

Université des Sciences et Technologies de Lille
Ecole Doctorale des Sciences de la Matière et du Rayonnement



Thèse
pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille
Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Présentée et soutenue publiquement par

Ghislaine EHORA

le 07 Décembre 2007

**Nouveaux oxydes à valence mixte : transfert de
la chimie à l'électrochimie du solide**

Directeurs de thèse : Olivier MENTRE et Sylvie DAVIERO-MINAUD

Membres du jury :

- Dr Jean –Marc BASSATDR CNRS.....ICMCB -Bordeaux**
- Dr Olivier JOUBERT.....MDC.....IMN-Nantes**
- Dr César STEIL.....IR-CNRS.....LEPMI-Grenoble**
- Pr Rose Noelle VANNIER.....Professeur.....UCCS-Lille**
- Dr Sylvie DAVIERO-MINAUD.....MDC.....UCCS-Lille**
- Dr Olivier MENTRE.....CR CNRS.....UCCS-Lille**



Sommaire

Introduction générale.....	5
<u>PARTIE A : CHIMIE DU SOLIDE - NOUVELLES COBALTTES : CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET PHYSIQUES</u>	
Chapitre I : Choix des diagrammes Ba-Co-O et phases dérivées	9
I.1 - Introduction.....	9
I.2 - Empilement des couches dans les oxydes.....	10
I.2.1 - De la perovskite cubique à la perovskite hexagonale : facteur de Goldschmidt.....	12
I.2.2 - Les perovskites : « état de l'art ».....	14
Chapitre II : Etude de Ba ₂ Co ₉ O ₁₄	19
II.1 - Partie expérimentale.....	19
II.1.1 - Synthèses.....	19
II.1.2 - Diffraction des rayons X et des neutrons.....	20
II.1.3 - Microscopie électronique à transmission (MET).....	20
II.1.4 - Analyses thermiques, mesures électriques et magnétiques.....	20
II.2 - Analyse structurale.....	21
II.2.1 - DRX sur monocristal.....	21
II.2.2 - Analyse des lacunes oxygénées.....	22
II.2.2.a - Diffraction des RX sur poudre.....	22
II.2.2.b - Diffraction des neutrons et dosage chimique.....	23
II.2.3 - Description de la structure.....	24
II.2.3.a - Comparaison des Blocs T (ferrites hexagonales) et des Blocs T ⁺ (Ba ₂ Co ₉ O ₁₄).....	24
II.2.3.b - Description par inter croissance entre blocs.....	26
II.2.4 - Tentatives de Substitution du cobalt par le fer.....	28
II.3 - Caractérisation physico-chimique du nouvel oxyde Ba ₂ Co ₉ O ₁₄	29
II.3.1 - Analyse des valences du cobalt dans Ba ₂ Co ₉ O ₁₄	29
II.3.2 - Mise en évidence de défauts d'empilements.....	30
II.3.3 - Electrons et magnétisme.....	31
II.3.3.a - Susceptibilité magnétique.....	31
II.3.3.b - Structure magnétique.....	32
II.3.3.c - Analyse des échanges magnétiques.....	37
II.3.4 - Etude du comportement en température.....	42
II.3.4.a - Analyse thermique.....	42
II.3.4.b - Comportement électrique.....	45
II.4 - Conclusion.....	46
Chapitre III: Etude des composés Ba ₆ Co ₆ FO ₁₆ - Ba ₅ Co ₅ FO ₁₃	49
III.1 - Stratégie.....	49
III.2 - Partie expérimentale.....	50
III.2.1 - Synthèses de Ba ₆ Co ₆ FO ₁₆ et Ba ₅ Co ₅ FO ₁₃	50
III.2.2 - Diffraction des rayons X et des neutrons.....	51
III.2.3 - Calculs DFT.....	51
III.2.4 - Analyses thermiques, mesures électriques et magnétiques.....	51

III.3 - Analyse structurale	52
III.3.1 - Diffraction des RX sur monocristaux	52
III.3.1.a - Cas de $Ba_6Co_6FO_{16}$	52
III.3.1.b - Cas de $Ba_5Co_5FO_{13}$	53
III.3.1.c - Descriptions des structures.....	55
III.3.2 - Caractéristiques structurales des Oxyfluorures $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$	56
III.3.3 - Split des atomes d'oxygène des couches [BaOX].....	57
III.3.4 - Dosage du fluor.....	58
III.3.5 - Calcul DFT	58
III.3.6 - Détermination de la valence du cobalt.....	61
III.3.6.a - Dosage chimique.....	61
III.3.6.b - Diffraction des neutrons à T ambiante	62
III.4 - Propriétés et structures magnétiques	64
III.4.1 - $Ba_6Co_6FO_{16}$	64
III.4.2 - $Ba_5Co_5FO_{13}$	65
III.4.3 - Interprétation.....	66
III.4.4 - Structures magnétiques	68
III.4.4.a - Principe expérimental.....	68
III.4.4.b - Affinement des structures magnétiques	68
III.4.4.c - RMN du ^{19}F : une sonde pour le magnétisme environnant.....	75
III.4.4.d - Les points particuliers du magnétisme des fluoro-cobaltites ; comparaison avec les oxychlorures...	76
III.4.4.e - Propriétés électriques à basse température	87
III.5 - Comportement thermique et électrique	90
III.5.1 - Mise en évidence d'une réduction partielle	90
III.5.1.a - $Ba_6Co_6FO_{16}$	90
III.5.1.b - $Ba_5Co_5FO_{13}$	95
III.5.1.c - Correlation analyses thermiques - structures $Ba_6Co_6FO_{16}$ – $Ba_5Co_5FO_{13}$	100
III.6 - Conclusion	103

PARTIE B: TRANSFERT VERS L'ÉLECTROCHIMIE DU SOLIDE

Chapitre I: Introduction - Bibliographie	105
I.1 - Les piles à combustible	104
I.1.1 - Introduction	104
I.1.2 - Les caractéristiques thermodynamiques	105
I.1.3 - Les différentes technologies	107
I.1.4 - La pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel cell : SOFC).....	108
I.1.5 - Les matériaux mis en oeuvre	110
I.1.5.a - L'électrolyte	110
I.1.5.b - L'anode.....	112
I.1.5.c - Les matériaux interconnecteurs.....	113
I.1.5.d - La cathode.....	114
I.2 - Les matériaux de cathode	114
I.2.1 - La réaction de réduction de l'oxygène au point triple	115
I.2.2 - Les matériaux de cathode les plus courants.....	116
I.2.2.a - Matériaux de cathode de structure perovskite $ABO_{3-\delta}$	116
I.2.2.b - Autres matériaux de cathode.....	121

Chapitre II: Pyrochlores au ruthénium: $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M = Pb, Sr) 125

II.1 - Introduction	124
II.2 - Synthèses et caractérisations	125
II.2.1 - Synthèses	125
II.2.2 - Caractérisations	126
II.2.2.a - Diffraction des RX et des neutrons sur poudre	126
II.2.2.b - Analyses thermiques	126
II.2.2.c - Mesures magnétiques et électriques	126
II.3 - Résultats	127
II.3.1 - Affinement des structures sur poudre des composés	127
II.3.2 - Comportement en température	132
II.3.3 - Propriétés électriques	134
II.3.4 - Propriétés magnétiques	136
II.4 - Conclusion	137

Chapitre III: Caractérisation électrochimique des phases pyrochlores $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M=Pb, Sr) 141

III.1 - Rappels bibliographiques	138
III.2 - Performances des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M = Pb, Sr) comme matériau de cathode pour SOFC	140
III.2.1 - Etude de la stabilité électrode : $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ (M = Pb, Sr) / électrolyte : YSZ- CGO	140
III.2.2 - Mise en forme des matériaux d'électrode	142
III.2.2.a - Broyage des poudres	142
III.2.2.b - Elaboration et dépôt des couches de cathode	143
III.3 - Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance complexe	145
III.3.1 - Principes de la spectroscopie d'impédance	145
III.3.2 - Dispositif expérimental	147
III.3.3 - Résultats des mesures d'impédance	148
III.3.3.a - Stabilisation des cellules électrochimiques	149
III.3.3.b - Analyse des diagrammes sous air	151
III.3.3.c - Analyse des diagrammes sous pression partielle d'oxygène	155
III.3.4 - Caractérisation des cellules après mesures d'impédance	159
III.3.4.a - Microscopie Electronique à Balayage	159
III.3.4.b - Diffraction des rayons X sur poudre	160
III.3.4.c - Analyses XPS	161
III.4 - Conclusion	166

Chapitre IV: Etude électrochimique des cobaltites: performances comme matériaux de cathode pour SOFC 171

IV.1 - Rappel propriétés thermiques et électriques	169
IV.2 - Préparation des cellules électrochimique	171
IV.2.1 - Etude la stabilité chimique : cobaltites / YSZ - CGO	171
IV.2.2 - Etudes préliminaires à la fabrication des cellules électrochimiques	174
IV.2.2.a - Broyage des poudres	174

IV.2.2.b - Préparation et optimisation des encres.....	177
IV.2.2.c - Optimisation des températures de traitement des encres.....	178
IV.3 - Etude des composites	180
IV.3.1 - Elaboration des encres des composites $Ba_2Co_9O_{14}$ / $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ / $Ba_6Co_6PO_{16}$ - YSZ	181
IV.3.2 - Optimisation des températures de dépôt des encres.....	182
IV.3.3 - Diagrammes de DRX sur poudre avant mesures d'impédance.....	185
IV.4 - Caractérisation des phases composites $Ba_2Co_9O_{14}$ - YSZ comme matériaux de cathode pour SOFC....	187
IV.4.1 - Analyse des diagrammes d'impédance mesurés à l'air	187
IV.4.1.a - Analyse du comportement des trois ratios du composite $Ba_2Co_9O_{14}$ - YSZ	187
IV.4.1.b - Comparaison de l'évolution des trois composites de 441° à 770°C.....	192
IV.4.2 - Analyse de 70-30	193
IV.4.2.a - Evolution à l'air	193
IV.4.2.b - Evolution en fonction de la pression partielle d'oxygène	196
IV.4.3 - Vieillessement des cellules.....	198
IV.4.3.a - Evolution des performances au cours du temps	198
IV.4.3.b - Stabilité chimique au cours des mesures d'impédance	199
IV.4.3.c - Stabilité en milieu réducteur	200
IV.5 - Conclusion.....	201
Conclusion générale.....	205
Bibliographie.....	209
Annexes.....	219

Introduction générale

Introduction générale

L'enjeu économique lié à la production d'énergie est considérable dans le contexte actuel préoccupant de diminution des stocks pétroliers et de pollution de la planète. La recherche de solutions liées à l'énergie renouvelable est donc devenue une priorité scientifique, économique et politique en ce début de 21^{ème} siècle. A ce titre, des systèmes électrochimiques tels que les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) apparaissent comme des solutions alternatives intéressantes. Parmi les nombreux problèmes liés à ces technologies nouvelles, se pose en amont la question fondamentale de l'optimisation des performances. Cette problématique passe forcément par la recherche de nouveaux matériaux adéquats, susceptibles de posséder des propriétés électrochimiques intrinsèques optimales dans un domaine de température le plus bas possible. En effet, les températures actuelles de fonctionnement (800 - 1000°C) constituent un des obstacles majeurs quant à la durabilité chimique des systèmes mis en jeu et à la tenue mécanique des éléments assemblés. Ainsi, une voie s'est ouverte sur la recherche et l'optimisation de matériaux d'électrolytes, d'anode et de cathode innovants.

Cette thèse a été stimulée par cet aspect bilatéral du problème chimie / électrochimie du solide. Au sein de l'équipe de chimie du solide de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS, UMR CNRS 8181), les deux groupes de recherche « Matériaux pour l'énergie » et « oxydes innovants et phases dérivées » se focalisent conjointement sur la recherche de nouvelles phases-oxydes susceptibles de présenter les caractéristiques électriques et chimiques appropriées. Nous avons donc mis à profit cette bi-compétence en chimie et électrochimie du solide dans la quête de nouveaux matériaux ciblés. Les applications visées concernent essentiellement les matériaux d'électrode d'où la nécessité d'une conductivité mixte iono-électronique. Dans ce cadre, les oxydes de métaux de transition à valence mixte apparaissent idéaux puisque souvent caractérisés par une délocalisation électronique et une non-stœchiométrie en oxygène qui permet d'allier les 2 types de conduction souhaitées.

En sus de l'aspect énergétique, les oxydes des métaux de transition 3d ont depuis toujours préoccupé les chimistes et les physiciens de l'état solide de par l'importante diversité structurale accessible, associée à un large éventail de propriétés physico-chimiques. De plus, les ressources naturelles importantes en font des matériaux stratégiques du point de vue économique. Dans la plupart des composés, l'existence de sous-couches d incomplètes est responsable de propriétés électriques et magnétiques fascinantes. L'importante diversité structurale accessible explique

également l'intérêt dont ces « oxydes à valence mixte » font l'objet. Les métaux de transition 3d se conjuguent en effet idéalement avec divers types structuraux à l'origine de comportements divers et variés.

Comme nous l'avons évoqué, la nature même du métal de transition est fondamentale. Récemment, les phases de type cobaltite ont centralisé l'attention des chimistes du solide. Outre le fait que différentes valences formelles soient accessibles à l'état solide ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$), la stabilisation possible de plusieurs configurations de spin pour ces cations offre un degré de liberté intéressant. Du point de vue structural, les cations du cobalt s'adaptent aussi bien à des arrangements monodimensionnels (2H-BaCoO₃ [Taguchi 1977]), bidimensionnels (12H-BaCoO_{2,6} [Jacobson 1980]) que tridimensionnels (3C-LaCoO₃ [Wold 1954]), ouvrant ainsi la voie à une large gamme des types structuraux inédits. L'aspect électrochimique des phases de type cobaltite est également très important, ces matériaux montrant une bonne stabilité/réversibilité dans des environnements particuliers. Par exemple, les composés $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ jouent un rôle majeur dans le domaine des batteries portable au lithium depuis la découverte de leur bonne performance en tant que cathode par Goodenough [Goodenough 2004] et leur développement commercial par de grands groupes industriels comme SONY. De la même manière, LaCoO₃ (LCO) et les phases dérivées sont des matériaux d'électrode performants pour SOFC's [Ralph 2001]. L'étendue des applications potentielles des phases cobaltites et en particulier les bonnes performances électrochimiques justifient donc le choix du système chimique de notre étude.

Ce mémoire se découpe en deux parties distinctes. La première englobe l'aspect chimie du solide. Il traite de la recherche/synthèse de nouvelles phases et de leurs caractérisations. Cette partie s'articule autour de trois phases inédites $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ et $\text{Ba}_5\text{Co}_3\text{FO}_{13}$.

Ces composés étant bâtis sur des empilements divers de couches anioniques, dans le premier chapitre, nous ferons un bref rappel de la terminologie propre à ce type d'empilement au travers de la description des structures perovskites qui en sont les exemples les plus répandus. Nous finirons par un « état des lieux » des recherches effectuées sur les cobaltites en chimie du solide.

Le deuxième chapitre sera dédié au matériau $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$. L'étude structurale menée sur ce composé, nous a permis de mettre en évidence l'existence de similitudes entre sa structure et celles des ferrites hexagonales au baryum. Ce composé peut également être considéré comme le terme $n =$

1 d'une nouvelle famille de composés de formule $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$ basée sur l'empilement de blocs (Co_8O_8) inédits [Junliang 2006] et de blocs de type perovskite hexagonale. L'étude des propriétés magnétiques montre une transition paramagnétique \rightarrow antiferromagnétique (AF) à $T_N = 39K$, analysée par l'affinement de la structure magnétique à partir de données de diffraction des neutrons. L'étude du comportement à haute température montre un domaine de mobilité anionique dans la structure. Elle influe, dans ce domaine sur la résistivité du composé d'où une conductivité supposée mixte.

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude des oxyfluorures $6H-Ba_6Co_6FO_{16}$ et $10H-Ba_5Co_5FO_{13}$. Une grande partie de notre analyse a été menée par comparaison aux isotopes oxychlorés $6H-Ba_6Co_6ClO_{16}$ et $10H-Ba_5Co_5ClO_{13}$ [Thèse Kauffmann 2007]. L'éclatement de certains atomes d'oxygène semble être à l'origine de la stabilisation d'une configuration de « spin intermédiaire », dans des cobalts tétraédriques. Ici encore, l'analyse des structures magnétiques indique des comportements particuliers entre les composés antagonistes que nous avons essayé de corréler aux spécificités structurales de chacune des phases. L'étude du comportement à haute température des oxyfluorures montre comme dans $Ba_2Co_6O_{14}$ une mobilité des atomes d'oxygène dans la structure qui influe sur le comportement semi-conducteur observé.

La deuxième partie du mémoire sera consacrée à l'aspect électrochimie de ce travail de thèse, plus particulièrement à la caractérisation des composés comme matériau de cathode pour SOFC

Le premier chapitre fera un rappel du principe de fonctionnement des SOFC et des matériaux les plus couramment utilisés dans cette technologie.

Les deuxième et troisième chapitres nous ont permis de nous faire la main pour nos études électrochimiques sur les phases au pyrochlores $Bi_{2-x}M_xRu_2O_{7,\delta}$ ($M = Pb, Sr$) qui font l'objet de nombreuses caractérisations pour une application comme matériau de cathode pour SOFC [Mailley 1995, Mailley 1998, Jaiswal 2005...].

Dans le deuxième chapitre, une étude structurale détaillée qui comprend l'affinement des lacunes en oxygène par diffraction des neutrons est menée. La détermination des propriétés physiques montre que la nouvelle solution solide $Bi_{2-x}Sr_xRu_2O_{7,\delta}$ conserve le comportement métallique observé pour les autres constituants de cette famille. La conductivité électrique élevée de

ces matériaux permet d'envisager leur utilisation comme matériau d'électrode pour SOFC fonctionnant à plus basse température.

Le troisième chapitre est consacré à l'évaluation des performances de ces phases pyrochlores $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}$) en tant que matériau de cathode pour SOFC par spectroscopie d'impédance. Les composés faiblement substitués au plomb et au strontium ont montré des performances similaires à celle de la phase non substituée $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ alors que pour les composés avec un fort taux de substitution une détérioration des performances au cours du temps est observée. Ces mauvaises performances sont corrélées avec l'apparition de pics intenses en diffraction des RX de la pastille et une dégradation de la surface de la cathode identifiée grâce à des mesures XPS qui traduisent un changement de la stœchiométrie de surface pendant les mesures électrochimiques.

Enfin, le quatrième chapitre de cette partie est consacré à l'application de la méthodologie acquise lors de l'étude sur les phases précédentes pour une caractérisation comme matériau de cathode des cobaltites mises en évidence dans la première partie. Une optimisation de la microstructure et des températures « d'accrochage » des cobaltites a été menée avant leur caractérisation par spectroscopie d'impédance.

Partie A : Chimie du solide
Nouvelles cobaltites :
caractérisations structurales et
physiques

Chapitre I: Choix des diagrammes Ba-Co-O et phases dérivées

I.1 - Introduction

En tenant compte des propriétés et des bonnes performances des phases de type LCO (Lanthane-cobalt-oxygène) comme matériaux de cathode pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC), et également de notre bonne connaissance des composés formés par un empilement de couches anioniques (O_4 , BaO_3 , BaO_2 ...), il nous a semblé intéressant d'explorer des diagrammes chimiques potentiellement riches contenant ces éléments. Notre choix s'est donc porté sur le système chimique Ba-Co-O et sur d'autres systèmes dérivés. Par systèmes dérivés, nous entendons par exemple des phases contenant un mélange anionique O^{2-}/F^- . En effet, une thèse réalisée en parallèle à la mienne au laboratoire a pu montrer l'existence d'un certain nombre de composés inédits dans les diagrammes de phases Ba-Co-O-X, où X est un halogène : Cl ou Br. Les anions Cl⁻ et Br⁻, de rayons ioniques importants ($r(Cl)=1.81$, $r(Br)=1.96$ Å) ayant un rôle relativement « structurant », ils s'incorporent volontiers dans des couches anioniques particulières comme par exemple les doubles-couches $[Ba_2O_2Br]$ dont la cohésion est assurée par la taille de l'anion [Kauffmann 2007a]. Par contre, dans notre cas, l'utilisation du fluor de rayon ionique ($r=1.33$ Å) comparable à celui de l'oxygène nous garantit uniquement un effet sur la valence du métal de transition. Etant donné les similitudes entre la chimie (du solide) du cobalt et du fer, ce dernier a également été introduit dans les mélanges réactionnels quand nécessaire. En effet, les cations de ces deux éléments affichent une compétition importante entre configuration électronique haut spin et bas spin, entre les coordinations octaédriques et tétraédriques et montrent des états d'oxydation comparables M^{2+} , M^{3+} et M^{4+} . Par exemple, on peut remarquer que la plupart des ferrites hexagonales de baryum produisent des domaines de solution solide avec le cobalt, exemple : $Ba_3Co_{2-x}Fe_{24+x}O_{41}$ [Tachibana 2003], $BaCo_{2-x}Fe_{16+x}O_{27}$ [Collomb 1986]. Nous avons ainsi pu préparer et caractériser un certain nombre de composés inédits, ou parfois dérivant de phases connues, potentiellement intéressantes dans le cadre de l'électrochimie du solide. Au préalable, étant donné le caractère valence mixte de ces phases, il va de soit que nous nous sommes intéressés à leurs propriétés électroniques et magnétiques régies par les interactions électroniques dans les charpentes cristallographiques. L'ensemble des phases présentées dans ce mémoire étant bâties sur un empilement compact de couches anioniques, nous

allons dans un premier temps rappeler les mécanismes fondamentaux et la terminologie propre à ce type d'empilement.

I.2 - Empilement des couches dans les oxydes

Il est impossible de parler d'empilement de couches sans mentionner la structure perovskite qui en est l'exemple type. En effet, la famille des composés étiquetés « de type perovskite » est la plus répandue parmi les diverses familles minérales. Les possibilités de substituer un ou plusieurs des sites cristallographiques, les conditions de synthèse (température, pression...) avec apparition éventuelle de lacunes anioniques ou cationiques aboutissent à une très grande variété de couches et de séquences d'empilement possibles. Cette richesse structurale se traduit par une diversité des propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, catalytiques...).

D'un point de vue structural, la structure perovskite de formule ABO_3 se caractérise par un empilement de couches anioniques $[AO_3]$. On distingue deux principaux empilements donnant naissance à des composés de structures perovskite cubique ou hexagonale. Patterson *et al.* ont établi, à partir d'une description basée sur les séquences d'empilement des couches une méthodologie qui régit la formation des structures perovskites hexagonales et des structures perovskites cubiques [Patterson 1965].

- **perovskite cubique** : Si on considère un empilement de type ABCABC..., chaque couche $[AO_3]$ est entourée de deux couches ne se projetant pas aux mêmes positions suivant l'axe d'empilement z. Dans ce cas, la couche $[AO_3]$ est dite **cubique** et notée ϵ . Les octaèdres de part et d'autre d'une couche ϵ sont reliés par leurs sommets. La structure de la perovskite cubique se décrit à partir de l'empilement de couches ϵ uniquement, tous les octaèdres sont reliés par leurs sommets. Trois couches sont donc nécessaires pour décrire la maille de perovskite cubique simple idéale notée 3C (figure I-1 (a, b)).

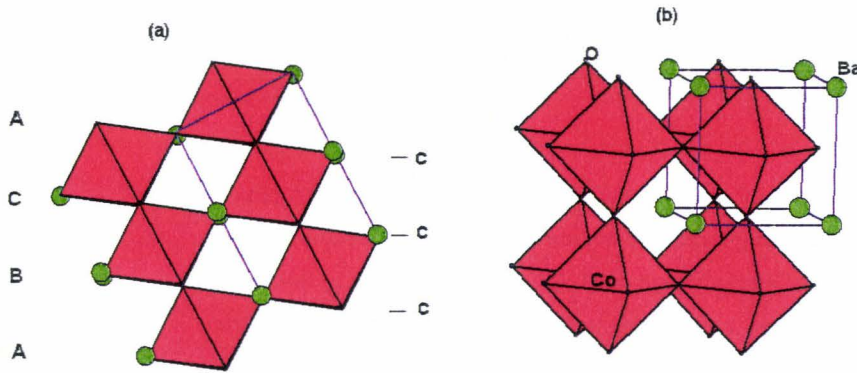


Figure I-1 (a) : perovskite cubique 3C, séquence ccc (ex : SrTiO₃) – (b) : Réseau tridimensionnel d'octaèdres BO₆, A entouré de 8 octaèdres BO₆.

- **perovskite hexagonale** : Si on considère un empilement simple ABAB..., chaque couche [AO₃] est entourée de deux couches se projetant suivant l'axe z sur les mêmes positions. La couche [AO₃] est dite **hexagonale** dans ce cas et notée *h*. Dans la perovskite hexagonale simple, les octaèdres de part et d'autre de la couche *h* sont reliés par leurs faces et forment des colonnes infinies parallèles à z. Deux couches sont nécessaires pour décrire la maille de la perovskite hexagonale simple 1D, elle est notée 2H (Figure I-2). Les perovskites hexagonales plus complexes seront constituées par un enchaînement de polyèdres d'octaèdres (dimères, trimères, tétramères...) reliés par leurs faces et séparés par une ou plusieurs couches cubiques.

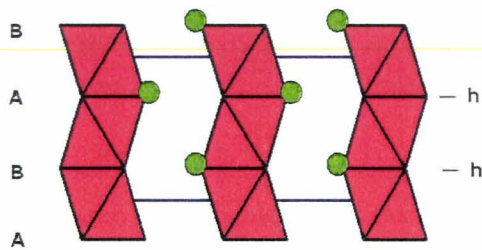


Figure I-2 : Perovskite hexagonale 2H, séquence hh, (ex : BaCoO₃)

La formation privilégiée des structures perovskites cubiques ou hexagonales est influencée par un facteur de tolérance géométrique appelé le facteur de Goldschmidt.

I.2.1 - De la pérovskite cubique à la pérovskite hexagonale : facteur de Goldschmidt

Le facteur de Goldschmidt t est un paramètre qui permet d'évaluer la stabilité chimique des structures pérovskite et peut permettre dans certains cas de prédire la structure des phases pérovskites. Si on considère la pérovskite cubique idéale, la structure a une symétrie cubique $Pm-3m$, A en position 1a (0, 0, 0), B en 1b (1/2, 1/2, 1/2) et O en 3c (1/2, 1/2, 0) (Voir figure I-1(b)). Tous les atomes occupant des positions particulières, les longueurs des liaisons sont liés au paramètre a_c de la maille cubique par les relations suivantes :

$$d_{A-O} = (a_c \cdot \sqrt{2})/2 \quad \text{et} \quad d_{B-O} = a_c / 2$$

Ces relations sont toujours vérifiées dans le cas de la pérovskite cubique idéale et s'accompagnent d'un angle B-O-B très proche de 180° . Dans certains cas, il arrive que $d_{A-O} \neq r_A + r_O$ et $d_{B-O} \neq r_B + r_O$ ce qui entraîne des déformations structurales. La stabilité de la structure dépend du facteur de Goldschmidt t défini par :

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

- $t = 1$: structure pérovskite cubique idéale.
- $0.95 \leq t \leq 1$: la structure reste cubique. Les octaèdres B-O-B sont reliés par leurs sommets et les angles B-O-B sont proches de 180° .
- $t \leq 1$, le cation A est trop petit pour le site 1b, on observe alors des distorsions du réseau BO_6 . Les angles B-O-B se minimisent ($< 180^\circ$), ce qui entraîne un abaissement de symétrie (symétrie quadratique, orthorhombique, monoclinique)
- $t \geq 1$: le cation B est trop petit pour le site 1a, il est déplacé par rapport à la position (0, 0, 0) au centre de l'octaèdre. Les composés adoptent alors une structure pérovskite hexagonale, les octaèdres sont dans ce cas reliés par leurs faces et les angles B-O-B sont proches de 90° .

Le tableau I-1 donne des exemples de perovskite ABO_3 de symétries différentes selon les valeurs de t .

Tableau I-1 : Exemples de composés de structure perovskite ABO_3

Valeur de t	Angles B-O-B (°)	Composés	Groupe d'espace	Références
1	180	3C - $SrTiO_3$	Pm-3m	Meyer 1978
0.95 à 1	180	3C - $SrCoO_3$	Pm-3m	Bezdzicka 1993
	179.99	3C - $LaCoO_3$	Pm-3m	Wold 1954
<0.90	158.23	3C (distordu) - $PrCoO_3$	Pbnm	Alonso 2006
	159.57	3C (distordu) - $CaFeO_3$	Pnma	Takeda 2000
>1	78.69	2H - $BaCoO_3$	P-6m2	Felser 1999
0.90 à 0.95	170.7	3C (distordu) - $KNbO_3$	P4mm	Hewat 1973

Il faut cependant noter que les prédictions structurales obtenues grâce au facteur de Goldschmidt fonctionnent essentiellement pour les perovskites simples bâties uniquement sur l'empilement de couches $[AO_3]$. Dans le cas de perovskites hexagonales plus complexes, les séquences d'empilement sont régies par des paramètres variés et difficiles à estimer.

Pouvoir prédire la formation rationnelle de types structuraux avec des propriétés recherchées, à partir de réactifs de départ et de conditions de synthèse prédéfinies, serait un apport inestimable pour les chimistes du solide. Cependant, dans la réalité, la grande majorité des nouvelles structures et des propriétés intéressantes rencontrées sont le fait de plusieurs paramètres très difficiles à prévoir. Dans le cadre de ce travail, nous allons tenter de prévoir certains empilements de couches anioniques, via par exemple l'utilisation d'anions F.

I.2.2 - Les cobaltites : « état de l'art »

Les phases de type cobaltite ont subi un regain d'intérêt depuis la mise en évidence de propriétés thermoélectriques intéressantes des bronzes de formule $\text{Na}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 1$) [Takada 2003] et de la supraconductivité en dessous de 5K de certains de ces hydrates [Terasaki 1997]. Rappelons qu'une bonne efficacité thermoélectrique est assurée conjointement à haute température par un coefficient d'effet Seebeck le plus grand possible et une résistivité minimale. Ces phases sont bidimensionnelles, et l'analogie avec les cuprates de cette famille de composés a été regardée en détail suivant un grand nombre d'approches expérimentales et théoriques. En outre, les performances thermoélectriques séduisantes pour un oxyde ont conduit à l'examen d'un grand nombre de cobaltites assez éloignées du bronze original. Ainsi des propriétés thermoélectriques attractives additionnées à des résistivités faibles ont été mesurées sur d'autres phases 2D assez similaires comme par exemple les composés *misfit* formées de l'intercroissance de couches $[\text{CoO}_2]$ de type CdI_2 et de couches triples de type NaCl $[\text{M}_2\text{CoO}_3]$ qui conduisent aux phases $[\text{M}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.67}$ ($\approx \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) [Miyazaki 2002] ou $\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3[\text{CoO}_2]_{1.8}$ [Pelloquin 2002].

À ce niveau des études structurales complexes sont à noter étant donné le caractère aperiodique de ces phases. Plus proches du caractère 1D ou pseudo 1D qui caractérise une partie des composés qui seront décrits dans ce manuscrit, notons la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ dont la structure est formée de colonnes dans lesquelles prismes et octaèdres CoO_6 s'alternent suivant l'axe c hexagonal. En dépit de leur dimensionnalité structurale différente, les propriétés thermoélectriques se sont également avérées intéressantes suivant la dimension infinie de l'édifice cristallin [Iwasaki 2003, Takahashi 2004]. Ces résultats ouvrent des perspectives par rapport à un grand nombre de composés de la même famille. En effet $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ est le terme le plus simple ($n=1$) de la famille homologue de formule générale $\text{A}_{n+2}\text{B}'\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ dans lesquels les cations prismatiques B' et octaédriques B sont tous deux du cobalt. Elles sont formées de l'intercroissance de couches $[\text{A}_3\text{O}_9]$ et $[\text{B}_3\text{B}'\text{O}_6]$ et les termes de n supérieurs correspondent en général à des composés à structure modulée de manière commensurable ou non. Il s'agit alors de séquences octaèdres-prismes plus complexes [Boulahya 1999a].

Les études thermoélectriques sur les cobaltites qui transcendent la dimensionnalité de l'édifice cristallin ont également conduit en aval à des études plus conventionnelles (magnétiques, électriques

...) cette fois en relation avec l'aspect monodimensionnelle de la structure. De tels systèmes sont le siège d'un nombre important de phénomènes d'origine quantique tels que la conductivité de type Tomonga-Luttinger [Nakamura 1994], les instabilités de Peierls [Hase 1993], les ondes de densité de charge [Mortensen 1982, Kagoshima 1976], le Gap de Haldane [Ajiro 1989], la superconductivité [Jerome 1980]... Dans la phase $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, les Co^{3+} HS ($S=2$) dans les prismes et les Co^{3+} BS ($S=0$) dans les octaèdres s'alternent pour former une chaîne infinie. Les prismes ont une forte anisotropie créant des situations de type « Ising » et un moment d'orbital géant [Evert 2004]. Les Co^{3+} HS intra-chaîne sont couplés de manière ferromagnétique suivant l'axe c , alors que les couplages inter-chaîne sont antiferromagnétiques (figure I-3(a)). Ces couplages particuliers créent des effets de frustration tels qu'ils peuvent aboutir à un couplage ferrimagnétique dans l'ensemble de la structure [Aasland 1997]. Cependant, lorsqu'un champ est appliqué, les spins s'alignent avec un moment magnétique de $5 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ à saturation, très proche du moment attendu lorsqu'on tient compte de la contribution de l'orbital [Maignan 2004].

Ces résultats ont conduit à leur tour à un grand nombre de travaux dédiés aux phases 1D- BaCoO_3 et aux phases 2D-dérivées $\text{BaCoO}_{3,\delta}$. La première phase est une pérovskite de type 2H et est donc formée de colonnes 1D d'octaèdres Co^{4+}O_6 reliés par les faces (figure I-3(b)). Là encore les phénomènes impliqués apparaissent complexes et encore mal compris. De plus aucune donnée de diffraction neutronique à basse température n'a été reportée à notre connaissance. Le composé est paramagnétique jusqu'à 250 K et les valeurs reportées correspondent à des Co^{4+} LS ($S=1/2$) [Yamaura 1999] confirmées plus tard par calculs *ab initio* [Pardo 2004-a]. De 250 K à 70 K des couplages ferromagnétiques prédominent et marquent probablement les couplages intra-chaînes. A plus basse température, les couplages AF prennent le dessus. A ce niveau, les prédictions théoriques et expérimentales se contredisent plus ou moins. En fait, l'expérience montre qu'il s'agirait d'un système isolant doté d'un faible ferromagnétisme qui découle de couplages inter-chaînes majoritairement AF mais des hypothèses assez diverses telles que l'existence de superparamagnétisme entre des clusters ferromagnétiques ont été aussi suggérées [Pardo 2004-b, Pardo 2006]. Par rapport aux propriétés électriques, un système de charges localisés de type Anderson est suggéré pour expliquer la faible conductivité dans cette phase et dans les phases dopées $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ [Yamaura 2000].

Les phases 5H et 12 H $\text{BaCoO}_{3,\delta}$ se déduisent de la structure de la 2H BaCoO_3 . Dans ces composés, des trimères octaèdres reliés par leurs faces sont séparés par des dimères de tétraèdres.

- La structure magnétique 2D décrite pour la $5\text{H-BaCo}^{3.6}\text{O}_{2.8}$ [Boulaya 2005] est ferromagnétique avec des moments magnétiques de 3.1-3.5 μB et 4.2 μB respectivement pour les cobalts en sites octaédrique et tétraédrique. Tous les moments forment un angle de $63(2)^\circ$ par rapport à l'axe c (figure I-3(c)). Les auteurs ne proposent pas de distribution ordonnée des charges même si par comparaison à des systèmes équivalents, ils suggèrent du Co^{4+} dans les tétraèdres. Le faible moment magnétique de 1.7 $\mu\text{B}/\text{Co}$ à 16 T indiquant une non-saturation du système, peut être dû soit à l'inclinaison des moments magnétiques de 63° qui crée des domaines difficiles à franchir soit à une forte anisotropie magnétique le long des chaînes [Boulaya 2005, Maignan 2006].

- La structure magnétique de la forme $12\text{H-BaCoO}_{2.6}$ (figure I-3(d)) est plus problématique si on considère qu'elle a été établie dans les années 80 [Jacobson 1980]. Elle est décrite à partir d'un couplage ferromagnétique suivant l'axe c avec des moments de $\sim 1 \mu\text{B}$ et $\sim 3.2 \mu\text{B}$ dans les cobalts situés dans les octaèdres et les tétraèdres respectivement. Cependant, le moment non saturé de 1.2 $\mu\text{B}/\text{Co}$ à 5T mesuré à 2.5K, est plus faible que le moment effectif attendu [Maignan 2006]. Cela rappelle l'observation faite dans la structure de la 5H et un comportement similaire peut être suggéré si on tient compte de la grande ressemblance de ces deux structures. De plus, les deux composés ont montré une magnétisation réversible à 2K qui est attribuée à des domaines qui forment des barrières difficile à franchir. [Boulaya 2005, Hébert 2007].

