets d'oxyde de cobalt CoO_2 . En réalité cette phase n'est pas inconnue, elle est notamment utilisée comme anode pour les batteries lithium ion²³ grâce à ces bonnes propriétés de conductivité électronique. Sa synthèse²³ est en cours et ces résultats prometteurs seront complétés dans un futur proche par l'élaboration du système ESB- $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_9$ en proportions massique 50-50 et 0-100 pour confirmer l'efficacité de cette phase.

Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs systèmes ont été explorés. L'étude de DWSB plus conducteur que ESB n'a pas permis d'améliorer les performances de l'électrode composite ESB-La_{0,60}. Pour les autres systèmes, malgré des températures d'accroche souvent faibles, de belles microstructures et interfaces ont été obtenues. Des problèmes de réactivité sont observés systématiquement mais l'étude ouvre de nouvelles perspectives. Des tests devront être réalisés sur la phase Bi₁₄CrO₂₄ et les phases de structure β_1/β_2 qui pourraient s'avérer intéressantes comme conducteur ionique. Enfin les résultats obtenus avec CCO comme phase initiale sont prometteurs présentant une ASR de l'ordre de 0,01 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 700 °C alors que les composés ont réagi pour donner la phase Bi₂Ca₃Co₂O₉.

1. Wachsman, E. D. & Lee, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science* (80), **334**, 935–939 (2011).
2. Jung, D. W., Duncan, K. L. & Wachsman, E. D. Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of $(\text{DyO}_{1.5})_x(\text{WO}_3)_y(\text{BiO}_{1.5})_{1-x-y}$. *Acta Mater.* **58**, 355–363 (2010).
3. Huvé, M., Vannier, R. N. & Mairesse, G. EDS and TEM Study of the Family of Compounds with a Structure Based on $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$ Columns in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ Binary System. *J. Solid State Chem.* **149**, 276–283 (2000).
4. Vannier, R. N., Mairesse, G., Abraham, F. & Nowogrocki, G. $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_8$ Solid Solution Type in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ Ternary Diagram. *J. Solid State Chem.* **122**, 394–406 (1996).
5. Enjalbert, R., Hasselmann, G. & Galy, J. A New Mixed Oxide with $(\text{Bi}_{12}\text{O}_{14})_n$ Columns: $\text{PbBi}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **53**, 269–272 (1997).
6. Galy, J., Enjalbert, R., Rozier, P. & Millet, P. Lone pair stereoactivity versus anionic conductivity. Columnar structures in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ system. *Solid State Sci.* **5**, 165–174 (2003).
7. Holmes, L., Peng, L., Heinmaa, I., O'Dell, L. A., Smith, M. E., Vannier, R. N. & Grey, C. Variable-Temperature ^{17}O NMR Study of Oxygen Motion in the Anionic Conductor $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$. *Chem. Mater.* **20**, 3638–3648 (2008).
8. Diao, Z., Lee, H. N., Chisholm, M. F. & Jin, R. Thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ thin films and single crystals. *Phys. B Condens. Matter* **511**, 42–46 (2017).
9. Yamamoto, T., Uchinokura, K. & Tsukada, I. Physical properties of the misfit-layered (Bi,Pb)-Sr-Co-O system: Effect of hole doping into a triangular lattice formed by low-spin Co ions. *Phys. Rev. B* **65**, 184434 (2002).
10. Mizokawa, T., Tjeng, L. H., Lin, H. J., Chen, C., T., Kitawaki, R., Terasaki, I., Lambert, S. & Michel, C. X-ray absorption study of layered Co oxides with a Co-O triangular lattice. *Phys. Rev. B* **71**, 193107 (2005).
11. Conflant, P., Boivin, J. C. & Thomas, D. Etude structurale du conducteur anionique $\text{Bi}_{0,765}\text{Sr}_{0,235}\text{O}_{1,383}$. *J. Solid State Chem.* **35**, 192–199 (1980).
12. Conflant, P., Drache, M., Wignacourt, J. P. & Boivin, J. C. High temperature X-ray diffraction: An essential tool for phase diagram investigation. evidence of its role in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SrO}$. *Mater. Res. Bull.* **26**, 1219–1226 (1991).
13. Boukamp, B. A. & Rolle, A. Use of a distribution function of relaxation times (DFRT) in impedance analysis of SOFC electrodes. *Solid State Ionics* **314**, 103–111 (2018).
14. Boukamp, B. A. & Rolle, A. Analysis and Application of Distribution of Relaxation Times in Solid State Ionics. *Solid State Ionics* **302**, 12–18 (2017).
15. Rolle, A., Hussien, Mohamed, H. A. A, Huo, D., Capoen, E., Mentré, O., Vannier, R. N., Daviero-Minaud, S. & Boukamp, B. A. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, a growing potential SOFC cathode material: Impact of the layer composition and thickness on the electrochemical properties. *Solid State Ionics* **294**, 21–30 (2016).

16. Djurado, E., Salaün, A., Mignardi, G., Rolle, A., Burriel, M., Daviero-Minaud, S. & Vannier, R. N. Electrostatic spray deposition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ layers to be used as cathode materials for IT-SOFC. *Solid State Ionics* **286**, 102–110 (2016).
17. Hu, Y., Thoréton, V., Pirovano, C., Capoen, E., Bogicevic, C., Nuns, N., Mamede, A. S., Dezanneau, G. & Vannier, R.N. Oxide diffusion in innovative SOFC cathode materials. *Faraday Discuss.* **176**, 31–47 (2014).
18. Thoréton, V., Hu, Y., Pirovano, C., Capoen, E., Nuns, N., Mamede, A. S., Dezanneau, G., Yoo, C.Y., Bouwmeester, H. J. M. & Vannier, R. N. Oxygen transport kinetics of the misfit layered oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. *J. Mater. Chem. A* **2**, 19717–19725 (2014).
19. Nagasawa, K., Daviero-Minaud, S., Preux, N., Rolle, A., Roussel, P., Nakatsugawa, H. & Mentré, O. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$: A Thermoelectric Material for SOFC Cathode. *Chem. Mater.* **21**, 4738–4745 (2009).
20. Masset, A. C., Michel, C., Maignan, A., Hervieu, M., Toulemonde, O., Studer, F. & Raveau, B. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Phys. Rev. B* **62**, 166–175 (2000).
21. Muguerra, H., Grebille, D. & Bourée, F. Disordered misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$ structure revisited via a new intrinsic modulation. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **64**, 144–153 (2008).
22. Wakisaka, Y., Hirata, S., Mizokawa, T., Suzuki, Y., Miyazaki, Y. & Kajitani, T. Electronic structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ studied by photoemission spectroscopy: phase separation and charge localization. *Phys. Rev. B* **78**, 235107 (2008).
23. Zhang, Y., Wang, S. L., Liu, A. P., Lv, G. L., Shi, S. & Tang, W. H. Layered $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_9$ composite as anode material for lithium-ion battery. *Appl. Phys. A* **98**, 281–284 (2010).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le contexte énergétique et environnemental actuel, les piles à combustible présentent un certain intérêt. Parmi les différents types de piles qui existent, les piles à oxyde solide ont l'avantage d'une certaine flexibilité pour ce qui est du combustible, l'hydrogène pouvant être utilisé mais également des hydrocarbures. Leur inconvénient reste leur température de fonctionnement élevée, au-dessus de 700 °C. La réduction de ces températures de fonctionnement qui génèrent énormément de contraintes chimique, physique, de coût est un enjeu. Dans ce contexte, les travaux récemment publiés par Wachsman *et al.*,¹ ouvrent de nouvelles perspectives. Avec un électrolyte bicouche, constitué d'un électrolyte à base d'oxyde de bismuth protégé par une couche de cérine, ses travaux prédisent une utilisation possible dès 350 °C.

Cette morphologie en bicouche permet de protéger le système des fuites de courant générées par la cérine à basse pression partielle d'oxygène mais aussi d'empêcher la décomposition de l'oxyde de bismuth stabilisé à basse pression partielle d'oxygène. Dans ses travaux, l'équipe de Wachsman a travaillé essentiellement avec l'oxyde de bismuth stabilisé à l'erbium (ESB). Si la structure de l'anode (cermet Ni/GDC), côté cérine, reste inchangée, le développement de matériaux de cathode compatibles avec l'oxyde de bismuth reste un verrou à lever. Parmi les matériaux étudiés par l'équipe de Wachsman, on peut citer des composites ESB-Ag, ESB-LSM et ESB-Bi₂Ru₂O₇. Malgré une ASR de 0,06 Ω.cm² à 650 °C, le composite ESB-Ag s'est révélé instable du fait d'une évolution de la microstructure de l'argent.²⁻⁴ Avec une ASR de 0,03 Ω.cm² à 700 °C,² le composite ESB-Bi₂Ru₂O₇ est prometteur mais le prix du ruthénium limite le développement d'un tel dispositif à grande échelle. Enfin, pour LSM qui correspond à la solution solide La_{1-x}Sr_xMnO₃, les études ont essentiellement porté sur les compositions riches en lanthane.

Dans ce travail, en gardant l'oxyde de bismuth stabilisé à l'erbium, l'objectif de notre étude a porté sur la recherche de matériaux de cathode innovants. La composition (Bi₂O₃)_{0,75}(Er₂O₃)_{0,25} a été retenue pour l'électrolyte ESB. Dans un premier temps, les conditions opératoires d'obtention de la poudre d'ESB et sa densification ont été revues et strictement définies afin de s'assurer par la suite d'utiliser un électrolyte de ESB reproductible quelle que soit la synthèse. Etant donné que l'électrolyte bicouche proposé par Wachsman est censé fonctionner à basse

Conclusion générale

température, une étude de l'abaissement de température du procédé d'accroche a d'abord été réalisée. Plusieurs travaux vantaient les bienfaits d'un broyage préalable permettant d'abaisser la température de frittage d'un matériau, notamment ceux de Kruidhof *et al.*^{5,6} Partant de cela, nous avons pu mettre en évidence l'intérêt de ce broyage et tenté de l'expliquer. Pour un broyage dans l'éthanol ou dans l'acétone, notre étude confirme le greffage de molécules organiques à la surface du solide. L'effet est plus marqué dans l'acétone pour laquelle un changement de couleur de l'orange au gris foncé est remarqué après broyage. Une étude par XPS confirme la présence de bismuth métal à la surface de la poudre expliquant le changement de couleur. Au cours du frittage, un retrait est observé vers 350 °C qui pourrait correspondre à la désorption de ces molécules organiques associée à la fusion du bismuth métal qui s'oxyderait pouvant ainsi aider au soudage des grains comme expliqué par spectroscopie d'impédance réalisée sur deux pastilles, l'une étant greffée, l'autre non. Si ce phénomène est observé sur les phases à base d'oxyde de bismuth que nous avons testées, il ne l'est pas sur les manganites de lanthane.

La suite de ces travaux de thèse a été largement consacrée à la recherche de matériaux innovants pour cathode de pile à combustible de type SOFC. Dans un premier temps, la famille des manganites de lanthane ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) a été reconsidérée. Après optimisations de l'épaisseur et de la fraction massique de conducteurs ionique et électronique dans le composite ESB- La_{1-x} , des cellules symétriques ont été élaborées pour des valeurs variant de $x = 0,15$ à $x = 0,80$. La composition $x = 0,40$ (appelée $\text{La}_{0,60}$ dans le manuscrit) s'avère être la plus performante. L'étude par spectroscopie d'impédance confirme deux phénomènes limitant la réaction d'électrode : le transfert et la diffusion de l'oxygène en surface et la diffusion gazeuse. Etant très dépendante des conditions expérimentales de mesure, la diffusion gazeuse n'a pas été prise en compte dans l'évaluation des ASR. Les performances de l'électrode ne sont pas améliorées par ajout de porogène ou diminution de la taille des particules de LSM.