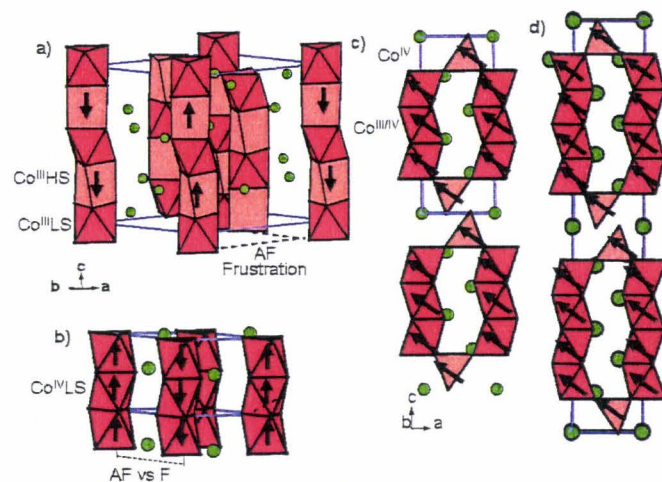


Figure I-3 : Structure magnétique de a) $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, b) 2H-BaCoO_3 , c) $5\text{H-BaCoO}_{2.8}$, d) $12\text{H-BaCoO}_{2.6}$.

La première partie de ce rapport sera consacrée à l'étude des nouveaux composés $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, puis à celle des oxyfluorures $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ et $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$. Ces phases ont des liens de parentés avec les oxydes décrits plus-haut, d'où l'intérêt de ce rappel bibliographique. Les composés ont été analysés en utilisant différentes méthodes de caractérisations qui nous ont permis d'établir leurs structures nucléaires et magnétiques, leurs propriétés physiques : magnétiques, électriques, thermiques...

Chapitre II: Etude de Ba₂Co₉O₁₄

Nous avons isolé un nouveau composé de formulation Ba₂Co₉O₁₄. Sa structure originale est proche de celles des ferrites, mais surtout, il constitue le terme n=1 d'une nouvelle famille de composés Ba_{n+1}Co_nO_{5n+3}(Co₈O₈). L'étude de ses propriétés physiques a aussi été menée. Une partie des résultats que nous allons vous présenter ont été décrits dans les publications Ehora 2007a et Junliang 2006.

II.1 - Partie expérimentale

Nous précisons de manière détaillée les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation de ce premier composé : Ba₂Co₉O₁₄. Dans les chapitres suivants, de nombreux modes opératoires similaires sur d'autres composés feront directement appel à ce chapitre.

II.1.1 - Synthèses

Les monocristaux de Ba₂Co₉O₁₄ ont été obtenus dans le même mélange réactionnel que ceux de Ba₆Co₆FO₁₆ qui sera décrit et caractérisé dans le chapitre III. Un mélange de BaO₂ et CoO dans un flux BaF₂/NaF₂ selon les proportions 1 : 2 : 1 est placé dans un tube en or scellé, chauffé à 900°C pendant 72h et refroidit très lentement à une vitesse 0.3°C/min. Le produit de réaction obtenu contient ces deux types de monocristaux distinguables de part une morphologie différente. C'est l'analyse structurale des monocristaux de Ba₂Co₉O₁₄ qui conduira à sa stœchiométrie exacte. L'absence de fluor dans les monocristaux n'a pu être vérifiée par analyse EDS étant donné le recouvrement partiel entre les raies K α du fluor (E = 0.677eV) et L α du cobalt (E = 0.775eV). Cependant la synthèse de la poudre sans précurseur fluoré ainsi que les études magnétiques confirme la stœchiométrie annoncée.

La poudre de Ba₂Co₉O₁₄ est synthétisée à partir d'un mélange stœchiométrique de BaO₂ et CoO chauffé à 900°C pendant 72h (vitesse de chauffe : 2.5°C/min) et ensuite refroidit lentement à température ambiante (vitesse de refroidissement : 1.5°C/min). Plusieurs broyages intermédiaires et recuits sont nécessaires pour aboutir à la phase pure. Nous avons remarqué que lorsque nous augmentons le temps de chauffage de la poudre au-delà des 72h, la cristallinité de cette dernière est fortement réduite et des raies d'impureté apparaissent sur le diagramme de diffraction des rayons X.

II.1.2 - Diffraction des rayons X et des neutrons

Les études de diffraction des RX sur monocristal ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker SMART CCD-1K (radiation $\text{Mo K}\alpha$). Un total de 3 x 600 photos a été collecté (ω scan, 20 secondes par photo). Les intensités sont ensuite extraites et corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation en utilisant le programme SAINT [SAINT + 1995]. Les corrections d'absorption « empirique » sont ensuite réalisées à l'aide du programme SADABS [SADABS 1996].

Les études de diffraction des RX sur poudre est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 pour les mesures à température ambiante et d'un diffractomètre Bruker D8 équipé d'une chambre haute température pour les thermodiffractionnes (radiation $\text{Cu K}\alpha$).

Nous avons également bénéficié de deux jeux de données de diffraction de neutrons. Les diffractogrammes à haute résolution ont été enregistrés à l'Institut Laue-Langevin (ILL) sur le diffractomètre D2B ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes à froid de 45K à 1.5K ont été enregistrés au Laboratoire Léon-brillouin (LLB) sur le diffractomètre G41 ($\lambda = 2.426 \text{ \AA}$). Les analyses en diffraction neutronique nécessitent l'utilisation d'une quantité de poudre d'environ 5-8g. Les synthèses de grande quantité de poudre de $\text{Ba}_2\text{Co}_8\text{O}_{14}$ ont montré l'apparition de faibles raies d'impureté malgré la répétition des étapes de broyages intermédiaires et de chauffage. Les domaines angulaires correspondant aux raies d'impuretés ont été exclus lors du traitement des données. Les diffractogrammes de RX et de neutrons sur poudre ont été analysés à l'aide du programme Fullprof 2000 [Fullprof 2000].

II.1.3 - Microscopie électronique à transmission (MET)

Avant les analyses MET, les poudres sont broyées pendant trente minutes dans un mortier en agate pour éviter les effets d'une orientation préférentielle dus à la possible morphologie particulière des cristallites (maille hexagonale). Ces poudres sont ensuite mélangées à de l'éthanol et dispersées grâce à un appareil à ultrason, elles sont enfin déposées sur un film de carbone troué et posé sur grille de cuivre. Les analyses MET sont menées à l'aide d'un microscope JEOL JEM-3010 opérant à 300KV ($C_i = 0.6 \text{ mm}$, résolution 1.7 \AA).

II.1.4 - Analyses thermiques, mesures électriques et magnétiques

Les mesures ATD / ATG sont effectuées en montée et descente en température (vitesse : $5^\circ\text{C} / \text{min}$) à l'aide d'un analyseur combiné ATD-TG 92-1600 SETARAM

Les mesures de résistivité électrique à hautes températures ont été réalisées en utilisant une cellule 4-pointes développée au laboratoire (électrodes équidistantes en platine) et les mesures de résistivité basse température sont réalisées à l'aide de l'instrument OXFORD-Maglab EXA-9T. Un barreau cylindrique est compacté à la presse uniaxiale et fritté à 900°C . La résistivité est estimée à partir de la résistance (R) à

l'aide de la formule de Laplace : $\rho = (2\pi s/F_{(d/s)})R$ [Laplume 1955]. Le facteur correctif calculé est $F_{(d/s)} = 0.075$ où d représente le diamètre du barreau ($= 0.5\text{cm}$) et s la distance entre les électrodes ($= 0.34\text{cm}$). Le domaine de température exploré est de 4K à 923K sous un courant DC imposé. Aux basses températures le courant imposé est de $5\mu\text{A}$. A haute température, pour éviter les phénomènes de polarisation, les mesures de potentiel sont effectuées à $i = +/- i_0$ et $+/- 2i_0$ avec $i_0 = 1\text{mA}$.

Les mesures de susceptibilité ($H=1\text{T}$) et de magnétisation ($T=4\text{K}$, $H: 0-5\text{T}$) ont été effectuées à l'aide de l'appareil Maglab EXA-DC par extraction de l'échantillon sous champ continu.

II.2 - Analyse structurale

II.2.1 - DRX sur monocristal

La recherche préliminaire de la maille cristallographique conduit aux paramètres de maille : $a = 5.6963(8) \text{ \AA}$, $c = 28.924(6) \text{ \AA}$ associés à la symétrie hexagonale de réseau de bravais R. Les 1653 réflexions collectées sont regroupées en 222 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue $R-3m$, ce qui conduit à un facteur R_{int} de 4.44% après correction d'absorption. Les conditions de l'enregistrement, les paramètres de l'affinement structural et les données cristallographiques sont regroupées en annexe I (Tableau I-1).

La structure du composé a été affinée à l'aide du logiciel SHELXTL dans le groupe d'espace $R-3m$ (les groupes compatibles $R-3$ et $R32$ sont testés mais éliminés après affinement de la structure magnétique comme nous le verrons plus loin dans ce manuscrit). La fonction de Patterson permet de localiser un atome de baryum en $6c (1/3, 2/3, \sim 0.55)$ et les atomes de cobalt positionnés dans cinq sites différents : $6c (0, 0, \sim 0.58)$, $3b (0, 0, 1/2)$, $6c (2/3, 1/3, \sim 0.56)$, $9e (5/6, 1/6, 2/3)$ et $3a (1/3, 2/3, 2/3)$. L'affinement des coordonnées atomiques pertinentes conduit à un facteur d'accord $R_F = 45.73\%$. La synthèse de Fourier différence permet de localiser les atomes d'oxygène en $18h (\sim 0.29, \sim 0.15, \sim 0.54 \text{ et } \sim 0.97, \sim 0.48, \sim 0.70)$ et $6c (0, 0, \sim 0.69)$. L'affinement de ces coordonnées permet de baisser le facteur d'accord à 5.12%. Tous les atomes sont ensuite affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope, $R_F = 4.86\%$. L'affinement du coefficient d'extinction secondaire permet une meilleure convergence, $R_F = 4.44\%$. L'affinement des taux d'occupation des anions O^{2-} ne permet pas de conclure en l'existence de lacune en oxygène. Ce dernier résultat est à relativiser en considérant le faible « poids » de l'oxygène vis-à-vis des autres atomes en diffraction des rayons X. Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont donnés en annexe I (Tableau I-2). Les distances

interatomiques et les valeurs de valence de liaisons des atomes de cobalt sont rassemblées dans le tableau II-1

Tableau II-1 : Distances interatomiques (Å) et valeurs de bond – valence calculées (Σs_{ij}) du cobalt

	d (Å)		d (Å)
Co1-O1(x3)	1.923(6)	Co1-Co2	2.507(2)
Co1-O3(x3)	1.947(6)	Co1-Co4(x3)	2.838(1)
$\Sigma s_{ij} = 3.18$		Co1-Ba1(x2)	3.4603(9)
Co2-O1(x6)	1.945(6)	Co2-Co1(x2)	2.507(2)
$\Sigma s_{ij} = 3.09$		Co2-Ba1(x4)	3.5868(6)
Co3-O2	1.92(1)	Co3-Ba1(x3)	3.3273(6)
Co3-O1(x3)	1.934(7)	Co3-Ba1	3.368(2)
$\Sigma s_{ij} = 2.10$			
Co4-O3(x4)	1.920(4)	Co4-Co5(x2)	2.8482(4)
Co4-O2(x2)	1.904(5)	Co4-Co1(x2)	2.838(1)
$\Sigma s_{ij} = 3.36$		Co4-Co4(x2)	2.8482(4)
Co5-O3(x6)	2.082(6)	Co5-Co4(x6)	2.8481(4)
$\Sigma s_{ij} = 2.09$			
Ba1-O1(x3)	3.256(6)		
Ba1-O1(x6)	2.8578(7)		
Ba1-O3(x3)	2.907(6)		

La structure du composé sera décrite ultérieurement, la détermination du taux de lacunes en oxygène et de la valence du cobalt dans la structure sont des informations nécessaires à la compréhension de la structure.

II.2.2 - Analyse des lacunes oxygénées

II.2.2.a - Diffraction des RX sur poudre

Les poudres de Ba₂Co₉O₁₄ sont synthétisées par réaction solide-solide à partir de la stoechiométrie déduite de l'étude de la structure selon le protocole décrit précédemment. Les caractéristiques structurales sont vérifiées par un affinement Rietveld sur poudre des données de DRX (**Profil** : fonction pseudo-voigt. **Paramètres de maille** : $a = 5.6939(2)$ Å, $c = 28.9039(9)$ Å. **Facteurs d'accord après affinement du modèle structural** : $R_{\text{Bragg}} = 6.49\%$, $R_r = 5.95\%$, $R_p = 18.8\%$, $R_{\text{wp}} = 18.4\%$ et $\chi^2 = 2.90$) qui confirment la préparation de la phase adéquate.

II.2.2.b - Diffraction des neutrons et dosage chimique

Comme nous l'avons déjà souligné, les composés à structure en couches sont susceptibles d'être lacunaires en oxygènes au niveau des couches anioniques O_4 et BaO_3 . Nous avons entrepris d'évaluer la valence moyenne du cobalt par diffraction des neutrons à haute résolution. La structure nucléaire sur poudre à température ambiante a été affinée par la méthode de Rietveld (fonction de profil de type pseudo-voigt). Quelques raies faibles et non identifiées sont exclues de l'affinement. Les paramètres de maille, les coordonnées atomiques, les taux d'occupation déduit de la structure sur monocristal et des facteurs d'agitation thermiques isotropiques sont introduits et affinés. Les paramètres de maille et la structure nucléaire après affinement restent très proches de celle obtenue par DRX sur monocristal et sur poudre. Les facteurs de confiance finaux sont : $R_{\text{Bragg}} = 5.53\%$, $R_f = 3.47\%$, $R_p = 17\%$, $R_{\text{wp}} = 14.6\%$ et $\chi^2 = 0.23$. Les taux d'occupation des atomes d'oxygène sont ensuite affinés. Les oxygènes O1 et O3 en 18h s'affinent à des taux d'occupation pleins. L'oxygène O2 en 6c est plus problématique. Il s'affine à un taux d'occupation d'environ 90% (5.4 au lieu de 6) sans modifier le profil du diffractogramme, cependant nous notons une augmentation des facteurs de confiance ($R_{\text{Bragg}} = 5.97\%$, $R_f = 3.82\%$, $R_p = 17.1\%$, $R_{\text{wp}} = 14.6\%$ et $\chi^2 = 0.23$). De plus, comme nous allons le voir plus tard, l'oxygène O2 fait partie de la coordination tétraédrique du cobalt CoO_4 , une vacance au niveau de son site est improbable. La figure II-1 montre le diffractogramme après affinement de la structure par diffraction des neutrons.

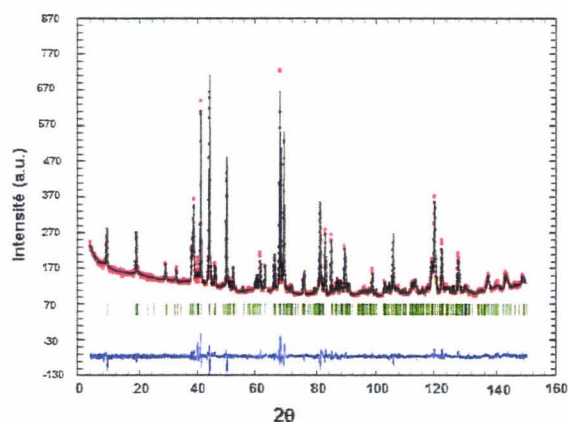


Figure II-1 : Diffractogrammes (calculé et observé) après affinement des données D. N.

En conclusion, les diffractions de RX et de neutron sur poudre permettent d'aboutir à la formulation stoechiométrique $Ba_2Co_9O_{14}$ à température ambiante, aucune lacune en oxygène n'a été mise en évidence. Le degré d'oxydation du cobalt est donc : +2.66.

La valence du cobalt a été confirmée par le dosage du cobalt à partir d'un dosage d'oxydoréduction en retour en présence d'ions Fe^{2+} excédentaire. Le protocole expérimental utilisé est détaillé en annexe III. Ce dosage a permis d'aboutir à un degré d'oxydation moyen du cobalt de +2.64 proche de la valeur obtenue après la diffraction des neutrons.

II.2.3 - Description de la structure

La structure de $Ba_2Co_9O_{14}$ peut être décrite de deux manières. Tout d'abord, la description que nous proposons est basée sur les similitudes existantes entre la structure de ce composé et celles des ferrites hexagonales. A ce niveau il est utile de rappeler les similitudes entre la chimie du solide du cobalt et celle du fer déjà évoquée dans l'introduction.

II.2.3.a - Comparaison des Blocs T (ferrites hexagonales) et des Blocs T' ($Ba_2Co_9O_{14}$)

Par certains aspects, la structure de $Ba_2Co_9O_{14}$ se rapproche de celle des ferrites hexagonales de baryum développées dans les années 50 pour leurs propriétés magnétiques fortes. De nombreuses ferrites ont été décrites dans la littérature. Elles ont été classées en fonction de leur type structural. Pour en citer quelques uns, les phases $Ba_2(Fe,M)_{12}O_{19}$ forment la famille de composés de structure de type M, les composés $Ba_2(Fe,M)_{18}O_{27}$ ont une structure de type W, les composés $Ba_2(Fe,M)_{30}O_{46}$ ont une structure de type X, les phases $Ba_2(Fe,M)_{14}O_{22}$ sont de type Y, les composés $Ba_3(Fe,M)_{26}O_{41}$ forment la famille de composés de type Z... avec $M = Ti^{4+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$... [Smith 1959]. La structure de ces composés est complexe. Elle peut être décrite comme l'empilement suivant l'axe c d'entités-blocs différentes nommés R, S, T, ... dans la littérature. Les diverses séquences d'empilement de ces blocs donnent naissance aux familles citées plus haut.

La figure II -2(a) représente la projection suivant [110] de $Ba_2Co_9O_{14}$. Les figures II-2 (b) et II-2(c) représentent la projection suivant la direction [110] des structures de type Y et de type Z, les blocs R, S, et T qui constituent chacune de ces structures sont indiqués. Les composés de structure de type Y sont basés sur un empilement de type $(ST)_3$ alors que les composés de structure de type Z peuvent être décrit suivant la séquence d'empilement $(STSRS^*T^*S^*R^*)$, le symbole* représente les blocs R, S, et T tourné de 180° par rapport à l'axe c. Nous remarquons

une forte similitude entre la structure de $Ba_2Co_9O_{14}$ et des blocs T. Ainsi, les blocs dans le composé $Ba_2Co_9O_{14}$ seront nommés blocs T' par analogie aux blocs T des hexaferrites.

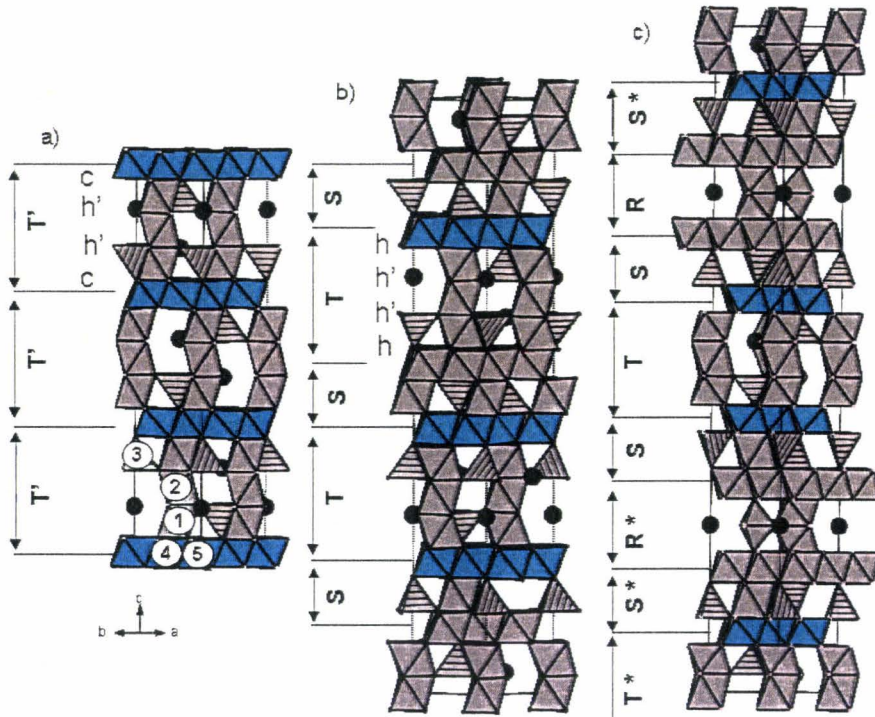


Figure II-2 : Représentation des blocs T' dans $Ba_2Co_9O_{14}$ (a) et des blocs T dans les hexaferrites de baryum de type Y (b) et de type Z (c) dans le plan [110].

Dans le détail, les blocs T et T' contiennent tous les deux des couches d'octaédres reliés par des arêtes dans le plan (a,c) (structure de type CdI_2 qui forment une couche octaédrique de type Brucite). Les couches sont reliées les unes aux autres par des sous unités linéaires d'octaédres qui partagent leurs faces (Co_3O_{12}). Ces sous unités trimériques sont connectées ensemble dans le plan (a,b) par des tétraédres CoO_4 avec lesquels ils partagent un sommet.

Suivant le plan [110], les blocs T et T' présentent de nombreuses similitudes. Cependant, la projection de ces plans dans la direction [001] fait apparaître des différences importantes entre ces deux blocs.

- En fait la différence entre blocs T et T' réside dans les séquences d'empilement différentes : (ch'h'c) pour le bloc T' et (hh'h'h) pour le bloc T (les couches hexagonales et cubiques $[O_4]$ sont nommés h et c et les couches hexagonales $[BaO_3]$ sont nommés h'). De ce fait,

dans les blocs T' de $Ba_2Co_9O_{14}$, l'octaèdre au sommet de la colonne du trimère partage trois côtés avec trois octaèdres différents du réseau, nous retrouvons dans ce cas des couches pleines de type Brucite ($Mg(OH)_2$).

- Dans les blocs T des ferrites hexagonales, le réseau d'octaèdres forment un réseau de type *kagomé* (réseau octaédrique créant des fenêtres vides). La colonne trimérique s'accroche à la verticale des fenêtres du réseau *kagomé*, l'octaèdre du sommet de la colonne du trimère partage donc ses sommets avec six octaèdres différents de ce réseau. On peut apprécier ces différences structurales sur la figure II-3.

-Enfin, dans les deux types de blocs, la base des colonnes de trimères est entourée de trois tétraèdres accrochés par les sommets.

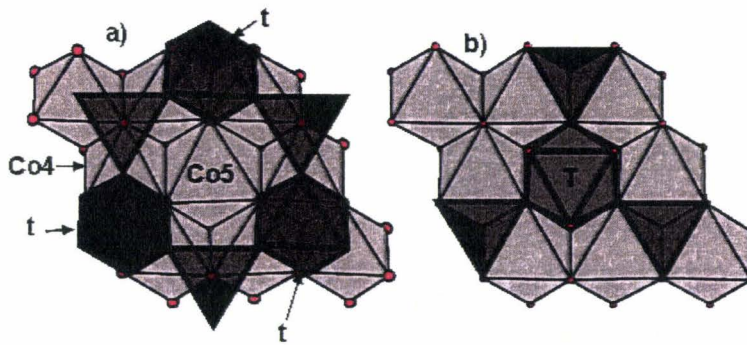


Figure II-3 : Projection dans le plan [001] des blocs T' (a) et T (b), les unités trimériques sont représentés par le symbole t.

-Pour résumer, la structure du cristal de $Ba_2Co_9O_{14}$ est bâtie sur l'empilement de couches BaO_3 et O_4 . La séquence d'empilement est $(ch'h'c)_3$. Chaque séquence $(ch'h'c)$ constitue un bloc de type T' , la nomination des blocs a été déduite par analogie aux blocs T présents dans les ferrites hexagonales au baryum. Le composé $Ba_2Co_9O_{14}$ peut être considéré comme ayant une structure de type T'_3 .

II.2.3.b - Description par inter croissance entre blocs

Lors de la soumission pour publication de nos travaux sur le composé $Ba_2Co_9O_{14}$, un travail décrivant également $Ba_2Co_9O_{14}$ de Junliang Sun *et al* [Junliang 2006] est paru. Dans leur manuscrit, les auteurs décrivent deux nouveaux oxydes (dont $Ba_2Co_9O_{14}$) et en déduisent par

réurrence la possibilité d'une nouvelle famille de cobaltite de formule générale $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$. Le bloc $[Co_8O_8]$ est inédit et est à la base de cette famille. Il est présenté en bleu sur la figure II.4. Il se forme deux types de polyèdres au niveau de cette couche : des octaèdres et des tétraèdres reliés entre eux comme déjà décrit plus haut. Le bloc complémentaire $[Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}]$ est de type pérovskite hexagonale car constitué d'un empilement de $n+1$ couches $[BaO_3]$ dont le mode d'empilement est variable :

- Le composé $Ba_2Co_9O_{14}$ correspond au terme $n = 1$, la séquence d'empilement dans le bloc $[Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}]$ est (hh).

- Le composé $Ba_3Co_{10}O_{17}$ [Junliang 2006] correspond au terme $n = 2$ de cette famille et dans ce composé on retrouve une séquence d'empilement (hch), les deux octaèdres du bloc $[Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}]$ sont reliés par leurs sommets.

- De plus, récemment Pelloquin *et al* [Pelloquin 2007] ont identifié la nouvelle phase de formule $Ba_6Ga_2Co_{11}O_{26}$ qui correspond au terme $n = 5$ de cette famille malgré l'existence de site mixte Co/Ga. Dans ce composé on retrouve une séquence d'empilement (hchhch).

- En outre, au laboratoire, des monocristaux de phases inédites de formule $Ba_2Co_4XO_7$, (X= Cl, Br) ont été récemment identifiées [Kauffmann 2007] Elles ne s'inscrivent pas directement dans la formule générique annoncée plus haut, mais les mêmes blocs $[Co_8O_8]$ y sont présents. Cette approche descriptive est donc particulièrement riche puisqu'elle conduit à la synthèse rationnelle de composés probables inédits dans ces systèmes chimiques. Les structures de ces composés sont représentées dans la figure II-4.

En conclusion, ces deux descriptions sont complémentaires et montrent la possibilité de décrire de multiples façons un même édifice cristallin. Nous avons également mis en évidence l'intérêt de « tronçonner » un composé en blocs structuraux élémentaires. La description structurale est alors basée sur l'empilement de ces blocs. Nous avons pointé du doigt le lien existant entre le composé inédit $Ba_2Co_9O_{14}$ et les structures des ferrites-hexagonales. Cependant le deuxième type de description ouvre la voie à une nouvelle famille de cobaltites, et permet d'imaginer de nombreux composés inédits.

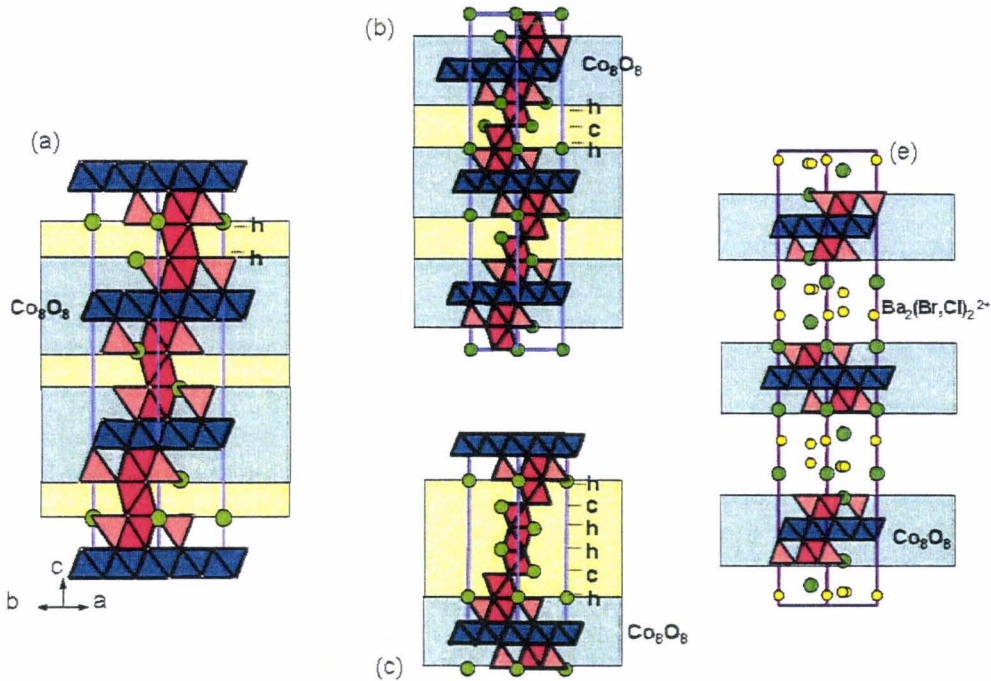


Figure II-4 : Structure de (a) $Ba_2Co_9O_{14}$ (b) $Ba_3Co_{10}O_{17}$ (c) $Ba_6Ga_2Co_{11}O_{26}$ et (d) $Ba_2Co_4(Br, Cl)O_7$,

II.2.4 - Tentatives de Substitution du cobalt par le fer

Suite à la mise en évidence de la nouvelle phase $Ba_2Co_9O_{14}$, nous avons essayé de substituer le cobalt par le fer, ces deux cations étant souvent compatibles dans des environnements chimiques identiques. De plus la similitude structurale avec les ferrites hexagonales nous laisse entrevoir un domaine de solution solide $Ba_2Co_{9-x}Fe_xO_{14}$ par analogie avec les phases $Ba_3Co_{2-x}Fe_{24+x}O_{41}$ [Tachibana 2003], $BaCo_{2-x}Fe_{16+x}O_{27}$ [Collomb 1986]. Le résultat attendu est une nette augmentation du moment global d'une unité formulaire suite à l'introduction de cations d^5 ($S=5/2$ en configuration haut spin). Ainsi des poudres de composition $x=0.3$ et $x=0.6$ ont été synthétisées dans les mêmes conditions de synthèse que la phase non substituée (mélange BaO_2 , CoO et Fe_2O_3 à $900^\circ C$ pendant 72h). Aucun domaine de solution solide n'a été mis en évidence et pour $x = 0.6$, un mélange de $Ba_2Co_9O_{14}$ et d'impureté(s) non identifiée(s) est observé par DRX. En revanche, pour un taux plus faible ($x = 0.3$), et de manière reproductible nous formons une phase du type $Ba_{n-1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$ avec $n = 2$ (voir figure II-4b). Les paramètres affinés sur poudre sont $a = 5.6908(4)\text{\AA}$ et $c = 35.975(2)\text{\AA}$ à

comparer aux valeurs $a = 5.6901(4)\text{\AA}$ et $c = 35.937(5)\text{\AA}$ annoncés pour $Ba_3Co_{10}O_{17}$. On remarque donc une maille quasi-inchangée mais nous supposons que l'introduction du fer est réalisée (malgré une non stœchiométrie du mélange de départ : $Ba_2(Co,Fe)_9O_{14} \rightarrow Ba_3(Co,Fe)_{10}O_{17}$) car son absence dans les réactifs de départ conduit à $Ba_2Co_9O_{14}$. Nous pensions ensuite pouvoir mettre plus de fer que la valeur limite $x = 0.3$, mais l'analyse des poudres par DRX montre la présence d'un mélange de phases. Ainsi nous nous focaliserons par la suite sur l'étude du composé $Ba_2Co_9O_{14}$ non substitué.

II.3 - Caractérisation physico-chimique du nouvel oxyde $Ba_2Co_9O_{14}$

II.3.1 - Analyse des valences du cobalt dans $Ba_2Co_9O_{14}$

Le degré d'oxydation formel du cobalt calculé à partir de la formule du composé aboutit à une valence mixte du cobalt de +2.66 ce qui implique un mélange de cobalt au degré d'oxydation +2 et +3. Dans le réseau d'octaédres (couche type CdI_2), les distances Co4-O d'environ 1.91Å sont plus courtes que les distances Co5-O de 2.08Å (figure II.3). Cette différence significative suggère la présence de cobalt sous deux degrés d'oxydations différents au sein du réseau d'octaédres. Elle correspond à une mise en ordre Co^{+3}/Co^{+2} sur les sites Co4/Co5 en bon accord avec le calcul des valences de liaisons. Nous notons néanmoins que le calcul des valences de liaisons conduit à $S_{Co4} = +3.4$ d'où des contraintes fortes en terme de liaisons chimiques. En fait, $Co4O_6$ partage quatre côtés avec d'autres octaédres $Co4O_6$, deux côtés avec un octaèdre $Co5O_6$, un côté avec un trimère d'octaèdre et enfin un sommet avec un tétraèdre $Co3O_4$. L'environnement très compact autour des octaédres $Co4O_6$ entraîne donc une « compression » des distances Co4-O.

Le calcul des valences de liaisons attribue un degré d'oxydation de +2 au cobalt Co3 dans les tétraédres. Nous aurions de ce fait les cobalts Co5 en site octaédrique et Co3 en site tétraédrique à des degrés d'oxydation de +2. Cette hypothèse est renforcée par l'étude menée sur la phase $Co_3(PO_4)_2$ [Forsyth 1988] dans laquelle des cobalts au degré d'oxydation +2 ont été attribués à des sites octaédriques et tétraédriques. Dans ce composé, les distances $Co_{\text{octaédrique}}-O = 2.10-2.20\text{\AA}$ et $Co_{\text{tétraédrique}}-O = 1.96-2.1\text{\AA}$ sont très proches de celles des distances $Co4_{\text{octaédrique}}-O$ (2.08Å) et $Co3_{\text{tétraédrique}}-O$ (~1.93Å) obtenues dans $Ba_2Co_9O_{14}$, ce qui valide notre hypothèse et les résultats des calculs des valences de liaisons.

Les atomes de cobalt Co1 et Co2 (trimères d'octaèdres reliés par leurs faces) sont au degré d'oxydation +3 comme le montre le calcul des valences de liaisons. La structure magnétique (voir paragraphe II.3.3.b) confirmera l'absence de moments localisés sur ces sites cristallographiques. En tenant compte de la multiplicité des sites et de l'absence de lacune d'oxygène, les degrés d'oxydation attribués à chacun des cobalts dans les différents sites aboutissent à l'électronéutralité de la phase $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$.

II.3.2 - Mise en évidence de défauts d'empilements

L'analyse par diffraction électronique a été menée sur des poudres pures de $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, synthétisées suivant le protocole décrit dans le paragraphe II.1.3. La pureté des poudres a été vérifiée par diffraction des rayons X. La diffraction électronique a permis de corroborer la validité du groupe d'espace R-3m puisque aucunes extinctions supplémentaires à celles engendrées par les translations de réseau (1/3, 2/3, 2/3 et 2/3, 1/3, 1/3) n'ont été mises en évidence. Les cristallites présentent des domaines uniques bien définis comme le montre la figure II-5(a) prise suivant l'axe de zone [001]. Le calcul de la transformée de Fourier (FFT) représenté en insert de la figure II-5(a) montre un réseau hexagonal R. Cependant, nous avons observé la présence de défauts importants sur certains cristaux (Figure II-5(b)). Ces défauts correspondent à une intercroissance dans le plan (a,b) créant des trainées diffuses sur le diagramme de diffraction correspondant (insert figure II-5(b)). Nous avons réussi à isoler des monodomains en bordure de ces zones de défauts qui montrent une surstructure dans une maille primitive. La présence de ces zones de défauts peut s'expliquer de deux façons :

D'une part, la pureté et la cristallinité de la poudre dépendent très fortement du nombre de cycles de broyages intermédiaires et de chauffage. Certaines cristallites peuvent être plus ou moins modifiées conduisant à l'apparition de zones désordonnées (trainées diffuses).

D'autre part, la plupart des composés pouvant se former parallèlement à notre phase, à savoir pour la majorité, des composés de structure type ferrite, sont construits sur des couches anioniques avec une base hexagonale généralement avec $a \sim 5.5\text{Å}$ comme $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, ce qui pourrait expliquer l'intercroissance dans le plan (a,b) observée.

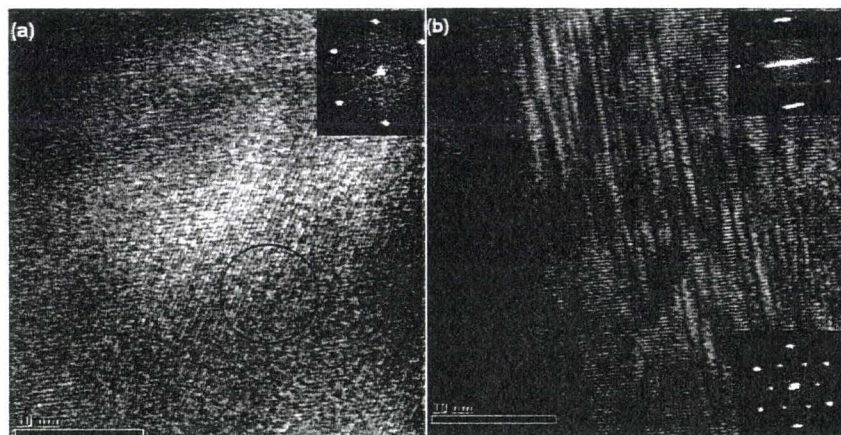


Figure II-5 : Image MET de $Ba_2Co_6O_{14}$ montrant (a) des cristallites en domaines uniques (réseau de Bravais R) et (b) des défauts dû aux intercroissances. Les régions au niveau des défauts ont un réseau de Bravais primitif.

En conclusion, l'étude structurale de $Ba_2Co_6O_{14}$ a permis de mettre en évidence une structure originale. Cette structure est bâtie sur de nouveaux blocs nommés Tⁿ par analogie aux blocs T observés dans les ferrites hexagonales au baryum, elle constitue aussi le terme $n = 1$ d'une nouvelle famille de cobaltite $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$. L'analyse au MET a montré des zones désordonnées de moindre cristallinité et la présence d'intercroissance en bordure de certains grains.

II.3.3 - Electrons et magnétisme

II.3.3.a - Susceptibilité magnétique

Mode opératoire : La susceptibilité magnétique a été mesurée par extraction DC sous un de champ 1T (système Oxford Maglab EXA-9T). Une masse de 0.4123g de poudre de $Ba_2Co_6O_{14}$ pure est introduite dans une gélule en cellulose. La courbe II-6 représente l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ^{-1} en fonction de la température. On observe un accident à la température de Néel $T_N = 39K$. Au dessus de cette température de transition, la courbe $\chi^{-1} = f(T)$

suit une loi de Curie - Weiss avec $C = 8.73 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ correspondant au moment effectif $\mu_{\text{eff}} = 8.36 \mu\text{B/u.f.}$ et $\theta_{\text{CW}} = -50.9 \text{ K}$. La valeur négative de la constante de Curie - Weiss θ indique des couplages antiferromagnétiques prédominants en bon accord avec la mise en ordre AF en dessous de T_N . La courbe en insert de la figure II-6 représente l'évolution de l'aimantation en fonction du champ à 5K. On n'observe pas la présence d'un moment magnétique résiduel. Les états de spin dans les différents sites cobalt seront discutés après l'affinement de la structure magnétique par diffraction des neutrons.

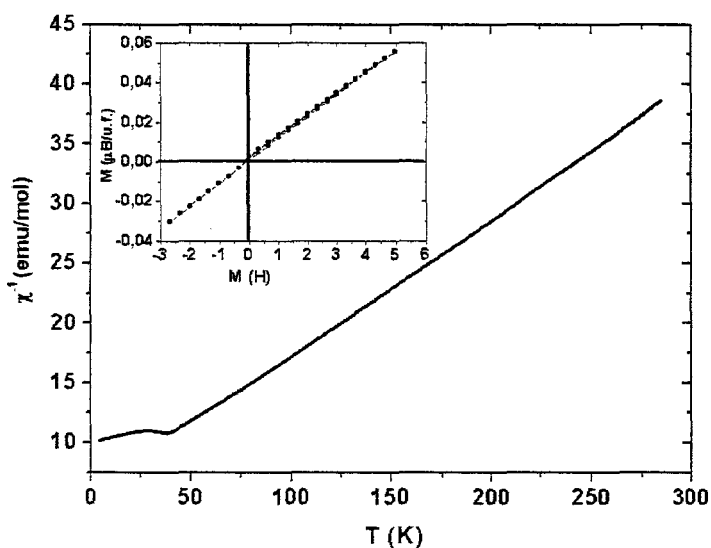


Figure II-6 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} en fonction de la température.
 En insert : évolution de l'aimantation en fonction du champ à 5K.

II.3.3.b - Structure magnétique

II.3.3.b.1 - Analyse théorique

Des diffractogrammes au cours du refroidissement ont été enregistrés au Laboratoire Léon Brillouin sur le diffractomètre G41 dans le domaine de température de 1.5K à 45K. Le domaine angulaire exploré est : $5^\circ - 84.9^\circ$ avec un pas de 0.1° . La longueur d'onde du rayonnement neutronique est de 2.426 \AA .

La figure II-7 représente les diffractogrammes enregistrés aux différentes températures lors du refroidissement de $Ba_2Co_9O_{14}$.

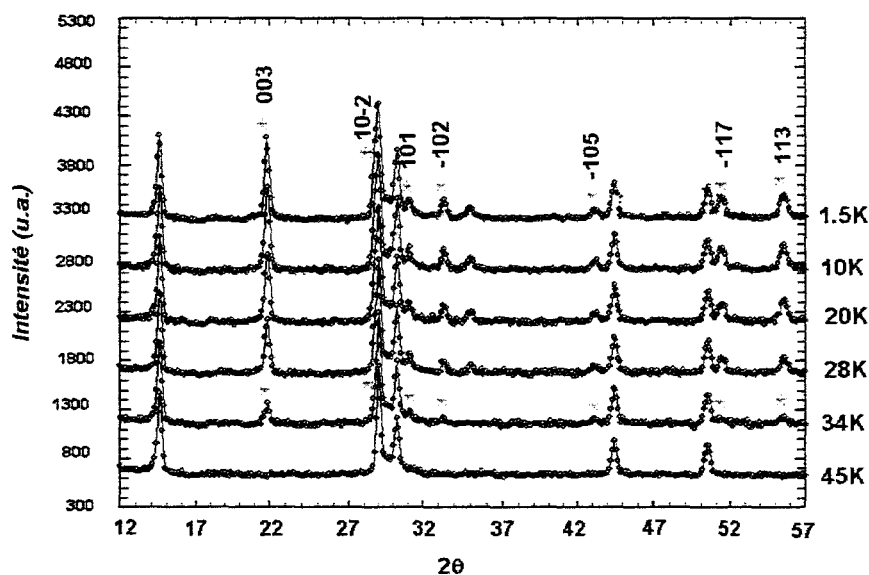


Figure II-7: Thermodiffractogrammes de $Ba_2Co_9O_{14}$ avec mise en évidence des pics d'origine magnétiques

En dessous de $T_N = 39K$, des raies satellites apparaissent sur les diffractogrammes de neutrons. Ces raies peuvent être indexées dans une maille qui double le paramètre c . Le vecteur de propagation déduit du réseau de Bravais rhomboédrique (R) est $k = 3/2 c^*$ (par convention dans un système R). Une maille rhomboédrique peut être décrite à partir d'une maille hexagonale primitive à laquelle sont associés des vecteurs de translation $(1/3 \ 2/3 \ 2/3)$ et $(2/3 \ 1/3 \ 1/3)$. Comme l'ont déjà montré Wills et al [Wills 2000] au cours de l'étude de la structure magnétique du composé $AgFe_5(SO_4)_2(OH)_6$ (même groupe d'espace que $Ba_2Co_9O_{14}$: R-3m et même vecteur de propagation $k = 3/2 c^*$), le vecteur de propagation $(0 \ 0 \ 3/2)$ induit un retournement des moments magnétiques suivant la translation $(2/3 \ 1/3 \ 1/3)$ et la conservation des moments magnétiques suivant la translation $(1/3 \ 2/3 \ 2/3)$.

L'indexation des pics magnétiques montre la contribution magnétique la plus forte pour la raie 003 , les pics hk/l présentent une contribution magnétique moyenne, par contre aucun pic $hk0$

n'est observé. En considérant l'interaction dipolaire « spin du neutrons/moments magnétiques » seule la composante de M perpendiculaire au vecteur de diffusion participe au facteur de structure magnétique. Ainsi, les moments magnétiques sont alignés dans le plan (a,b).

Les différents arrangements possibles ont été analysés en utilisant la méthode d'analyse des symétries de Bertaut [Bertaut 1968]. Les tenants et les aboutissants de ce type de calcul est détaillée de manière pédagogique dans divers travaux que nous recommandons [Rousse 2001]. Le calcul des représentations irréductibles et des vecteurs magnétiques de base du groupe de vecteur de propagation est effectué à l'aide du logiciel SARAH [SARAH 2000].

Nous présenterons uniquement les résultats concernant les atomes de cobalt en site Co3 et Co5 qui sont les deux atomes magnétiques comme nous le verrons plus loin dans l'affinement de la structure magnétique. Nous remarquons que pour chaque site, la représentation du groupe de vecteur de propagation peut être décomposé en six représentations irréductibles (Γ 1-6)

$$\text{Co3} : 6(c): 0\Gamma 1^{(1)} + 1\Gamma 2^{(1)} + 1\Gamma 3^{(1)} + 0\Gamma 4^{(1)} + 1\Gamma 5^{(2)} + 1\Gamma 6^{(2)}$$

$$\text{Co5} : 3(a): 0\Gamma 1^{(1)} + 0\Gamma 2^{(1)} + 1\Gamma 3^{(1)} + 0\Gamma 4^{(1)} + 1\Gamma 5^{(2)} + 0\Gamma 6^{(2)}$$

Les exposants ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ indiquent l'ordre de la représentation irréductible

Les coefficients 0 et 1 : indiquent le nombre de fois où une représentation irréductible est représentée.

En considérant que les sites Co3 (composés des 2 atomes indépendants Co3 et Co3') et Co5 (un seul atome indépendant) interagissent ensemble dans l'état magnétiquement ordonné, la même représentation irréductible doit être invoquée pour les deux sites cristallographiques. De ce fait, seules les représentations $\Gamma 3^{(1)}$ et $\Gamma 5^{(2)}$ sont possibles. Les configurations de spins qui correspondent aux deux représentations sont :

$$\Gamma 3^{(1)}: \psi_1^r = S_{Co5}^z - S_{Co3'}^z; S_{Co5}^z$$

$$\Gamma 5^{(2)}: \psi_2^c + \psi_3^c = S_{Co5}^{xz} - S_{Co3'}^{xz}; S_{Co5}^{xz}$$

Les exposants r et c indiquent des vecteurs de base réels (représentation irréductible d'ordre 1) ou complexes (représentation irréductible d'ordre 2) associés à $\Gamma 3$ et $\Gamma 5$ respectivement. Ici, les parties imaginaires des vecteurs complexes ne sont pas détaillées car ils impliquent des cas très particuliers de vecteurs de propagations k et conduisent à des structures magnétiques ellipsoïdales type (co)sine... ou autres structures magnétiques modulées.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les moments magnétiques dans la structure sont situés dans le plan (a,b). Dans la représentation irréductible $\Gamma 3$, les spins sont

couplés de manière antiferromagnétiques entre Co3 et Co3' mais sont tous (Co3, Co3' et Co5) orientés parallèlement à l'axe c, ce qui est contraire à notre observation. De ce fait, seule la représentation Γ_5 où les spins sont effectivement situés dans le plan (a, b) est possible. Cette représentation conduit à des moments magnétiques AF entre Co3 et Co3'. m_{Co5} est lui aussi dans le plan (a,b) mais indépendant de m_{Co3} et $m_{Co3'}$. La structure magnétique est affinée à l'aide du programme Fullprof.

II.3.3.b.2 - Affinement de la structure magnétique

La structure nucléaire est affinée dans le groupe d'espace R-3m déterminée lors des affinements précédents sur monocristal alors que la structure magnétique est traitée dans le groupe d'espace R1 à partir du diffractogramme enregistré à 1.5 K. Les mêmes paramètres de maille et de profil sont attribués aux deux structures. Après affinement du profil, les positions atomiques déduites de l'affinement de neutrons à température ambiante sont introduites dans la structure nucléaire et sont optimisés. Les facteurs de confiance après affinement de la structure nucléaire sont : $R_{\text{pagg}} = 5.01\%$, $R_f = 4.31\%$, $R_p = 14.5\%$, $R_{\text{wp}} = 12.9\%$ et $\chi^2 = 1.36$, pour la phase magnétique. Les positions atomiques des atomes de cobalt sont ensuite introduites dans la phase magnétique. Co3 et Co3' ont des moments anti-parallèles de 2.83(3) μB alors que Co5 porte un moment de 1.71(4) μB qui s'ordonne de manière anti-parallèle par rapport à m_{Co3} . Le tableau II-2 donne les résultats des affinements.

Tableau II-2 : Résultats de l'affinement de la structure magnétique: $T = 1.5\text{K}$, $R_b \text{ nucl} = 4.06\%$, $R_b \text{ magn} = 6.07\%$, $\text{Chi}^2 = 0.52$. Les vecteurs magnétiques sont décrits avec des coordonnées sphériques.

Positions atomiques de référence				Vecteurs magnétiques		
Atoms	x	y	z	M (μB)	φ ($^\circ$)	θ ($^\circ$)
Co(5)	1/3	2/3	2/3	1.71(4)	0	90
Co(3)	2/3	1/3	0.56643(1)	2.83(3)	180	90
Co(3')	1/3	2/3	0.43357(2)	2.83(3)	0	90

Les moments magnétiques au niveau des sites Co1, Co2 et Co4 convergent vers zéro et lorsque des moments (mêmes faibles) sont imposés au niveau de ces sites les facteurs de confiance augmentent de façon significative. Nous remarquons également que toute rotation de

l'ensemble des moments autour de c conduit aux mêmes facteurs de structure et aux mêmes facteurs d'accord. Il n'y a donc pas d'orientation privilégiée dans le plan (a,b).

L'approche théorique de la structure magnétique est intéressante car elle exclut toute possibilité de structure non-colinéaire et de déviation (canting) hors du plan (a,b), dans les limites de validité de la théorie des groupes magnétiques. La figure II-8 représente la structure magnétique de $Ba_2Co_9O_{14}$ déduite de l'affinement.

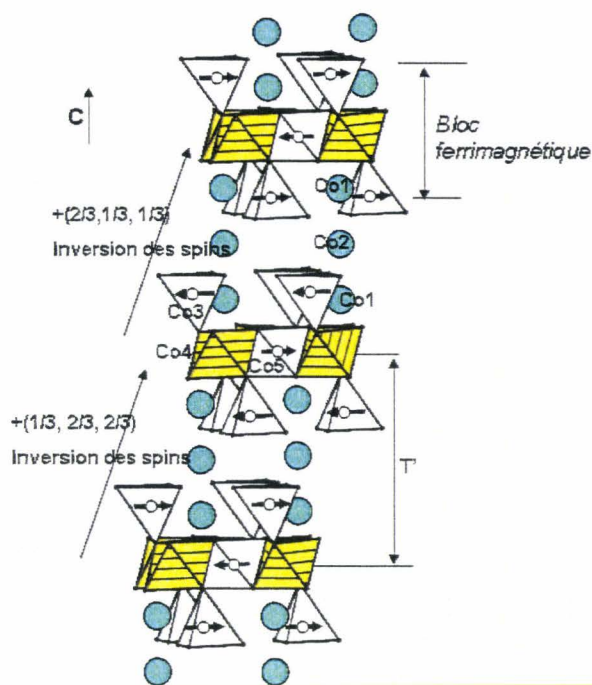


Figure II-8 : Structure magnétique de $Ba_2Co_9O_{14}$ déduite de l'affinement. L'orientation des spins des Co3 et Co5 est indiquée.

On peut dès lors tenter d'analyser les résultats de la susceptibilité magnétique: dans le domaine paramagnétique, nous avons mesuré $\mu_{\text{eff}} = 8.36 \mu_B/\text{u.f.}$ Le calcul théorique (suivant une approximation de spin seul, $\mu_{\text{eff}} = \sum_i n_i S_i(S_i+1)$), en considérant du Co^{2+} sur le site Co3 tétraédrique ($e_g^4 t_{2g}^3 : S = 3/2$) et sur Co5 octaédrique ($t_{2g}^5 e_g^2 : S = 3/2$) et du Co^{3+} bas spin sur les autres sites, conduit à $\mu_{\text{eff}} = 6.70 \mu_B/\text{u.f.}$ L'utilisation de $g_s = 2.5$ au lieu de 2 permet de valider le résultat expérimental. Cette déviation non négligeable du facteur de Landé implique une contribution de spin-orbite assez forte, classiquement observée pour les cations du cobalt.

Les figures II-9 (a) et (b) représentent les diffractogrammes après affinement de la structure magnétique et l'évolution des moments magnétiques m_{Co3} et m_{Co5} respectivement. La saturation est atteinte dès 20K pour les deux cobalts Co3 et Co5.

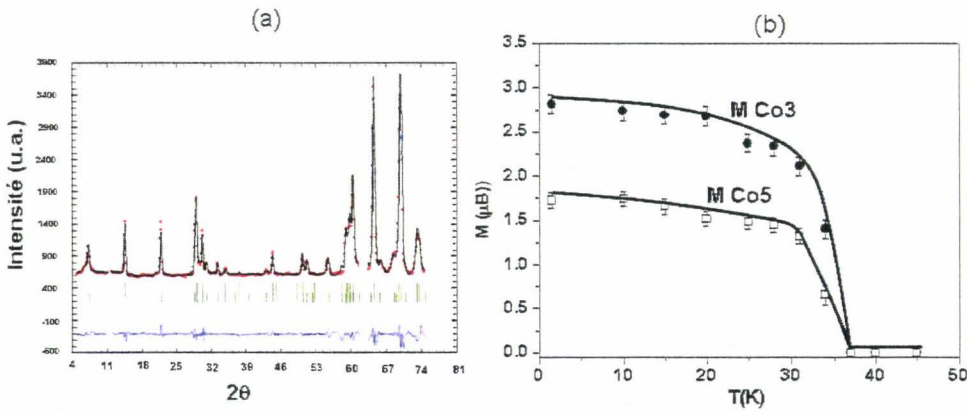


Figure II-9 : (a) Diffractogramme neutrons après affinement de la structure magnétique, (b) évolution des moments magnétiques m_{Co3} et m_{Co5} en fonction de la température.

II.3.3.c - Analyse des échanges magnétiques

La structure magnétique de $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ peut être décrite comme un empilement de blocs ferrimagnétiques constitués chacun de trois couches (voir figure II-8). Les blocs ferrimagnétiques se déduisent les uns des autres par les translations induites par le réseau de Bravais hexagonal-R, deux blocs successifs étant couplés de manière antiferromagnétique (AF). Etant donné la distribution Co^{2+} , Co^{3+} bas spin (BS), les couplages antiferromagnétiques s'effectuent à partir d'interaction du type super-super échange (SSE) Co-O-O-Co uniquement. Cette caractéristique, même si elle n'est pas unique à notre composé (la spinelle Co_3O_4 s'ordonne de manière AF en dessous de $T_N = 34\text{K}$ avec uniquement des interactions du type SSE entre les ions Co^{2+} « dilués » dans un réseau d'ions Co^{3+} bas spin [Fukai 1996]), est suffisamment rare pour mériter une analyse plus détaillée.

II.3.3.c.1 - *Mise en évidence de trimères de Co^{3+} bas spin*

Tout d'abord, il est bon de rentrer dans le détail des trimères Co_3O_{12} qui ne semblent pas intervenir dans la connectivité magnétique. En effet, nous verrons dans l'étude consacrée à des oxyfluorures de type perovskite hexagonale que des entités similaires sont impliquées dans le couplage magnétique. Dans $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, les distances Co1-O ($3 \times 1.923(1)\text{Å}$ et $3 \times 1.947(1)\text{Å}$) et Co2-O ($6 \times 1.945(2)\text{Å}$) sont proches, le trimère Co1-Co2-Co1 est de ce fait assez homogène. L'affinement de la structure magnétique a montré des moments magnétiques nuls. De plus, la mise en ordre à une température assez basse de 39K indiquant un couplage assez faible en moyenne, tend à confirmer l'absence de couplage dans ces trimères et l'attribution d'un état de spin Co^{3+} BS. Ces caractéristiques particulières retrouvées au niveau du trimère de $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ seront utilisées pour l'interprétation des couplages magnétiques dans les oxyfluorures qui seront présentés plus loin dans le manuscrit où malgré une attribution Co^{3+} BS dans les trimères et tétramères d'octaèdres des oxyfluorures, ces octaèdres semblent intervenir dans les couplages par de l'échange direct.

II.3.3.c.2 - *Analyse des interactions de super-super échanges*

De nombreuses études ont montré que les interactions du type SSE, impliquant des distances M---M longues et des recouvrements orbitaux $\text{O}2p\text{-O}2p$, peuvent être plus fortes que les interactions du type super - échange (SE) M-O-M malgré des distances plus courtes. Pour citer quelques exemples pertinents, dans les vanadates de vanadyle $(\text{Sr}, \text{Pb})_2(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$ avec des chaînes $S = 1/2$, il a été montré que les interactions SSE $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ impliquant des groupes VO_4 sont deux fois plus fortes que les interactions du type super-échange V-O-V [Mentré 1998, Mentré 1999, Schmidt 2003]. Dans le composé $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, le modèle basé sur l'alternance de chaîne de spin $S = 1/2$ AF décrit parfaitement le système et contredit la première hypothèse émise basée sur l'existence d'échelles de spin. Dans ce cas, il a pu être montré que les chaînes magnétiques sont formées d'interactions de SSE fortes (inter-échelles de V^{4+}) alors que les interactions de super-échanges attendues au sein des échelles sont bien plus faibles. Cependant, à l'exception de certaines théories comme par exemple la méthode de « Hückel étendue », il n'existe pas de consensus pour estimer le signe et l'intensité des interactions SSE. Néanmoins, Whangbo et al ont établi l'importance dans ces échanges, d'une part de distances O---O (qui doivent être suffisamment courtes) et d'autre part des paramètres géométriques (tels que les angles de

torsion) qui jouent un rôle dans le recouvrement entre les orbitales O2p des oxygènes O-O en contact [Whangbo 2003, Koo 2002].

Le tableau II-3 donne une liste exhaustive des paramètres géométriques intervenant dans les interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques (F) du type SSE entre les cobalts Co3-Co3, Co5-Co5 et Co3-Co5.

Tableau II-3 : Paramètres géométriques associés aux interactions de super-super échange Co-O''O-Co. Xx Xy représente le nombre x de chemins équivalents O-O reliant chaque paire Coa, Cob et y représente le nombre de Cob équivalent autour de Coa.

Entre les atomes Co ₃ (antiferromagnétiques)				
Interactions SSE	Co''Co (Å)	O''O (Å)	∠Co-O''O (deg.)	∠O''O-Co (deg.)
(X2 X3) Co ₃ -O ₁ -O ₁ -Co ₃ I	5.081	2.936	122.2	122.2
Entre les atomes Co ₃ (ferromagnétiques)				
(X1 X6) Co ₃ -O ₁ -O ₁ -Co ₃ II	5.696	2.551	144.4	144.4
Entre les atomes Co ₅ et Co ₃ (antiferromagnétiques)				
SSE path	Co''Co (Å)	O''O (Å)	∠Co ₅ -O''O (deg.)	∠O''O-Co ₃ (deg.)
(X2 X6)Co ₅ -O ₃ -O ₁ -Co ₃ I	4.375	2.879	132.5	86.5
(X1 X6) Co ₅ -O ₃ -O ₂ -Co ₃ I	4.375	2.546	94.9	143.5
(X1 X6) Co ₅ -O ₃ -O ₂ -Co ₃ II	4.375	2.854	86.4	87.4
Entre les atomes Co ₅ (ferromagnétiques)				
SSE path	Co''Co (Å)	O''O (Å)	∠Co ₅ -O''O (deg.)	∠O''O-Co ₅ (deg.)
(X2 X6) Co ₅ -O ₃ -O ₃ -Co ₅	5.696	2.619	137.5	137.5

- En considérant que les interactions SSE devraient rapidement diminuer lorsque les distances O-O deviennent plus grandes que la somme des rayons de Van Der Walls, à savoir, $d(O-O) > 2.8 \text{ \AA}$, seule l'interaction la plus courte Co5-O3-O2-Co3 peut être retenue comme efficaces entre ces deux cations. La figure II-10(a) représente le recouvrement le plus probable des orbitales des oxygènes. Dans ce cas, l'estimation des orbitales O2p des oxygènes se fait en considérant un recouvrement du type σ avec les orbitales t_{2g} des ions cobalt les plus proches. Le tétraèdre OCo₄ autour de O2 suggère une hybridation sp^3 autour de cet anion. On notera que chaque cobalt Co5 interagit avec trois Co3 via deux interactions SSE équivalentes. Sur la même figure II-10(a) sont représentées les interactions SSE ferromagnétiques Co5-O-O-Co5 (six voisins avec deux interactions SSE pour chacun).

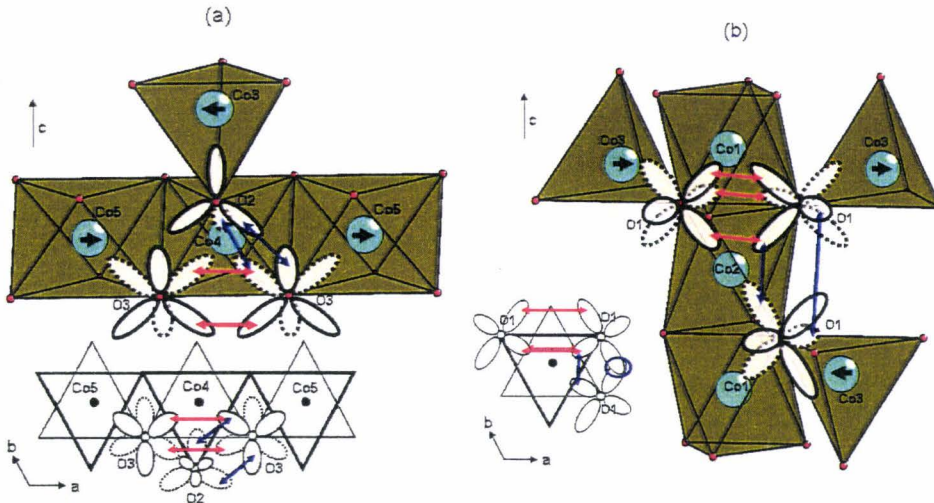


Figure II-10: (a) Recouvrement possible des atomes d'oxygènes via des interactions SSE Co3-O2-O3-Co5 et Co5-O3-O3-Co5 , (b) Co3-O1-O1-Co3 .

- Les interactions SSE Co3-O1-O1-Co3 sont plus problématiques car elles impliquent des distances O1-O1 longues de 2.936 Å mais apparaissent comme les plus probables. La figure II-10(b) représente le recouvrement antiferromagnétique entre les orbitales de deux blocs ferrimagnétiques distincts et le recouvrement ferromagnétique des orbitales à l'intérieur d'une même couche ferrimagnétique. Il est utile de savoir que toutes les interactions SSE ferromagnétiques impliquent des recouvrements de 120° uniquement. Si on considère les longues distances des interactions ferromagnétiques Co-Co 5.693 Å, le chemin ferromagnétique peut être vu comme virtuel et l'arrangement ferromagnétique dans le plan comme une résultante géométrique des arrangements 3D antiferromagnétiques Co3-Co3 de deux blocs ferrimagnétiques différents et Co5-Co3 du même bloc ferrimagnétique.

Le passage d'un comportement paramagnétique à une mise en ordre antiferromagnétique en dessous de la T_N se fait par une transition très abrupte sans aucune déviation de la loi de Curie-Weiss. De plus, chaque Co^{2+} est entouré de six Co^{2+} qui s'ordonnent de manière antiferromagnétique. Ces deux conditions remplies, permettent d'estimer une valeur moyenne des constantes d'échanges en interaction entre deux Co^{2+} . Ainsi, selon l'approximation du champ moyen [Kahn 1993], la température de Curie-Weiss est donnée par la formule $\theta = S(S+1)ZJ/3K_B$ avec $S = 3/2$ (HS Co^{2+}), J = constante d'échange, et Z = nombre de plus proche voisins

magnétiques autour d'un site central, dans ce cas $Z = 6$. Avec $\theta = -50.9$ K déterminée à partir de la courbe de susceptibilité magnétique, on aboutit à $J/K_B = -4.8$ K Cette valeur est relativement faible et traduit assez bien les échanges magnétiques de type SSE actifs.

II.3.3.c.3 - *Analyse des moments et effets de covalence*

Les moments locaux sur les sites Co^{2+} sont influencés par plusieurs paramètres dont la contribution orbitale et les effets de covalence. Dans $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, il est clair que la différence de moments magnétiques observée entre Co3, $S=3/2$, (2.85(3) μB) en site tétraédrique et Co5, $S=3/2$, (1.71(4) μB) en site octaédrique est lié au degré de covalence avec les atomes d'oxygènes environnants. On assiste alors à une « dilution » du moment localisé qui dépend du nombre de voisins et des moments localisés sur les seconds voisins. Le cobalt Co3 a un moment magnétique comparable à celui des Co^{2+} situés dans les tétraèdres du spinelle Co_3O_4 . Dans ce composé le moment magnétique du Co^{2+} affiné par diffraction des neutrons est $m\text{Co}^{2+} = 3.26$ μB [Roth 1964]. Par contre, le cobalt Co5 a un moment magnétique faible mais proche de ceux observés dans la phase $\beta\text{-CoMoO}_4$. Dans ce composé des trimères d'octaèdres isolés s'ordonnent de manière antiferromagnétique en dessous de la $T_N = 6$ K via des interactions de SSE, les moments affines par diffraction des neutrons sont $m\text{Co}^{2+} = 1.35\text{-}1.5$ μB [Wiesmann 1995]. Lorsque cette phase est soumise à haute pression, une modification structurale s'opère entraînant la formation de chaînes infinies d'octaèdres Co^{2+}O_6 qui sont reliés par leurs côtés. Dans la phase $\beta\text{-CoMoO}_4$ haute pression, le couplage antiferromagnétique s'opère en dessous de $T_N = 68$ K à travers des interactions SSE aussi. Cependant, les moments magnétiques affines par diffraction des neutrons sont plus forts $m\text{Co}^{2+} = 3.7$ μB [Ehrenberg 1998]. Le passage d'une structure composée de trimères d'octaèdres magnétiques isolés dans une matrice non-magnétique à une autre constituée de chaînes infinies d'octaèdres entraîne une augmentation du moment magnétique, ce qui est une nette indication de l'influence du rapport SE/SSE dans les arrangements magnétiques 3D. Ce fait est aussi vérifié dans l'oxyde CoO dans lequel chaque atome de cobalt partage des côtés avec 18 voisins magnétiques, l'affinement des moments magnétiques des ions Co^{2+} par diffraction des neutrons à 40K a aboutit à des moments $m\text{Co}^{2+} = 3.98$ μB encore plus élevés car « non dilués » [Jauch 2001].

En conclusion, l'évaluation du comportement magnétique de $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ nous a permis de mettre en évidence un couplage antiferromagnétique entre les Co^{2+} en site tétraédrique et dans le

feuille de type CdI_2 alors que les Co^{3+} dans le trimère et dans le feuillet CdI_2 sont en configuration BS (moments nuls au niveau de ces sites). Les couplages entre les cations Co^{2+} magnétiques se font uniquement via des interactions du type SSE. Après l'étude du comportement à basse température, nous avons étudié le comportement à haute température

II.3.4 - Etude du comportement en température

II.3.4.a - Analyse thermique

Nous avons évalué la stabilité de la phase $Ba_2Co_9O_{14}$ sous air en montée et en descente en température. Des mesures ATD couplée ATG sous air ont été réalisées dans le domaine de température allant de l'ambiante à $1080^\circ C$ (figure II-11). Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont : $5^\circ C/min$. En complément de cette étude, des diffractogrammes de RX également en montée et descente en température sont réalisés pour permettre de caractériser les changements susceptibles de se produire. Les diffractogrammes ont été enregistrés sous air de la température ambiante jusqu'à $1025^\circ C$ suivi d'un retour à température ambiante, la vitesse de chauffe est de $0.15^\circ C/s$, de $15-85^\circ$, $\Delta T = 25^\circ C$. L'affinement des diffractogrammes enregistrés lors de la montée en température nous a permis de tracer les courbes de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température (Figure II-12). Les thermodiffractogrammes de RX sur poudre sont représentés par la figure II-13.

- Sur la courbe ATG, on observe dès $200^\circ C$ une perte de masse qui s'étend jusqu'à $400^\circ C$, immédiatement suivie par un gain de masse jusqu'à $800^\circ C$. Ces transitions ne conduisent à aucune modification des diagrammes de RX, la structure de $Ba_2Co_9O_{14}$ est conservée et aucune raie supplémentaire n'est observée dans ce domaine de température, voir figure II-13. Cependant, la figure II-12 montre que entre $300^\circ C$ et $800^\circ C$, les paramètres de maille a et plus fortement le paramètre de maille c ont une évolution qui s'écarte de la linéarité attendue lorsque la structure subit uniquement les effets de la dilation thermique. Entre $300^\circ C$ et $800^\circ C$, le composé $Ba_2Co_9O_{14}$ semble subir une réduction partielle suivie d'une ré-oxydation sous air avec une perte maximale de 0.2 oxygène.

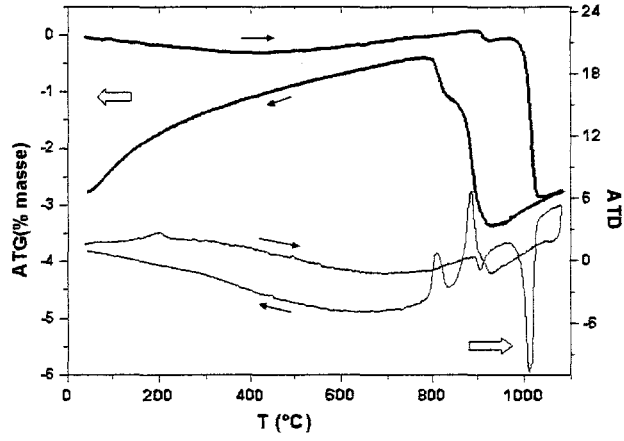


Figure II-11 : Courbes ATD/ATG de $Ba_2Co_9O_{14}$

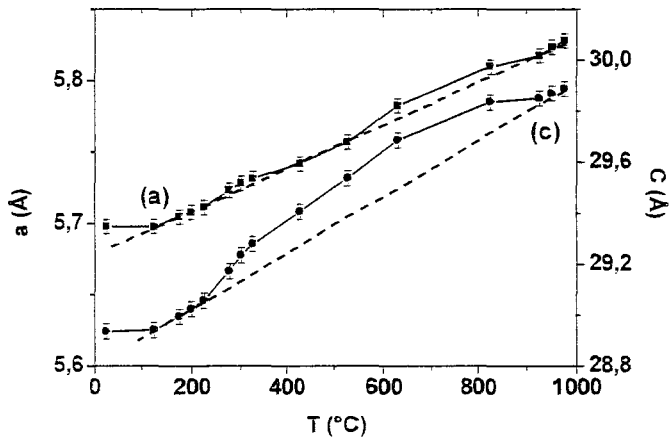


Figure II-12 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température

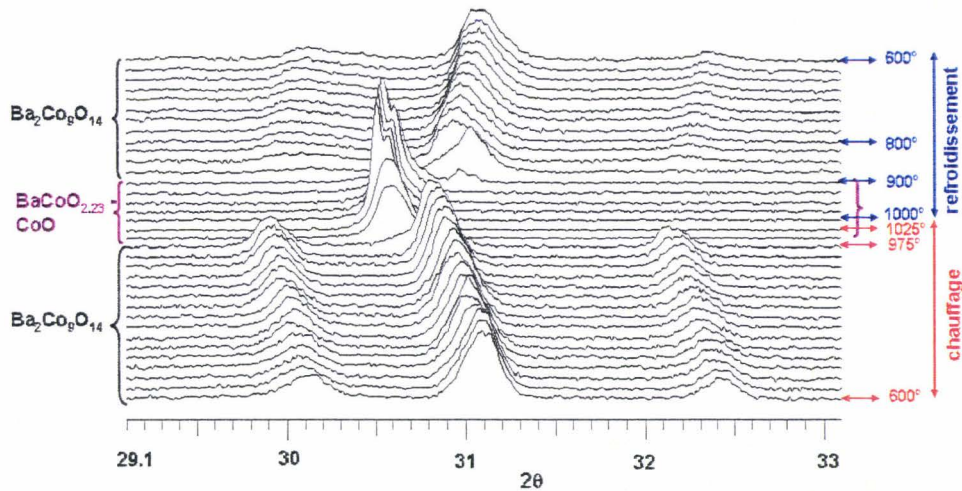


Figure II-13 : Thermodiffractogramme de $Ba_2Co_9O_{14}$ enregistré sous air

- A partir de 800°C , la courbe d'ATG montre qu'on atteint un régime stationnaire qui est immédiatement suivi à 900°C par une perte de masse correspondant au départ de 0.1 oxygène/unité formulaire. Cette perte de masse s'accompagne de l'apparition d'un pic exothermique de faible intensité sur la courbe d'ATD. La perte de masse qui survient à 900°C , permet à la structure de revenir à son état initial, la courbe d'évolution des paramètres de maille montre qu'à partir de cette température : 900°C , l'évolution des paramètres redevient linéaire en fonction de la température, la structure subit dans cette zone de température uniquement l'effet de la dilation thermique. Le coefficient de dilation thermique calculé entre 900° et 1000°C est de 25.10^{-6}C^{-1} .

- A 1030°C , la courbe ATG montre une forte perte de masse d'environ 1.6 oxygènes/unité formulaire qui s'accompagne d'un pic exothermique de forte intensité sur la courbe ATD. Cette modification est liée à la décomposition du composé $Ba_2Co_9O_{14}$ en CoO et $BaCoO_{2.23}$ cubique.

Au cours du refroidissement, la courbe ATD montre un premier pic endothermique à 900°C qui s'accompagne d'un regain en masse de 1.4 oxygènes/unité formulaire suivi d'un deuxième pic endothermique à 830°C plus faible relié à un gain de masse de 0.4 oxygènes/unité formulaire. Ces modifications sont parfaitement corrélées avec les diagrammes RX enregistrés au

cours du refroidissement qui montrent qu'à partir de 900°C , la phase $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ se reforme et est conservée jusqu'à la température ambiante. La recombinaison de $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ après décomposition est un phénomène très étonnant qui laisse présager la possibilité de synthétiser de nouvelles phases à partir de précurseurs originaux telles que les phases stables à haute température.