Le composite ESB- $\text{La}_{0,60}$ optimisé avec une épaisseur comprise entre 50 μm et 60 μm et des fractions massiques de 50 % de conducteur ionique et électronique, nous a permis d'avoir une référence pour la suite de cette étude. C'est de ce composite que de nouvelles combinaisons ont découlé, présentées dans le **Chapitre IV**.

Dans un premier temps nous avons gardé le manganite de lanthane et changé le conducteur ionique. Les premiers composites ont été élaborés avec du DWSB, qui est un oxyde de bismuth doublement substitué par du dysprosium et du tungstène. La composition retenue,

Conclusion générale

$Dy_{0,08}W_{0,04}Bi_{0,88}O_{1,56}$, permettait de tester un composé de même structure que ESB mais présentant des propriétés de conduction ionique supérieures. Malgré une belle interface entre l'électrode et l'électrolyte, les performances sont convenables mais en deçà de celles obtenues avec le composite ESB- $La_{0,60}$, **tableau 16**.

L'analyse post-mortem des cellules montre la formation d'une impureté qui pourrait correspondre à $Bi_{1,80}La_{0,20}WO_6$, expliquant sûrement l'absence de publication sur ce type d'électrode. Aussi, nous avons ensuite décidé de changer ce matériau par du $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$ ou du $NaBi_{25}Cr_{10}O_{68}$, toujours en composite avec $La_{0,60}$, du fait de leur bonne conductivité ionique associée à une faible énergie d'activation pour le premier et de la présence d'entités MO_4 susceptibles de permettre l'incorporation d'ions oxyde par acceptation d'une coordinance plus élevée, pour le second. Comme espéré avec le broyage de ESB dans l'acétone, dans les deux cas des interfaces de bonne qualité sont obtenues pour une accroche dès 600 °C. Les performances électrochimiques mesurées à 600 °C sont médiocres mais se voient considérablement améliorées après traitement thermique à 800 °C, passant de 37 $\Omega.cm^2$ à 5 $\Omega.cm^2$ pour $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$. Une ASR de 2,9 $\Omega.cm^2$ est obtenue à 600 °C pour $NaBi_{25}Cr_{10}O_{68}$ après passage à 800 °C. L'analyse post-mortem des cellules montre la formation d'une phase de type $Bi_{38}M_7O_{78}$ (M = Mo, Cr) dans les deux cas. L'étude du composite $Bi_{38}Cr_7O_{78}-La_{0,60}$ conduit à une ASR de 0,398 $\Omega.cm^2$ à 600 °C et 0,101 $\Omega.cm^2$ à 700 °C. Contrairement à ce que nous aurions pu espérer, l'électrode a évolué au cours de la synthèse et l'analyse post-mortem révèle la formation d'une phase de type $Bi_{14}CrO_{24}$.

Dans une seconde étude, le $La_{0,60}$ a été remplacé par de nouveaux matériaux en association avec ESB parmi lesquels un cuprate de formule $Bi_2Sr_{1,60}La_{0,40}CuO_{6+\delta}$ et des cobaltites de formules $Bi_2Sr_2Co_2O_9$ ou $Ca_3Co_4O_9$. Alors que l'association du cuprate avec ESB a conduit à de très mauvaises performances malgré une belle interface électrode-électrolyte et une accroche dès 600 °C, l'association de ESB avec des cobaltites a montré des résultats très encourageants. Une ASR de 0,45 $\Omega.cm^2$ à 700 °C est obtenue pour le composite de formulation initiale ESB- $Bi_2Sr_2Co_2O_9$ (25-75) après traitement à 800 °C et de seulement 0,35 $\Omega.cm^2$ à 700 °C pour le composite de formulation initiale ESB- $Ca_3Co_4O_9$ (50-50) qui pourrait correspondre à 0,10 $\Omega.cm^2$ en considérant que la réponse observée à basse fréquence soit liée à la diffusion gazeuse. Dans les deux cas, une évolution de la composition de l'électrode est observée avec la formation d'une phase rhomboédrique de type β_1 , connue pour ses propriétés de conduction

Conclusion générale

ionique dans le cas du composite de formulation initiale ESB-Bi₂Sr₂Co₂O₉ et d'une phase de formulation Bi₂Ca₃Co₂O₉, présentant une structure « misfit » du même type que Bi₂Sr₂Co₂O₉ et Ca₃Co₄O₉ pour le composite de formulation initiale ESB-Ca₃Co₄O₉.

Tableau 16. ASR à 600 °C et 700 °C des composites les plus prometteurs testés au cours de ces travaux, en regard de la littérature.

Electrolyte	Composite		ASR 600 °C (Ω.cm ²)	ASR 700 °C (Ω.cm ²)
ESB	ESB	La _{0,85}	0,637	0,087
ESB	ESB	La _{0,80com}	0,549	0,063
ESB	ESB	La _{0,70}	0,683	0,130
ESB	ESB	La _{0,60}	0,341	0,062
ESB	ESB	La _{0,50}	0,369	0,079
ESB	ESB	La _{0,40}	0,531	0,066
ESB	ESB	La _{0,20}	1,970	0,291
ESB	Bi ₃₈ Cr ₇ O ₇₈	La _{0,60}	0,398	0,101
ESB	ESB (25 % mass.)	Bi ₂ Sr ₂ Co ₂ O ₉ (75 % mass.)	?	0,45*
ESB	ESB	Bi ₂ Sr ₂ Co ₂ O ₉	?	1,118*
ESB	ESB (25 % mass.)	Ca ₃ Co ₄ O ₉ (75 % mass.)	?	0,18*
ESB	ESB	Ca ₃ Co ₄ O ₉	?	0,1*
ESB ²	ESB 20	Bi ₂ Ru ₂ O ₇	-	0,03
ESB 20 ³⁻⁴	ESB 20	La _{0,80}	0,43	0,08
ESB 20 ³⁻⁴	ESB 20 nano	La _{0,80}	-	0,03

** : approximation de la résistance de polarisation soustraite de la diffusion gazeuse*

Le **tableau 16** regroupe les ASR que nous avons mesurées à 600 °C et 700 °C pour les composites les plus prometteurs que nous avons étudiés. Les valeurs sont inférieures à celles reportées par Wachsman pour le composite ESB-Bi₂Ru₂O₇ mais les résultats sont encourageants, d'autant qu'aucun essai d'amélioration de la microstructure, sauf pour La_{0,60}, n'a été réalisé et que la littérature montre l'intérêt d'utiliser des poudres nanométriques de ESB ou de préparer les cathodes par imprégnation. Pour la plupart des électrodes étudiées, une évolution de leur composition est observée. L'étude du comportement de leurs produits de décomposition ouvre de nouvelles perspectives. Les phases Bi₁₄CrO₂₄ et Bi₂Ca₃Co₂O₉ sont en cours de synthèse, elles seront testées prochainement. L'étude des phases rhomboédriques de type β₁/β₂ qui peuvent être obtenues pour une large gamme de substituants du bismuth, devrait également s'avérer intéressante.⁷⁻¹⁰

Conclusion générale

1. Wachsman, E. D. & Lee, K. T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science* (80). **334**, 935–939 (2011).
2. Camaratta, M. & Wachsman, E. High-Performance Composite $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7\text{-Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **155**, B135 (2008).
3. Ahn, J. S., Camaratta, M. A., Pergolesi, D., Lee, K. T., Yoon, H. B., Lee, W., Jung, D. W., Traversa, E. & Wachsman, E. D. Development of High Performance Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolyte SOFCs for Lower Temperature Operation. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B376 (2010).
4. Lee, K. T., Jung, D.W., Yoon, H. S., Camaratta, M. A., Sexson, N. A. and Wachsman, E. D. High Performance LSM-ESB Cathode on ESB Electrolyte for Low to Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochem. Soc.* **35**, 1861–1869 (2011).
5. Kruidhof, H., Seshan, K., Lippens, B. C., Gellings, P. J. & Burggraaf, A. J. Bismuth oxide based ceramics with improved electrical and mechanical properties. *Mater. Res. Bull.* **22**, 1635–1643 (1987).
6. Kruidhof, H., Seshan, K., van de Velde, G. M. H., de Vries, K. J. & Burggraaf, A. J. Bismuth oxide based ceramics with improved electrical and mechanical properties. *Mater. Res. Bull.* **23**, 371–377 (1988).
7. Watanabe, A., Drache, M., Wignacourt, J. P., Conflant, P. & Boivin, J. C. The dependence of polymorphism on the ionic radius of Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Er}, \text{Y}$) in the oxide ion conductors $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$. *Solid State Ionics* **67**, 25–28 (1993).
8. Conflant, P., Boivin, J. C. & Thomas, D. Le diagramme des phases solides du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. *J. Solid State Chem.* **18**, 133–140 (1976).
9. Mercurio, D., El Farissi, M., Champarnaud-Mesjard, J. C. & Frit, B. Etude structurale par diffraction X sur monocristal et diffraction neutronique sur poudre de l'oxyde mixte $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$. *J. Solid State Chem.* **80**, 133–143 (1989).
10. Conflant, P., Drache, M., Wignacourt, J. P. & Boivin, J. C. High temperature X-ray diffraction: An essential tool for phase diagram investigation. evidence of its role in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. *Mater. Res. Bull.* **26**, 1219–1226 (1991).

Annexes

Annexes

Dans ces annexes sont regroupées, en plus de compléments d'analyse, les méthodes d'élaboration des échantillons ainsi que les conditions de mesure et les descriptions des principales techniques de caractérisation utilisées lors de ces travaux.

Annexe 1. Pastillage et conditions de frittage

Les caractérisations relatives à ce travail nécessitent souvent de travailler avec des céramiques denses. Des pastilles préparées par compaction sont ensuite frittées.

Elaboration d'une pastille

Une pastille est le résultat de la compaction d'une poudre. Cette compaction s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps la poudre est introduite dans un moule à pastiller pour y être compactée sous une pression uniaxiale de 1 MPa. Cette étape permet d'obtenir une pastille aisément manipulable car il faut la mettre sous vide dans un doigt de gant avant le passage dans la presse isostatique. En effet, lors de cette compaction, la pastille est plongée dans un liquide, c'est la raison pour laquelle elle doit être enveloppée sous vide. Lors du passage dans la presse isostatique, la pression exercée sur la pastille est isotrope et de 200 MPa. Cette pression est exercée une dizaine de minute.

Frittage d'une pastille

L'étape de frittage permet, à partir d'un échantillon compacté, l'élaboration d'une céramique dense par soudage de grains entre eux. Cette étape doit permettre la cohésion des particules entre elles afin d'augmenter la densité relative du matériau de façon à éliminer non seulement la porosité ouverte mais surtout le maximum de porosité fermée. La densité relative d_{rel} peut s'écrire selon l'équation 6, d représentant la densité de l'objet et $d_{théo}$ sa densité théorique qui dépend du paramètre de maille de la structure.

$$d_{rel} = \frac{d}{d_{théo}} \quad (6)$$

Le cas idéal est d'obtenir un rapport égal à 1 synonyme de porosité fermée inexistante.