II.3.4.b - Comportement électrique

Les mesures d'analyses thermiques ont montré des mouvements d'oxygènes au sein de la structure qui peuvent traduire une mobilité ionique intéressante. En parallèle, nous avons donc étudié l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température. Rappelons que les mesures de résistivité sont effectuées sur des barreaux frittés à 900°C . Comme nous l'avons vu sur les diffractogrammes à haute température, après frittage à 900°C nous conservons la phase $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ pure. La figure II-14 représente la courbe de l'évolution de la résistivité en fonction de la température de 90K à 923K.

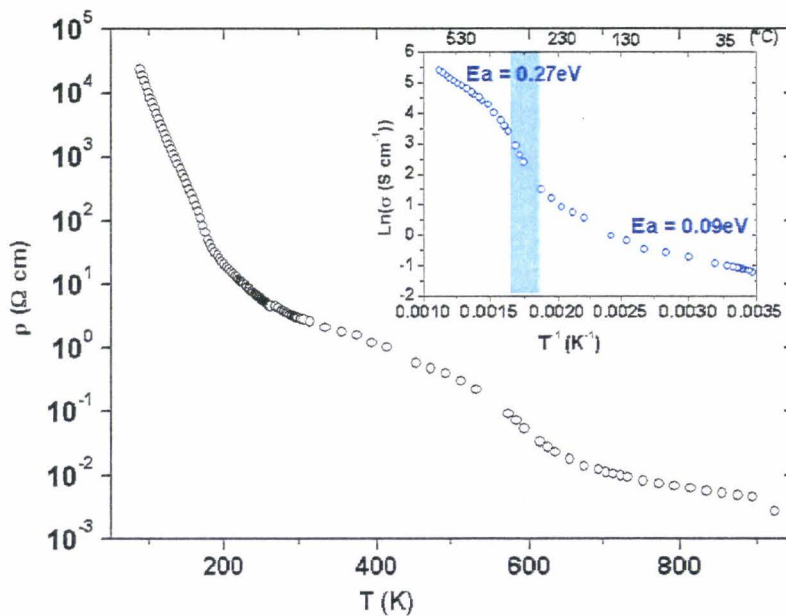


Figure II-14 : Evolution de la résistivité en fonction de la température, en insert est représentée la courbe d'Arrhenius.

La résistivité diminue lorsque la température augmente ce qui est caractéristique d'un comportement semi-conducteur. Les valeurs de résistivité varient de $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ à 90K à $3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ à 900°K. Les courbes d'évolution de résistivité et d'Arrhenius à haute température ($\ln\sigma = f(T)$ en insert) montrent très clairement l'existence de deux domaines différents séparés par une zone de transition entre 260° et 340°C. Nous remarquons une forte baisse des valeurs de résistivité après cette zone de transition, conduisant à des valeurs de conductivité assez élevées, supérieures à 100Scm^{-1} dès 500°C. La linéarité des représentations d'Arrhenius permettent de définir deux domaines linéaires de part et d'autre de la zone de transition, les énergies d'activation sont de 0.09eV en dessous de 250°C et de 0.27eV au dessus de 380°C.

La zone de transition peut être corrélée au début du processus de réduction observé sur les courbes ATD/ATG. Elle semble délimiter deux domaines avec des valences formelles du cobalt différentes au sein de la structure (présence de lacunes en oxygène). Une conductivité mixte peut être envisagée dans ce domaine de température faisant de ce composé un bon candidat pour une utilisation comme matériau d'électrode pour pile à combustible.

A plus basse température, la figure II-14 montre un saut de résistivité entre 150K et 170K qui peut traduire de multiples phénomènes. Nos données de diffraction de neutrons n'ont cependant pas permis de mettre en évidence une modification structurale et des études complémentaires sont nécessaires. Il apparaît clairement que $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ tend vers un comportement isolant dans ce domaine thermique.

II.4 - Conclusion

Le composé $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ est très intéressant à plusieurs niveaux. Tout d'abord, sa structure originale peut être décrite d'une part à partir de l'empilement de nouveaux blocs T' reliés aux blocs T retrouvés dans les hexaferrites au baryum, et d'autre part la possibilité de « tronçonner » cette structure en différents blocs ouvre la voie à une nouvelle famille de composés $\text{Ba}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}(\text{Co}_8\text{O}_8)$ qu'il sera intéressant d'explorer. La caractérisation des propriétés physiques a montré que les Co^{2+} magnétiques sont couplés via des interactions du type SSE uniquement alors que les Co^{3+} sont diamagnétiques. L'affinement de la structure magnétique a montré l'influence de la covalence Co-O sur les valeurs des moments magnétiques. De plus, la réduction partielle suivie d'une ré-oxydation qui semble se produire lors du chauffage sous air, rend compte d'une éventuelle conductivité mixte électronique/ionique au sein de la structure qui sera mis à

profil pour une étude électrochimique de ce composé comme matériau d'électrode dans les SOFC (voir partie B). Bien évidemment l'hypothèse d'une conductivité ionique dans la structure devra être démontrée par des études supplémentaires. Pour finir, la décomposition au chauffage en $\text{BaCoO}_{3,8}$ et CoO suivie d'une reformation de la phase au refroidissement, est une propriété qui permet d'imaginer la possibilité de synthétiser ce composé à partir d'un mélange de précurseurs originaux

lui-même obtenu par échange ionique entre $Ag_3[Fe(CN)_5NO]$ et $BaCl_2$ et $BaFeO_{2.8}$ est synthétisé en flux de $(Ba(OH)_2/KOH)$. Des ions Cl^- et OH^- sont donc impliqués dans la synthèse de ces phases. Le calcul des valences de liaisons en considérant ces ions dans une couche (h) $[BaOX]$ aboutit à des valeurs de -1.36 pour Cl^- et -0.63 pour OH^- plus favorable.

En se basant sur cette observation, nous avons imaginé une éventuelle modification structurale dans les phases 5H $BaCoO_{2.8}$ [Parras 1995, Boulahya 2005] et 12H $BaCoO_{2.6}$ [Jacobson 1980, Hector 2001] par insertion d'un ion monovalent. Les structures de ces deux cobaltites sont représentées sur la figure III-3 (c) et (d). Elles sont bâties sur l'empilement hexagonal de couches $[BaO_{3.2}]$ qui forment respectivement des trimères et des tétramères d'octaèdres reliés par leurs faces. Les blocs d'octaèdres sont séparés par des tétraèdres isolés de part et d'autre d'une couche cubique $[BaO_2]$ et conduisent respectivement aux séquences d'empilement $chhcc'$ et $(chhhcc')_2$ (h' et c' désignent les couches BaO_2).

En supposant qu'un anion monovalent ait une préférence pour les sites pentavalents de baryum (hypothèse émise pour $BaFeO_{2.63}$), on peut espérer que l'introduction d'ions F^- dans les phases $BaCoO_{3-x}$ entraînerait la transformation des couches cubiques $[BaO_2]$ en couches hexagonales $[BaOX]$. Notons que cette hypothèse est renforcée par l'existence de phases isotypes au Cl^- [Yamamura 2001, Tancret 2004] largement étudiés dans une thèse menée au laboratoire en parallèle de la mienne [Thèse Kauffmann 2007]. Cependant nous nous attendons à ce que la substitution d'un ion Cl^- ($r = 1.81\text{\AA}$) volumineux par un ion F^- plus petit ($r = 1.20\text{\AA}$) soit à l'origine d'importantes modifications structurales et éventuellement de l'apparition de propriétés physiques différentes. Une large partie de la discussion à venir sera basée sur la comparaison avec les phases oxy-chlorées isomorphes.

III.2 - Partie expérimentale

III.2.1 - Synthèses de $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$

$Ba_6Co_6FO_{16}$: Les monocristaux de $Ba_6Co_6FO_{16}$ ont été obtenus dans le même mélange réactionnel que $Ba_2Co_9O_{14}$ (le lecteur se reportera au chapitre II.1.1). Les poudres sont synthétisées à partir d'un mélange stoechiométrique de BaO_2 , BaF_2 et Co_3O_4 broyé et chauffé à 900°C à l'air pendant 48h (vitesse de chauffe : $2^\circ\text{C} / \text{min}$). Plusieurs broyages intermédiaires sont nécessaires pour aboutir à la phase pure.

$Ba_5Co_5FO_{13}$: Les monocristaux de $Ba_5Co_5FO_{13}$ ont été préparés à partir d'un mélange BaO_2 , BaF_2 et Co_3O_4 dans les proportions 5 : 1 : 2 introduit dans un tube en or scellé et chauffé (vitesse de chauffe : $1.5^\circ\text{C} / \text{min}$) à 1030°C pendant 72h (vitesse de refroidissement : $0.34^\circ\text{C} / \text{min}$). Les poudres sont

obtenues à partir d'un mélange stoechiométrique de BaO_2 et Co_3O_4 et d'un excès de BaF_2 introduits en tube d'or scellé et chauffés à $1030^\circ C$ pendant 72h (vitesse de chauffe : $2.5^\circ C / \text{min}$). Après la synthèse, les poudres sont rincées avec de l'eau distillée chaude pour enlever l'excès de BaF_2 .

III.2.2 - Diffraction des rayons X et des neutrons

Les enregistrements de diffractions des RX sur monocristal et sur poudre ont été menés dans les mêmes conditions que celles de $Ba_2Co_9O_{14}$ (le lecteur se reportera au chapitre II.1.2).

Les enregistrements de diffractions de neutrons ont été effectués au LLB. Le diffractomètre 3T2 ($\lambda = 1.226123 \text{ \AA}$) est utilisé pour l'analyse structurale ($2\theta = 10.62^\circ - 121.92^\circ$). Les diffractogrammes à froid sont enregistrés sur le diffractomètre G41 ($\lambda = 2.426 \text{ \AA}$) pour l'étude magnétique. Les poudres de $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$ sont refroidies respectivement de 1.5K à 150K et de 1.4K à 180K. Les diffractogrammes de RX et de neutrons sur poudre ont été analysés à l'aide du programme Fullprof 2000.

III.2.3 - Calculs DFT

Les calculs DFT ont été effectués par le Dr Catherine Renard de l'UCCS. Quatre modèles dérivant de $Ba_6Co_6FO_{16}$ (tétraèdres connectés) et $BaCoO_{2.6}$ (tétraèdres non connectés) ont été simulés en jouant sur la nature de l'atome central dans les couches $[BaOF]$ et $[BaO_2]$. Les calculs *ab initio* ont été réalisés par la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant le code VASP [Kresse 1994, 1996a, b]. La méthode dite GGA (generalized gradient approximation) a été utilisée pour modéliser les énergies d'échange et de corrélation dynamique [Perdew 1992]. L'influence des électrons de coeur est prise en compte grâce à l'approche PAW (plane-augmented wave) [Kresse 1999]. Le maillage de la zone de Brillouin est centré sur le point Γ avec $A \ 6 \times 6 \times 6 \text{ K}$ et une énergie de coupure de 500eV est utilisée.

III.2.4 - Analyses thermiques, mesures électriques et magnétiques

Pour les conditions des mesures ATD / ATG se reporter au chapitre II.1.4.

Les mesures de résistivité électrique à hautes températures et basses températures sont effectuées en utilisant le même appareillage que lors de l'étude de $Ba_2Co_9O_{14}$ sur des barreaux compactés à la presse uniaxiale et frittées à $900^\circ C$ pour $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $500^\circ C$ pour $Ba_5Co_5FO_{13}$. Le domaine de température exploré est de 12-1073K pour $Ba_6Co_6FO_{16}$ et 4-873K pour $Ba_5Co_5FO_{13}$. Aux basses températures le courant imposé est de $100\mu A$ et 1mA dans les hautes températures pour $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $0.1\mu A$ pour $Ba_5Co_5FO_{13}$.

Les mesures de susceptibilité ($H=1T$) et de magnétisation $Ba_6Co_6FO_{16}$: $T=4K$, $0-3T$; $Ba_5Co_5FO_{15}$: $T=6K$, $0-6T$ ont été effectuées à l'aide du système/magnétomètre OXFORD Maglab EXA-9T.

III.3 - Analyse structurale

III.3.1 - Diffraction des RX sur monocristaux

III.3.1.a - Cas de $Ba_6Co_6FO_{16}$

La préparation des monocristaux a été détaillée dans le chapitre III.2.1. Les cristaux de $Ba_6Co_6FO_{16}$ sont sélectionnés à partir d'un mélange réactionnel renfermant des cristaux transparents et incolores (BaF_2) et des cristaux opaques et noirs. Un monocristal noir a été collecté à l'aide du diffractomètre SMART CCD-1K conduisant à une maille hexagonale de paramètres $a = 5.6683(5)\text{Å}$ et $c = 14.277(3)\text{Å}$. Après correction de l'absorption, les 2137 réflexions collectées sont regroupées en 410 réflexions indépendantes dans la classe cristalline -6m2, ce qui conduit à un facteur R_{int} de 3.03%. Les conditions de l'enregistrement et les données cristallographiques sont regroupées en annexe II (Tableau II-1).

L'affinement de cette structure a été réalisé dans le groupe P-6m2. La fonction de Patterson permet de localiser les atomes de baryum et de cobalt. Les atomes de baryum sont positionnés dans quatre sites différents : 2g (0, 0, ~ 0.81), 2h ($1/3$, $2/3$, ~ 0.64), 1e ($2/3, 1/3, 0$) et 1b (0, 0, $1/2$), les atomes de cobalt sont repartis en trois sites : deux en 2i ($2/3$, $1/3$, ~ 0.75 et $2/3$, $1/3$, ~ 0.58) et un en 2h ($1/3$, $2/3$, ~ 0.87). L'affinement de ces coordonnées atomiques conduit à un facteur d'accord de 12.08%. La synthèse de Fourier différence permet de localiser les atomes d'oxygène en 6n (~ 0.81 , ~ 0.62 , ~ 0.66 et ~ 0.50 , ~ 0.49 , ~ 0.83), 3k (~ 0.96 , ~ 0.48 , $1/2$) et 1c ($1/3$, $2/3$, 0). L'affinement de ces coordonnées permet de baisser le facteur d'accord à 4.35%. Le calcul de Fourier-différence suivant permet d'insérer un dernier atome dans la structure en position 1a (0, 0, 0), la diffraction des RX ne permettant pas de séparer le fluor et l'oxygène, ce site sera par la suite attribué au fluor car il correspond à la position anionique particulière X des couches $[BaOX]$ à l'origine de nos essais de synthèse avec du fluor (voir chapitre III.1). L'affinement conduit à $R_1 = 4.09\%$. Tous les atomes sont ensuite affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope et l'affinement du coefficient d'extinction conduit à $R_1 = 1.69\%$. En fait il apparaît clairement sur les cartes de Fourier-différence suivantes que l'oxygène de la couche $[BaOX]$ est éclaté sur trois positions périphériques à sa position idéale (site 1c: $1/3$, $2/3$, 0).

En revanche cette caractéristique n'est pas vérifiée pour l'anion F^- de la même couche, figures III-2 (a) et (b). Finalement, l'affinement des lacunes en oxygène sur les différents sites (même si « hasardeuse » étant donné le faible facteur de diffusion de l'oxygène vis-à-vis des photons X) conduit à des sites oxygénés pleins.

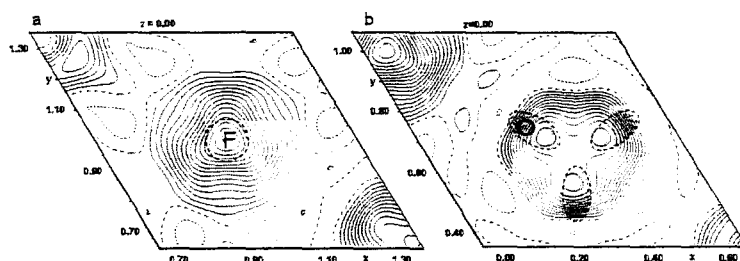


Figure III-2: Densité électronique dans $Ba_6Co_6FO_{16}$ à $z = 0$ sans les couches $[BaOF]$. (a) environnement sphérique autour de l'anion F et (b) éclattement des oxygènes au niveau de la couche

III.3.1.b - Cas de $Ba_5Co_5FO_{13}$

Un monocristal noir (synthèse décrite en III.2.1) est collecté à l'aide du diffractomètre SMART CCD-1K. La maille est hexagonale avec $a = 5.6878(5)\text{\AA}$ et $c = 23.701(5)\text{\AA}$. Les 4645 réflexions collectées sont regroupées en 314 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue $P6/mmm$, ce qui conduit à un facteur R_{int} de 4.58%. Les conditions de l'enregistrement et les données cristallographiques sont regroupées en annexe II (Tableau II-1)

L'affinement de la structure de $Ba_5Co_5FO_{13}$ est réalisée de la même manière que précédemment et ne sera donc pas détaillée. Les cartes de Fourier-différence finales montrent également un éclattement des atomes d'oxygène de la couche centrale $[BaOX]$ centrale. Un des sites oxygénés (O2) s'affine à 88% de présence sans modification des facteurs d'accord ($R_1 = 2.7\%$), mais pour les mêmes raisons que précédemment ce résultat reste très hypothétique (faible poids de l'oxygène / RX) et nous choisisons la stoechiométrie $Ba_5Co_5FO_{13}$ pour des raisons évoquées plus loin dans ce manuscrit (dosage redox, neutrons).

Pour les deux composés, les coordonnées atomiques à la fin des affinements sont présentées dans le tableau II-1 et les coefficients d'agitation thermiques dans les tableaux II-2 et

II-3 en annexe II (respectivement pour $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{15}$). Les distances interatomiques sont regroupées dans le tableau III.1 (a) et (b).

Tableau III-1 (a): Distances interatomiques et valeurs des valences de liaisons calculées pour $Ba_6Co_6FO_{16}$

d (Å)		d (Å)	
Co1-O1(x3)	1.9146(5)	Co1-Co2(x1)	2.4555(3)
Co1-O2(x3)	1.9376(6)	Co1-Ba1(x3)	3.3616(4)
$\Sigma s_{ij} = 3.26$		Co1-Ba2(x1)	3.6195(8)
		Co1-Ba3(x1)	3.4802(2)
Co2-O1(x3)	1.8903(5)	Co2-Co1(x1)	2.4555(3)
Co2-O3(x3)	1.9002(6)	Co2-Co2(x1)	2.4053(3)
$\Sigma s_{ij} = 3.54$		Co2-Ba2(x3)	3.3965(5)
		Co2-Ba4(x1)	3.4866(6)
Co3-O2(x3)	1.8105(6)	Co3-Ba1(x3)	3.4155(5)
Co3-O4(x1)	1.7786(1)	Co3-Ba2(x1)	3.2927(2)
$\Sigma s_{ij} = 3.78$		Co3-Ba3(x2)	3.7035(7)
Ba1-O1(x3)	2.7150(5)	Ba2-O1(x6)	2.8558(6)
Ba1-O2(x6)	2.8593(6)	Ba2-O2(x3)	3.1826(5)
Ba1-F1(x1)	2.7116(9)	Ba2-O3(x3)	2.7758(5)
Ba1-Co1(x2)	3.3616(4)		
Ba3-O2(x6)	2.8158(5)	Ba4-O1(x6)	3.0210(4)
Ba3-O4(x3)	3.09(2)	Ba4-O3(x6)	2.8390(5)

Tableau III-1 (b): Distances interatomiques et valeurs des valences de liaisons calculées pour $Ba_5Co_5FO_{15}$

d (Å)		d (Å)	
Co1-O1(x3)	1.9274(6)	Co1-Co2	2.4930(2)
Co1-O2(x3)	1.9464(5)	Co1-Ba2(x3)	3.3729(5)
$\Sigma s_{ij} = 3.16$		Co1-Ba1(x1)	3.4321(2)
		Co1-Ba3(x1)	3.6080(8)
Co2-O2(x6)	1.8916(5)	Co2-Co1(x2)	2.4930(2)
$\Sigma s_{ij} = 3.57$		Co2-Ba3(x4)	3.4323(4)
Co3-O1(x3)	1.8277(6)	Co3-Ba1(x2)	3.6780(9)
Co3-O3(x1)	1.869(1)	Co3-Ba2(x3)	3.4344(6)
$\Sigma s_{ij} = 3.42$		Co3-Ba3	3.2701(2)
Ba1-O1(x6)	2.8315(5)	Ba2-O1(x6)	2.8620(7)
Ba1-O3(x3)	2.948(5)	Ba2-O2(x3)	2.7511(5)
		Ba2-F1(x1)	2.6623(1)
		Ba2-Co1(x2)	3.3729(5)
Ba3-O1(x3)	3.0893(5)		
Ba3-O2(x6)	2.8572(6)		
Ba3-O2(x3)	2.8606(5)		

III.3.1.c - Descriptions des structures

Les figures III-3 représentent les structures des phases oxyhalogénées $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$ mis en regard des oxydes correspondants 12H $BaCoO_{2.6}$, 5H $BaCoO_{2.8}$. Les blocs communs 5H et 6H sont évidents et seule la connectique entre ces blocs est différente.

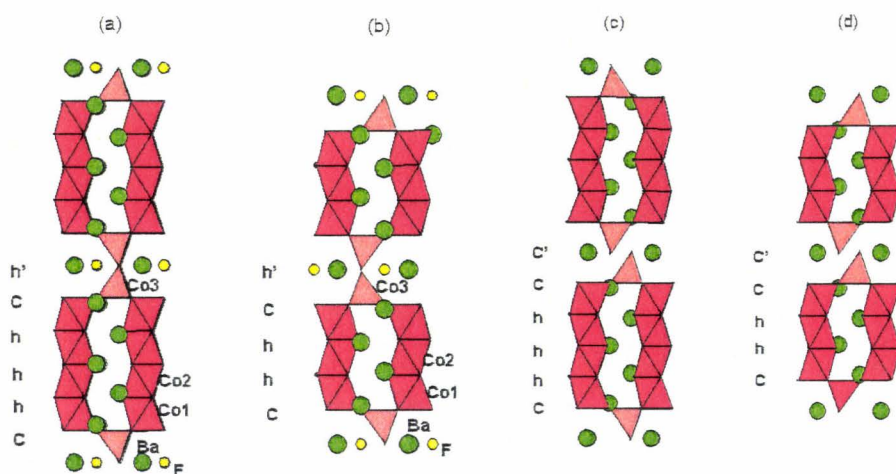


Figure III-3: Structures de (a) $Ba_6Co_6FO_{16}$, (b) $Ba_5Co_5FO_{13}$, (c) 12H $BaCoO_{2.6}$ (d) 5H $BaCoO_{2.8}$.

Les oxyfluorures $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$ sont isotypes de phases oxychlorures déjà mises en évidence [Kauffmann 2006, Tancret 2005, Tancret 2004]. Les structures de ces composés dérivent de celles des oxydes 12H- $BaCoO_{2.6}$ et 5H- $BaCoO_{2.8}$. Les édifices sont formés de deux blocs bâtis sur l'empilement de couches BaO_3 . L'empilement de 4 couches (h) dans $Ba_6Co_6FO_{16}$ et 12H- $BaCoO_{2.6}$ et de 3 couches (h) dans $Ba_5Co_5FO_{13}$ et 5H- $BaCoO_{2.8}$ aboutit respectivement à la formation de tétramères Co_4O_{15} et de trimères Co_3O_{12} d'octaèdres CoO_6 reliés par leurs faces. Les blocs d'octaèdres sont séparés les uns des autres par des dimères de tétraèdres. Dans les oxydes de cobalt 12H- $BaCoO_{2.6}$ et 5H- $BaCoO_{2.8}$, l'introduction dans la structure d'une couche lacunaire (c) BaO_2 (couche cubique entourée de 2 couches BaO_3 différentes) se traduit par la formation de tétraèdres CoO_4 isolés de part et d'autre de cette couche. Les séquences d'empilement sont respectivement : $(chhhcc)_2$ et $(chhcc')$ avec c/h et c' correspondant aux couches $[BaO_3]$ et $[BaO_2]$. Lorsque dans ces couches BaO_2 , un atome d'oxygène est remplacé par un anion monovalent comme dans les oxyhalogénures $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$, on forme des couches h' $BaOX$ (couche hexagonale entourée de 2 couches BaO_3 identiques). Il se forme alors

des dimères de tétraèdres Co_2O_7 , liés par leurs sommets de part et d'autre de cette couche $BaOX$. Les séquences d'empilement sont respectivement : $(chhhch^*)$ et $(chhch^*)_2$ avec c/h et h^* correspondant aux couches $[BaO_3]$ et $[BaOX]$. Le mécanisme correspond à celui décrit en début de ce chapitre.

III.3.2 - Caractéristiques structurales des Oxyfluorures $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$

Les poudres des deux oxyhalogénures ont pu être préparées pures suivant les protocoles décrits en III.2.1. L'affinement des profils des diffractogrammes a permis de confirmer la pureté et l'isomorphisme avec les structures affinées sur monocristal pour les 2 composés. On obtient les paramètres et facteurs d'accord finaux :

$Ba_6Co_6FO_{16}$: $a = 5.66786(5)$ Å, $c = 14.2727(2)$ Å, $\chi^2 = 2.40$, $R_{\text{Bragg}} = 1.15\%$, $R_F = 1.52\%$, $R_p = 15.6\%$, $R_{\text{wp}} = 16.7\%$.

$Ba_5Co_5FO_{13}$: $a = 5.6942(3)$ Å, $c = 23.735(1)$ Å, $\chi^2 = 0.217$, $R_{\text{Bragg}} = 0.263\%$, $R_F = 0.317\%$, $R_p = 29.5\%$, $R_{\text{wp}} = 16.3\%$.

Il faut noter que la poudre de $Ba_5Co_5FO_{13}$ est difficile à préparer. D'une part, les essais de synthèse sous air aboutissent à la formation d'un mélange $Ba_5Co_5FO_{13}$ et $BaCoO_{3-x}$, d'où la nécessité de réaliser les synthèses en tubes d'or scellés, ce qui complique les broyages intermédiaires. De plus, le rinçage des poudres pour enlever l'excès de BaF_2 favorise la formation de carbonate de baryum $BaCO_3$ qui apparaît comme impureté très minoritaire dans certains cas. Les figures III-4 représentent les profils observés et calculés des diagrammes de RX sur poudre. Nous observons un bon accord entre les diffractogrammes observés et calculés.

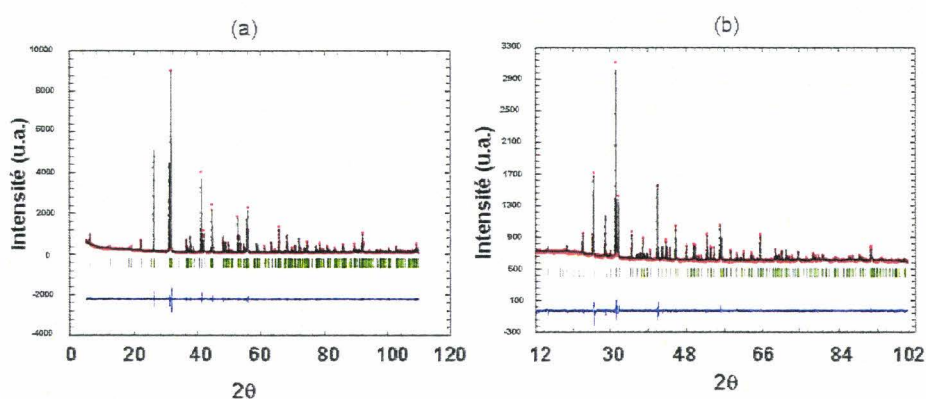


Figure III-4 : Diffractogramme de RX sur poudre de (a) $Ba_6Co_6FO_{16}$ et (b) $Ba_5Co_5FO_{13}$

III.3.3 - Split des atomes d'oxygène des couches [BaOX]

L'affinement des structures $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$ a montré un éclatement de l'atome d'oxygène dans la couche [BaOX]. Notons que ce même effet a été également mis en évidence dans les phases isotypes chlorés dont nous discuterons plus loin. Il n'a pas été explicitement mis en évidence sur les sommets terminaux des tétraèdres dans les oxydes 5H- [Parras 1995, Boulahya 2005] et 12H- $BaCoO_{3.8}$ [Jacobson 1980, Hector 2001], mais les coefficients d'agitation thermique élevés peuvent suggérer un comportement analogue. Les calculs de la somme des valences de liaison répondent partiellement au pourquoi de cette délocalisation. Lorsque l'atome d'oxygène est fixé au centre, le calcul de « bond valence » du Ba^{2+} de la couche [BaOX] aboutit à des valeurs de +1.64 pour $Ba_6Co_6FO_{16}$ et +1.56 pour $Ba_5Co_5FO_{13}$, d'où un caractère très peu lié de ce cation. Si on considère une distribution statistique des ions O^{2-} sur les 3 positions périphériques, le split des anions O^{2-} devrait conduire à deux distances courtes et une distance plus longue Ba-O dans cette couche (figure III-5). Cela conduit à des valeurs de « bond valence » du baryum plus raisonnable de +1.72 pour $Ba_6Co_6FO_{16}$ et +1.73 pour $Ba_5Co_5FO_{13}$. Nous verrons également par la suite que ce splitting est responsable de particularités magnétiques étonnantes du cobalt tétraédrique.

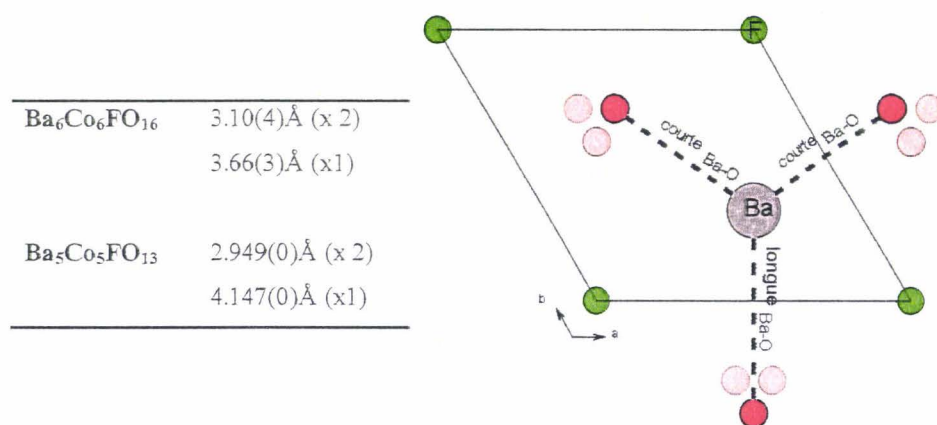


Figure III-5 : Distance Ba-O et mise en évidence de la présence de fluor dans les couches [BaOF]

Notre approche stratégique s'appuie sur la préférence d'un empilement hexagonal des couches [BaOF] par rapport à un empilement cubique des couches [BaO₂]. Nous avons effectué

des calculs DFT pour étayer notre hypothèse. Cependant, dans les deux composés présentés dans ce chapitre, il faut se montrer prudent. En effet, les faibles différences de facteurs de diffusion de l'oxygène et du fluor ne permettent pas de trancher quant à la nature du site X des couches [BaOX] localisés à partir de la DRX sur monocristal. Les ions fluorures peuvent occuper plusieurs sites dans la structure, comme des lacunes en oxygène par exemple. De plus ils peuvent se volatiliser lors des traitements thermiques. Avant tout, nous nous devons donc de vérifier la présence de fluor sur le site pressenti uniquement.

III.3.4 - Dosage du fluor

Le protocole du dosage est détaillé dans l'annexe III-2. Il consiste en la mesure de la différence de potentiel entre une électrode spécifiques aux ions fluorure et une électrode de référence. Les résultats de ce dosage nous donne respectivement 1.0(3) et 0.9(3) F/unité formulaire pour $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$ en bon accord avec les formulations des composés. De plus, les essais de synthèses de composés adoptant ces structures en l'absence de fluor dans le milieu réactionnel aboutissent systématiquement à la formation des composés $BaCoO_{3-x}$ de structures différentes.

III.3.5 - Calcul DFT

Nous avons relaxé la structure et calculé les énergies de système des phases réelles et hypothétiques dérivant de $Ba_6Co_6FO_{16}$ (connecté) et de la forme 12H- $BaCoO_{3.8}$ (déconnecté) qui contiennent tous deux des blocs structuraux identiques, différents par leur connectivité (voir figure structurale précédente, III-3). Pour chacune des structures nous testons l'hypothèse $[BaOX] = [BaO_2]$ et $[BaOX] = [BaOF]$. Le paramètre c de la phase 6H $Ba_6Co_6FO_{16}$ a été doublé pour avoir le même volume de maille pour les quatre modèles. Les positions atomiques expérimentales et les paramètres de maille de $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $BaCoO_{2.6}$ ont été utilisés comme valeurs d'origine. Les taux d'occupation des sites oxygénés sont considérés comme pleins. La stabilité relative des deux modèles d'oxydes d'une part et des deux modèles d'oxyfluorures est évaluée au travers de leurs énergies totales. La comparaison des densités d'états DOS est représentée par la figure III-6

Pour les deux modèles structuraux de départ, la relaxation de la structure montre que les paramètres de maille sont légèrement surestimés de 0.4% pour a et de 1.1 à 1.4% pour c ce qui est une tendance normale pour la méthode GGA (GGA = Generalized Gradient Approximation : le

potentiel d'échange et corrélation est corrigé par un gradient de la densité électronique). Nous allons présenter les conclusions générales tirées des calculs DFT en nous focalisant sur les résultats pertinents pour notre étude.

Oxydes : L'optimisation géométrique de la structure de l'hypothétique phase $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{O}_{17}$ connectée n'entraîne pas de modifications des paramètres de maille. Cependant, le cation Ba^{2+} de la couche $[\text{BaO}_2]$ se déplace fortement vers l'anion O^{2-} isolé (\rightarrow Ba-O courtes de 2.52 Å) ce qui ne correspond plus à la réalité de la structure cristalline affinée. Les diagrammes de l'énergie totale obtenus par les calculs DFT montrent très clairement que cette structure est moins stable de 0.58eV (pour 6 Ba /u.f.) que la structure déconnectée reportée dans la littérature. Cette dernière est stable pendant la relaxation structurale.

Oxyfluorures : Dans le cas de la structure de $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ hypothétique déconnectée, le fluor remplace un atome d'oxygène au sommet d'un des deux tétraèdres CoO_4 . La relaxation de la structure entraîne un large déplacement du fluor qui s'éloigne la base O_3 du tétraèdre. Cela conduit à une elongation sensible du paramètre c . De ce fait, la longueur de la liaison Co-F est plus longue : 2.38 Å. Le calcul DFT montre que cette structure est moins stable de 1.06eV/uf que la structure connectée, confirmant ainsi notre modèle structural. Nous avons également envisagé la possibilité de placer le fluor sur le sommet commun aux deux tétraèdres, mais dans ce cas, F serait d'autant plus fortement contraint stériquement et la structure n'apparaît pas viable.

On peut donc valider les hypothèses structurales émises et la préférence nette des couches $[\text{BaOF}]$ et $[\text{BaO}_2]$ pour des empilements (h) et (c) respectivement. Ces résultats ajoutés aux dosages du fluor valident les structures proposées et la nature fluorée de nos phases.

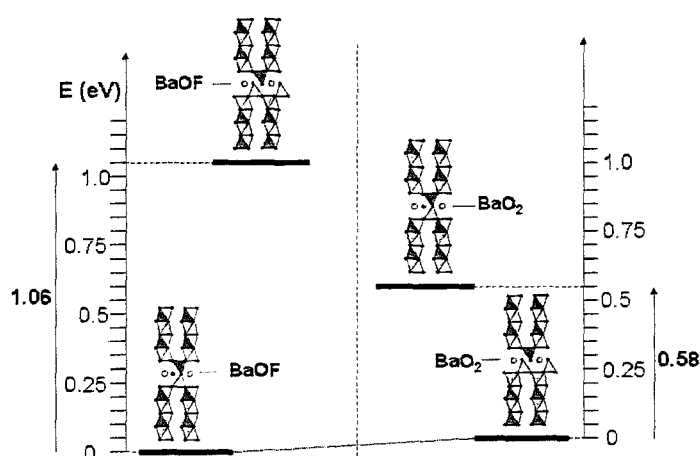


Figure III-6 : Analyse des densité d'état (DOS)

Par comparaison, nous allons évaluer les conséquences de la mise en commun des couches $[BaOX]$ qui conduit d'une structure 2D à une structure 3D sur les propriétés électroniques de nos phases. Les densités d'états partielles (PDOS) pour les deux modèles réels $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $BaCoO_{3.8}$ sont représentées par la figure III-7. Sans rentrer dans l'analyse poussée de ses diagrammes, on peut en tirer trois conclusions principales :

- Les deux composés ont des bandes de valence comparable essentiellement formée du recouvrement orbitalaire O_{2p} et Co_{3d} . La représentation de la densité d'état suggère que les deux composés sont métalliques avec un recouvrement de bandes au-delà du niveau de Fermi. Les mesures de conductivité détaillée ultérieurement ont montré un comportement semi conducteur, dans notre cas le niveau de Fermi est très proche du gap et les erreurs commises sur les calculs peuvent conduire à une surévaluation des largeurs de bande et à un déplacement du gap. Il est important de noter la présence d'un gap 0.8eV pour la structure non connectée $BaCoO_{3.8}$ alors qu'on observe plutôt un pseudo gap avec la bande anti-liante dans le cas du modèle connecté $Ba_6Co_6FO_{16}$.