Annexe 2. Réalisation des cellules symétriques

Elaboration des électrodes

Pour l'ensemble de cette étude, les cellules symétriques sont élaborées par sérigraphie à partir d'une encre. Cette encre est constituée du matériau auquel sont ajoutés un dispersant et une résine. Les poudres de conducteurs ionique et électronique sont mélangées au broyeur planétaire avec un dispersant commercial (T01 cerlase). Le dispersant, ajouté à hauteur de 2 % en masse du mélange, est un tensioactif permettant de disperser les grains et ainsi l'obtention d'une poudre homogène. Sa fonction est d'améliorer la séparation des particules solides en formant une barrière électrostatique autour de la surface des particules évitant l'agglomération locale des particules voisines. L'utilisation de ce type de matériau permet en outre de maintenir une dispersion dans le temps des poudres au sein de l'encre.¹ Le tout est recouvert d'éthanol et mélangé pendant 5 h à 500 tr.min⁻¹. A terme, l'éthanol est évaporé en grande partie sous hotte pendant quelques heures. Pour terminer, le séchage s'effectue au sein d'une étuve à 100 °C afin de s'assurer que la poudre soit sèche. Cette poudre est ensuite mélangée à de l'EC3 à hauteur de 65 % en masse. L'EC3 est une résine terpénique jouant le rôle de liant (formule commerciale protégée). Le produit obtenu est ensuite passé dans un tricylindre, **figure 126**, dans le but d'obtenir une encre lisse et homogène.

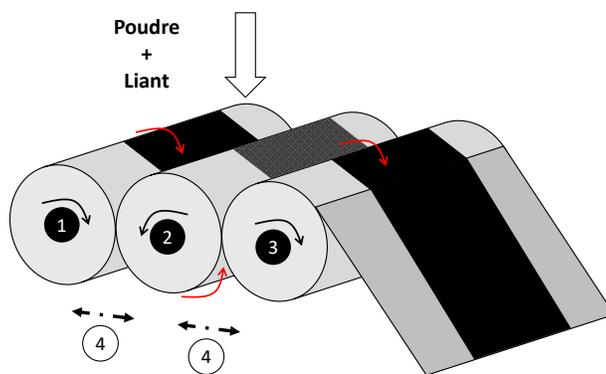


Figure 126. Schéma d'un tricylindre.

La poudre mélangée manuellement au liant est introduite sur le premier rouleau. Les trois rouleaux tournant en sens inverse, l'encre est lissée au fur et à mesure des passages. Les distances entre chaque rouleau (4) peuvent être modifiées. Elles permettent de lisser de plus en plus finement sans détériorer le matériel.

Dépôt des encres

Le dépôt des encres s'effectue par sérigraphie, **figure 127**. L'électrolyte à sérigraphier est placé sur un support aspirant permettant de le maintenir. Le support monte mécaniquement jusqu'à la hauteur souhaitée. La racle se met ensuite en action pour déposer l'encre sur l'échantillon au travers du plateau de sérigraphie. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte tels que la force d'appui de la racle, la vitesse de passage et la distance entre l'échantillon et le plateau de sérigraphie.

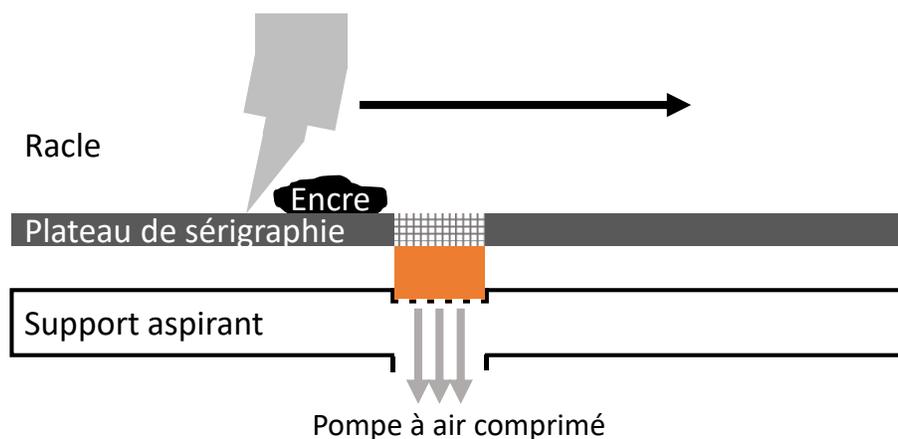


Figure 127. Schéma représentant une vue de profil de la sérigraphieuse avec en orange une pastille représentant un électrolyte type d'ESB.

Les dépôts sont effectués à une force de raclage de 4 kg.m^2 , la vitesse de dépôt est de 30 mm.s^{-1} , l'angle de raclage est de 45° . Ces paramètres ont été optimisés au laboratoire sur des encres du même type². Ils sont assez proches de ceux préconisés dans la littérature.¹ Le dépôt de plusieurs couches successives nécessite un séchage de l'échantillon sérigraphié dans une étuve à 80°C entre chaque couche.

Accroche des électrodes

L'accroche des électrodes à l'électrolyte est une étape déterminante pour obtenir des performances optimales. Un très bon contact entre l'électrode et l'électrolyte est recherché pour permettre le transfert des ions O^{2-} à l'interface. La température de frittage ne doit pas excéder la température de réactivité des matériaux combinés dans le cas d'un composite ou de la dégradation du matériau seul dans le cas d'un conducteur mixte utilisé seul. Aussi, cette température doit être en accord avec la température de réactivité du/des matériau(x) de cathode

et d'électrolyte. En revanche, cette température doit être suffisamment élevée pour permettre une accroche optimale. Comme cela a été montré dans le **Chapitre II**, l'ESB utilisé est toujours préalablement broyé pendant 2 h à 1000 tr.min^{-1} dans de l'acétone pour optimiser le frittage de l'électrode à l'électrolyte, sauf cas contraire et par conséquent précisé lors de la présentation des systèmes composites. Afin d'éliminer les terpènes et toute la partie organique de l'encre, un traitement de 1 h à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ est systématiquement réalisé avec une rampe de $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ pour atteindre la température de recuit. Cette température de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ peut néanmoins s'avérer être une contrainte. La température est ensuite augmentée à la même vitesse à une température plus élevée en accord avec la non réactivité et/ou dégradation du/des matériau(x) déposés et maintenue pendant 2 h. Le refroidissement correspond à l'inertie thermique du four.

Annexe 3. Techniques de caractérisation

Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées avec une thermobalance de type Setsys de marque Sétaram, équipée avec une canne ATG/ATD. Des analyses ont également été réalisées sur un modèle ATG-92 de marque Sétaram couplé à un spectromètre de masse. Une rampe de 5 °C.min⁻¹ est utilisée pour les analyses de routine. La plupart des analyses sont réalisées sous air. De l'argon peut également être admis. Les mesures sont effectuées avec des creusets en or.

Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures calorimétriques différentielles sont réalisées à l'aide d'un appareil DSC 131 de marque Sétaram dans des creusets en or à fond plat, avec une rampe de 5 °C.min⁻¹.

Analyse dilatométrique

Cette mesure nécessite de travailler avec des pastilles, le protocole d'élaboration de ces pastilles est présenté plus haut. Ces pastilles sont en général cylindriques, elles doivent de préférence être plus hautes que larges de façon à mesurer une contraction ou une dilatation significative. Lors de la mesure, la longueur relative à la longueur initiale de l'échantillon est mesurée en fonction de la température, permettant de mettre en évidence l'évolution de la longueur de l'échantillon. Dans ce travail, la dilatométrie permet de quantifier le retrait d'une pastille non frittée, et donc l'étude de son frittage. Aussi, sur un échantillon initialement fritté, cette technique permet de mettre en évidence sa dilatation, et donc de déterminer son coefficient de dilatation thermique (TEC pour Thermal Expansion Coefficient en anglais).

Les analyses dilatométriques sont effectuées sur un équipement Netzsch 402 C, équipé d'un four horizontal, à porte échantillon unique, pouvant monter jusqu'à 1600 °C. Les analyses de routine sont effectuées sous air statique avec une rampe de 5 °C.min⁻¹.

Calcul du TEC par mesure dilatométrique

En dilatométrie, le TEC est représenté par la pente obtenue en mesurant la dilatation d'un matériau préalablement fritté en fonction de la température. Son unité est en K⁻¹. Le tracé respecte l'équation 7 qui est de la forme suivante :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = f(T) \quad (7)$$

ΔL correspond à la différence entre la longueur de l'échantillon L à la température T (K) et la longueur initiale L_0 de l'échantillon. La pente indique le TEC, noté $\alpha_{T_1-T_2}$, en K^{-1} .

Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique de choix pour caractériser des systèmes électrochimiques. Ce type de mesure permet d'extraire la réponse électrochimique d'un matériau en lui appliquant un signal alternatif sinusoïdal de faible amplitude et de fréquence variable. Le signal alternatif est caractérisé par sa fréquence ou pulsation électrique ω ($2\pi f$, rad.s^{-1}) qui est proportionnelle à la fréquence. Le système vérifie alors la loi d'ohm généralisée dans laquelle intervient l'impédance, définie par l'**équation 8**.

$$U(\omega) = Z(\omega) I(\omega) \quad (8)$$

U et I correspondant respectivement à la tension et à l'intensité du circuit et Z , l'impédance, étant l'élément reliant ces deux composantes pour un circuit traversé par un courant alternatif. La mesure d'impédance est effectuée en appliquant une tension $U(\omega)$, définie par l'**équation 9**, et la mesure d'une intensité $I(\omega)$, définie par l'**équation 10**. L'obtention d'une mesure stable implique que la tension appliquée reste dans le domaine de linéarité de l'échantillon étudié.

$$U(\omega) = U_0.e^{j\omega t} \quad (9)$$

$$I(\omega) = I_0.e^{j\omega t + \varphi} \quad (10)$$

L'intensité présente la même fréquence que la tension mais avec un déphasage, noté φ . Comme le montrent les **équations 9** et **10**, l'impédance est un nombre complexe, qui présente par conséquent deux parties, l'une réelle $\text{Re}(Z)$ (ou encore Z') et l'autre imaginaire $\text{Im}(Z)$ (ou encore Z''), **équation 11**.

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j.\text{Im}(Z) \quad (11)$$

L'impédance peut être représentée par son module $|Z|$ et son déphasage φ en utilisant une représentation de Fresnel. Le vecteur d'impédance correspondant, dans le plan complexe, est présenté **figure 128**.

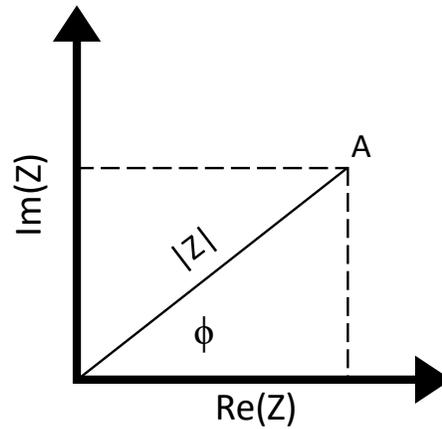


Figure 128. Représentation du vecteur d'impédance Z dans le plan complexe.

Il est possible de calculer l'impédance équivalente d'un circuit selon différentes règles correspondant à l'agencement des éléments constituant ce circuit. Pour des dipôles en série, l'impédance équivalente correspond à la somme de leur impédance propre, **équation 12**. En revanche, pour des éléments en parallèle, l'inverse de l'impédance équivalente correspond à la somme de l'inverse de leur impédance propre. Dans ce dernier cas il est plus aisé d'utiliser l'admittance Y qui correspond à l'inverse de l'impédance (**équation 13**).

$$Z(\omega) = \sum_{k=1}^n Z_k \quad (12)$$

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (13)$$

Les dipôles élémentaires d'un circuit électrique sont la résistance, l'inductance et la capacité. Les impédances de ces éléments sont récapitulées dans le **tableau 17**.