- L'élargissement de la bande de valence dans $Ba_6Co_6FO_{16}$ est dû à la contribution des cobalts en environnement tétraédriques et des oxygènes formant les tétraèdres comme le montre la PDOS. Ce phénomène illustre parfaitement la transformation de la structure 3D en une structure plutôt 2D.

- L'orbital 2p du fluor forme une bande isolée d'environ 0.7eV de largeur confirmant ainsi le caractère ionique du fluor qui est uniquement stabilisé dans la structure par les ions Ba^{2+} qui l'entourent. Ce dernier n'interviendra donc pas dans les propriétés électriques et dans la connectivité magnétique de ces phases.

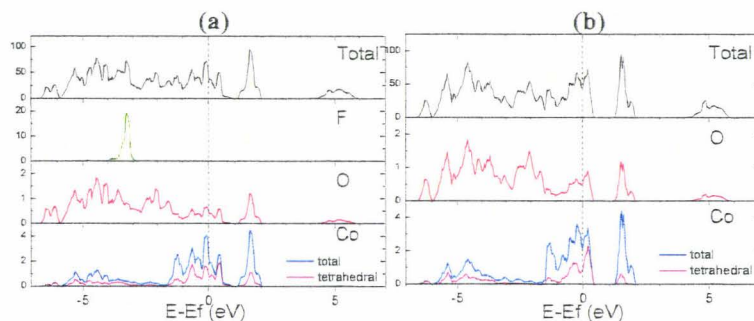


Figure III-7 : Analyse des densités d'états partielles : (a) $Ba_6Co_6FO_{16}$ et (b) $BaCoO_{3.8}$

III.3.6 - Détermination de la valence du cobalt

Par analogie aux études menées sur les phases $BaCoO_{3,8}$, l'influence de la valence du cobalt sur l'ensemble des sites de nos deux composés oxyfluorés est fondamentale sur les phénomènes électroniques et magnétiques de ces phases. Deux techniques d'analyse complémentaires ont été utilisées : dosage chimique du redox du cobalt, et diffraction des neutrons. Nous allons examiner un à un les résultats parfois contradictoires. Notre analyse est également influencée par les études menées sur les composés oxychlorures équivalents qui sont regroupés dans plusieurs publications et dans la thèse de Matthieu Kauffmann [Kauffmann 2006, Thèse Kauffmann 2007].

III.3.6.a - Dosage chimique

Le dosage est le même que celui utilisé pour $Ba_2Co_9O_{14}$ et est largement détaillé en annexe III. Rappelons qu'il s'agit d'un dosage en retour du Fe^{2+} excédentaire après la réaction de réduction du Co^{3+}/Co^{4+} en Co^{2+} suivant le bilan : $Co^{3+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Fe^{3+}$.

Pour nos phases oxyfluorées, la principale difficulté est l'étape de dissolution du solide dans une solution acide concentrée qui est très lente, et on peut craindre des phénomènes « parasites » quant à l'oxydation du cobalt. En fait, deux schémas peuvent être déduits des données bibliographiques basées sur $BaCoO_{3,8}$ et sur les oxychlorures. Dans tous les cas, on considère une large préférence des sites tétraédriques pour du Co^{IV} . En fait, comme couramment dans ce type d'oxydes, les calculs de bond-valence (Tableau III-1.a) ne permettent pas de trancher. En effet, comme nous le verrons la compétition entre valence Co^{III}/Co^{IV} et les configurations Haut spin et Bas-spin est telle que les sites résultent d'une mixité entre divers états formels. Dans les trimères Co_3O_9 et tétramères Co_4O_{12} , la valence moyenne dépend de la présence des lacunes oxygénées ou non. Pour les oxychlorures isotypes, ces mêmes analyses ont conduit à un ordre parfait Co^{IV} tetra Co^{III} octa suivant les formules $Ba_6Co^{IV}_2Co^{III}_4ClO_{15,5}$ et $Ba_5Co^{IV}_2Co^{III}_3ClO_{15}$.

Le degré d'oxydation formel du cobalt déduit de la formule $Ba_6Co_6FO_{16}$ est +3.5. Le dosage du cobalt détaillé n'est pas très reproductible mais conduit à une valeur de 3.36 qui ne permet de conclure. Pour $Ba_5Co_5FO_{15}$, la valeur attendue est +3.4 mais la valeur moyenne tirée des dosages peu reproductibles conduit à +2.99. Dans ce cas nous attribuons la différence à des impuretés liées à la difficulté de la synthèse décrite plus haut. Rappelons que le composé pulvérisé est préparé dans un excès de BaF_2 et qu'une étape de lavage est nécessaire.

III.3.6.b - Diffraction des neutrons à T ambiante

Nous avons utilisé le poids important des atomes d'oxygène vis-à-vis de la diffraction des rayons X pour tenter de distinguer la présence de lacune ou non dans les deux phases préparées. Ces lacunes d'oxygène peuvent apparaître aux niveaux des couches $[BaO_3]$ impliqués dans les sites octaédriques comme dans l'isotype $Ba_6Co_6ClO_{15.5}$ [Kauffmann 2006], $BaCoO_{2.6}$, $BaCoO_{2.74}$... [Boulahya 2005] ou alors au niveau des couches $[BaOF]$ qui séparent les deux tétraèdres comme annoncé pour la phase $Ba_5Fe_4PtClO_{12.5}$ [Leib 1987]. Ce dernier résultat est toutefois troublant car il implique des dimères tétraédriques lacunaires au niveau du sommet commun. (Figure III-8)

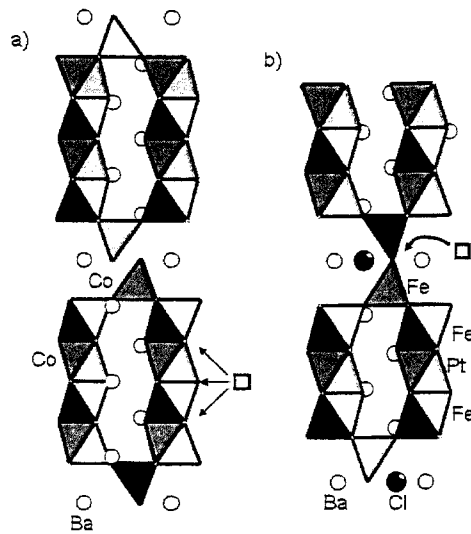


Figure III-8 : structure et lacunes dans (a) 12-H $BaCoO_{2.6}$ et (b) $Ba_5Fe_4PtClO_{12.5}$

Les poudres de $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{15}$ pures après vérification par DRX ont été enregistrées à température ambiante au Laboratoire Léon Brillouin sur le diffractomètre 3T2 ($\lambda = 1.226123\text{\AA}$) dans le domaine angulaire de $10.62 - 121.92^\circ$ avec un pas de 0.05° . La structure des composés est affinée à l'aide du programme Fullprof en utilisant une fonction pseudo-Voigt. Les paramètres de maille et les coordonnées atomiques de départ sont comparables à ceux obtenus à partir de l'affinement DRX sur monocristal.

$Ba_6Co_6FO_{16}$. La structure est affinée à partir du modèle initial structural connu. L'affinement du profil laisse apparaître la présence de deux faibles pics d'impureté qui n'étaient pas visible en

DRX. Les domaines angulaires correspondant sont exclus du diagramme. Les paramètres de maille obtenus sont : $a = 5.6718$ (1) Å et $c = 14.2988$ (4) Å avec des facteurs de confiance finaux $\chi^2 = 2.83$, $R_{\text{Bragg}} = 9.79\%$, $R_f = 9.38\%$, $R_p = 14.2\%$, et $R_{wp} = 16.0\%$. Tous les sites oxygénés s'affinent à 100% d'occupation. En fait, seul le site O4 commun aux deux tétraèdres s'affine à 83%, mais sans modification notable des valeurs de R. Cependant comme nous l'avons mentionné lors de l'affinement de la structure par DRX sur monocristaux, l'oxygène O4 est splitté, une ambiguïté au niveau de son site d'occupation était prévisible. De plus, les facteurs d'agitation thermique des atomes de baryum Ba3, oxygènes O4 et fluor au niveau de la couche [BaOF] sont anormalement élevés, confirmant une vibration anormale au niveau de l'ensemble de la couche « moins compacte ». La formule de ce composé est donc $Ba_6Co_6FO_{16}$.

$Ba_5Co_5FO_{13}$: Les zones correspondant à 3 pics non identifiés sont exclues du diagramme. Les paramètres de maille après affinement sont : $a = 5.6913$ (1) Å et $c = 23.7186$ (5) Å et les facteurs d'accord finaux $\chi^2 = 3.73$, $R_{\text{Bragg}} = 8.89\%$, $R_f = 7.16\%$, $R_p = 15.9\%$, et $R_{wp} = 14.3\%$. Aucune ambiguïté n'est remarquée pour cet affinement dans lequel tous les anions O^{2-} s'affinent spontanément à 100%. La formule retenue $Ba_5Co_5FO_{13}$ ne contient pas de lacune en oxygène. Comme dans $Ba_6Co_6FO_{16}$, le split des atomes d'oxygènes au niveau de la couche [BaOF] s'accompagne de valeurs d'agitations thermiques isotropiques plus élevées que la normale.

Bilan

- Dans $Ba_6Co_6FO_{16}$, les tétraèdres étant considérés comme tétravalents, l'électroneutralité du composé impose une distribution aléatoire Co^{+3} / Co^{+4} dans le tétramère d'octaèdres, le degré d'oxydation formel du cobalt dans le tétramère d'octaèdre est $Co^{+3.25}$ (25% $Co^{+4} / 75\%Co^{+3}$), le calcul de BV ne contredit pas cette observation. Il est à noter que dans les phases 5H et 12H- $BaCoO_{3.8}$, on observe ce même type de distribution des charges dans les octaèdres. En fait on a une réelle délocalisation électronique via des échanges directs Co-Co ($d_{Co-Co} = 2.406(0)\text{Å}$) dans ces unités. Re-précisons que la diffraction de neutrons sur $Ba_6Co_6ClO_{16.8}$ conduit à $\delta = 0.5$. Le degré d'oxydation du cobalt dans $Ba_5Co_5FO_{13}$ est de +3.4. Elle implique une mise en ordre de charge $Co^{III}_{octa} Co^{IV}_{tetra}$ idéale. Ce même résultat est identique à l'analyse de $Ba_5Co_5ClO_{13}$.

III.4 - Propriétés et structures magnétiques

La répartition des charges suggérées implique des comportements électroniques et magnétiques complexes qu'il nous a semblé important de caractériser et de comprendre. Encore une fois, le cas des composés $\text{BaCoO}_{3,\delta}$ très similaires et les phases oxychlorures isotypes nous serviront de références quand à l'attribution des états magnétiques propres à chaque site cristallographique et à la compréhension des mécanismes en interaction.

III.4.1 - $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$

La courbe III-9 (a) représente l'évolution de la susceptibilité magnétique χ et l'inverse de la susceptibilité magnétique χ^{-1} en fonction de la température. On observe un accident en dessous de $T = 126$ K, qui correspond à une température de Néel. Au dessus de cette température de transition, la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ suit une loi de Curie-Weiss $\chi(T) = C/(T-\theta)$ avec $C = 5.81$ emu. K. mol⁻¹ (moment effectif $P_{\text{eff}} = \sqrt{8C} = \sqrt{8/p}$ où p est la pente de la droite $\chi^{-1} = f(T)$) et $\theta = -278$ K. La valeur négative élevée de la constante de Curie - Weiss θ indique des couplages antiferromagnétiques prédominants. Le moment effectif calculé à partir de la pente dans le domaine paramagnétique est de 6.82 μB /unité formulaire (u.f.). Enfin, la courbe d'aimantation à 4K de 0 à 3T montre la présence d'un moment magnétique résiduel quasi-nul, d'où des couplages AF compensés dans l'ensemble du système solide (figure III-9 (b)). On peut dès lors également exclure la possibilité de structure non-colinéaire « *spin-canting* » qui conduirait à un moment net.

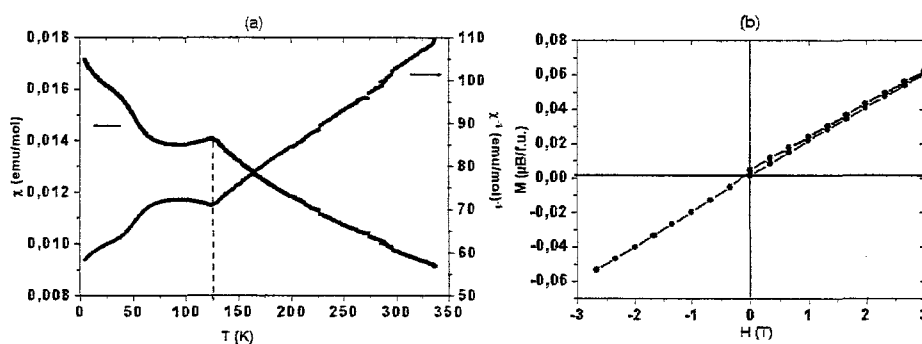


Figure III-9 : (a) Evolution de la susceptibilité χ et de l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} en fonction de la température. (b) Evolution de l'aimantation en fonction du champ.

III.4.2 - $\text{Ba}_5\text{Co}_3\text{FO}_{13}$

La courbe III-10 (a) représente l'évolution de la susceptibilité magnétique χ et l'inverse de la susceptibilité magnétique χ^{-1} en fonction de la température. Dans le cas de $\text{Ba}_5\text{Co}_3\text{FO}_{13}$ on observe également une transition paramagnétique \rightarrow antiferromagnétique à une température $T_N = 122\text{K}$, $C = 6.72 \text{ emu. K. mol}^{-1}$, $\theta = -311\text{K}$ et $P_{\text{eff}} = 6.97\mu\text{B/u.f.}$ Ces valeurs sont déduites du domaine haute température, la courbe de l'inverse de χ étant légèrement concave. De la même manière, la transition magnétique est visuellement moins nette mais sera confirmée par l'étude par diffraction des neutrons à venir. L'allure de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ au passage de T_N suggère une transition plus « progressive » de l'état paramagnétique vers l'état antiferromagnétique stable à l'état fondamental.

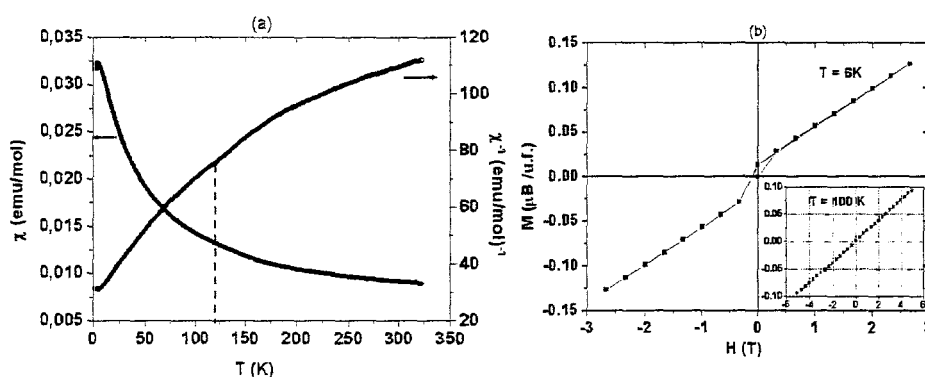


Figure III-10 : (a) Evolution de la susceptibilité χ et de l'inverse de la susceptibilité χ^{-1} en fonction de la température. (b) Evolution de l'aimantation en fonction du champ.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ à 100K et 6K sont représentées par la figure III-10 (b). Alors qu'à 100K, la courbe ne montre pas de moment magnétique résiduel (normal dans l'état paramagnétique), à 6K, on distingue un moment magnétique très faible résiduel $M_s = 0.02\mu\text{B/u.f.}$ Il est attribué à la présence d'impuretés dans l'échantillon, l'obtention de $\text{Ba}_5\text{Co}_3\text{FO}_{13}$ rigoureusement pur étant toujours problématique (synthèse en tube scellé, mélange non stœchiométrique ...etc). Dans leur étude de l'oxychlorure isotype $\text{Ba}_5\text{Co}_3\text{ClO}_{13}$, Yamaura *et al* [Yamaura 2001] et Mathieu Kauffmann [Thèse Kauffmann 2007] ont observé un comportement similaire, avec un moment résiduel faible mais variable d'un échantillon à l'autre. Pour cet oxychlorure (également obtenu en condition non stœchiométrique), l'ouverture d'une

hystérésis très faible peut être interprétée par la présence d'une infime quantité d'impureté magnétique. Rappelons que les phases concurrentielles $BaCoO_3$ et $BaCoO_{3,5}$ sont toutes ferromagnétiques [Pardo 2004-b, Boulahya 2005, Jacobson 1980]

III.4.3 - Interprétation

Les valeurs des moments effectifs tirées des courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température nous permettent, en théorie, de trouver les configurations de spin portées par chacun des atomes de cobalt. Il faut cependant relativiser notre interprétation en raison du couplage spin-orbite important (mais difficilement accessible) actif pour les cations du cobalt. Comme nous l'avons déjà évoqué, l'autre particularité de Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+} ... réside dans la possibilité de stabiliser, en plus des configurations de spin « classiques » *Haut Spin* (HS) et *Bas Spin* (BS), une configuration de spin supplémentaire appelée *Spin Intermédiaire* (SI) [Korotin 1996, Fauth 2002]. Aussi, plusieurs configurations de spin sont à considérer, en fonction du degré d'oxydation des atomes de cobalt ($Co^{3+} 3d^6$ ou $Co^{4+} 3d^5$) et de leur environnement oxygéné (octaédrique ou tétraédrique dans nos phases) [Radaelli 2002, Hu 2004]. Le tableau III-2 présente les différentes configurations de spin possibles.

Tableau III-2 : Configurations de spin possibles des atomes Co^{3+} et Co^{4+} en environnement oxygéné octaédrique ou tétraédrique

		Environnement octaédrique	Environnement tétraédrique
Co^{3+}	HS	$t_{2g}^4 e_g^2 : S=2$	$e_g^3 t_{2g}^3 : S=2$
	IS	$t_{2g}^5 e_g^1 : S=1$	/
	BS	$t_{2g}^6 e_g^0 : S=0$	$e_g^4 t_{2g}^2 : S=1$
Co^{4+}	HS	$t_{2g}^3 e_g^2 : S=5/2$	$e_g^2 t_{2g}^3 : S=5/2$
	IS	$t_{2g}^4 e_g^1 : S=3/2$	$e_g^3 t_{2g}^2 : S=3/2$
	BS	$t_{2g}^5 e_g^0 : S=1/2$	$e_g^4 t_{2g}^1 : S=1/2$

Notre interprétation est effectuée sur la base d'un modèle de charges ordonnées et localisées avec les espèces Co^{III} en sites octaédriques et Co^{IV} en sites tétraédriques. Rappelons que dans le cas de $Ba_xCo_6FO_{16}$, il faut considérer un quart des atomes octaédriques comme tétravalent d'après la diffraction de neutrons. En fait, dans ce cas, nous considérons une délocalisation

électronique au sein des tétramères Co_4O_{15} et nous envisageons ces tétramères comme des entités $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{O}_{15}$ dopés par un trou (mobile sur les 4 sites).

Le calcul du moment effectif théorique est réalisé, dans le cas général, par la formule $\mu_{\text{eff}} = g_J \cdot \sqrt{J(J+1)}$ où J est le moment total ($J=L+S$) et g_J est le facteur de Landé défini par la formule $g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$. Dans le cas des métaux de transition, ce calcul

subit l'approximation du moment orbital nul (ou bloqué par le champ cristallin). Dans ce cas, la formule permettant de calculer le moment effectif théorique se simplifie et devient $\mu_{\text{eff}} = 2 \cdot \sqrt{\sum_i n_i \cdot S_i(S_i+1)}$. Cependant, il est difficile d'attribuer de façon certaine une configuration de spin à chaque atome de cobalt étant donné certains effets non pris en compte par la formule approchée du moment effectif. On peut notamment citer d'une part, les effets de covalence des liaisons Co-O, qui peuvent réduire considérablement la valeur du moment effectif, et qui ne sont pas pris en compte. D'autre part, le moment orbital (qui influe à l'inverse sur μ_{eff}) des atomes des cations du cobalt n'est jamais négligeable.

En fait pour l'attribution des configurations électroniques sur chaque site cristallographique, nous allons utiliser (en anticipant) les résultats des structures magnétiques présentés plus tard dans la section III.4.4. Dans nos phases, (ainsi que dans l'ensemble des oxychlorures correspondants) les moments localisés sur les sites tétraédriques, dans les domaines magnétiquement ordonnés, sont compris entre 2 et 3 μB . Ils sont attribués à du Co^{4+} *spin intermédiaire* ($e_g^3 t_{2g}^2$ $S=3/2$). Cette hypothèse sera justifiée ultérieurement (voir chapitre III.4.4.c).

Ainsi les valeurs de μ_{eff} expérimentales sont le mieux expliquées par :

$$\underline{\text{Ba}_2\text{Co}_6\text{FO}_{16}}: \mu_{\text{eff}}(\text{exp}) = 6.82 \mu_{\text{B}}/\text{u.f.}; 2 \text{Co}^{\text{IV}}_{\text{tetra}} \text{ S.I. } (S=3/2) + 4\text{Co}^{\text{III}}_{\text{octa}} \text{ B.S. } (S=0); \mu_{\text{eff}}(\text{theo}) = 5.47 \mu_{\text{B}}/\text{u.f.} \rightarrow g_S = 2.5$$

$$\underline{\text{Ba}_2\text{Co}_5\text{FO}_{15}}: \mu_{\text{eff}}(\text{exp}) = 6.72 \mu_{\text{B}}/\text{u.f.}; 2 \text{Co}^{\text{IV}}_{\text{tetra}} \text{ S.I. } (S=3/2) + 4\text{Co}^{\text{III}}_{\text{octa}} \text{ B.S. } (S=0); \mu_{\text{eff}}(\text{theo}) = 5.47 \mu_{\text{B}}/\text{u.f.} \rightarrow g_S = 2.45$$

Ici la valeur de $g_S \sim 2.45-2.5$ correspond au facteur de Landé idéal à utiliser pour faire coïncider parfaitement $\mu_{\text{eff}}(\text{theo})$ et $\mu_{\text{eff}}(\text{exp})$. Cette valeur est assez classique pour les cations du cobalt et sa déviation de 2.0023 (g de l'électron seul) traduit la contribution de couplage spin-orbite dans le moment effectif.

III.4.4 - Structures magnétiques

III.4.4.a - Principe expérimental

Pour établir les structures magnétiques des composés, des diffractogrammes de neutrons au refroidissement ont été enregistrés au Laboratoire Léon Brillouin. Les mesures sont effectuées sur diffractomètre G41 en utilisant les mêmes poudres qui ont servi pour la détermination des lacunes en oxygène par diffraction des neutrons. Les gammes de température explorée sont : $Ba_6Co_6FO_{16}$: 1.5 à 150K dans un domaine de $2\theta = 6^\circ - 85.9^\circ$ avec un pas de 0.1° et $Ba_5Co_5FO_{13}$: 1.4 à 150K dans un domaine de $2\theta = 4^\circ - 83.9^\circ$ avec un pas de 0.1° . La longueur d'onde du rayonnement neutronique est : 2.4260\AA .

De manière générale, deux phases sont affinées, l'une correspondant à la phase/structure nucléaire et l'autre à la phase/structure magnétique. Les structures magnétiques des 2 composés sont affinées dans le G.S. P1 qui nous permet de considérer chaque atome indépendamment. Bien sûr les normes des moments magnétiques sur les positions équivalentes sont contraintes égales. On attribue les mêmes paramètres de maille et de profils aux deux phases.

III.4.4.b - Affinement des structures magnétiques

➤ $Ba_6Co_6FO_{16}$

La figure III-11 représente les diffractogrammes enregistrés à différentes températures lors du refroidissement de $Ba_6Co_6FO_{16}$. En dessous de la température de transition $T_N = 126K$ déterminée lors de la mesure de susceptibilité magnétique, on voit apparaître des pics satellites d'origine magnétique. La structure magnétique de $Ba_6Co_6FO_{16}$ a été affinée en gardant en mémoire celle de l'isotype au chlore $Ba_6Co_6ClO_{13.5}$ déterminée en parallèle de mon travail de thèse [Kauffmann 2006]. Toutes les raies magnétiques ont pu être indexées dans une maille qui double le paramètre c . Le vecteur de propagation est donc $(0, 0, \frac{1}{2})$. La structure magnétique a été affinée à l'aide de programme Fullprof.

Le vecteur de propagation $(0, 0, \frac{1}{2})$ attribué à la phase magnétique implique un dédoublement de la périodicité magnétique associé à un retournement des moments suivant la translation associée. Après l'affinement du profil, les positions atomiques déduites de la détermination structurale sur monocristal sont introduites dans la phase nucléaire. Ces positions atomiques sont affinées dans la limite du raisonnable, en considérant la faible fenêtre angulaire disponible.

La seconde partie de l'affinement consiste à introduire dans la phase magnétique les atomes potentiellement magnétiques, notamment dans le cas de $Ba_6Co_6FO_{16}$, les atomes de cobalt. Les deux atomes de cobalt Co1 et Co2 en 2i et l'atome Co3 en 2h ont chacun deux positions équivalentes (x, y, z) et $(x, y, -z)$. Six positions atomiques sont donc entrées dans la maille magnétique. L'absence de pics magnétiques $(0, 0, h)$ implique que les moments magnétiques sont parallèles à l'axe c . Notons qu'au même titre que la théorie des groupes a permis de valider la structure magnétique de $Ba_2Co_9O_{14}$ (section II.3.3.b), des calculs identiques ont été réalisés pour la phase isotype $Ba_6Co_6ClO_{15.5}$ (même groupe d'espace, même vecteur k , mêmes sites cristallographiques des atomes magnétiques) et valident l'orientation possible des moments suivant c et la structure finale [Thèse Kauffmann 2007]. En considérant les deux positions Co et Co' dans l'unité asymétrique, dérivant de chaque site Co de la structure, les configurations de spins possibles pour chaque site sont parallèles $Co \uparrow Co' \uparrow$ ou anti-parallèles $Co \uparrow Co' \downarrow$, tous les spins étant alignés selon l'axe c .

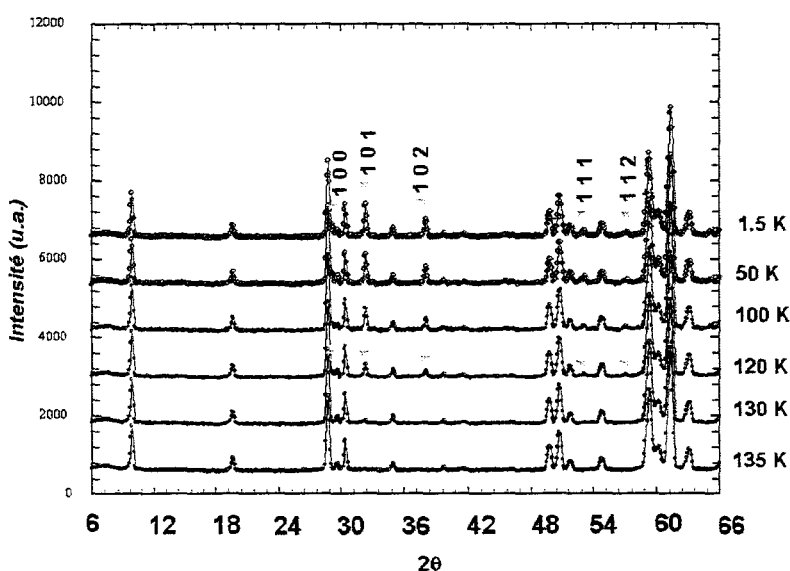


Figure III-11: Thermodiffractogrammes de $Ba_6Co_6FO_{16}$ avec l'indexation des pics satellites magnétiques

Il apparaît très clairement que les Co3 dans les sites 2h tétraédriques sont couplés de manière antiferromagnétiques au niveau des dimères de tétraèdre avec un moment magnétique $M = 2.50(4) \mu_B / Co3$. La valeur des moments magnétiques dans les octaèdres occupés par les Co1

et Co2 est plus problématique. Ils s'affinent à des moments magnétiques très faibles mais la considération de ces moments augmente les valeurs de R_{magn} . Le tableau III-3 résume les positions atomiques des atomes de cobalt, les moments magnétiques et les facteurs de confiance lorsque les Co1 et Co2 ont un moment magnétique nul et la tableau III-4 lorsqu'on insère un moment magnétique de ± 0.5 pour le Co1 et de ± 0.6 pour le Co2. C'est le premier modèle qui est retenu comme valable, en bon accord avec la configuration *Bas Spin* suggérée pour Co1 et Co2.

Tableau III-3 Résultats de l'affinement de la structure magnétique avec un moment nul dans les tétramères d'octaèdre

Atomes	X	Y	Z	M (μB)
Co3	2/3	1/3	0.12434(0)	2.50(4)
Co3'	2/3	1/3	0.87566(0)	2.50(4)

$$\chi^2 = 2.41, R_{\text{Bragg nucl}} = 5.26\%, R_{\text{magn}} = 11.7\%$$

Tableau III-4 Résultats de l'affinement de la structure magnétique avec un moment dans les tétramères d'octaèdre

Atomes	X	Y	Z	M (μB)
Co3	2/3	1/3	0.12434(0)	2.47(5)
Co1	1/3	2/3	0.23763(0)	0.44(8)
Co2	1/3	2/3	0.41205(0)	0.57 (9)
Co2'	1/3	2/3	0.58795(0)	0.57(9)
Co1'	1/3	2/3	0.76237(0)	0.44(8)
Co3'	2/3	1/3	0.87566(0)	2.47(5)

$$\chi^2 = 2.43, R_{\text{Bragg nucl}} = 5.65\%, R_{\text{magn}} = 13.8\%$$

La figure III-12 (a) représente le diffractogramme obtenu après affinement de la structure magnétique et (b) l'évolution en fonction de la température des moments dans les tétraèdres. Le moment apparaît en dessous de T_N et la saturation est atteinte dès 75K.

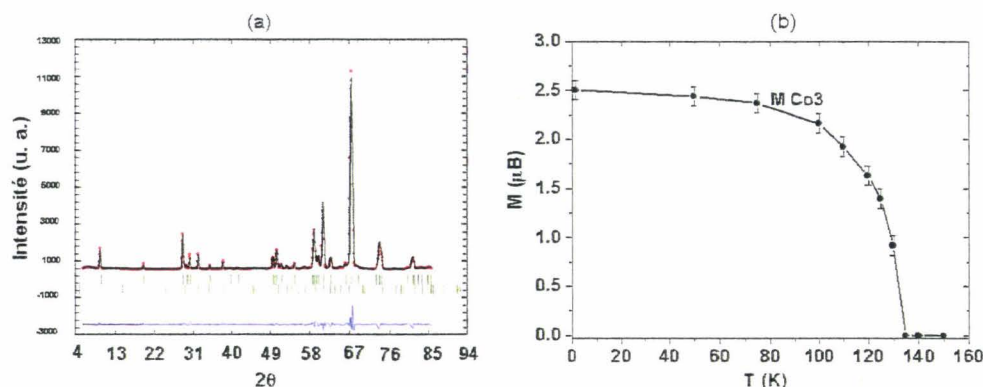


Figure III-12: (a) Diagramme de diffraction neutrons de $Ba_6Co_6FO_{16}$ à 1.5K après affinement de sa structure magnétique (b) : évolution des moments magnétiques $M(Co3)$ dans les tétraèdres en fonction de la température.

➤ $Ba_5Co_5FO_{13}$

La figure III-13 représente les diffractogrammes enregistrés aux différentes températures lors du refroidissement de $Ba_5Co_5FO_{13}$. Comme on peut le voir sur cette figure en dessous de la température de Néel, $T_N = 122K$, les satellites magnétiques apparaissent. Contrairement à l'oxyfluorure $Ba_6Co_6FO_{16}$, la maille nucléaire et la maille magnétique de $Ba_5Co_5FO_{13}$ sont les mêmes mais certains pics magnétiques « violent » les extinctions du groupe d'espace nucléaire $P6_3/mmc$. Dans ce cas, le vecteur de propagation est $(0, 0, 0)$ ce qui est normal en considérant que les 4 cations tétraédriques qui interviennent dans la périodicité magnétique (Cf. cas précédent) sont déjà inclus dans la maille nucléaire. Par contre, l'indexation des pics magnétiques montre la présence de pics $(0, 0, l)$ et l'absence de pics $(h, k, 0)$, ce qui implique que dans $Ba_5Co_5FO_{13}$, contrairement aux trois oxyhalogénures isotypes (tétramère F et Cl et trimère Cl), les moments magnétiques s'alignent dans le plan (a,b) et non pas suivant c . Ce résultat est particulièrement surprenant à ce stade de notre étude, et mérite un approfondissement de notre interprétation de ces phénomènes.

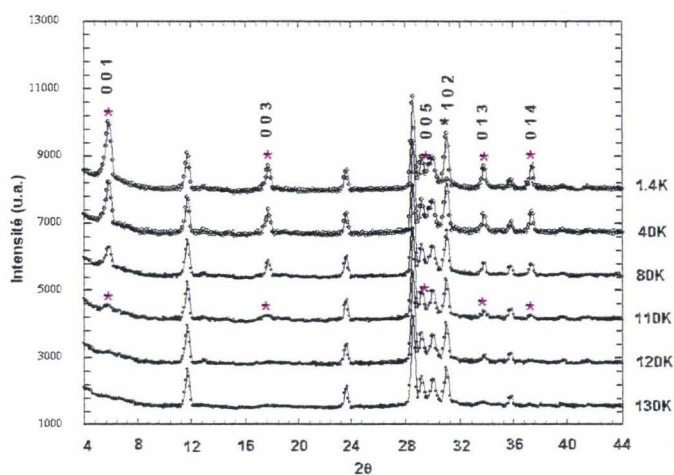


Figure III-13 : Thermodiffractogramme de $Ba_2Co_5FO_{13}$ avec indexation des pics d'origine magnétique.

Tous les spins étant dans le plan (a,b), nous avons testé les modèles les plus simples avec les spins parallèles et anti-parallèles dans les dimères Co_2O_7 (moments // à l'axe a). Encore une fois même si le calcul n'est pas présenté ici, la validité du modèle magnétique final (alignement et sens des moments en interaction) a été validée par le calcul de théorie des groupes, mais implique cette fois des solutions complexes qui se rapprochent fortement des résultats déjà reportés pour $Ba_2Co_9O_{14}$ (section II.3.3.b). La figure III-14 représente les diffractogrammes expérimentaux et calculés obtenus après affinement de la structure magnétique avec indexation des pics magnétiques.

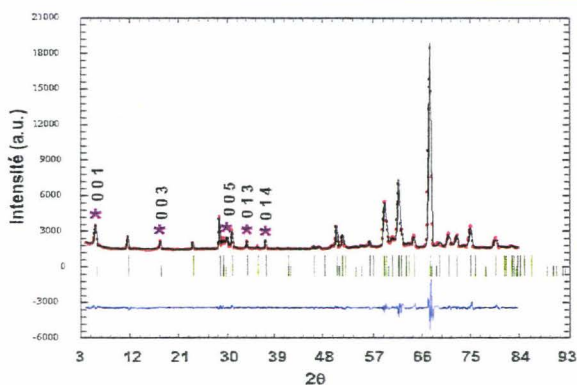


Figure III-14 : Diffractogramme de neutrons après affinement de la structure magnétique à 1.5K, les pics magnétiques sont indexés.

- Il apparaît clairement que les Co3 dans les sites tétraédriques sont couplés de manière antiparallèle dans un même dimère avec des moments locaux $M_x = \pm 1.94(4) \mu\text{B} / \text{Co3}$.
- De plus, Co2 (au centre du trimère d'octaèdre) s'affine à un moment magnétique de $M_x = \pm 0.24(4) \mu\text{B} / \text{Co2}$ avec $R_{\text{magn}} = 4.44\%$. Cette valeur, bien que faible est significative car si $M_x\text{Co2}$ est contraint nul, le facteur de confiance magnétique augmente très fortement jusqu'à $R_{\text{magn}} = 16.43\%$.
- Enfin, Co1 (en périphérie des trimères d'octaèdres) s'affine à $M_x = \pm 0.057. \mu\text{B} / \text{Co1}$. Imposer son moment magnétique nul n'a pas d'incidence sur le profil du diffractogramme et sur la valeur du facteur de confiance magnétique. Ce dernier est donc nul. Le tableau III-5 résume les résultats de l'affinement.