Tableau 17. Impédance des récepteurs élémentaires d'un circuit électrique.

Élément	Symbole	Unité	Impédance
Résistance	R	Ohm (Ω)	R
Capacité	C	Farad (F)	$(jC\omega)^{-1}$
Bobine d'inductance	L	Henry (H)	$jL\omega$

D'un point de vue électrique, les matériaux conducteurs par ions oxyde se comportent comme une résistance en parallèle avec une capacité. Ce ne sont pas de simples résistances pures. Un effet capacitif doit être pris en compte. Il peut s'expliquer par l'accumulation de charges à l'interface électrode-électrolyte due à la migration des ions, à la surface des grains ou au niveau des joints de grains. L'admittance Y_{RC} est égale à la somme des admittances de la résistance et de la capacité (selon les règles d'additivité présentées plus haut) selon l'équation 14.

$$Y_{RC}(\omega) = Y_R + Y_C = R^{-1} + jC\omega = \frac{1+RjC\omega}{R} \quad (14)$$

L'impédance d'un tel système s'écrit alors, équation 15.

$$Z_{RC}(\omega) = Y_{RC}^{-1}(\omega) = \frac{R}{1+RjC\omega} \quad (15)$$

L'opération mathématique permettant d'extraire les parties réelle et imaginaire de cette relation consiste à multiplier le numérateur et le dénominateur par le complexe conjugué $1-RjC\omega$, équation 16.

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1+(RC\omega)^2} + j \frac{R^2C\omega}{1+(RC\omega)^2} = Z' - jZ'' \quad (16)$$

Cette relation permet d'écrire l'équation 17.

$$Z'^2 + Z''^2 = RZ' \quad (17)$$

Cette dernière pouvant s'écrire comme l'équation 18.

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (18)$$

Dans le plan complexe, **figure 128**, cela correspond à l'équation d'un demi cercle, équation 19, de centre en $\left(\frac{R}{2}; 0\right)$ de rayon $\frac{R}{2}$.

$$(x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2 \quad (19)$$

x étant la valeur réelle (en abscisse), y la valeur imaginaire (en ordonnée), a la coordonnée selon x du centre du demi cercle, b la coordonnée selon y du demi cercle et enfin r le rayon du cercle.

Ce cercle peut être schématisé dans un diagramme de Nyquist, **figure 129**.

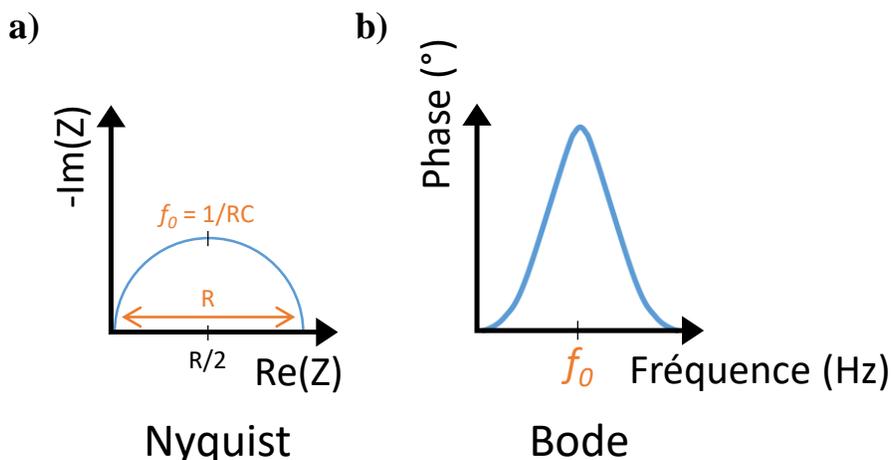


Figure 129. a) Diagramme de Nyquist et b) de Bode, représentant tous deux la réponse théorique d'une résistance en parallèle avec une capacité.

La représentation du diagramme de Nyquist, **figure 129-a**), pour ce type de circuit est un demi-cercle dont le diamètre correspond à la résistance. La fréquence de relaxation associée f_0 , égale à $1/RC$, visible sur le diagramme de Bode, **figure 129-b**), correspond au sommet du demi-cercle. Cependant, expérimentalement cette représentation est faussée du fait de la non idéalité des phénomènes. Les demi-cercles sont souvent décentrés et un élément à phase constante noté « CPE » (pour Constant Phase Element en anglais) est utilisé à la place d'une capacité pure pour prendre en compte ce phénomène. L'expression de la fréquence de relaxation associée pour ce type d'élément est donnée **figure 130**.

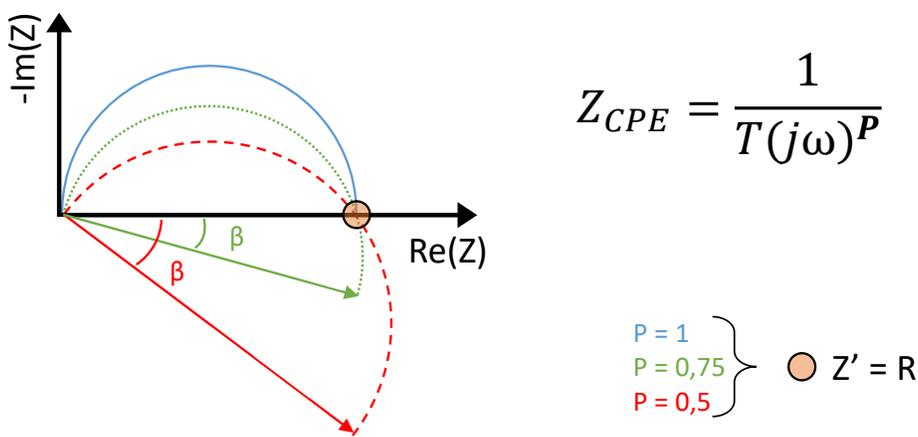


Figure 130. Schéma d'un spectre d'impédance de Nyquist correspondant à une résistance en parallèle avec une un élément à phase constante « CPE » en fonction du décentrage P du demi-cercle.

En général, comme le montre la **figure 131**, pour une céramique qui est constituée de grains et de joints de grains, plusieurs demi-cercles sont à noter sur les diagrammes de Nyquist expérimentaux.

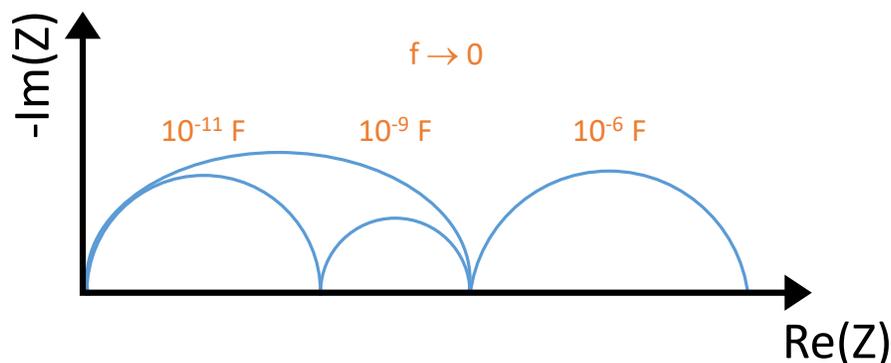


Figure 131. Schéma d'un spectre d'impédance de Nyquist caractéristique d'une céramique.

La réponse observée à haute fréquence, caractérisée par une capacité de l'ordre de 10^{-11} F, correspond à la réponse de l'électrolyte, la réponse à moyenne fréquence, avec une capacité de l'ordre de 10^{-9} F, correspond aux joints de grains et celle observée à basse fréquence à la réponse de l'électrode.

La réponse de l'électrode est souvent plus complexe. En réalité, plusieurs phénomènes se produisent au sein de l'électrode. Sous air, ils correspondent à la réaction de réduction de l'oxygène (ORR pour Oxygen Reduction Reaction en anglais) qui présente plusieurs étapes, chacune identifiée par une gamme de fréquence (**figure 132**). La réponse à haute fréquence correspond à la diffusion d'espèces ioniques à l'interface électrode-électrolyte ou dans le matériau d'électrode, celles aux fréquences intermédiaires aux réactions catalytiques (adsorption et dissociation de l'oxygène en surface, transfert de charge) et celles aux basses fréquences concernent la diffusion du dioxygène gazeux au sein du réseau poreux de l'électrode.

Ces demi-cercles d'impédance peuvent être modélisés avec des logiciels tels que Zview[®] qui permettent d'extraire les paramètres correspondant à ces circuits équivalents. Les valeurs des fréquences de relaxation peuvent alors être recalculées selon l'**équation 20**.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi(RT)^{\frac{1}{P}}} \quad (20)$$

Ces fréquences recalculées permettent de remonter aux phénomènes mis en jeu lors de la réaction de réduction de l'oxygène, **figure 132**.

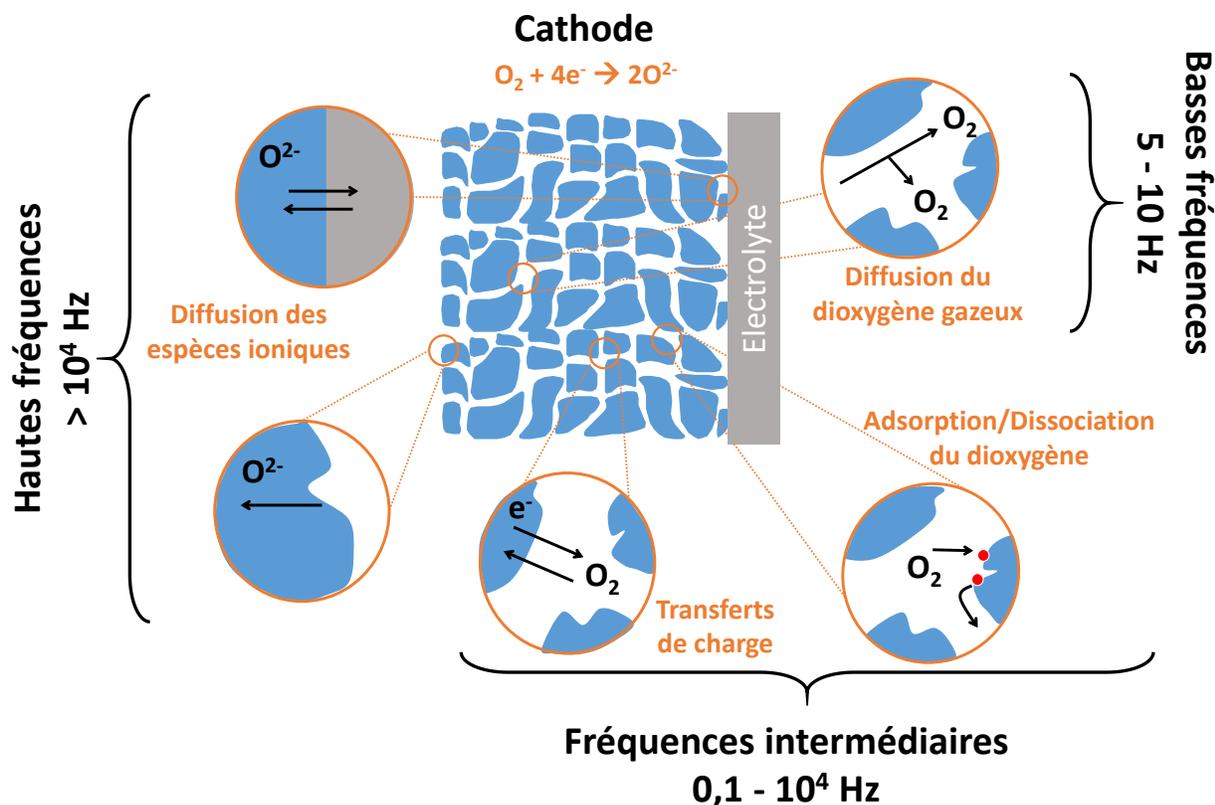


Figure 132. Etapes de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) en fonction des gammes de fréquences associées.