Tableau III-5 : Positions atomiques des atomes de cobalt et les moments magnétiques obtenus pour les Co2 et Co3 à 1.4K

Atomes	X	Y	Z	M (μB)
Co2a	0	0	0	0.24(4)
Co2b	0	0	1/2	-0.24(4)
Co3a	1/3	2/3	0.81215(0)	1.94(4)
Co3b	1/3	2/3	0.68785(0)	-1.94(4)
Co3c	2/3	1/3	0.31215(0)	-1.94(4)
Co3d	2/3	1/3	0.18785(0)	1.94(4)

$\chi^2 = 4.76$, $R_{\text{Bragg nucl}} = 3.40\%$, $R_{\text{Bragg magn}} = 4.40\%$

La figure III-15 nous donne la variation des moments magnétiques des cobalts magnétiques Co2 et Co3 en fonction de la température. En fait on remarque que le moment faible localisé au centre des trimères Co_3O_{12} apparaît dans une étape ultérieure à la mise en ordre magnétique tridimensionnelle des tétraèdres les uns avec les autres. Cette redistribution apparente est probablement à l'origine de la courbe particulière de la susceptibilité inverse et de la signature particulière au passage de T_N . Dans tous les cas, comme nous le verrons plus tard, malgré l'absence de moments **localisés** et **ordonnés** (décelables par diffraction de neutrons), le rôle de connecteurs magnétiques des sous unités trimériques et tétramériques est évident. Il faut donc en conclure un magnétisme diffus, itinérant, ou désordonné en leur sein qui est validé par ce moment résiduel sur Co2. Par comparaison aux autres phases de la famille, l'exaltation de ce moment est probablement due à l'orientation particulière des moments dans le plan (a,b).

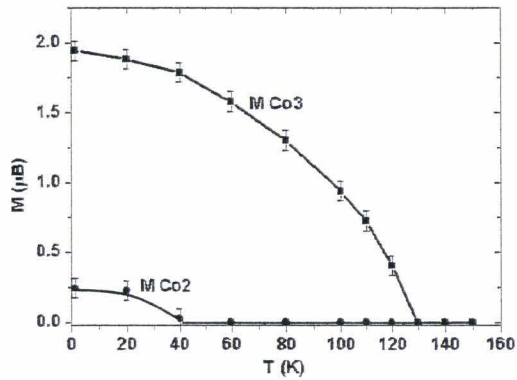


Figure III-15 : Evolution des moments magnétiques des cobalts magnétiques Co3 tétraédrique et Co2 octaédrique.

Les structures magnétiques déduites de l'affinement de $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$ sont représentées dans les figures III-16 (a) et (b) respectivement.

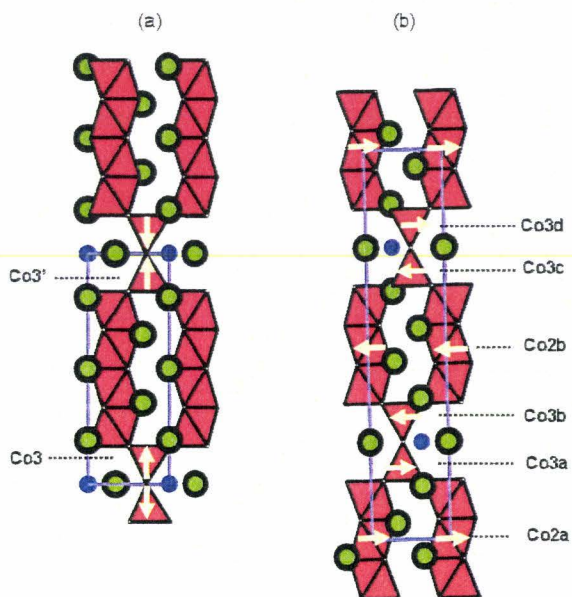


Figure III-16 : Structure magnétique de (a) $Ba_6Co_6FO_{16}$ et (b) $Ba_5Co_5FO_{13}$

III.4.4.c - RMN du ^{19}F : une sonde pour le magnétisme environnant

Etant donné l'excellente sensibilité de la résonance magnétique nucléaire (RMN) par rapport à : i) le noyau ^{19}F et ii) le paramagnétisme environnant le noyau sondé, nous avons tenté de mettre en évidence cette nuance entre les deux composés fluorés via cette technique. Rappelons que pour ces deux phases le fluor des couches $[\text{BaOF}]$ est dans un environnement local presque-identique, en considérant la structure moyenne des deux composés et en négligeant les effets de distances discutés plus tard.

➤ *Protocole expérimental*

Les échantillons ont été analysés par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du noyau ^{19}F . Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 400 à 9.4 T (fréquence de Larmor du ^{19}F = 376.3 MHz) en utilisant une sonde MAS-2.5mm qui autorise des vitesses de rotation importantes (jusqu'à 35 kHz). Les spectres ont été enregistrés grâce à une séquence d'écho de spin (90° - τ - 180° - τ). Un champs radiofréquence de 75 kHz a été utilisé pour les pulses 90° et 180° ; le temps d'écho τ a été synchronisé sur la vitesse de rotation (30 kHz) et fixé à 267 μs . Les spectres ont été enregistrés avec un nombre d'accumulations compris entre 5120 et 10240, séparées par un délai de relaxation de 2s. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport au composé CaF_2 ($\delta_{\text{iso}} = -108$ ppm).

➤ *Résultats*

Nous nous contenterons d'analyser les spectres de manière sommaire afin d'en dégager les caractéristiques principales. Du fait des moments locaux comparables portés sur les six atomes Co3 entourant chaque F^- (moments effectifs identiques à haute température et moments locaux affinés à 2.5 μB et 1.94 μB pour respectivement $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ et $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{15}$ à basse température) et les moments nuls portés par les Co1 apicaux aux F^- , on s'attend à des déplacements chimiques comparables pour les deux composés. En fait, l'orientation des moments magnétiques (liée aux orbitales occupées) nous apparaît comme le facteur le plus important pouvant influencer sur ce shift. Les spectres obtenus pour les deux composés et pour BaF_2 sont présentés sur la figure III.17. Les bandes de rotation sont distinguées par une astérisque et nous devons nous focaliser seulement sur la résonance isotrope.

- Tout d'abord l'intensité des bandes de rotation et la largeur des résonances sont caractéristiques d'une interaction dipolaire $F-M_{\text{paramagn}}$.

- Le caractère unique de la résonance principale pour les 2 composés confirme nos études structurales et la localisation du fluor uniquement dans les couches $[BaOF]$.

- Les paramètres de la résonance isotrope de ces phases (déplacement chimique, largeur à mi-hauteur, ...) sont très différents entre $Ba_5Co_5FO_{13}$ (-10 ppm très semblable à BaF_2) et $Ba_6Co_6FO_{16}$ (-190 ppm), ce qui traduit la nature différente de l'interaction magnétique en termes d'orientation des spins. Des études complémentaires (calcul DFT en fonction de l'orientation des moments magnétiques locaux sont envisagées).

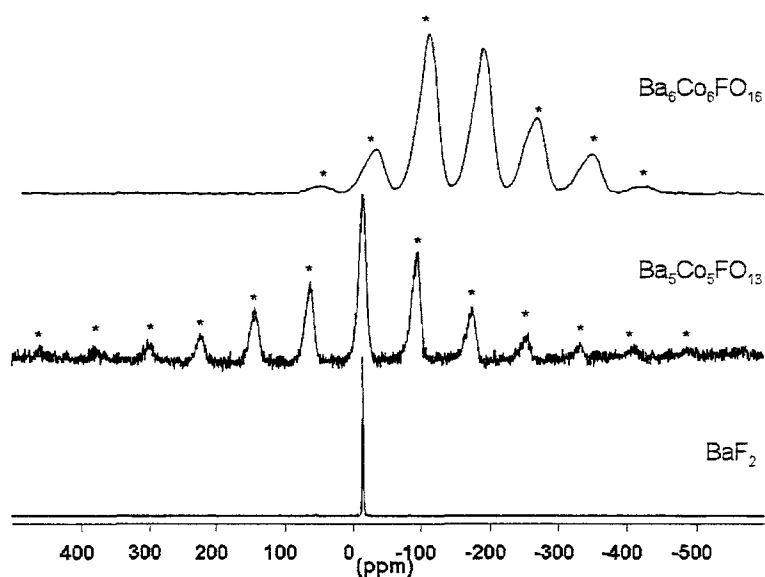


Figure III-17 : Spectres RMN ^{19}F de $Ba_6Co_6FO_{16}$, $Ba_5Co_5FO_{13}$ et BaF_2 .

III.4.4.d - Les points particuliers du magnétisme des fluoro-cobaltites ; comparaison avec les oxychlorures

Le tableau III-6 résume les particularités magnétiques (domaine paramagnétique et domaine ordonné) des composés oxychlorures et oxyfluorures qui seront comparées dans cette discussion. Rappelons que ces études ont été menées en parallèle au laboratoire. Pour bien

comprendre les données de ce tableau, précisons également que dans le cas des oxychlorures les sous-unités linéaires (trimères ou tétramères) sont associées à des moments faibles, d'après les données de neutrons. Cependant, négliger ces moments locaux ne conduit pas à des changements significatifs sur la qualité des affinements, d'où les gammes de moments annoncées pour ces sites cristallographiques.

Tableau III-6 : Données extraites du domaine paramagnétiques et caractéristiques des structures magnétiques des différents halogéno-cobaltites comparées.

Composé	Données extraites du domaine paramagnétique		Interprétation	Caractéristiques des structures magnétiques		
	a (Å) – c (Å) S.G.	μ_{eff} (mB/u.f.) θ_C (K)		T_N (K)	Vecteur k	Moments affinés (μ_B)
10H- $Ba_5Co_5FO_{13}$	5,689(1) – 23,700(2)	6,97	2 $Co(3)^{4+}$ IS (S=3/2)	122	[000]	$Co(3) \rightleftharpoons 1,94(4)$
	P6 ₃ /mmc	-311	2 $Co(1)^{3+}$ BS (S=0)			$Co(1) : 0$
			1 $Co(2)^{3+}$ BS (S=0)			$Co(2) \rightleftharpoons 0,24(4)$
6H- $Ba_6Co_6FO_{16}$	5,668(1) – 14,227(2)	6,82	2 $Co(3)^{4+}$ IS (S=3/2)	126	[001/2]	$Co(3) : \uparrow\downarrow 2,50(4)$
	P-6m2	-278	2 $Co(1)^{3+}$ BS (S=0)			$Co(1) : 0$
			2 $Co(2)^{3+}$ BS (S=0)			$Co(2) : 0$
10H- $Ba_5Co_5ClO_{13}$	5,698(1) – 24,469(3)	9,21	2 $Co(3)^{4+}$ IS (S=3/2)	110	[000]	$Co(3) : \uparrow\downarrow 2,21(7)$
	P6 ₃ /mmc	-766	2 $Co(1)^{3+}$ HS (S=2)			$Co(1) : \uparrow\downarrow 0 - 0,61(7)$
			1 $Co(2)^{3+}$ BS (S=0)			$Co(2) : \uparrow\downarrow 0 - 0,35(8)$
6H- $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$	5,671(1) – 14,456(3)	11,26	2 $Co(3)^{4+}$ IS (S=3/2)	135	[001/2]	$Co(3) : \uparrow\downarrow 2,85(7)$
	P-6m2	-983	2 $Co(1)^{3+}$ HS (S=2)			$Co(1) : \uparrow\downarrow 0 - 0,53(9)$
			2 $Co(2)^{3+}$ BS (S=0)			$Co(2) : \uparrow\downarrow 0 - 0,54(9)$

III.4.4.d.1 - Confirmation de la configuration Bas Spin des Co^{III} octaédriques : étude de la solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{16,\delta}$

Pour les deux composés oxyfluorés, l'attribution du Co^{III} B.S. en site octaédrique est basée sur la valeur des moments effectifs dans le domaine paramagnétique ($\mu_{\text{eff}} = 6.7 - 6.8 \mu_B/\text{u.f.}$). De plus, ces configurations électroniques sont compatibles avec les moments faibles ou nuls affinés dans ces sites à partir de la diffraction des neutrons. Cependant, ces deux composés diffèrent du cas des oxychlorures dans lesquels les cations $Co1$ périphériques des sous-unités tétramères et trimères ont été attribués à du Co^{III} H.S pour justifier les moments effectifs forts ($Ba_6CoClO_{15,5}$).

$\mu_{\text{eff}}=11,26 \mu\text{B/u.f.}$ et $Ba_5Co_5ClO_{13}$, $\mu_{\text{eff}}=9,21 \mu\text{B/u.f.}$). Pour ces deux composés chlorés, on considère alors une redistribution électronique en dessous de T_N étant donné les structures magnétiques affinées, cf. valeurs des M_{Co} , dans le Tableau III.6. La préparation et l'étude des composés de la solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{16-\delta}$ peut donc nous apporter certaines informations concernant l'état de spin dans les tétramères Co_4O_{13} .

Synthèse : Commençons par donner brièvement la méthode de synthèse et quelques caractéristiques structurales de la solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{16-\delta}$. Les différents termes ont été préparés pour $x=0,25, 0,5$ et $0,75$ en mélangeant $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ et $Ba_6Co_6FO_{16}$ en quantités stœchiométriques, soit $1-x : x$. Les mélanges ont été finement broyés dans un mortier en agate puis portés à 900°C en creuset d'alumine.

L'évolution des paramètres de maille affinés sur poudre en fonction de la valeur de x est présentée figure III-18. Le paramètre de maille a est quasiment inchangé quelque soit la valeur de x tandis que le paramètre de maille c diminue quand x augmente. Ce résultat est en bon accord avec le remplacement progressif de « gros » anions chlore par de petits anions fluors au sein des couches $[BaOX]$. Encore une fois, la RMN du noyau ^{19}F permet de valider l'hypothèse structurale selon laquelle le fluor (et le chlore) n'occupe qu'un site unique de manière désordonnée (occupation statistique Cl/F). Les spectres de la solution solide sont présentés sur la figure III.19 et ne montrent qu'une résonance isotrope.

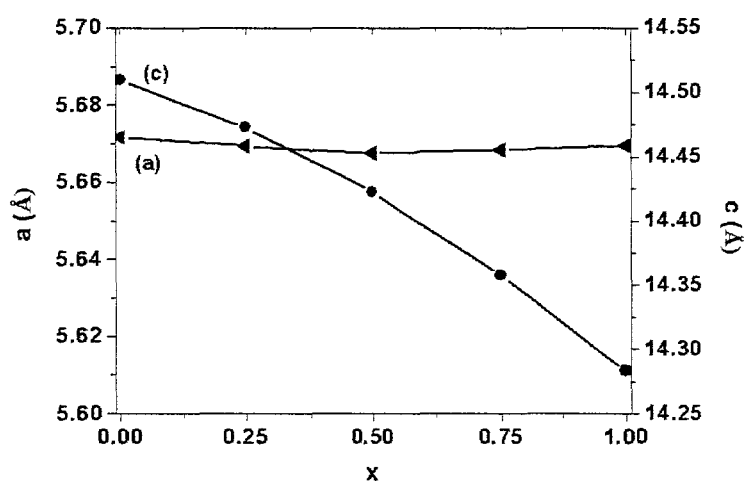


Figure III-18 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de x pour les membres de la solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{16-\delta}$.

La figure III-20 (a) présente l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les compositions $x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1 de la solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{16}$. Pour chacun des composés, le passage du domaine paramagnétique au domaine antiferromagnétique à T_N est clairement marqué et se situe dans une zone de température comprise entre 145 et 125 K.

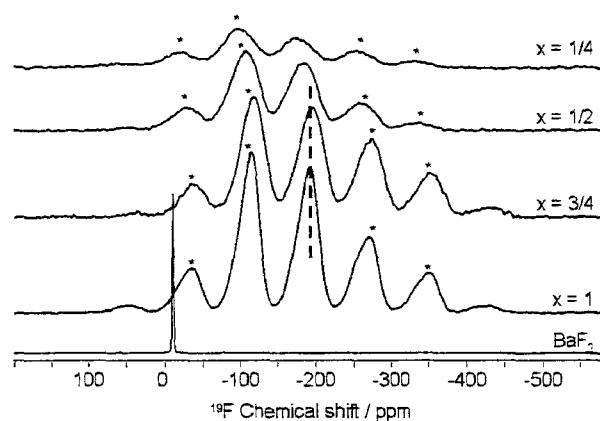


Figure III.19 : spectres de RMN du noyau ^{19}F de la solution solide $Ba_6Co_6F_xCl_{(1-x)}O_{16}$

Il n'existe pas, à première vue, de relation claire entre l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique et le rapport F/Cl dans ces matériaux. Cependant, si nous déterminons la pente de la courbe $\chi^{-1}=f(T)$ dans le domaine paramagnétique (linéaire), et que nous comparons la valeur de ces pentes pour chaque composition, nous pouvons en déduire que la pente augmente continûment avec la valeur de x (figure III-20 (b)). En d'autres termes, la substitution des atomes de chlore par des atomes de fluor entraîne une diminution progressive du moment effectif dans le domaine paramagnétique. Il semble donc possible de « contrôler » l'état de spin des atomes de cobalt octaédriques dans les tétramères Co_4O_{13} par substitution F/Cl.

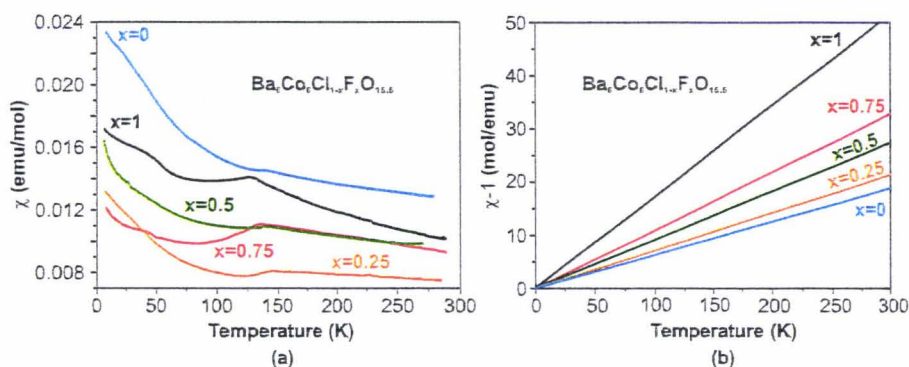


Figure III-20 : La solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15.5}$ (a) évolution thermique de la susceptibilité magnétique et (b) représentation de la pente de la courbe $\chi^{-1}=f(T)$ déduite du domaine paramagnétique

En considérant une modification de la configuration des Co^{III} périphériques des sous-unités linéaires suivant la présence de F^- ($\rightarrow Co^{III}$ BS) ou Cl^- ($\rightarrow Co^{III}$ HS) dans leurs environnement local, nous pouvons résumer l'état de spin des atomes magnétiques dans la solution solide par la formule générale : $Ba_6(Co^{4+}_{1S})_2(Co^{3+}_{BS})_2(Co^{3+}_{HS})_{2-2x}(Co^{3+}_{BS})_{2x}Cl_{1-x}F_xO_{16.6}$. Elle traduit bien le passage de x Co^{III} HS en x Co^{III} BS par substitution de x atomes de chlore par x atomes de fluor.

Il est donc possible de calculer, pour chaque terme de la solution solide, la valeur de moment effectif théorique engendré par les états de spin proposés pour les atomes de cobalt. Pour le calcul du moment effectif correspondant nous utilisons $g_s = 2.5$, valeur qui rend compte « idéalement » de la contribution de spin-orbite pour les deux composés oxyfluorés. Ainsi, on a :

$$\mu_{eff} = 2,5 \times \sqrt{2 \times \frac{3}{2} \times \frac{5}{2} + (2 - 2x) \times 2 \times 3}. \text{ Notons que la valeur de } g_s = 2,5 \text{ que nous avons}$$

déterminé est en bon accord avec des valeurs de g_s dans d'autres phases cobaltites. Par exemple, il a été calculé que $g_s = 2,28$ dans le matériau $LaCoO_3$ [Zobel 2002]. Le tableau 3.5 présente les moments effectifs expérimentaux et calculés par la formule approchée corrigée pour chacun des membres de la solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{16.6}$. Le bon accord entre moments effectifs théoriques et expérimentaux est remarquable et valide l'hypothèse de la transformation $HS \rightarrow BS$ de l'état de spin de $Co(1)$ par substitution des atomes de chlore par des atomes de fluor.

Tableau III-6 : Moments effectifs expérimentaux et théoriques de chaque membre de la solution solide $Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$

$Ba_6Co_6(Cl_{1-x}F_x)O_{15,5}$	μ_{eff} expérimental ($\mu\text{B/u.f.}$)	μ_{eff} théorique ($\mu\text{B/u.f.}$)
x=0	11,26	11,04
x=0,25	10,58	10,15
x=0,5	9,35	9,18
x=0,75	8,54	8,10
x=1	6,82	6,82

III.4.4.d.2 - Effet de « Pression chimique » induite par l'halogène

Au vu des résultats précédents, la nature de l'halogène semble jouer un rôle important sur la configuration de spin du cobalt octaédrique terminal Co(1). Les composés oxychlorure et oxyfluorure diffèrent principalement par la valeur du paramètre de maille c. Les paramètres de maille affinés sur poudre sont $a=5,670(1)\text{\AA}$, $c=14,516(1)\text{\AA}$ et $V=404,1(1)\text{\AA}^3$ pour $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ et $a=5,6683(5)\text{\AA}$, $c=14,277(3)\text{\AA}$ et $V=397,25(9)\text{\AA}^3$ pour $Ba_6Co_6FO_{16}$. La substitution des atomes de chlore par des atomes de fluor entraîne donc une compression du paramètre c d'environ 2%. Par analogie avec des travaux récents sur l'influence de la pression hydrostatique sur l'état de spin dans des matériaux à base de cobalt, nous pouvons dès lors suggérer un effet de type « pression chimique » pour expliquer la transformation HS \rightarrow BS de l'état de spin de Co(1). En effet, il a été montré pour des composés de formulation $La_xSr_{1-x}CoO_3$ [Vanko 2006, Lengsdorf 2007] qu'en augmentant la pression (jusqu'à 14 GPa), on pouvait induire une transition continue de spin d'un état Haut Spin vers un état Bas Spin. On peut dans notre cas imaginer un effet similaire mais au lieu de la pression externe, on induit, par substitution du chlore par le fluor, une pression interne.

L'influence des liaisons chimiques semble ainsi jouer un rôle important quant aux configurations de spin adoptées par les atomes de cobalt octaédriques comme cela a déjà été rapporté [Demazeau 1992-a, Demazeau 1992-b]. Un mécanisme plausible permettant d'expliquer ce changement de configuration de spin fait intervenir l'atome de baryum qui participe aux couches [BaOF] et [BaOCl]. En effet, cet atome de baryum est situé à la verticale de l'atome de cobalt terminal des unités trimères et tétramères (atome apical) et influe donc directement sur l'atome Co(1). Dans le cas des composés oxyfluorures, les distances Ba-Co(1) sont de $3,432(2)\text{\AA}$ et $3,450(2)\text{\AA}$ pour $Ba_5Co_5FO_{15}$ et $Ba_6Co_6FO_{16}$ respectivement tandis qu'elles sont plus longues

dans le cas des composés oxychlorures ($3,600(2)$ Å et $3,58(2)$ Å pour $Ba_5Co_5ClO_{15}$ et $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$). Ainsi, le remplacement de chlore par du fluor induit un déplacement de l'atome de baryum apical, atome de baryum qui va appliquer une « pression chimique » sur l'atome de cobalt Co(1) (figure III-21). Cet effet de compression initie l'état de spin de Co(1), le faisant passer d'un état HS à un état BS par augmentation de la pression interne.

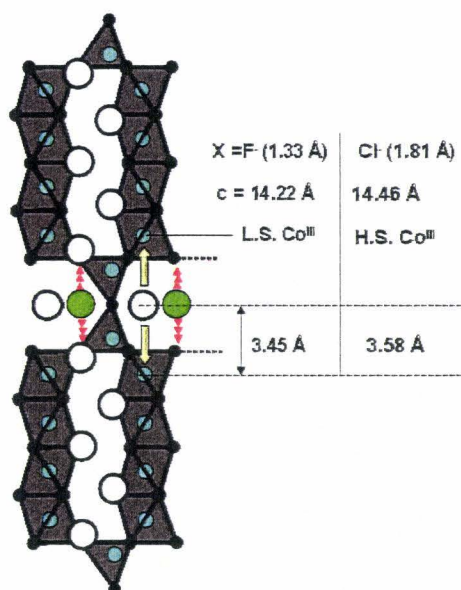


Figure III-21 : Représentation schématique du mécanisme de pression interne induite par les atomes de baryum sur les atomes de cobalt Co(1) via l'effet de l'halogène sur l'espace inter-blocs.

III.4.4.d.3 - Stabilisation de la configuration Co^{4+} Spin Intermédiaire en environnement tétraédrique

L'attribution de la configuration Co^{4+} Spin Intermédiaire ($S=3/2 \rightarrow 3$ électrons célibataires $\rightarrow 3 \mu_B/Co$) s'est faite sur la base des valeurs des moments magnétiques déterminées à partir des données de diffraction des neutrons à basse température dans les composés oxychlorures ($\sim 1.94 \mu_B/Co(3)$ dans $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $\sim 2,50 \mu_B/Co(3)$ dans $Ba_5Co_5FO_{15}$). En effet, considérer des configurations Co^{4+} Bas Spin ($S=1/2 \rightarrow 1 \mu_B/Co$) ou Co^{4+} Haut Spin ($S=5/2 \rightarrow 5 \mu_B/Co$) dans ces composés impliquerait soit une contribution orbitale géante, soit une dilution du moment local trop importante par des effets de type covalence des liaisons Co-O, par rapport aux valeurs

affinées expérimentalement sur les sites tétraédriques. L'assignation d'un état électronique *Spin Intermédiaire* pour un atome Co^{4+} en environnement tétraédrique pose cependant quelques problèmes au vu de récents calculs théoriques effectués sur des métaux de transition 3d qui démontrent qu'une telle configuration n'est pas stable pour un tétraèdre parfait [Pouchard 2001, Pouchard 2003].

En fait, il ne faut pas oublier que dans l'ensemble des composés de ce type, la cristallographie a clairement montré le split du sommet apical des tétraèdres sur 3 positions périphériques. Ce split est important car il peut dévier l'oxygène à plus de 0.8 Å de sa position idéale (selon le composé considéré). Ainsi, nous tenons pour responsable de la stabilisation de cette configuration S.I., la modification du champ cristallin et la levée de dégénérescence qui s'en suit. La figure III-22 (a) présente l'orientation des orbitales t_{2g} d'un atome en environnement tétraédrique. Dans le tétraèdre idéal, chaque orbitale est à égale distance du sommet oxygéné et les niveaux électroniques correspondant sont représentés par les cases quantiques (figure III-22 (b)) : a) deux cases quantiques correspondant aux orbitales e_g (les plus éloignées de l'oxygène de pointe) avec l'énergie la plus basse ($E = -\frac{3\Delta}{5}$). b) trois cases quantiques correspondant aux

orbitales t_{2g} (les plus proches de l'oxygène de pointe) avec l'énergie la plus haute ($E = \frac{2\Delta}{5}$). A partir de cette répartition des niveaux énergétiques, les configurations Bas Spin ($e_g^4 t_{2g}^1$) et Haut Spin ($e_g^2 t_{2g}^3$) dépendent du champ cristallin et correspondent aux deux cas extrêmes de remplissage des cases quantiques. Sur la figure III-22 (a) est représenté le déplacement de l'oxygène délocalisé de sa position centrale idéale : il se rapproche clairement de l'orbitale $t_{2g,3}$ qui est de ce fait défavorisée par rapport aux orbitales $t_{2g,1}$ et $t_{2g,2}$. Il en résulte un éclatement des niveaux énergétiques des niveaux t_{2g} (figure III-22 (b-c)) avec deux cases quantiques favorisées d'énergie plus basse ($t_{2g,1}$ et $t_{2g,2}$) et une case quantique défavorisée de haute énergie ($t_{2g,3}$). Le remplissage qui découle de notre diagramme énergétique est donc $e_g^3 t_{2g}^2$ (S = 3/2).

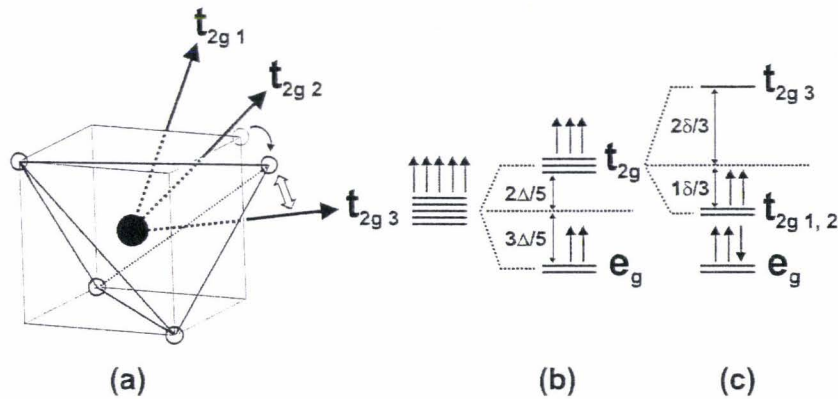


Figure III-22 : (a) orientation des orbitales t_{2g} d'un atome en environnement tétraédrique, (b) remplissage des cases quantiques en configuration Haut Spin et (c) remplissage des cases quantiques en configuration Spin Intermédiaire

III.4.4.d.4 - Blocs élémentaires ferromagnétiques.

Comme le montrent les figures III-23 (a) et (b), en dépit de l'orientation différente des moments d'un oxyfluorure à l'autre, la structure magnétique peut être décrite sur la base de blocs élémentaires ferromagnétiques, le couplage inter-bloc AF étant localisée à l'interface qui sépare les dimères Co_2O_7 en deux. Ces couplages ferromagnétiques intra-bloc sont également observés pour les deux oxychlorures $Ba_5Co_5ClO_{13}$ et $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ et pour les oxydes 5H- et 12H- $BaCoO_3$.

δ.

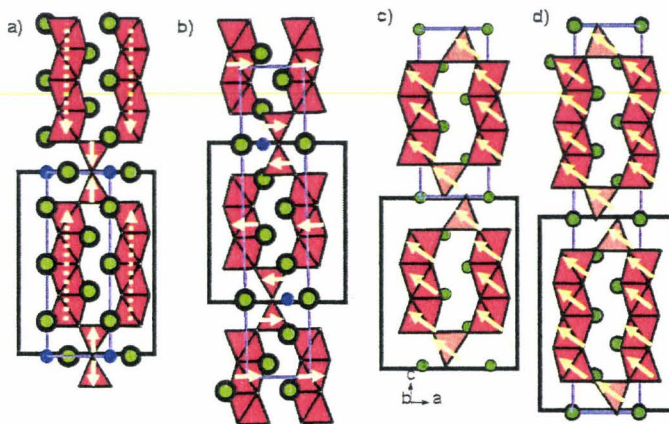


Figure III-23 : Représentation des blocs élémentaires ferromagnétiques dans la structure magnétique de (a) $Ba_6Co_6FO_{16}$ (b) $Ba_5Co_5FO_{15}$, (c) 5H- $BaCoO_{2,8}$ (d) Hypothétique 12H- $BaCoO_{2,6}$

En effet pour l'oxyde 5H, à basse température, le composé adopte une structure entièrement ferromagnétique avec des moments affinés de 3,1 à 3,5 μB sur les atomes octaédriques et de 4,2 μB sur les atomes tétraédriques (figure III-23 (c)). Tous les moments dévient de l'axe c via un angle de « *canting* » de 63° , cet angle étant à priori responsable du faible moment à saturation observé à 4 K avec un champ de 16 teslas (1,7 $\mu\text{B}/\text{Co}$). Aussi il a été suggéré, dans ce cas, la création de domaines qui annulent la composante coplanaire des moments mais ce n'est qu'une hypothèse [Boulahya 2005, Maignan 2006].

La $12\text{H}\text{-BaCoO}_{2,6}$ est formé d'unités tétramères Co_4O_{15} connectées à leurs extrémités à des tétraèdres isolés CoO_4 (bloc élémentaire 6H). Les auteurs rapportent une structure entièrement ferromagnétique le long de l'axe c, avec des moments de 1 μB et 3,2 μB dans les sites octaédriques et tétraédriques respectivement [Jacobson 1980]. Cependant, l'étude de la structure magnétique du composé est très peu détaillée et certains points sont contestables. En outre, en considérant les caractéristiques similaires des courbes d'aimantation de la forme 5H et de la forme 12H, il a également été supposé une structure ferromagnétique inclinée de c suivant un angle proche de 63° [Maignan 2006] et l'existence de domaines compte tenu du faible moment à saturation mesuré (1,2 $\mu\text{B}/\text{Co}$ sous un champ de 5 teslas [Hébert 2007]). La figure III-23 (d) représente cette structure magnétique hypothétique de $12\text{H}\text{-BaCoO}_{2,6}$.

III.4.4.d.5 - Rôles des sous-unités linéaires : connecteurs ferromagnétiques

Dans les unités trimères $\text{Co}^{3+}_3\text{O}_{12}$ ou tétramères $\text{Co}^{3+}_4\text{O}_{15}$, les moments magnétiques tels qu'ils ont été affinés à partir des données de diffraction des neutrons à basse température sont faibles voire nuls, en bon accord avec les moments effectifs déterminés via les mesures de susceptibilité magnétique. Ce caractère Bas Spin ($S=0$) des atomes Co^{3+} explique assez mal les couplages magnétiques tridimensionnels qui apparaissent à des températures de Néel assez élevées. Ces quelques points particuliers indiquent des phénomènes magnétiques relativement complexes au sein des oligomères linéaires. Dans les phases cobaltites et halogéno-cobaltites comparées ici, les unités trimères Co_3O_{12} et tétramères Co_4O_{15} , alignées le long de l'axe c, sont en étroite relation avec le caractère monodimensionnel de la perovskite $2\text{H}\text{-BaCoO}_3$ malgré une valence différente des atomes de cobalt. Dans de telles entités formées d'octaèdres joints par les faces, le recouvrement orbitalaire peut se faire de deux façons différentes : par liaison directe métal – métal via les orbitales t_{2g} ce qui donne lieu à des recouvrements de type $\sigma\text{-}t_{2g}$ ou $\Pi\text{-}t_{2g}$ ou par super échange M-O-M à 90° . Etant donné les distances Co-Co relativement courtes dans ces

unités Co_3O_{12} ou Co_4O_{15} , le couplage direct métal – métal est vraisemblablement prédominant. Pour nos composés où l'ensemble des atomes Co^{3+} sont associés à une configuration Bas Spin, nous devons envisager le rôle de connecteurs linéaire ferromagnétiques via un mécanisme de transfert de charge, s'apparentant à du ferromagnétisme itinérant créé au sein de la bande de conduction électronique.

III.4.4.d.6 - Orientation des moments : rôle de l'interface inter-blocs

Dans les deux oxychlorures et dans l'oxyfluorure $6H-Ba_6Co_6FO_{16}$, l'analyse des données de diffraction des neutrons a montré que les moments portés par les atomes magnétiques sont alignés selon l'axe c. Ce n'est pas le cas dans l'oxyfluorure $10H-Ba_5Co_5FO_{13}$ dans lequel les moments sont alignés dans le plan (a,b). Dans ce cas, un rapprochement important des deux cations tétraédriques Co^{4+} et une distorsion importante des dimères tétraédriques est à noter avec des paramètres géométriques considérablement modifiés ($Ba_6Co_6FO_{16}$: distance Co-Co $\sim 3,47$ Å, Co-O $\sim 1,78$ Å, et angle Co-O-Co $\sim 155^\circ$ $Ba_5Co_5FO_{13}$: distance Co-Co $\sim 3,31$ Å, Co-O $\sim 1,87$ Å, et angle Co-O-Co $\sim 125^\circ$, figure III-24 (a) et (b)). Cette distorsion importante modifie vraisemblablement l'orientation des orbitales t_{2g} impliquées dans le recouvrement. On peut aussi supposer une modification du diagramme énergétique orbitalaire qui conduirait à des variations dans l'occupation des t_{2g} et à une importante composante dans le plan (a,b) des orbitales magnétiques. La Figure III-24 (c) permet d'envisager la complexité du recouvrement orbitalaire au niveau de l'interface Co-O-Co inter-blocs.

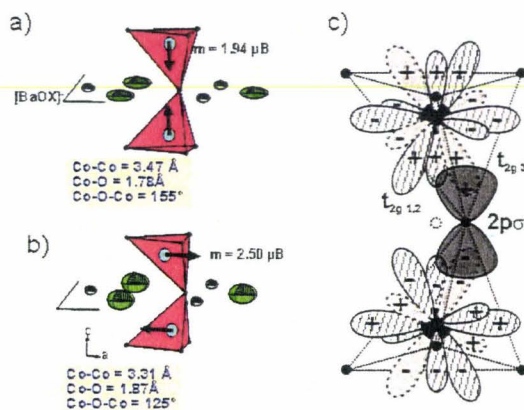


Figure III-24 : Distances interatomiques et moments dans le dimère Co_2O_7 (a) $Ba_6Co_6FO_{16}$ et (b) $Ba_5Co_5FO_{13}$, (c) recouvrement orbitalaire au niveau de l'interface Co-O-Co inter-blocs dans $Ba_5Co_5FO_{13}$

Ce résultat nous semble particulièrement important car il montre une orientation perpendiculaire des moments dans des phases de même structure, et met donc en évidence la « sensibilité orbitale » de l'interface Co-O-Co. En outre, la possibilité d'une orientation intermédiaire des moments dans les composés oxydes 5H et 12H- $\text{BaCoO}_{5.6}$ (angle de canting de 63° par rapport à l'axe c), trouve maintenant un fondement scientifique.