Aux températures auxquelles nous travaillons, la réponse de l'électrolyte est rarement visible. Des diagrammes de Nyquist peuvent être extraites, la résistance de l'électrolyte lorsque la contribution des contacts est négligeable et la résistance de polarisation normalisée à la surface de l'électrode (ASR pour Area Specific Resistance) qui donne une indication sur les performances électrochimiques globale de l'électrode. La modélisation de cette réponse et l'extraction des fréquences caractéristiques donnent des informations sur les mécanismes de la réaction de réduction de l'oxygène, en particulier les étapes limitantes.

Les mesures sont réalisées en courant alternatif sur des cellules symétriques constituées d'un électrolyte dense, en général cylindrique, recouvert sur chaque face par une électrode. Lorsqu'il s'agit de mesurer la conductivité ionique de l'électrolyte, des électrodes en or sont déposées par pulvérisation cathodique de façon à collecter le courant. Sur le dispositif disponible à l'UCCS,

trois échantillons peuvent être étudiés simultanément. Ils sont placés entre une contre-électrode en or et une électrode en or (**figure 133**). Pour permettre une meilleure diffusion de l'air, des grilles d'or sont insérées entre la cellule et les électrodes en or. L'ensemble est placé dans un four vertical. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur de fréquence (FRA, Frequency Response Analyzer) de type Solartron SI 1260 avec des tensions appliquées de l'ordre de 50 mV pour des fréquences comprises entre 100 mHz et 1 MHz.

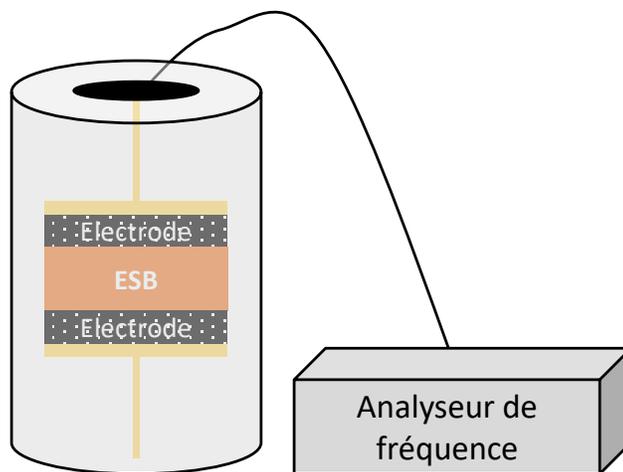


Figure 133. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures par spectroscopie d'impédance. L'analyseur de fréquence est relié aux échantillons qui eux-mêmes sont introduits dans un four tubulaire.

Dans notre cas, la réponse des cellules symétriques peut être représentée par une résistance correspondant à l'électrolyte et ses contacts ($R_{\text{électrolyte}}$) et plusieurs circuits équivalents de résistance associée en parallèle avec une capacité montés en série soit $n(R//CPE)$, **figure 134**. Un effet inductif (Inductance) doit également être pris en compte pour modéliser les spectres expérimentaux. Il correspond à un effet lié au montage.

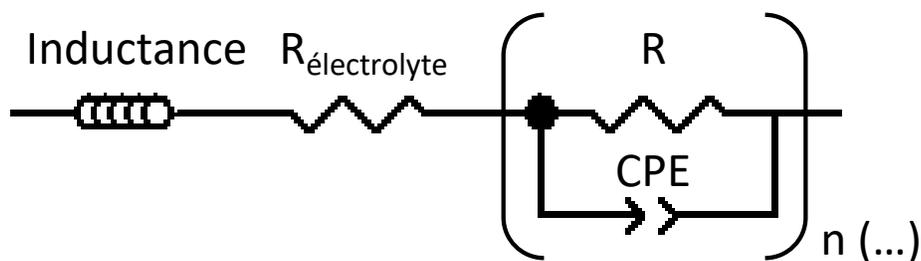


Figure 134. Représentation d'un circuit électrique équivalent.

Un exemple de spectre expérimental est donné **figure 135**.

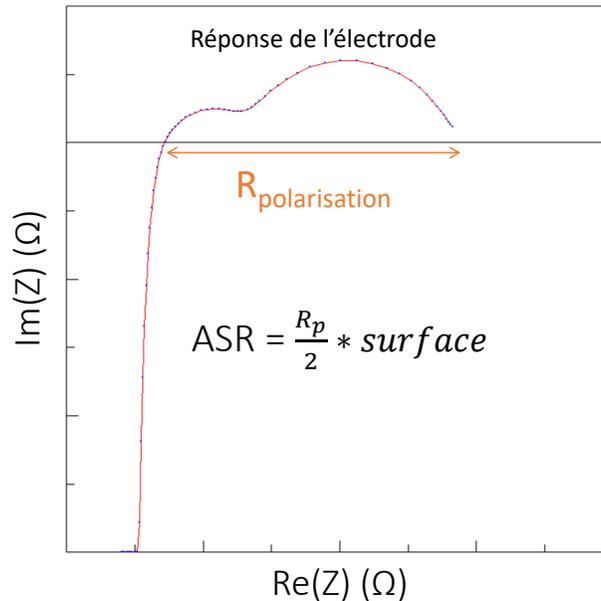


Figure 135. Exemple de spectre d'impédance expérimental. Divisée par deux (cas du système symétrique) et normalisée à la surface, la résistance de polarisation correspond à la résistance spécifique surfacique, Area Specific Resistance en anglais (ASR).

La résistance de polarisation (**figure 135**) correspond à la différence entre l'intersection du dernier demi-cercle à basse fréquence et l'intersection correspondant à la résistance de l'électrolyte et des contacts à haute fréquence.

Au cours de ce travail, les valeurs des ASR sont d'abord extraites avant de modéliser les demi-cercles d'impédance pour comprendre les étapes limitantes de la réaction de réduction de l'oxygène.

Mesure quatre pointes

La mesure en quatre pointes permet de déterminer la résistivité d'un matériau. Elle est appliquée sur des matériaux présentant des propriétés de conductivité électronique. Cette mesure nécessite de travailler sur des matériaux frittés car la densité du matériau rentre en compte dans les propriétés intrinsèques de conductivité électronique. Elle doit être au minimum de 60 % pour attribuer des valeurs fiables. Le principe de la mesure est indiqué sur la **figure 136**.

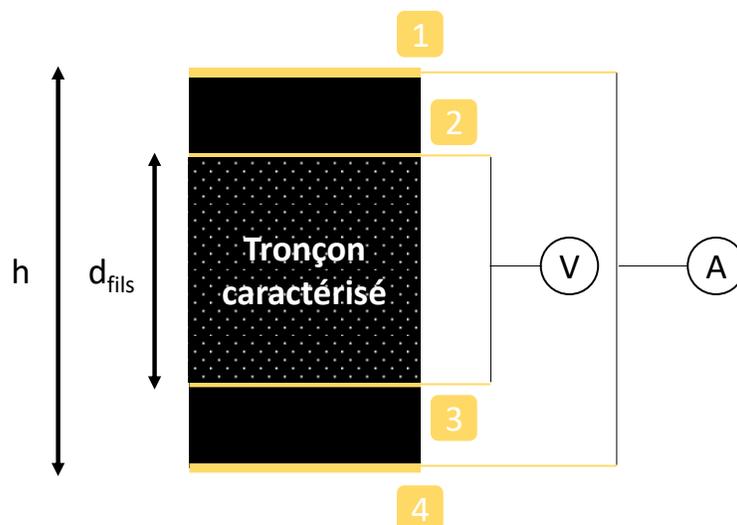


Figure 136. Représentation schématique du principe de la mesure quatre fils.

Les surfaces où s'effectue le collectage du courant sont recouvertes d'une pâte d'or de façon à ce qu'il soit optimal. La tension, quant à elle, est mesurée par des fils d'or disposés manuellement autour de l'échantillon à une distance donnée. L'ensemble est recuit à $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 h avant d'être disposé sur le montage au sein du four dans le but d'amorcer l'accroche entre l'or et l'échantillon. Lors de la mesure, un courant continu traverse l'échantillon entre les fils 1 et 4, tandis que la tension est mesurée aux bornes 2 et 3. Le système vérifiant la loi d'Ohm, en traçant la droite $U = f(I)$, il est possible de déterminer la résistance qui correspond alors à la pente de cette droite. D'un point de vue expérimental, cette résistance correspond alors à la résistance générée par le tronçon schématisé sur la **figure 136**. Plusieurs intensités sont générées, 10 mA, 50 mA, 100 mA et 150 mA. La résistance correspond à la moyenne des mesures de tension réalisées aux différentes intensités. Enfin, il convient de corriger la résistance mesurée en fonction de la densité du matériau (sur l'ensemble de la pastille) et du facteur de forme correspondant au rapport de l'épaisseur sur la surface de la section de de l'échantillon (du tronçon caractérisé).

Les mesures sont réalisées avec un potentiostat de marque Biologic[®] et de modèle SP 150. Ces mesures ont l'avantage de pouvoir être réalisées dans un four pouvant monter jusqu'à $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lors de ces travaux, une mesure tous les $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ est effectuée. Un balayage d'air est admis au travers du four pendant les mesures. Le temps de stabilisation de la température avant chaque mesure est de 60 min.

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la technique incontournable utilisée en chimie des matériaux. Elle permet de s'assurer que les phases souhaitées sont effectivement les bonnes. Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre-X D8 Advance Bruker-AXS, en géométrie Bragg-Brentano. Cet instrument est équipé d'une anode au cuivre (CuK_α) et d'un détecteur monodimensionnel LynxEye PSD. Les identifications de phase sont effectuées avec le logiciel Diffrac.Eva à l'aide d'une base de données commerciale.

Calcul du TEC par mesure en température

Le calcul du TEC par thermodiffraction nécessite d'affiner les paramètres de maille à chaque température puis de tracer un graphique répondant aux critères de la maille en fonction de la température, ici pour une maille cubique, **équation 21**.

$$\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = f(T) \quad (21)$$

ΔV correspond à la différence entre le volume V de la maille (\AA^3) à la température T (K) et le volume initial V_0 (\AA^3) de la maille. La pente indique le TEC, noté $\alpha_{T_1-T_2}$, en K^{-1} .

Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet de mettre en évidence, dans ces travaux, la microstructure des électrodes testées. Les échantillons sont alors métallisés par de l'or pour obtenir des images de qualité tandis qu'un dépôt de carbone est préféré si l'on souhaite faire de la microanalyse EDS. La microanalyse est facilitée par la possibilité de détecter les électrons rétrodiffusés relatifs à l'échantillon permettant, si leur énergie est suffisamment différente, de contraster diverses zones selon différents niveaux de gris permettant d'obtenir une cartographie de chaque zone. Le microscope électronique à balayage utilisé lors de ces travaux est le modèle S4700 de la marque Hitachi. Le filament utilisé est en tungstène (W). L'énergie du faisceau est de 15 kV en routine.

Annexe 4. Complément d'analyse

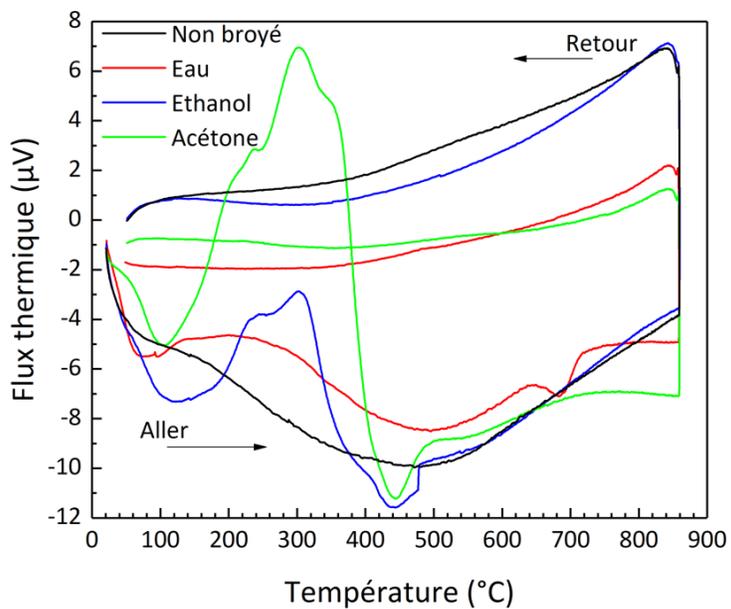


Figure 137. Analyses thermodifférentielles de ESB non broyé, et broyé dans l'eau, l'éthanol ou l'acétone effectuées simultanément lors des analyses thermogravimétriques présentées dans le **Chapitre II**.

Annexe 5. Etude du composite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ - GDC sur GDC

Lors de cette étude, différentes électrodes sont testées sur un électrolyte commercial de cérine dopée au gadolinium de formule $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (appelée GDC par la suite). Le diffractogramme de la poudre commerciale de GDC est présenté **figure 138**.

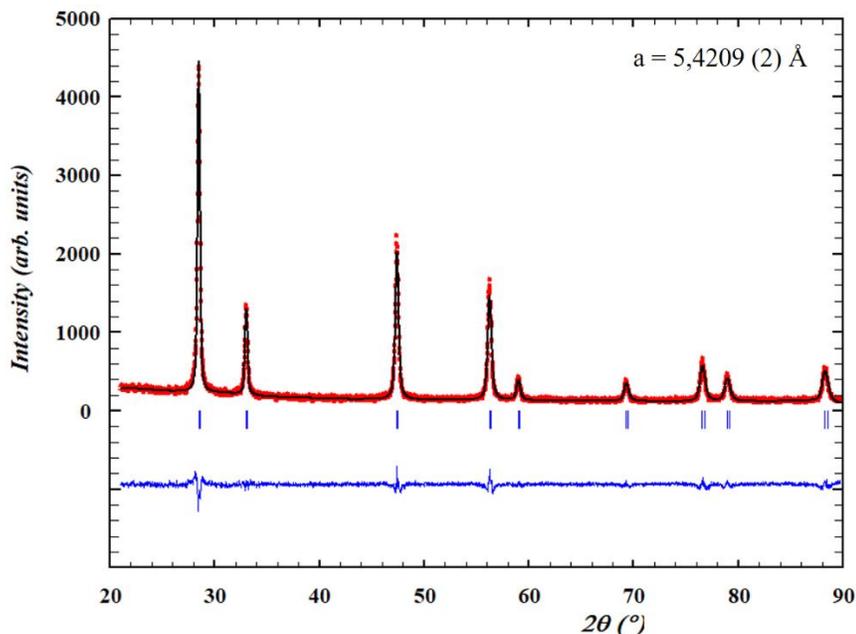


Figure 138. Diffractogramme X de la poudre de GDC commerciale avec ajustement de profil.

La cérine dopée commerciale est de structure cubique dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le paramètre de maille de la structure est de $a = 5,4209 (2) \text{ \AA}$.

Le conducteur électronique : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO)

Différentes voies de synthèses sont effectuées pour obtenir la cobaltite. Les voies solide et citrate sont utilisées. La température de synthèse par voie solide est de $880 \text{ }^\circ\text{C}$, plusieurs recuits avec broyages intermédiaires sont nécessaires. Les précurseurs utilisés pour la voie solide sont présentés dans le **tableau 18**.

Tableau 18. Précurseurs utilisés pour la synthèse voie solide de la cobaltite de calcium.

Co_3O_4	> 99,7 %	Alfa Aesar
CaCO_3	> 99 %	JMC puratronic

Le carbonate de calcium est séché à 100 °C dans une étuve avant pesée. Les précurseurs de la voie citrate sont quant à eux présentés **tableau 19**.

Tableau 19. Précurseurs utilisés pour la synthèse voie citrate de la cobaltite de calcium.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	> 99 %
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Prolabo	> 96 %

Le produit citrate obtenu suite à la synthèse nécessite un à deux recuits sous oxygène à 700 °C pendant 12 h pour l'obtention d'une phase pure.

Les diffractogrammes des poudres synthétisées par les voies solide et citrate sont présentés **figure 139**.

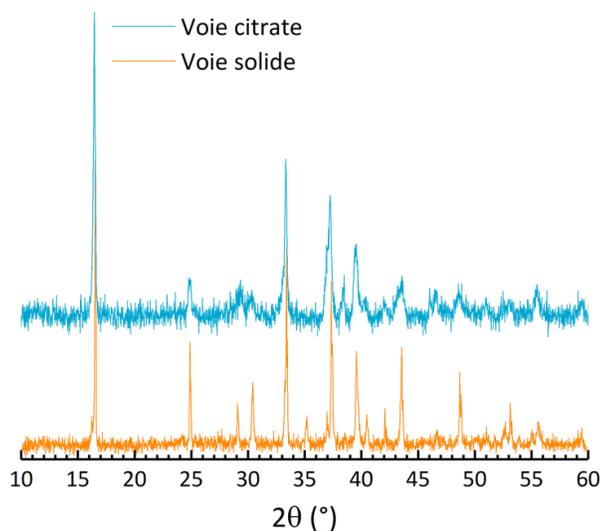


Figure 139. Diffractogramme de la cobaltite de calcium $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Etude des systèmes GDC-CCO sur GDC

Test de réactivité

La température de frittage de l'électrode (composite ou non) est de 900 °C. En effet plusieurs études montrent qu'à cette température il n'y a pas de réaction entre les deux composés. Cette température permet une accroche optimale et évite la décomposition de la cobaltite en $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ et en CoO (qui est favorisée par des températures plus élevées).³⁻⁶

Mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le but de caractériser la cobaltite de calcium en cellule symétrique, différents systèmes sont étudiés. Les électrodes 100 % du matériau conducteur électronique issu des deux voies de synthèse d'une part et les composites avec de la cérine dopée d'autre part sont testées. Ces systèmes sont récapitulés dans le **tableau 20**.

Tableau 20. Electrodes testées sur un électrolyte de GDC et leur nom correspondant.

Electrode	Nom
CCO citrate 100%	CCOcitrate
CCO citrate + GDC (50-50)	CCOcit - GDC
CCO solide 100%	CCOsolide
CCO solide + GDC (50-50)	CCOsol - GDC

Pour les systèmes constitués à 100 % de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, une étude statistique de la surface des grains est réalisée avant mesure EIS (à la suite de l'élimination des terpènes et du frittage de l'électrode à l'électrolyte) dans le but de différencier leurs tailles selon le mode de synthèse ainsi que l'évolution suite aux cycles thermiques. La distribution de taille des grains avant mesure EIS est présentée **figure 140**.

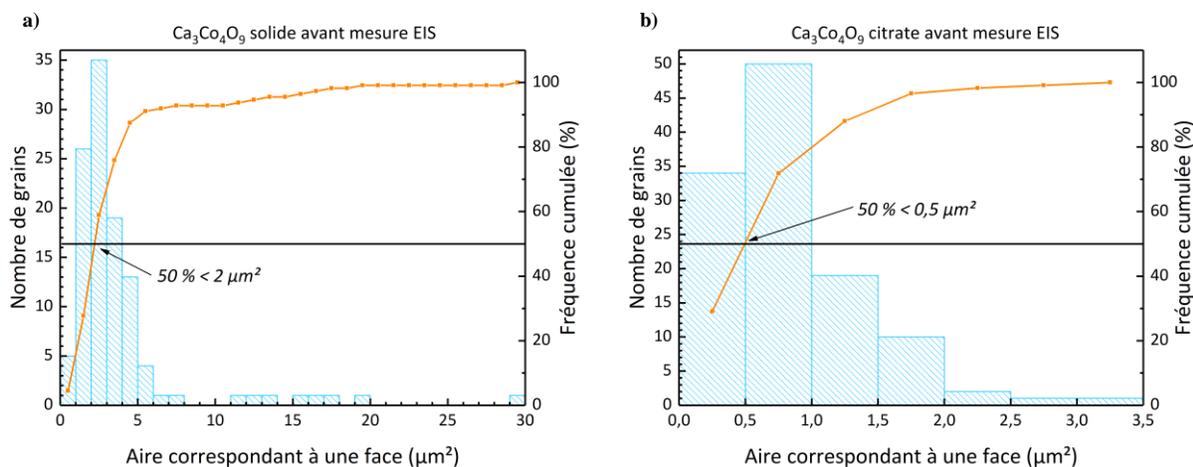


Figure 140. Surface spécifique des grains de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (divisée par 2, ce sont des plaquettes) à partir d'image MEV et d'un traitement d'image (avec le logiciel ImageJ®) issus des synthèses **a)** solide et **b)** citrate.

La granulométrie de la poudre issue de la voie de synthèse solide est 4 fois plus importante en moyenne que la granulométrie de la poudre issue de la synthèse citrate. La dispersion est bien plus large pour la poudre issue de la voie solide. En raison de la difficulté de distinguer les grains de CCO au sein d'un système composite CCO-GDC, il est admis que les granulométries du CCO au sein des composite sont identiques à celles au sein du composé seul. Les spectres EIS des quatre systèmes énoncés **tableau 20** sont présentés **figure 141**.

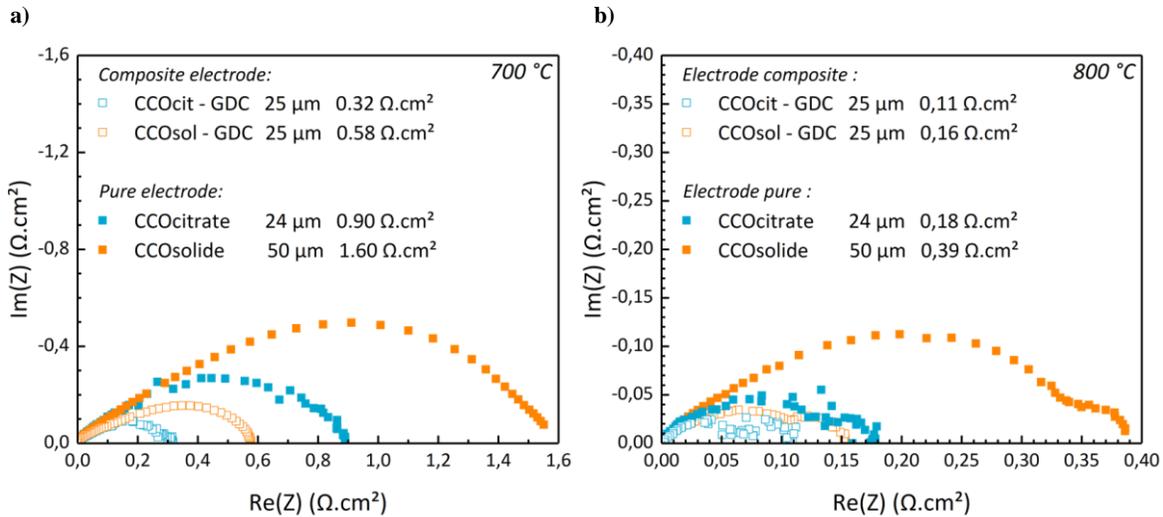


Figure 141. Spectres EIS des systèmes symétriques CCOcit GDC, CCOsol GDC, CCOcitrate et CCOsolide sur un électrolyte de GDC à a) 700 °C et b) 800 °C.