III.4.4.e - Propriétés électriques à basse température

Parallèlement aux mesures de susceptibilité magnétique des mesures de résistivité électrique ont été effectuées sur des barreaux frittés à partir de la poudre de $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ et $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$, de 12 à 285K, sous divers courants imposés. La figure III-25 représente la courbe d'évolution de la résistivité en fonction de la température. On observe pour les deux matériaux un comportement de type semi-conducteur :

$\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$; $0.11 \Omega \cdot \text{cm} \rightarrow 545 \Omega \cdot \text{cm}$, $T \uparrow$ ($i = 1 \text{ mA}$)

$\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$; $0.71 \Omega \cdot \text{cm} \rightarrow 34 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, $T \uparrow$ ($i = 0.1 \mu\text{A}$)

Pour le composé trimérique on remarque une résistivité de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du composé tétramérique. Pour ce dernier, nous pouvons invoquer la présence de Co^{IV} dans les sous-unités linéaires susceptible d'améliorer nettement le transfert électronique.

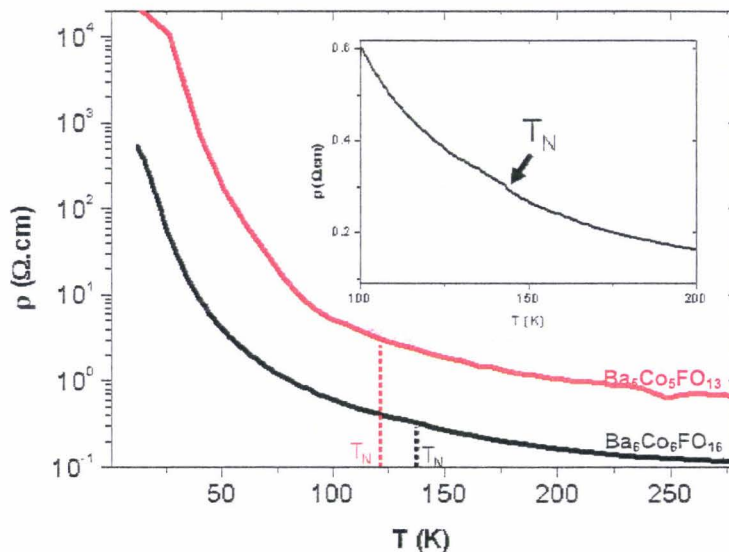


Figure III-25 : Evolution de la résistivité des oxyfluorures dans le domaine de 12-285K

On remarque pour $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ un accident à la température de Néel $T_N = 135$ K, d'où influence du couplage magnétique sur le processus de conduction (en insert de III-25). Ce phénomène est moins évident dans le cas de $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{15}$, même si une nette augmentation de la résistivité au refroidissement s'amorce dans une plage assez large incluant $T_N (= 122$ K). Dans tous les cas, la mise en ordre magnétique se comporte comme un obstacle à la conductivité, en effet les porteurs ne pouvant modifier leur spin pendant le saut électronique, leur mobilité est « contrainte » dans un état magnétiquement ordonné.

Pour différencier les mécanismes de part et d'autre de T_N , nous avons étudié l'évolution de la résistivité en fonction des puissances de la température T^{-1} et $T^{-1/2}$.

La linéarité de ces courbes dans les domaines de température explorés, implique un transport régi par des mécanismes de type « Variable Range Hopping » (noté VRH), c'est-à-dire que la dimensionnalité du système peut être mis en évidence par la linéarité d'une courbe $\log(\rho) = f(T^{-n})$ [Hill 1976, Mansfield 1991].

La linéarité de $\log(\rho) = f(T^{-1})$ implique une conductivité thermiquement activée de type Arrhenius $\rho = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$. En revanche la linéarité de $\log(\rho) = f(T^{-1/2})$ implique un phénomène pouvant être dû à une conductivité monodimensionnelle. Bien entendu, les résultats obtenus sont à relativiser par le caractère pulvérulent de l'échantillon et par la qualité du barreau. Des études similaires ont été menées sur des phases apparentées aux nôtres : entre autres, 2H-BaCoO_3 [Yamaura 1999], $5\text{H-BaCoO}_{2.8}$ [Boulayah 2005], et $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15.5}$ [Thèse Kauffmann. 2007]. Pour BaCoO_3 aucune loi linéaire n'a été mise en évidence, malgré sa structure quasi-1D. En fait, les auteurs argumentent une probable anisotropie électronique en relation avec les fortes interactions anisotropes magnétiques présentes dans cette structure, d'où le caractère quasi-1D. Dans le cas du composé $5\text{H-BaCoO}_{2.8}$, la linéarité parfaite de $\log(\rho) = f(T^{-1/2})$ de 5 à 400 K est caractéristique d'un système localisé 1D de type Anderson. Enfin dans $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15.5}$ qui se rapproche très fortement de nos phases, une loi d'Arrhenius est observée pour $T > T_N$ et un modèle localisé 1D pour $T_N < T$. Les domaines linéaires en fonction de T^{-1} ou $T^{-1/2}$ sont reportés sur la figure III-26.

En fait, les deux composés semblent se comporter comme l'oxychlorure $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15.5}$:

a) Pour $T > T_N$: l'évolution de la résistivité en fonction de la température suit une loi de type Arrhenius au vu de la linéarité de la courbe $\log \rho = f(T^{-1})$. De cette loi peut être déduite l'énergie d'activation $E_a = 0.02\text{eV}$ et 0.03eV pour $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ et $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{15}$ respectivement. Dans ces domaines de température, on peut suggérer une contribution non négligeable de la conductivité

dans le plan (a,b), vraisemblablement aidé par les centres tétraédriques, diffuseurs électronique dans les 3 directions de l'espace. Notons que pour $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$ la validité de ce modèle ne s'étend pas jusqu'à T_N (=122 K), mais jusqu'à ~ 105 K.

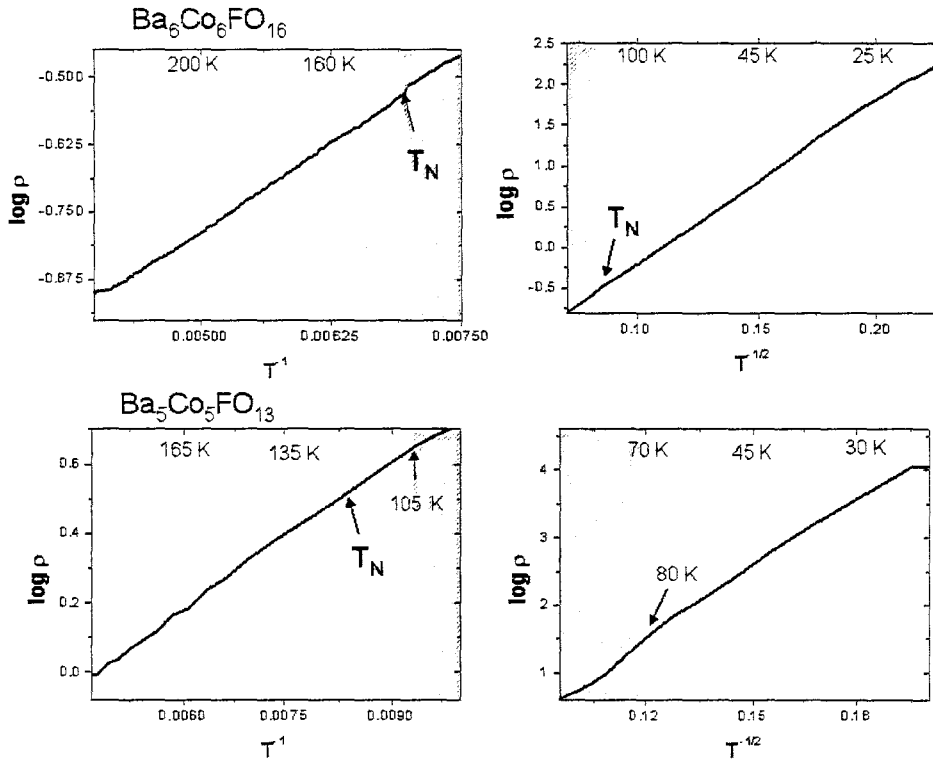


Figure III-26 : Evolution de la résistivité en fonction de T^{-1} et $T^{-1/2}$

b) Pour $T < T_N = 135$ K : dans cette gamme de température, la résistivité du matériau augmente brusquement au fur et à mesure que la température diminue. L'évolution de $\log \rho = f(T^{-1/3})$ montre une linéarité qui est généralement observée, soit pour des mécanismes de type VRH, dans le cas de « Hopping 1D » entre états localisés (localisation de type Anderson [Anderson 1958]), soit dans le cas d'un gap de type Coulomb avec de fortes interactions électrons – électrons indépendantes de la dimensionnalité du système (modèle de type Efros-Shklovskii [Efros 1975]). Compte tenu de la qualité de nos données expérimentales, le modèle type Efros-Shklovskii ne peut pas être totalement exclu. Néanmoins, nous pouvons supposer qu'en dessous de T_N , l'alignement des spins, dû à la mise en place de couplages magnétiques dans le matériau, favorise un chemin de conduction le long de l'axe c. De ce fait, le mécanisme de type

« Hopping 1D » semble l'hypothèse la plus plausible avec une conductivité électronique le long de l'axe c dans les chaînes de polyèdres à base de cobalt. Cependant, n'oublions pas que les mesures de résistivité ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents, et que, par conséquent, le caractère monodimensionnel du chemin de conduction peut être largement atténué par des effets de joints de grains.

III.5 - Comportement thermique et électrique

Suite à la caractérisation électro/magnétique de nos phases dans les basses températures (état s'approchant de l'état fondamental), nous avons entrepris de mener l'étude de leur comportement au chauffage, avec en arrière-pensée la volonté d'établir les caractéristiques intéressantes par rapport à l'aspect électrochimique. Nous verrons que le chauffage sous atmosphère ambiante peut induire des modifications de teneur en oxygène. Outre les transitions structurales observées à très hautes températures, ces variations sont susceptibles d'induire une conductivité mixte qui nous intéresse particulièrement.

III.5.1 - Mise en évidence d'une réduction partielle

III.5.1.a - $Ba_6Co_6FO_{16}$

L'analyse ATD couplée ATG a été effectuée dans le domaine de température allant de l'ambiante à 1200°C au chauffage sous air (Figure III-27). La courbe ATD présente 3 pics exothermiques reliés aux pertes de masses observés en ATG. Les variations au cours de l'analyse thermique peuvent être corrélées aux modifications observées sur les diffractogrammes de rayons X en fonction de la température enregistrés sous la même atmosphère de 25°C à 1000°C (25 – 900°C, $\Delta T = 25^\circ C$ et 900 – 1000°C, $\Delta T = 20^\circ C$) (Figure III-28).

III.5.1.a.1 - *Au chauffage*

Sur la courbe ATD, un premier phénomène exothermique faible et très large est observé dès 400°C. Il se traduit sur la courbe ATG par une perte de masse de 0.22% entre 510° et 800°C. Dans ce domaine thermique, le composé reste monophasé (DRX) mais la courbe d'évolution des paramètres de maille en fonction de la température obtenue après affinement des paramètres de maille sur poudre (figure III-29) montre une évolution inhabituelle des paramètres a et c dans le

domaine de 200°C à 800°C. Nous observons une diminution des paramètres qui vient se superposer à la dilatation de la structure attendue au chauffage. Comme dans le cas du composé $Ba_2Co_9O_{34}$ (chapitre II), nous devons alors considérer que la fluctuation de la ligne d'ATG est réelle. Elle correspond à une réduction partielle via le départ de ~ 0.2 oxygène/u.f.

À partir de 800°C, les paramètres suivent à nouveau une progression linéaire en continuité avec la dilatation initiale se traduisant sur la courbe ATG par un régime « stationnaire » entre 800° et 900°C.

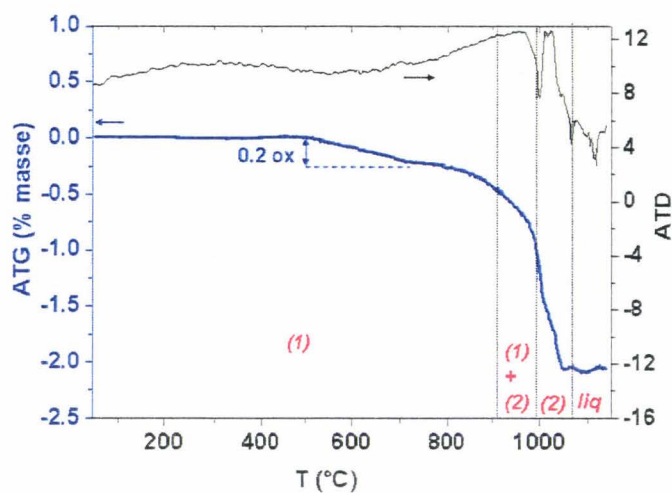


Figure III-27 : Courbe ATD/ATG au cours du chauffage de $Ba_6Co_6FO_{16}$

Ce régime est perturbé dès 910°C (jusqu'à 1000°C) par l'apparition progressive de la phase $BaCo^{2/3+}O_{3-x}$ ($x \sim 0.8$) de type perovskite cubique ($a \sim 4.14\text{\AA}$, Pm-3m). L'apparition de cette phase très réduite se traduit sur l'ATG par une perte de masse de 1.18%. Parallèlement, entre 940°C et 960°C les DRX montrent un mélange de $Ba_6Co_6FO_{16.8}$ (1) et de $BaCoO_{3-x}$ cubique (2) (Figure III-28). La perte de masse observée correspondrait donc à un départ d'oxygène et de fluor.

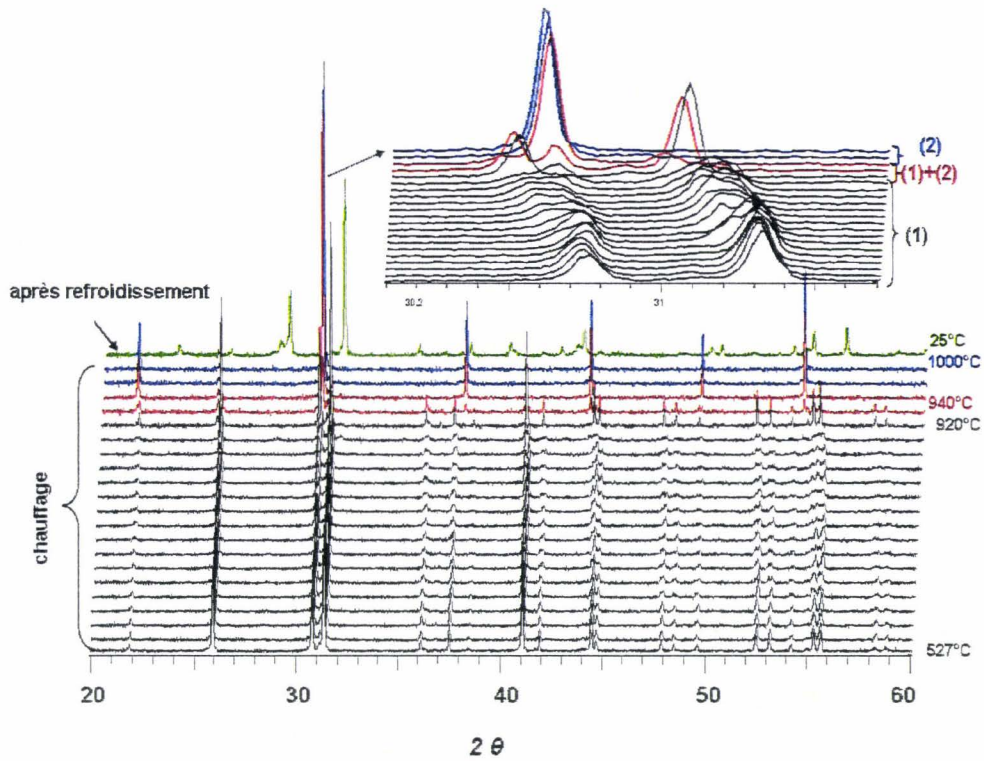


Figure III-28 : Thermo-diffractogramme enregistré au cours du chauffage de $Ba_6Co_6FO_{16}$

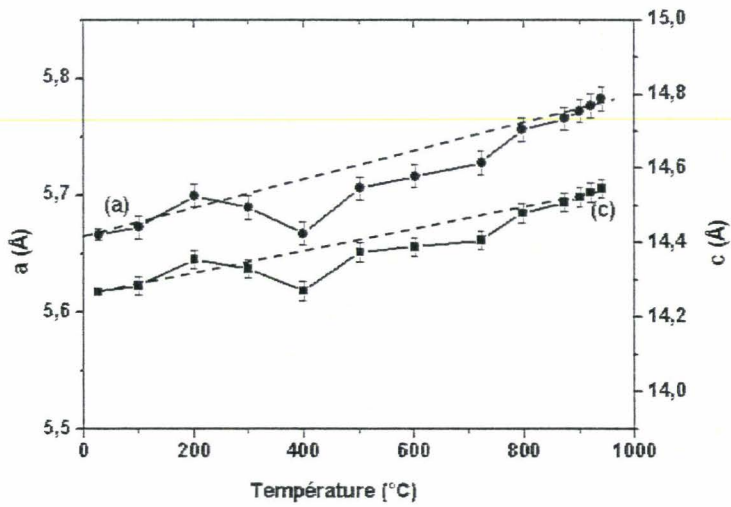


Figure III-29 : Evolution des paramètres de maille de $Ba_6Co_6FO_{16}$ en fonction de la température

Aucun pic d'ATD n'est observable à l'apparition de cette phase. Cependant, la réduction est exacerbée entre 1000 à 1040°C (perte de masse de 0.43%). Cette dernière modification est attribuée à la décomposition de la majorité de l'oxyfluorure (1) restant, en phase (2) observée en DRX de 980°C à 1000°C. Le processus de réduction en $BaCoO_{3-x}$ cubique s'accroît jusqu'à la fusion qui survient aux alentours de 1080°C.

III.5.1.a.2 - Au refroidissement

La courbe d'ATD au refroidissement montre trois pics endothermiques : un premier pic de recristallisation de la phase à 1078°C, les deux derniers pics à 940°C et à 845°C (faible) respectivement correspondent à des transitions de phase (figure III-30). Ces pics s'accompagnent de gains en masse. Les diagrammes de RX représentant l'évolution du composé au cours du refroidissement n'ont pas été collectés, cependant le diagramme DRX enregistré au retour à température ambiante, montre un mélange d'une phase proche de la $12H-BaCoO_{3-x}$ et du composé initial minoritaire. Au refroidissement, les prises de masse observée en ATG permettent de justifier la valence mixte $Co^{3+/4+}$ des deux phases finales présentes. On peut également supposer que la réversibilité partielle de la formation de $Ba_6Co_6FO_{16}$ est due à l'évaporation d'une partie majoritaire du fluor dans les hautes températures.

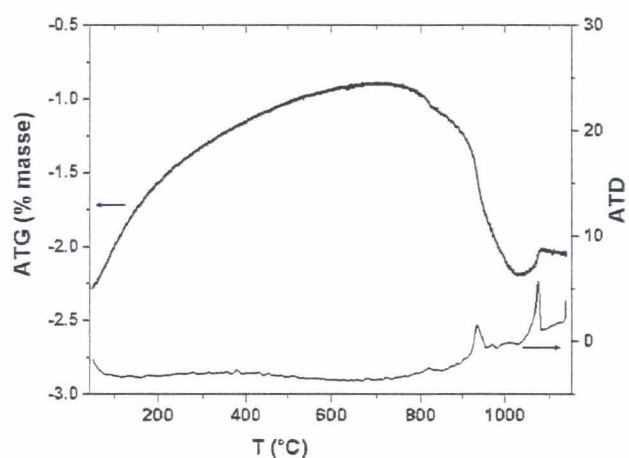


Figure III-30 : Courbe ATD/ATG au cours du refroidissement de $Ba_6Co_6FO_{16}$

III.5.1.a.3 - Influence de la réductibilité sur la conductivité électrique

Les analyses thermiques sont en faveur de mouvements d'ions O^{2-} dans la structure dès 400°C . De la même manière qu'il a été possible de corréler le comportement électrique et thermique de $\text{Ba}_2\text{Co}_6\text{O}_{14}$, nous avons réalisé le suivi de l'évolution de la résistivité en fonction de la température de 298K à 1073K (figure III-31) pour $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$. Elle a été mesurée par la méthode des quatre pointes suivant le protocole décrit dans le chapitre II.1.4. La résistivité diminue au chauffage pour atteindre un second régime plus stable vers 850°K . Le composé $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ est semi-conducteur avec une valeur de conductivité $\sim 40 \text{ S cm}^{-1}$ à 873K .

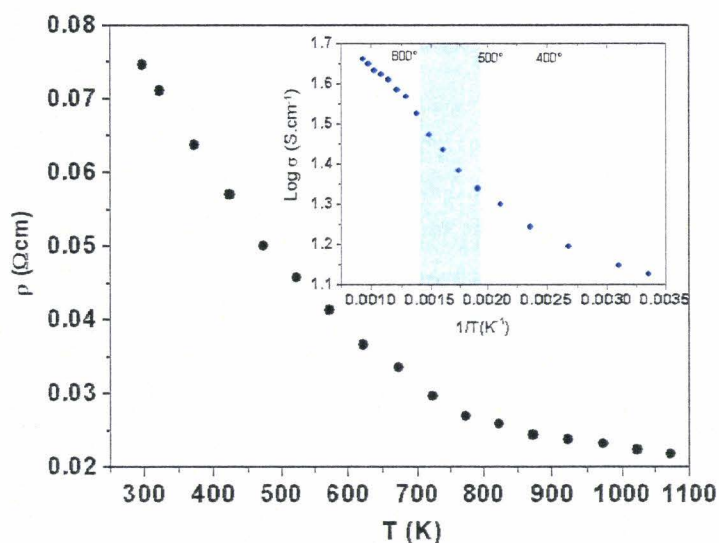


Figure III-31 : Evolution de la résistivité en fonction de la température, la courbe d'Arrhénius est donnée en insert

Deux régimes sont observés, ce qui se traduit par un changement de l'énergie d'activation des phénomènes de type Arrhénius mis en évidence sur la figure III-31. De 298°K à 423°K , l'énergie d'activation est de 0.023 eV , on observe ensuite une zone de transition et dans la partie hautes températures, de 773°K à 1073°K , on a une deuxième énergie d'activation de 0.051 eV . Sur la courbe d'évolution des paramètres de maille, la zone de transition observée de 473° à 673°K (200° à 400°C) correspond « à peu près », au domaine de réduction partielle de $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ et au domaine de transition des conductivités. Dans ce domaine de température, la mobilité des atomes d'oxygène dans la structure entraîne une modification des propriétés physiques. Cette réduction apparaît donc comme un atout puisque malgré une nette

augmentation de l'énergie d'activation, la conductivité de la phase partiellement réduite est supérieure. De plus les lacunes oxygénées prédites doivent induire de la conductivité mixte iono/électronique, comme attendu.

III.5.1.b - $Ba_5Co_5FO_{13}$

Une étude similaire a été menée sur le composé analogue aux entités trimériques. Nous nous contenterons dans cette section de donner les résultats les plus marquants, le diagnostic scientifique étant effectué comme précédemment.

III.5.1.b.1 - *Au chauffage*

Les courbes d'ATD couplée ATG de l'ambiante à 1100°C sous air, sont présentées sur la Figure III-32. La courbe ATD présente 2 pics exothermiques très larges reliés aux pertes de masses observés en ATG. Les thermodiffractogrammes de rayons X enregistrés sous la même atmosphère de 25°C à 1050°C ($\Delta T = 50^\circ C$) sont présentés sur la Figure III-33.

En ATG, la première perte de masse de 0.36% correspondrait à une réduction partielle de la phase (0.3 ox /u.f.) qui se traduit par une diminution anormale des paramètres de la maille hexagonale (figure III-34). Elle est immédiatement suivie par une reprise de masse de 0.93% (= 0.36% (300°- 420°) + 0.57% (420°-500°)) de 300°C à 500°C qui est problématique :

En effet, les paramètres de maille affinés à température ambiante étayés par DRX sur monocristal et par diffraction de neutrons, confirment que l'on est bien en présence du composé stœchiométrique $Ba_5Co_5FO_{13}$.

Dans ce cas, il est difficile d'envisager un excès d'oxygène (0.4 ox /u.f. !!!), pour la raison simple que le sous-réseau anionique est saturé. Il faut se rappeler que cette phase est obtenue pure en présence d'un excès de BaF_2 qui est ensuite lavé. Nous en concluons que malgré le lavage, du baryum excédentaire reste présent dans l'échantillon sous forme BaF_2 , BaO , $Ba(OH)_2$... pas ou mal cristallisé. Le gain mesuré correspondrait alors à la carbonatation de ces espèces résiduelles, pour donner du $BaCO_3$. Le gain de masse attendu pendant ce type de réaction, à partir de BaO notamment, est tel qu'un faible ratio d'impureté est suffisant pour justifier les 0.57% de gain de masse excédentaire.

Nous supposons que ce phénomène vient s'ajouter à la ré-oxydation progressive de $Ba_5Co_5FO_{13}$.

Le composé reste ensuite stable sur une large gamme d'environ 200°C.

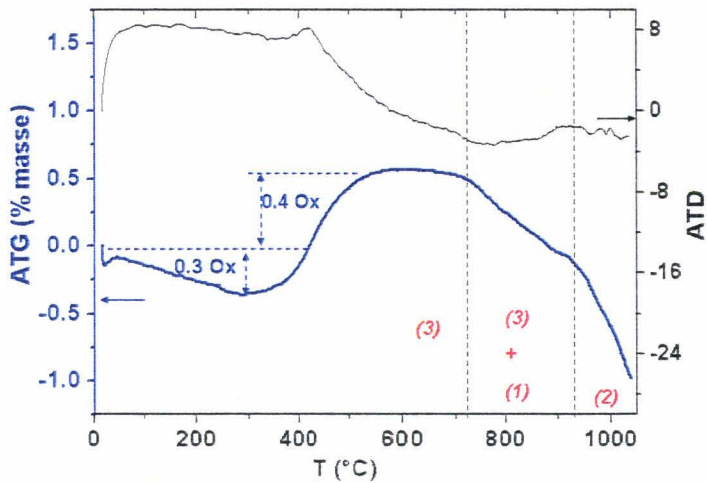


Figure III-32: Courbe ATD/ATG au cours du chauffage de $Ba_5Co_5FO_{13}$

Sur la courbe ATG, la zone stationnaire est suivie d'une deuxième perte de masse de 0.57% entre 700°C et 900°C. Cette modification se traduit en DRX par l'apparition d'un mélange de $Ba_5Co_3FO_{13}$ (3) et $Ba_6Co_6FO_{16}$ (1) entre 800°C et 950°C.

La troisième perte de masse observée à partir de 900°C, est attribuée à la transformation des oxyfluorures $Ba_5Co_3FO_{13}$ (3) et $Ba_6Co_6FO_{16}$ (1) en oxyde $BaCoO_{2-x}$ cubique (2), comme le montre le diagramme DRX à 1050°C.

On remarquera la présence d'un domaine intermédiaire à 1000°C qui correspond au mélange des 3 phases.

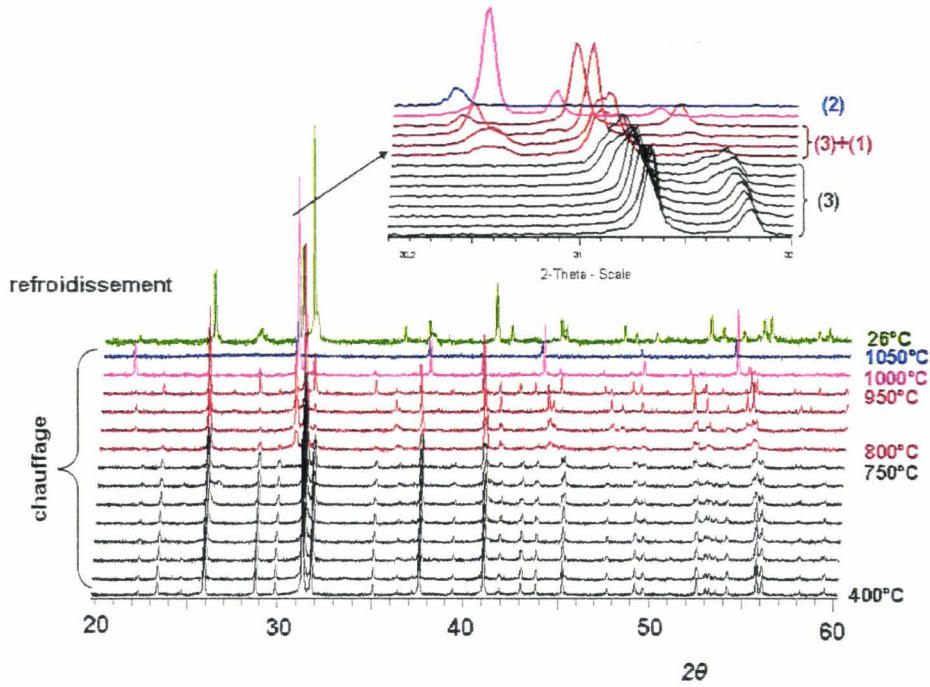


Figure III-33 : Thermo-diffractogramme de $Ba_5Co_3FO_{13}$ au chauffage

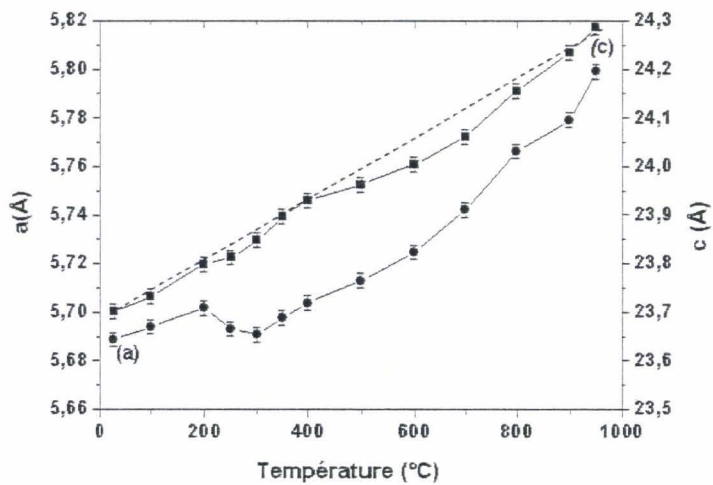


Figure III-34 : Evolution des paramètres de maille de $Ba_5Co_3FO_{13}$ en fonction de la température

III.5.1.b.2 - *Au refroidissement*

Au cours du refroidissement, les courbes ATD/ATG ne montrent aucun pic thermique. Cependant, l'analyse des diagrammes de RX de 1050°C à 26°C ($\Delta T = 50^\circ C$), montre que lorsque l'on refroidit on stabilise l'oxyfluorure $Ba_6Co_6FO_{16}$ (1) à partir de 850°C, que l'on conserve jusqu'à l'ambiante (figure III-35).

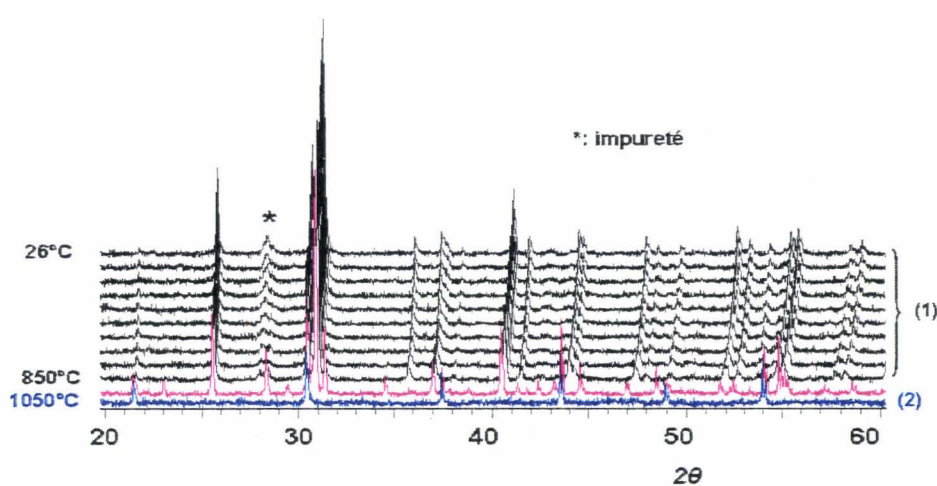


Figure III-35 : Thermo-diffractogramme au cours du refroidissement de $Ba_5Co_5FO_{15}$

III.5.1.b.3 - *Bilan des transitions thermiques*

En résumé la phase $Ba_5Co_5FO_{15}$ semble être la moins stable des deux oxyfluorures. Au cours du chauffage, elle se transforme en $Ba_6Co_6FO_{16}$ à partir de 800°C, avant de se décomposer en $BaCoO_{2+x}$ cubique (2). Au refroidissement, après une série de transition, la phase $Ba_6Co_6FO_{16}$ est stabilisée à partir de 850°C. D'un point de vue structural, la transformation de $Ba_5Co_5FO_{15}$ en $Ba_6Co_6FO_{16}$ signifie que nous avons une transition d'une structure constituée de trimères à une autre constituée de tétramères. A ce stade, il est important de rappeler que la phase $Ba_5Co_5FO_{15}$ n'est obtenue pure que en tube d'or scellé, les essais de synthèse à l'air ayant abouti à la formation de mélanges $Ba_5Co_5FO_{15}$ et $BaCoO_{3-x}$. Les diagrammes DRX ayant été enregistrés sous air, il n'est de ce fait pas étonnant que la phase se transforme en son isotype plus stable sous air. De plus, les températures de transition au chauffage (800°C) et au refroidissement (850°C) sont proches de la température de synthèse de $Ba_6Co_6FO_{16}$. Le comportement haute température des oxyfluorures

est différent de celui observé pour les oxychlorures. Dans le cas des composés au chlore, le phénomène inverse est observé, la phase tétramérique $Ba_6Co_6ClO_{15.5}$ transite à haute température pour donner la phase trimérique $Ba_5Co_5ClO_{13}$.

III.5.1.b.4 - Conductivité électrique

Les mesures ayant été effectuées sur un barreau préalablement fritté à 500°C , le diagramme DRX enregistré après frittage montre la présence de deux isotypes de $Ba_5Co_5FO_{15}$. Le deuxième isotype présentant une très légère variation de paramètre de maille par rapport à l'oxyfluorure $Ba_5Co_5FO_{15}$ initial, nous avons attribué cette variation à un taux de lacunes d'oxygène légèrement différent entre les deux phases.

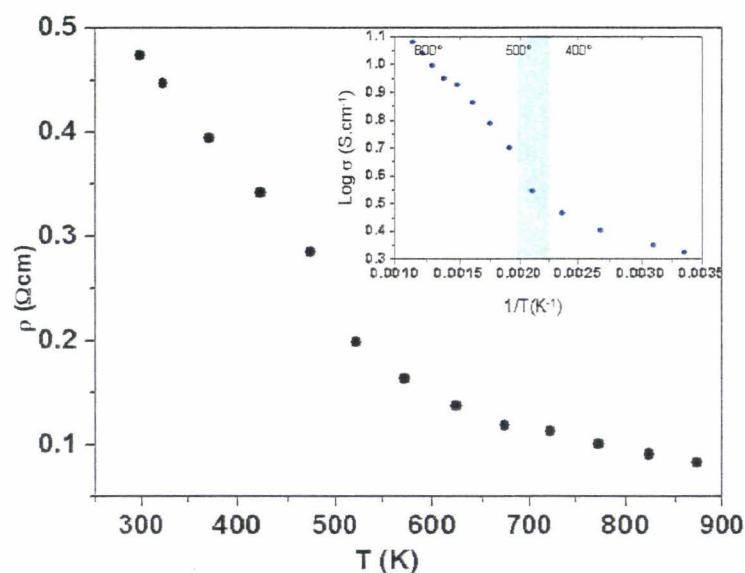


Figure III-36 : Evolution de la résistivité en fonction de la température, la courbe d'Arrhénius correspondante est donnée en insert.

L'évolution de la résistivité en fonction de la température de 298° à 873°K est représentée sur la figure III-36. La résistivité diminue quand la température augmente. L'oxyfluorure $Ba_5Co_5FO_{15}$ est semi-conducteur avec une valeur de conductivité $\sim 11.75 \text{ S cm}^{-1}$ à 873°K plus faible que celle de $Ba_6Co_6FO_{16}$ ($\sim 40 \text{ S cm}^{-1}$).

Comme $Ba_6Co_6FO_{16}$, la courbe d'Arrhenius montre un changement de pente révélant deux phénomènes régissant l'activation thermique de la conductivité électrique. De 298°K à 423°K, l'énergie d'activation est de 0.03 eV, on observe ensuite une petite zone de transition, suivie dans la partie haute température de 523° à 873°K, d'une deuxième énergie d'activation de 0.12 eV. Le domaine de température étudié correspond à la première partie de la courbe ATD/ATG $Ba_5Co_5FO_{13}$. On remarque que les transitions observées en ATD/ATG s'accompagnent d'un effet sur les valeurs des conductivités, les domaines de changement de pente et de perte et gain de masse étant concordants et pouvant être associés à une mobilité des ions oxydés. Cette zone de température s'avère donc très intéressante, le composé étant également certainement conducteur mixte dans ce domaine.