Les systèmes présentant les ASR les plus élevées sont les systèmes 100 % constitués de conducteur électronique au sein de l'électrode. Néanmoins l'ASR du système constitué de la cobaltite issue de la synthèse par voie citrate est quasiment 2 fois plus faible que celle de l'électrode constituée de poudre issue de la voie solide. Aussi, l'ajout du conducteur ionique au sein de l'électrode permet de diminuer jusqu'à 65 % les ASR pour les $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ correspondants aux différentes voies de synthèse. Le système composite constitué du CCO citrate est caractérisé par une résistance de $0,32 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 700 °C. La taille des grains joue donc un rôle prépondérant pour ce système. La diminution de taille des grains est d'environ 75 % tandis que la diminution de l'ASR pour les grains plus petits est d'environ 66 %, il y a un effet direct entre ces deux données.

Microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage post-mesure de ces systèmes sont présentées **figure 142**.

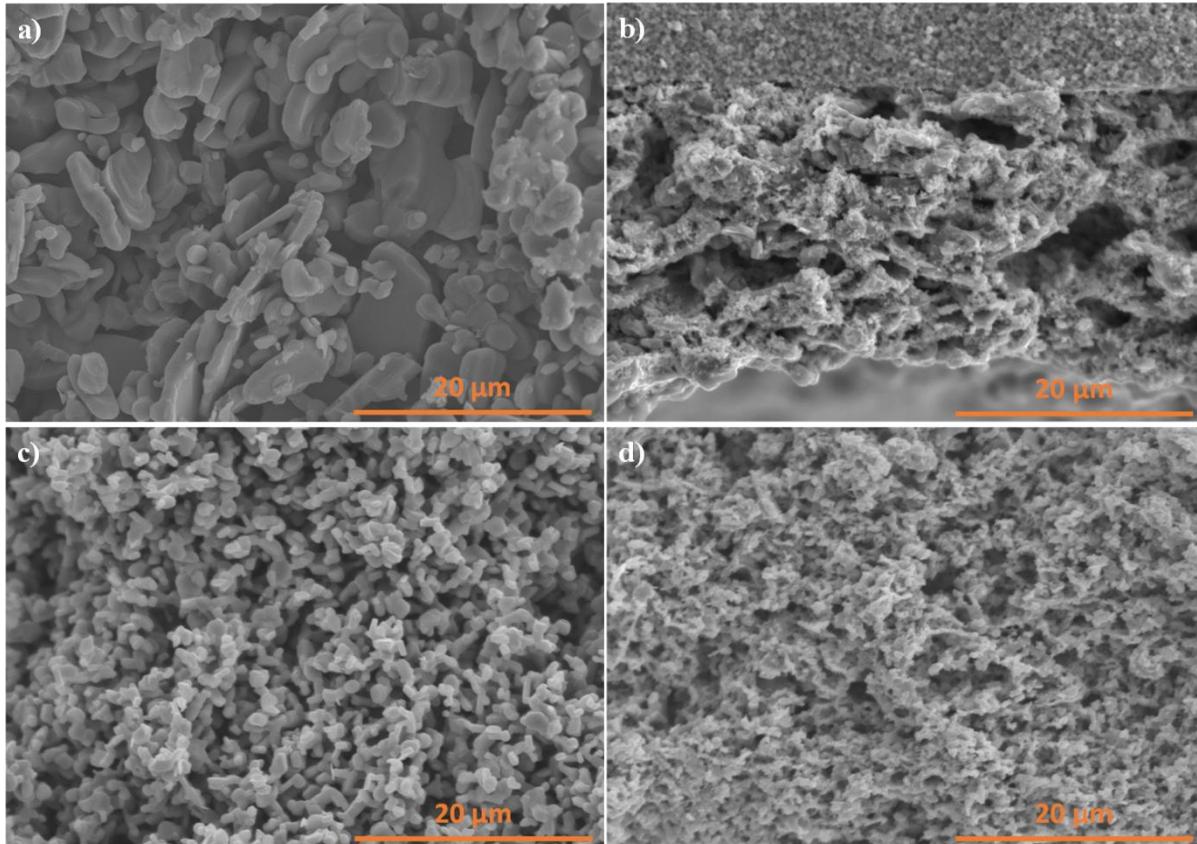


Figure 142. Images de microscopie électronique à balayage grossissement x2500 des électrodes **a)** CCOsolide, **b)** CCOsol - GDC, **c)** CCOcitrate et **d)** CCOcit - GDC.

Après passage en EIS, concernant les systèmes avec CCO seul, la taille des grains issus de la voie solide est clairement plus élevée que la taille des grains issus de la synthèse citrate. L'étude statistique post-mesure EIS est présentée ci-contre **figure 143**.

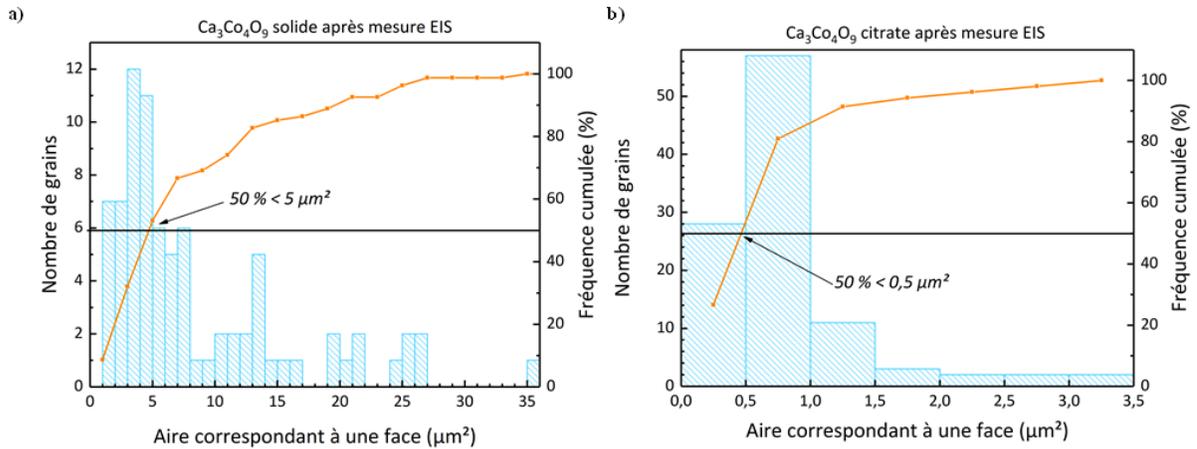


Figure 143. Surface spécifique des grains de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (correspondant à une seule face) après mesure EIS à partir d'image MEB et d'un traitement d'image (avec le logiciel ImageJ®) issus des synthèses a) solide et b) citrate.

Cette étude statistique post-mesure EIS permet de suivre l'évolution de la granulométrie suite aux différents cycle en température subis par les échantillons. Un grossissement des grains est observé entre les **figure 140-a)** et **figure 143-a)**. Ils sont environ 2,5 fois plus grands. En revanche entre les **figure 140-b)** et **figure 143-b)**, la granulométrie reste la même induisant une stabilité physique de la poudre issue de la voie citrate. Ce matériau est très intéressant tant par ses propriétés de conductivité électrique que par ses tenues chimique, physique et mécanique.

Modélisation

Les spectres EIS sont modélisés par le circuit présenté **figure 144**.

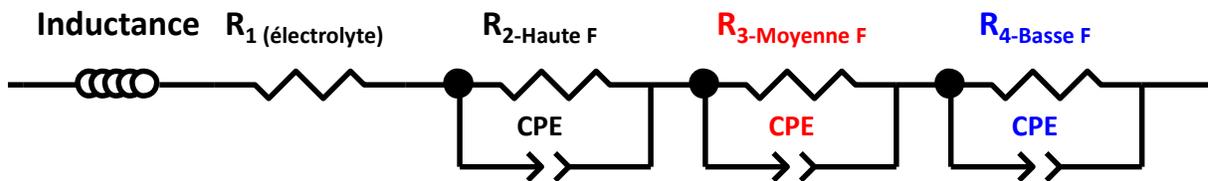


Figure 144. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les spectres EIS obtenus lors des mesures.

Le modèle est un modèle simplifié en regard de celui utilisé par Rolle *et al.*,⁴ qui préconisaient l'utilisation de deux R//QPE à haute fréquence, un R//C à basse fréquence et un Gerisher pour les fréquences intermédiaires. Dans leur cas, l'utilisation de deux R//QPE à haute fréquence s'expliquait par une asymétrie des deux électrodes déposées de part et d'autre de l'électrolyte de GDC. Cette asymétrie n'est pas retrouvée ici. A basse fréquence, la modélisation à l'aide

d'une capacité réelle est utilisée, confirmée dans notre cas par la valeur du CPE-P qui est de 0,99 sur toute la gamme de température. Les différents phénomènes se produisant au sein des systèmes (excepté le système CCO solide 100 % qui n'est pas intéressant ici) sont présentés, **figure 145**, ainsi que les résistances associées à ces phénomènes.

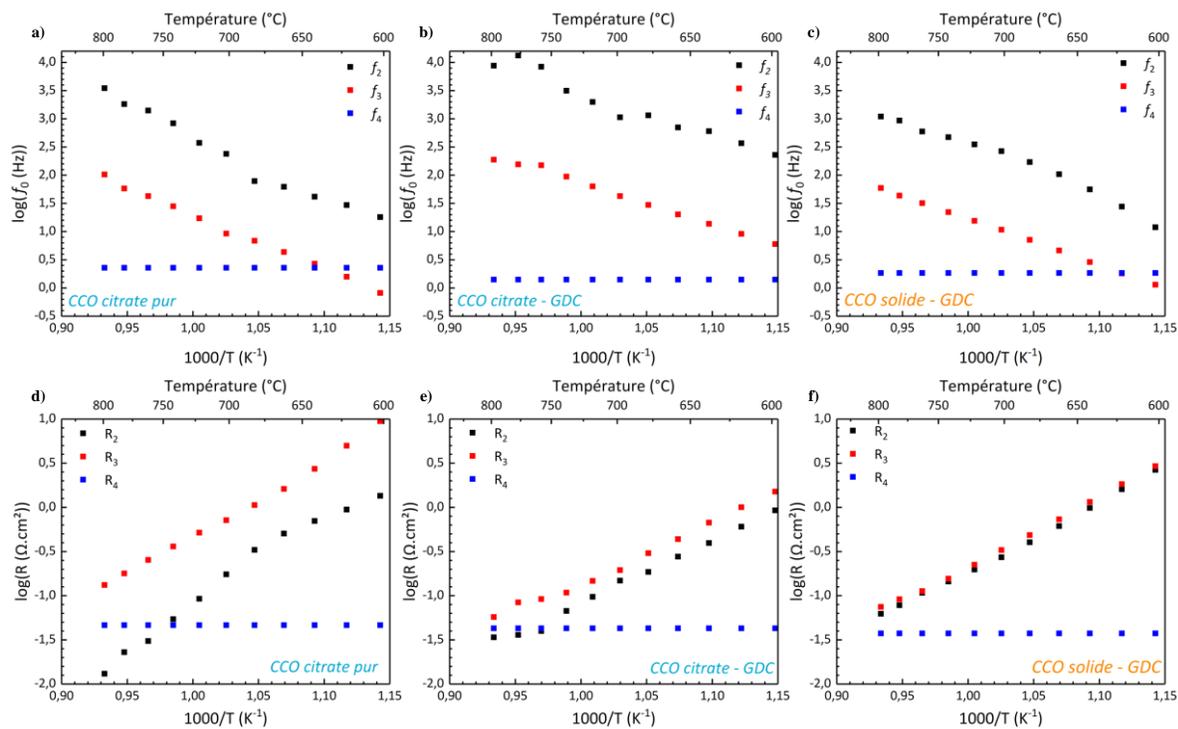


Figure 145. Fréquences et résistances associées extraites des systèmes symétriques **a)-d)** CCO citrate 100 %, **b)-e)** CCO citrate - GDC et **c)-f)** CCO solide - GDC, sur GDC.

Les ASR finales après retrait de la contribution liée à la diffusion gazeuse sont présentées ci-dessous, **figure 146**.

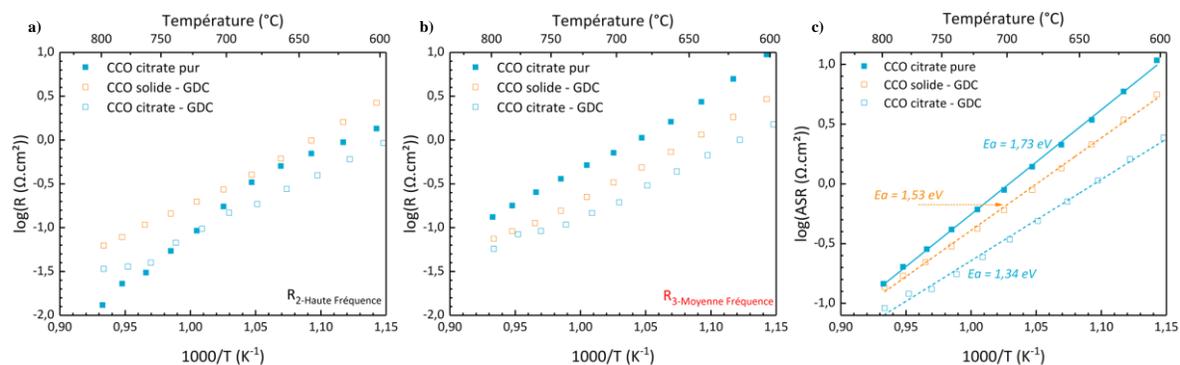


Figure 146. Comparaison des résistances associées aux phénomènes identifiés à **a)** haute fréquence et **b)** aux fréquences intermédiaires, pour les trois différents systèmes symétriques. **c)** ASR de chaque système en fonction de la température.

Ces résultats ont été valorisés à la « 22nd International Conference on Solid State Ionics (SSI-22) » qui s'est tenue à PyeongChang en Corée du Sud du 16 au 21 juin 2019.

1. Somalu, M. R., Muchtar, A., Daud, W. R. W. & Brandon, N. P. Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **75**, 426–439 (2017).
2. Djurado, E., Salaün, A., Mignardi, G., Rolle, A., Burriel, M., Daviero-Minaud, S. & Vannier, R. N. Electrostatic spray deposition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ layers to be used as cathode materials for IT-SOFC. *Solid State Ionics* **286**, 102–110 (2016).
3. Nagasawa, K., Daviero-Minaud, S., Preux, N., Rolle, A., Roussel, P., Nakatsugawa, H. & Mentré, O. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$: A Thermoelectric Material for SOFC Cathode. *Chem. Mater.* **21**, 4738–4745 (2009).
4. Rolle, A., Mohamed, H. A. A., Huo, D., Capoen, E., Mentré, O., Vannier, R. N., Daviero-Minaud, S. & Boukamp, B. A. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, a growing potential SOFC cathode material: Impact of the layer composition and thickness on the electrochemical properties. *Solid State Ionics* **294**, 21–30 (2016).
5. Samson, A. J., Søggaard, M., Van Nong, N., Pryds, N. & Bonanos, N. Enhanced electrochemical performance of the solid oxide fuel cell cathode using $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. *J. Power Sources* **196**, 10606–10610 (2011).
6. Limelette, P., Hardy, V., Auban-Senzier, P., Jérôme, D., Flahaut, D., Hébert, S., Frésard, R., Simon, C., Noudem, J. & Maignan, A. Strongly correlated properties of the thermoelectric cobalt oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Phys. Rev. B* **71**, 233108 (2005).

Résumé

Dans le contexte actuel du mix énergétique, les piles à combustible sont des dispositifs prometteurs. Ils permettent de générer de l'énergie électrique à partir d'un combustible par réaction électrochimique mais aussi de produire juste de l'eau comme sous-produit quand le dihydrogène est utilisé comme combustible. Parmi les différents types de pile à combustible actuellement développés, les piles à oxyde solide, Solid Oxide Fuel Cell en anglais, SOFC, présentent l'avantage de fournir une flexibilité importante sur la nature du combustible utilisable (hydrogène, méthane, méthanol, ...) ainsi qu'une résistance accrue aux impuretés (monoxyde de carbone, soufre, ...) comparé aux autres technologies. Toutefois, l'inconvénient de ce type de système est leur température de fonctionnement trop élevée, typiquement au-dessus de 700 °C, qui génère des contraintes et des problèmes de durabilité. Cependant, une étude récente a montré qu'en utilisant un électrolyte bicouche, formé à partir d'une phase stabilisée de l'oxyde de bismuth protégée par une couche de cérium dopée, il serait possible d'abaisser les températures de fonctionnement jusqu'à 350 °C. Néanmoins, pour le développement de ce type de dispositif, l'identification de matériaux de cathode bas coût, compatibles avec l'oxyde de bismuth, reste un verrou à lever. La recherche de matériaux de ce type constitue l'objet de ce travail de thèse. Pour l'électrolyte, au regard des travaux réalisés antérieurement, l'oxyde de bismuth stabilisé à l'erbium de formulation $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$, appelé ESB dans le manuscrit, a été choisi.

Après une analyse bibliographique des travaux menés sur ce type de pile, l'élaboration de l'électrolyte est décrite dans le deuxième chapitre avec un accent mis sur l'intérêt d'un broyage des oxydes avec de l'acétone pour permettre un abaissement des températures d'accroche des matériaux d'électrode sur l'électrolyte. Dans un second temps, l'étude du manganite de lanthane de formulation $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) en composite avec ESB a été reprise. Alors que les travaux antérieurs portaient essentiellement sur les compositions $x = 0,15 - 0,20$, une large gamme de compositions ($x = 0,15 ; 0,30 ; 0,40 ; 0,50 ; 0,60$ et $0,80$) a été considérée. Après avoir optimisé l'épaisseur de l'électrode ainsi que la proportion entre les deux matériaux constituant le composite pour la composition $x = 0,20$ (épaisseur optimale comprise entre 50 μm et 60 μm et proportion optimale de 50 % en masse de chaque constituant), des cellules symétriques de type ESB- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ |ESB|ESB- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ont été élaborées. A basse température, la résistance spécifique surfacique, Area Specific Resistance en anglais, ASR, est diminuée de presque 50 % lorsqu'un composite ESB- $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$ est utilisé en regard d'un composite ESB- $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$, conventionnellement utilisé à haute température. Enfin dans un troisième temps, un grand nombre de matériaux, choisis en fonction de leur propriété de conduction ionique tels que $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}$ ou encore $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{68}$, de leurs propriétés de conduction électronique tel que $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+8}$ ou bien de leurs paramètres structuraux tels que $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ ou encore $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ont été testés. Bien que ces études n'en soient qu'à un stade préliminaire, plusieurs compositions apparaissent prometteuses, en particulier $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Co}_3\text{O}_9$, ou encore $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$, produits de décomposition de ESB- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ d'une part et de $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{68}$ d'autre part, lui-même intéressant.

Mots clés : *électrolyte bicouche, pile à combustible à oxyde solide, oxyde de bismuth, manganite, matériaux innovants*

Abstract

In the current context of the energy mix, fuel cells are promising devices. They make it possible to generate electrical energy from a fuel by electrochemical reaction but also to produce just water as a by-product when hydrogen is used as fuel. Of the different types of fuel cells currently being developed, Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) offers the advantage of providing significant flexibility on the nature of the usable fuel (hydrogen, methane, methanol, ...) as well as increased resistance to impurities (carbon monoxide, sulfur, ...) compared to other technologies. However, the disadvantage of this type of system is the too high operating temperature, typically above 700 °C, which generates constraints and durability problems. However, a recent study has shown that by using a bilayer electrolyte, formed of a stabilized bismuth oxide protected by a layer of doped ceria, it would be possible to lower the operating temperatures down to 350 °C. Nevertheless, for the development of this type of device, the identification of low cost cathode materials, compatible with bismuth oxide, remains a bottleneck. The search for this type of material is the subject of this thesis work. For the electrolyte, with regard to the work carried out previously, erbium stabilized bismuth oxide of formulation $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$, called ESB in the manuscript, was chosen.

After a bibliographic analysis of the work carried out on this type of cells, the elaboration of the electrolyte is described in the second chapter with an emphasis on the interest of grinding the oxides in acetone to allow a lowering of the sintering temperatures of the electrode materials on the electrolyte. In a second step, the study of lanthanum manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) in composite with ESB was undertaken. While previous work focused on compositions $x = 0.15 - 0.20$, a wide range of compositions ($x = 0.15, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60$ and 0.80) was considered. After having optimized the thickness of the electrode as well as the proportion between the two materials constituting the composite for the composition $x = 0.20$ (optimum thickness between 50 μm and 60 μm and optimal proportion of 50 % by weight of each constituent), ESB- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ |ESB|ESB- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ symmetric cells were developed. At low temperature, the area specific resistance (ASR) is reduced by almost 50 % when a ESB- $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{MnO}_3$ composite is used in comparison with a ESB- $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ composite, conventionally used at high temperature. Finally, in a third step, a large number of materials, chosen according to their ionic conduction properties such as $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, $\text{NaBi}_{25}\text{Cr}_{10}\text{O}_{68}$ or $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{68}$ or their electronic conduction properties such as $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{CuO}_{6+8}$ or their structural parameters such as $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_9$ or $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, were tested. Although these studies are only at a preliminary stage, several compositions appear promising, in particular $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Co}_3\text{O}_9$, or else $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$, decomposition product of ESB- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ on one hand and $\text{Bi}_{38}\text{Cr}_7\text{O}_{68}$ on the other hand, itself of interest.

Keywords: *bilayer electrolyte, solid oxide fuel cell, bismuth oxide, manganite, innovative materials*

Ces travaux n'auraient pu se faire sans les soutiens de la Région Hauts-de-France et de l'Université de Lille, qu'ils en soient ici, chaleureusement remerciés.