III.5.1.c - Correlation analyses thermiques - structures $Ba_6Co_6FO_{16}$ – $Ba_5Co_5FO_{13}$

Les analyses du comportement des oxyfluorures ont montré des phénomènes de perte et de gain de masse en fonction de la température qui ont été associés à une mobilité de l'oxygène au sein de la structure. Par comparaison avec les autres composés existant du système Ba-Co, nous savons que les couches BaO_3 sont susceptibles de devenir lacunaires en oxygène au cours du traitement thermique. Nous avons essayé de caractériser l'effet de la température sur les structures de nos composés par diffraction X sur monocristal à haute température.

III.5.1.c.1 - *Procédé Experimental*

Un monocristal de l'oxyfluorure $Ba_5Co_5FO_{13}$ a été collecté sur le diffractomètre SMART CCD-1K muni d'une tête goniométrique NONIUS chauffante. Le cristal testé est introduit dans un capillaire et les températures de collecte sont choisies en fonction des évolutions observées sur la courbe ATG: 230°C (inclue dans la zone de la première perte de masse) et 550°C (regain en masse observé en ATG).

III.5.1.c.2 - *Effet de la température sur la connection inter-blocs*

Les affinements des structures à 230°C et 550°C n'ont pas montré de différences significatives par rapport à la structure affinée à température ambiante. Quelque soit la température d'étude, les taux d'occupations des oxygènes affinés sont les mêmes que ceux à l'ambiante et aucune lacune est mise en évidence.

Ce résultat est en soit décevant, mais n'oublions pas que le monocristal est confiné dans un capillaire, et donc isolé de l'atmosphère ambiante. De ce fait, dans ces conditions d'enregistrement, l'atmosphère n'est pas rigoureusement identique à celle des DRX sur poudre à l'air. De plus, la surface d'échange sur poudre étant plus importante que sur monocristal, la cinétique de transfert ionique est accélérée. Tout ceci est susceptible d'influencer le comportement des lacunes d'oxygène dans le monocristal par rapport à ce qui peut être observé sur poudre.

Cependant, l'analyse des distances inter-atomiques s'est révélée beaucoup plus intéressante (figure III-37), les distances interatomiques à 230°C et 550°C sont donnés en annexe II (tableau II-4 et II-5 respectivement).

En fait, trois effets doivent être distingués en fonction des sous-unités structurales considérées :

- Au niveau des blocs 5H indépendamment les uns des autres, la structure subit un léger effet de dilatation thermique mais les distances Co-Co ne sont que faiblement modifiées. On peut noter que la distance Co-Co au sein des trimères passe de 2.49 Å à 2.52 Å.

- En fait la dilatation thermique du paramètre c est majoritairement causée par une élongation notable de l'espace inter-blocs (4.69 → 4.75 Å). Ainsi les atomes de cobalt dans les dimères de tétraèdres s'écartent fortement l'un de l'autre avec la température (3.31 → 3.39 Å). Rappelons que les propriétés magnétiques particulières de ce composé (moment dans le plan (a,b)) par rapport à ceux des phases de la même famille (moment //c) ont été justifiées par la faible distance Co-Co à ce niveau à basse température. L'espace inter-blocs est donc particulièrement sensible pour ce composé.

- L'effet le plus frappant de l'augmentation de la température se produit au niveau de la couche BaOF : les oxygènes splittés se rapprochent très nettement de leur centre idéal au cours du chauffage ($O_{\text{splitté}}-O_{\text{idéal}} = 0.87\text{Å}$ à 25°C, 0.82Å à 230°C, 0.68Å à 550°C). Ce phénomène se traduit par des distances $\text{Co}_{\text{tet}} - O_{\text{splitté}}$ qui diminuent lorsque la température augmente malgré l'élongation de c ($1.87\text{Å} \rightarrow 1.82\text{Å}$). Bien entendu, l'effet inverse est observé sur les distances Ba-O dans le plan. Cet effet est vraisemblablement à la base de l'évolution particulière du paramètre a en fonction de la température (voir figure III-34).

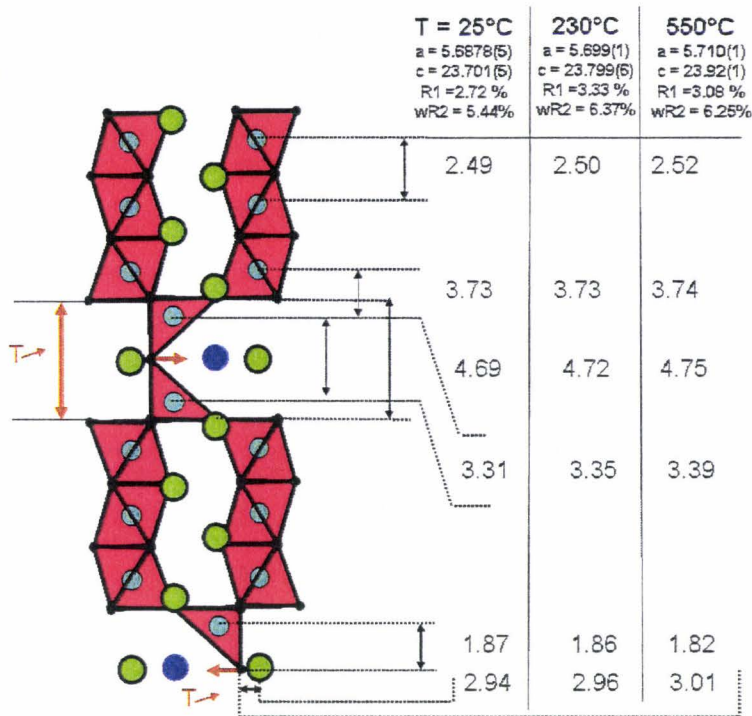


Figure III-37 : Comparaison des distance inter-atomiques après DRX sur monocristal à $T=25^{\circ}\text{C}$, 230°C et 550°C .

En conclusion, la DRX en température sur monocristal ne nous a pas permis de conclure sur la présence de lacune en oxygène dans notre structure. Cependant, l'analyse des structures obtenues à 230 et 550°C montre très nettement un effet qui s'ajoute à la dilation normale de la structure avec la température. La contraction observée au niveau de la couche BaOF permet de justifier l'évolution particulière des paramètres de maille affinés sur poudre en fonction de la température, il en résulte une diminution du split de l'oxygène dans ce plan. Les expériences de diffraction haute température sur monocristal n'ont pas été menées sur la phase $Ba_6Co_6FO_{16}$, mais cet effet devrait être de moindre amplitude étant donné les caractéristiques du split oxygéné moindre pour ce composé (Cf. propriétés magnétiques).

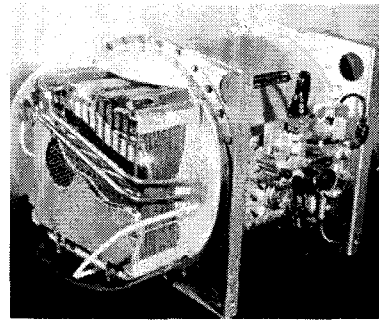
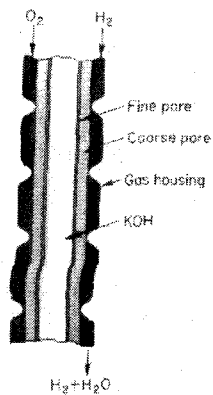
III.6 - Conclusion

- L'étude structurale des phases isotypes $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{15}$ nous a permis de mettre en évidence grâce aux calculs DFT, au dosage du fluor et à la RMN, la substitution sélective d'un atome d'oxygène par un atome de fluor au niveau des couches [BaOX]. L'introduction du fluor dans ces structures a abouti à des modifications des propriétés physico-chimiques par comparaison aux phases analogues aux chlorures et oxydes $BaCoO_{3-x}$.

- D'un point de vue des propriétés magnétiques, le changement le plus marquant a été observé pour le composé $Ba_5Co_5FO_{15}$ qui a montré des moments de spins orientés dans le plan (a,b) contrairement aux autres composés avec les moments suivant l'axe c. Cette orientation particulière a été attribuée à la présence d'une distorsion prononcée des dimères de tétraèdres. Enfin, l'étude de la solution solide $Ba_6Co_6Cl_{(1-x)}F_xO_{16.6}$ a permis d'établir la formule générale $Ba_6(Co^{4+}_{1S})_2(Co^{3+}_{BS})_2(Co^{3+}_{HS})_{2-2x}(Co^{3+}_{BS})_{2x}Cl_{1-x}F_xO_{16.6}$ qui traduit l'état de spin des atomes magnétiques dans la solution solide. Elle montre l'effet de « pression chimique » exercée sur le Co(1) au sommet des tétramères lors de la substitution du chlore par le fluor qui se traduit par un passage de l'état $Co^{3+}_{HS} \rightarrow Co^{3+}_{BS}$.

- L'étude de la résistivité a montré un comportement semi-conducteur et l'étude du comportement thermique a montré une possible mobilité anionique au sein de la structure ce qui laisse présager d'une conductivité mixte iono/électronique.

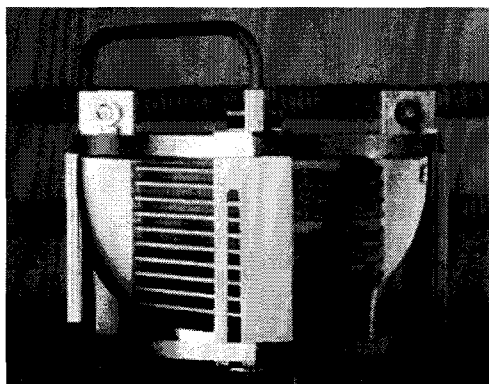
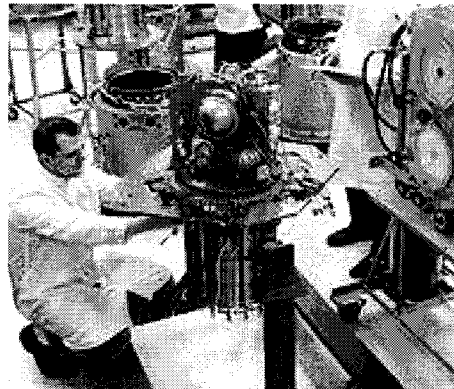
Partie B : Transfert vers l'électrochimie du solide



Pile embraquée dans les missions Gemini de 1962 à 1966 (General Electric, 1kW)

Pile à combustible utilisée pour le projet Apollo (1965-1975) (Pratt and Whitney)

Assemblage en 1964 d'une pile alcaline pour les modules de commande et de service des missions Appolo, fabriquée par Pratt and Whitney



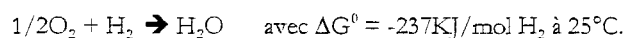
Prototype de pile SOFC réalisé au centre de recherches de Jülich en Allemagne. Forschungszentrum Jülich

Chapitre I: Introduction – Bibliographie

I.1 - Les piles à combustible

I.1.1 - Introduction

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie qui permet la transformation de l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique, en chaleur et en eau. La réaction mise en jeu dans le cas d'une pile hydrogène /oxygène correspond à la combustion de l'hydrogène par l'oxygène :



La première pile à combustible fut découverte en 1839 par Sir William Grove qui fabriqua une batterie constituée de 50 cellules élémentaires capable de décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène. Ces travaux suscitent peu d'intérêt, la puissance de la batterie obtenue étant trop faible. C'est à partir de 1930 que les piles à combustibles devinrent crédibles grâce aux travaux de l'ingénieur anglais Francis T. Bacon. Ces travaux conduisent à la réalisation en 1953 d'un premier prototype d'une pile hydrogène /oxygène de puissance notable, ce sera le début de l'engouement pour les piles à combustible. De nombreux groupes de recherche aux Etats-Unis, en Europe au Japon se lancent dans la course au développement avec la mise en œuvre de différentes technologies.

Depuis leur invention, les piles à combustible ont subi un développement cyclique. Aujourd'hui, face à l'augmentation constante de la consommation énergétique mondiale et à la prise de conscience de la limitation des réserves en énergies fossiles, les avantages environnementaux des piles à combustible : très faible émission de gaz toxiques, de gaz à effet de serre, faible nuisance sonore, production localisée, sont des atouts qui sont devenus indéniables pour notre société. Grâce aux efforts de grands groupes industriels et de constructeurs automobiles, certains types de piles sont maintenant commercialisés. Cependant de nombreux efforts restent encore à réaliser pour réellement diminuer le coût des investissements et permettre leur vulgarisation.

L'avantage essentiel d'une pile à combustible pour la production d'énergie électrique, par rapport à un moteur thermique, réside dans le fait que son rendement de conversion est très élevé. En effet, Le rendement théorique maximal d'une machine thermique est donné par le théorème de Carnot :

$$F_{\text{carnot}} = 1 - (T_2/T_1)$$

avec T_1 et T_2 : températures maximales entre lesquelles fonctionnent la machine.

Ce rendement est généralement très bas, ne dépassant pas 40%. Si on le compare au rendement d'une pile à combustible qui est défini par le rapport entre la quantité d'énergie « récupérable » sous forme de travail : (ΔG^0) et la quantité totale d'énergie théoriquement disponible par le système (ΔH^0) par rapport à une combustion directe nous avons :

$$R_{dt} = \Delta G^0 / \Delta H^0$$

Le rendement de la réaction globale n'est pas de 100%, une partie de l'enthalpie libre de la réaction étant libérée sous forme de chaleur. Dans les piles dites de « hautes températures », cet excédent de chaleur peut être récupéré pour le chauffage pour une application cogénération c'est-à-dire production d'électricité et de chaleur, ou alors cette chaleur peut entraîner une turbine qui produira de l'électricité à son tour. De ce fait, pour une pile à hydrogène par exemple, ce rendement peut atteindre 78% à 1000K, ce qui est très nettement supérieur à celui de la machine thermique.

I.1.2 - Les caractéristiques thermodynamiques

La pile à combustible est principalement constituée d'un électrolyte et deux électrodes : la cathode et l'anode qui sont le siège de deux 1/2 réactions électrochimiques d'oxydo-réduction appelées réactions d'électrode. Dans une pile H_2/O_2 nous avons:

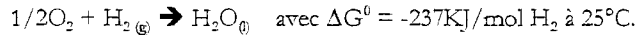
(a) à la cathode (pôle positif) : la réduction de l'oxygène suivant la réaction

$$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$

(b) à l'anode (pôle négatif) : l'oxydation de l'hydrogène suivant la réaction

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$$

La réaction chimique globale associée à ces deux $\frac{1}{2}$ réactions électrochimiques est la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène selon la réaction citée précédemment :



Il existe une différence de potentiel entre les deux compartiments cathodique et anodique. La force électromotrice (E_{rev}) de la pile est égale à la différence des potentiels d'électrode à l'interface électrode / électrolyte, entre la cathode (c) et l'anode (a). Elle est directement liée à la pression partielle en oxygène dans ces deux compartiments et déterminée par la loi de Nernst, soit :

$$E_{rev} = E_c^+ - E_a^- = (RT / 4F) * \ln(P_c / P_a)$$

P_c = pression partielle d'oxygène à la cathode

P_a = pression partielle d'oxygène à l'anode

Lorsque la pile est en fonctionnement, cette différence de pression partielle en oxygène est à l'origine du courant électrique : les ions qui diffusent sont consommés par le gaz réducteur provoquant une circulation des électrons de l'anode vers la cathode à travers le circuit extérieur.

Lorsque la pile fonctionne ($I \neq 0$), la force électromotrice réelle de la pile $E(I)$ s'écarte de la valeur théorique issue de l'équation de Nernst E_{rev} , soit

$$E(I) = E_c^+ - E_a^- \leq E_{rev}$$

Ce phénomène résulte de la présence de surtensions η définies comme l'écart des potentiels d'électrode à leurs valeurs théorique :

$$\eta_c(I) = E_c^+(I) - E_c^+_{th}$$

$$\eta_a(I) = E_a^-(I) - E_a^-_{th}$$

$$E = E_{rev} - rI + \eta_c(I) - \eta_a(I)$$

r = résistance interne de la pile avec $r = R_e + R_c + R_a$ (R_e = résistance de l'électrolyte, R_c = résistance de la cathode et R_a = résistance de l'anode)

η_c = surtensions cathodique (< 0 , réduction du comburant O_2)

η_a = surtensions anodique (> 0 , oxydation du carburant H_2)

Ces surtensions sont reliées aux phénomènes de transfert de charges, aux vitesses de réaction aux électrodes, à la vitesse de diffusion des espèces. Plus $|\eta|$ est faible pour I donnée, plus la réaction électrochimique est rapide. Des courbes caractéristiques appelées courbes intensité-potentiel permettent de visualiser la tension aux bornes des piles en fonctionnement (figure I-1). Pour diminuer les surtensions, il faut diminuer au maximum l'étape limitante. Au niveau de l'anode la vitesse de réaction de l'hydrogène est grande, l'étape limitante sera surtout liée à la dissociation de H_2 et à la migration des espèces. Par contre à la cathode l'étape lente est la vitesse de réduction de l'oxygène, pour diminuer $|\eta|$ il faut donc augmenter fortement la vitesse de réaction électrochimique en modifiant les propriétés catalytiques du matériau de cathode vis-à-vis de cette réaction.

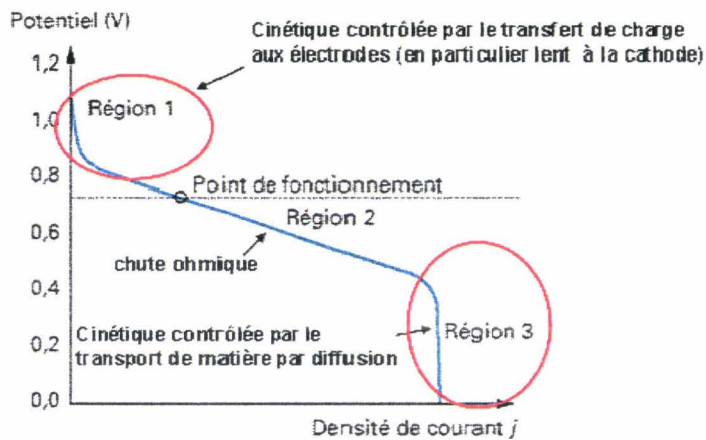


Figure I-1 : Caractéristiques densité de courant-potentiel d'une pile à combustible

I.1.3 - Les différentes technologies

Il existe plusieurs types de piles à combustibles qui diffèrent par la nature de l'électrolyte et des électrodes, la température de travail, la puissance générée et les applications visées, répertoriées dans le tableau ci-joint :

Tableau I-1 : Les technologies de pile à combustible

Types de piles à combustible	T° de fct	Rendement Total	Electrolyte/ Electrode	Combustible/ Comburant	Applications
AFC Alkaline Fuel Cell	60-90°C	~ 35%	KOH concentré liq carbone dopé Pt, Ag	H ₂ pur Air ou O ₂ pur	Spatial Transport
PEMFC Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell	50-90°C	~ 35%	Nafion® solide Electrodes dopées Pt	H ₂ pur Air ou O ₂ pur	Portable Transport Stationnaire
PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell	160-220°C	~ 40%	H ₃ PO ₄ concentré Electrodes dopées Pt	H ₂ , CH ₄ CH ₃ OH Air	Stationnaire
MCFC Molten Carbonate Fuel Cell	580-660°C	~ 50%	Sels fondus, Li ₂ CO ₃ / Na ₂ CO ₃ Electrodes en nickel	H ₂ , CH ₄ , Air	Stationnaire
SOFC Solid Oxide Fuel Cell	800-1000°C	~ 55% et 70% en cogénération	Céramique oxyde solide Electrodes en nickel et céramique oxyde solide	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH Air	Stationnaire Portable

Les filières les plus prometteuses sont celles utilisant un électrolyte solide : les PEMFC et les SOFC. Ces deux technologies ont atteint le niveau de prototype avancé et on observe un début de commercialisation des PEMFC. Les SOFC, très intéressantes du fait de leur rendement électrique élevé, sont aujourd'hui très proches de la commercialisation grâce à de nombreux efforts essentiellement réalisés dans la recherche et le développement de nouveaux matériaux d'électrode et d'électrolytes plus performants. C'est dans ce cadre que nous nous sommes plus particulièrement intéressé à ces dernières.

I.1.4 - La pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel cell : SOFC)

La pile SOFC est un système électrochimique multicouches de céramiques utilisant un comburant et un combustible gazeux et fonctionnant aux alentours de 1000°C. La cellule élémentaire correspondante est composée de matériaux oxydes solides : électrolyte, cathode, anode. La figure I-2 représente le schéma d'une pile SOFC avec les réactions d'électrodes se produisant au niveau de la cathode et de l'anode.

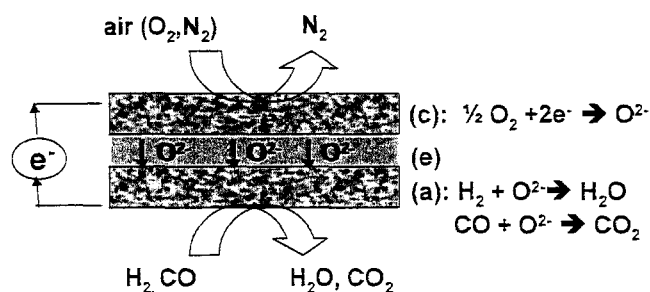


Figure I-2 : Principe de fonctionnement d'une pile SOFC ((c) : cathode, (e) : électrolyte, (a) : anode)

Les molécules d'oxygène en phase gazeuse sont réduites à la cathode pour former des ions oxygène O^{2-} , ces ions sont acheminés par l'électrolyte conducteur ionique jusqu'à l'anode où se produit l'oxydation électrochimique du combustible, ceci conduit à la production d'électricité, de chaleur et d'eau.

Les caractéristiques de fonctionnement des SOFC leur confèrent de nombreux avantages par rapport aux autres générateurs électrochimiques :

- La température de fonctionnement élevée permet, comme précisé précédemment, d'atteindre des rendements de 70% par cogénération, de plus elle permet d'utiliser une grande variété de gaz combustibles : dihydrogène, gaz naturel, méthanol, biogaz.... Ceci est un atout majeur face aux difficultés rencontrées pour le stockage de l'hydrogène pur.

- La production de NO_x , SO_x , $CO...$ est minimale en comparaison des autres technologies de production d'énergie utilisant les mêmes combustibles.

Le principal inconvénient des SOFC est leur température de fonctionnement élevée. Elle entraîne un vieillissement prématuré des cellules élémentaires et des coûts de fabrication prohibitifs du fait du coût élevé des matériaux actuellement utilisés. Le rapport performances/coût insuffisant comparé aux sources d'énergie « classiques » retarde leur commercialisation.

Depuis quelques années, les recherches s'orientent vers la fabrication de SOFC fonctionnant à des températures plus basses (intermédiaires températures SOFC, IT-SOFC : $T^\circ = 500^\circ C - 800^\circ C$). Bien évidemment cette baisse de température de fonctionnement permet

d'allonger la durée de vie des composants et de diminuer le coût de fabrication, les matériaux utilisés ne devant plus résister aux hautes températures. Cependant, cette diminution de température entraîne l'apparition de nouveaux problèmes : la chute ohmique de l'électrolyte et les surtensions aux électrodes augmentent, conduisant à une baisse des performances.

I.1.5 - Les matériaux mis en oeuvre

I.1.5.a - L'électrolyte

Son rôle est d'acheminer les ions O^{2-} de la cathode vers l'anode et de bloquer le passage des électrons pour éviter des phénomènes de court-circuit. Le cahier de charges admis pour le matériau d'électrolyte est le suivant :

- Avoir une conductivité purement ionique par les ions O^{2-} de l'ordre 0.1 Scm^{-1} à 900°C et un très faible nombre de transport $t_e < 10^{-3}$
- Etre dense pour séparer les gaz combustible et comburant.
- Etant en contact avec les deux atmosphères, il doit être stable sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène : $10^{-21} < p_{O_2} < 0.21 \text{ atm}$.
- Etre stable chimiquement par rapport aux autres constituant de la pile.
- Etre compatible en terme de coefficient de dilation thermique avec les autres constituants
- Posséder de propriétés thermiques et une bonne résistance mécanique (400MPa)

Les matériaux les plus utilisés actuellement sont présentés ci-dessous

❖ *La zircone stabilisée à l'Yttrium : YSZ*

La zircone stabilisée à l'Yttrium ($(ZrO_2)_{1-x} (Y_2O_3)_x$ avec $0.08 < x < 0.1$) est le matériau d'électrolyte le plus courant. La conductivité la plus élevée dans cette solution solide, est observée pour le composé 8%YSZ ($\sigma = 3 \times 10^{-1}$ à 900°C), cependant elle diminue fortement lorsqu'on baisse la température [Herle 1994]. Pour faire face à ce problème de nombreuses équipes de recherche ont envisagé la mise en oeuvre de couches très minces d'électrolyte (10-30 μm) pour fabriquer des cellules anode-support ce qui permet de diminuer la chute ohmique de la YSZ [Haile 2003]. Parallèlement, de nombreuses études sont menées pour développer et mettre en oeuvre de nouveaux matériaux possédant une meilleure conductivité ionique dans un domaine de plus basses températures $T=500-700^\circ\text{C}$, c'est le cas de la cérine dopée au gadolinium (CGO), de la cérine dopée à l'yttrium (YDG) et du gallate de lanthane (LSGM).

❖ *La cérine dopée au gadolinium / yttrium : CGO et YDC*

CGO et YDC sont de meilleurs conducteurs ioniques que YSZ [Jaiswal 2005]. Cependant, ces matériaux sont limités à des températures de travail comprises entre 500 et 550°C. Au delà de 600°C, on observe une réduction partielle du Ce^{4+} en Ce^{3+} qui engendre une conductivité électronique et provoque un court circuit dans la cellule. Pour des températures inférieures à 500°C, la conductivité ionique est trop faible et la chute ohmique trop importante [Steele 1996, Herle 1996] pour une application technologique.

❖ *Le gallate de lanthane : LSGM*

Le gallate de lanthane possède également une meilleure conductivité ionique que YSZ [Ishihara 2002]. Cependant la faible disponibilité et donc le coût élevé du gallium, sa température de synthèse élevée, mais aussi la réactivité non négligeable de ce matériau vis-à-vis des matériaux d'électrodes rendent son utilisation difficile.

❖ *Les apatites*

De nombreuses études sont actuellement entreprises pour l'utilisation des phases oxy-apatites $A_{10-x}M_x(MO_4)_6O_{2\pm\delta}$ (A : terre rare, alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition et M : silicium ou germanium) comme électrolyte dans les SOFC. Les meilleurs résultats de conduction anionique sont obtenus pour les apatites silicatées et germanatées à base de cation lanthanide. Cependant, les apatites à bases de germanium sont très peu étudiées du fait du coût élevé du germanium. Même si les études se concentrent sur les apatites silicatées leur température de synthèse élevée reste un inconvénient majeur [Celerier 2005].

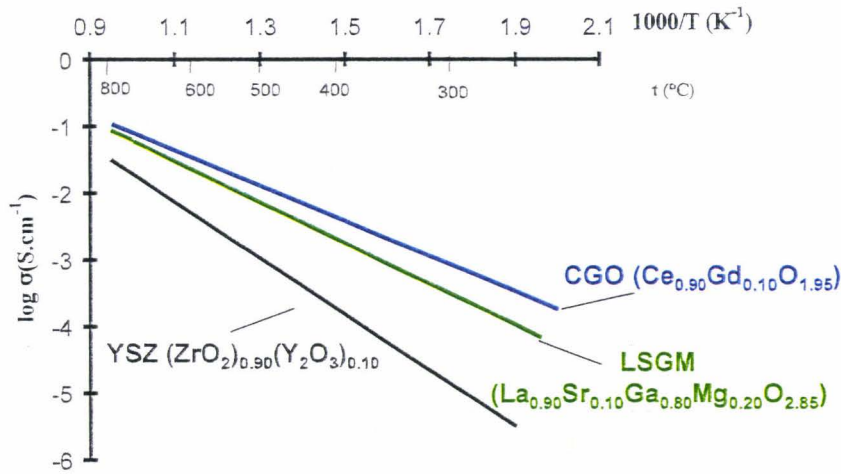


Figure I-3 : Conductivité électrique des électrolytes les plus couramment utilisés

D'autres études ont aussi été menées sur les électrolytes de type LaMox (La₂Mo₂O₉), les BiMeVOx (Bi₄V_{2(1-x)}Me_{2x}O_{11-3x}), composés à base de bismuth tel que Bi₄V₂O₁₁ dopé, les brownmillerite Ba₂In₂O₅,...qui possèdent des conductivités ioniques importantes. Cependant, ces matériaux se réduisent dans la gamme de température et de pO₂ nécessaire à leur utilisation comme électrolyte, ce qui les rend inexploitable.

I.1.5.b - L'anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène qui se déroule en général à l'interface entre le gaz, l'électrolyte et le matériaux d'électrode qui sert de catalyseur, que l'on appelle point triple (TPB pour Triple Phase Boundary). Sa mise en forme doit permettre de favoriser la présence de ces points triples

Elle doit remplir le cahier de charge suivant :

- Présenter une conductivité électronique élevée, 10 à 100 S.cm⁻¹
- Présenter une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de H₂
- Doit être stable chimiquement jusqu'à des pressions d'oxygène de 10⁻²¹atm
- Etre poreuse pour acheminer le combustible et pour évacuer l'eau formée sous forme de vapeur
- Avoir un coefficient de dilatation thermique compatible avec ceux des autres composés de la pile.

Des métaux tels que le nickel, platine, fer, ruthénium, cobalt, manganèse, ont été testés comme matériau d'anode. Le nickel présente la meilleure activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène, cependant entre 800 et 1000°C, le nickel pur présente une grande mobilité de surface, ce qui entraîne un frittage et un grossissement des grains en agglomérats. Le matériau présente alors une baisse de ses performances par perte de porosité. Il en résulte un coefficient de dilatation thermique élevé qui empêche son utilisation directe sur YSZ, mais la conception d'un cermet Ni/YSZ (40% Ni) a permis d'ajuster son coefficient de dilatation thermique à celui de l'électrolyte. De plus, dans la structure du composite, les particules de nickel grossissent jusqu'à ce que le réseau des grains d'YSZ les confine et bloque ainsi leur évolution en agglomérats. Ce cermet connaît tout de même des limites : lors de l'utilisation de combustibles autres que l'hydrogène, la formation et le dépôt de carbone ou l'empoisonnement par le soufre lui sont très néfastes [Mogensen 2000 et 2002].

D'autres matériaux d'anode sont aussi testés comme des cermets CGO-métal, lorsque CGO est utilisé comme électrolyte. Ou encore les phases perovskites conducteurs mixtes telles SrTiO₃ dopés aux lanthane (Sr_{1-x}La_xTiO₃), les LSCM (La_{0,75}Sr_{0,25})_{0,95}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{3,δ}, ou les titanates de type perovskite (La₂Sr₄Ti₆O_{19,δ}, La_{0,4}Ca_{0,6}Cr_{0,2}Ti_{0,8}O_{3,δ}...) qui font l'objet de nombreuses études et dont les performances sont encourageantes [Liou 1989].

I.1.5.c - Les matériaux interconnecteurs

Ils permettent d'assembler les cellules élémentaires, d'assurer le bon écoulement des charges électriques et leur mise en forme doit permettre la distribution des gaz. Ils doivent remplir le cahier de charges suivant :

- Etre stable en milieu oxydant et réducteur
- Posséder une bonne conductivité électronique
- Avoir un coefficient de conduction thermique élevé pour permettre l'évacuation de la chaleur.

Les matériaux classiquement utilisés à hautes températures sont les chromites de lanthane LaCrO₃ (σ (1000°C) = 1Scm⁻¹). La substitution du site lanthane par du strontium ou du calcium ou du site chrome par du gallium, du fer, du titane ou du magnésium permet d'augmenter la conductivité électronique (La_{0,9}Sr_{0,1}CrO₃, σ (1000°C) = 14 Scm⁻¹, La_{0,8}Ca_{0,2}CrO₃, σ (1000°C) = 35 Scm⁻¹, LaCr_{0,9}Mg_{0,1}O₃, σ (1000°C) = 3 Scm⁻¹). De nombreuses études sont actuellement menées

pour la mise en œuvre de matériaux interconnecteurs tels que des aciers réfractaires (ferrites) qui fonctionnent à plus basse température (700-800°C) et sont moins coûteux.

I.1.5.d - La cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène qui, comme pour l'anode, se situe au niveau du point triple. A l'heure actuelle, une grande majorité des études sur les SOFC se focalisent sur la cathode du fait que la réaction de réduction de l'oxygène est la plus difficile à activer et est responsable de la plus forte chute ohmique dans le cœur de la pile. Les chercheurs ont essayé de comprendre cette réaction d'électrode en explorant la microstructure des matériaux de cathode et en essayant d'établir des relations structure / propriétés / performances. Ils ont cherché à comprendre pourquoi les performances de ces matériaux étaient différentes en fonction des conditions expérimentales de fabrication et de mesure, en fonction des cycles thermiques, au cours du temps....

Au cours de cette étude, nous avons tenté d'apporter notre contribution à la recherche de nouveaux matériaux de cathode pour IT-SOFC. Après un rappel des caractéristiques des matériaux utilisés aujourd'hui comme matériaux de cathode, nous présenterons les résultats de l'étude des nouvelles phases pyrochlores à base de ruthénium synthétisés dans cette optique au laboratoire, ainsi que les résultats des études électrochimiques entreprises sur nos composés inédits à base de cobalt présentés dans la première partie.

I.2 - Les matériaux de cathode

Comme les autres composants de la pile, la cathode doit aussi respecter un cahier de charge :

- Etre bon conducteur électronique, σ entre 10 et 100 Scm⁻¹ et si possible avoir une bonne conductivité ionique par ions O²⁻
- Avoir de bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène
- Etre stable sous conditions oxydantes
- Etre poreux pour faciliter le passage de l'oxygène
- Avoir une bonne compatibilité mécanique (coefficient d'expansion thermiques) et chimique avec les autres constituants de la pile.

Sa mise en œuvre doit permettre de favoriser la multiplication des points triples où se dérouleront les réactions de réduction de l'oxygène.

I.2.1 - La réaction de réduction de l'oxygène au point triple

La réaction d'électrode de réduction de l'oxygène a lieu au niveau des points triples (TPB) qui sont les points de contact entre l'électrolyte, le matériau de cathode et la phase gaz : l'air. Les différents mécanismes qui gouvernent cette réaction d'électrode sont plus ou moins bien identifiés selon les types de matériaux et les processus mis en jeu (figure I-4)

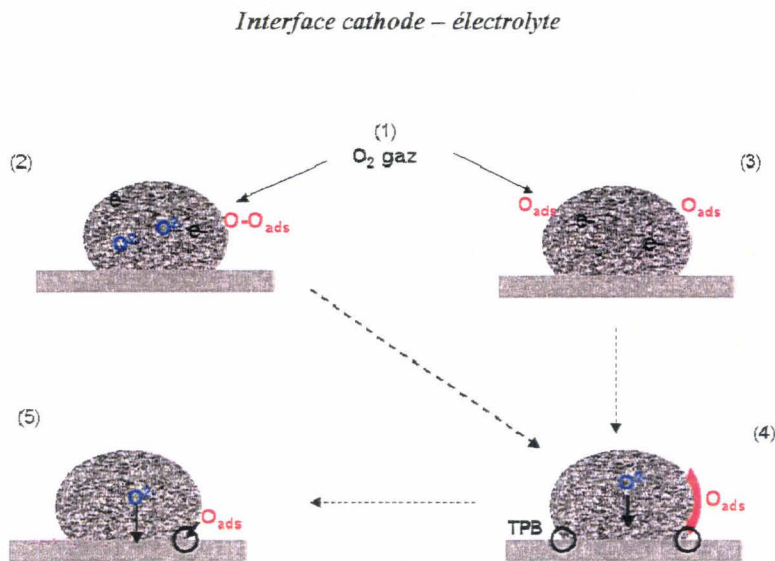


Figure I-4 : Représentation de la réaction d'électrode au niveau de la cathode

(1) : diffusion des molécules gazeuses O_2

(2) : dans le cas où le matériau est conducteur mixte : adsorption, dissociation et réduction de O_2 dans le volume du matériau de cathode

(3) : Dans le cas d'un matériau essentiellement électronique : adsorption et réduction partielle des oxygènes à la surface du matériau de cathode.

(4) : migration des oxygènes adsorbés à la surface du matériau et/ou migration des ions O^{2-} dans le matériau de cathode

(5) : (a) combinaison des oxygènes adsorbés et des électrons à l'interface électrode / électrolyte et (b) transfert des ions O^{2-} de la cathode à l'électrolyte au niveau du TPB.

Les performances des piles sont très influencées par la taille des points triples. En effet, plus le point est gros, meilleur est le transfert électrode / électrolyte. Pour augmenter la taille de ces points triples, la microstructure des matériaux d'électrode est très importante d'où la nécessité de travailler avec des électrodes poreuses et des tailles de grains fines. D'autre part une conductivité ionique dans les matériaux permet de ne plus avoir le point triple uniquement localisé à l'interface matériau d'électrode - électrolyte, mais de le déplacer dans la totalité du volume du matériau d'électrode et de diminuer ainsi l'effet de l'étape limitante du passage des espèces ioniques de l'électrode vers l'électrolyte.

1.2.2 - Les matériaux de cathode les plus courants

Les premiers tests effectués sur les SOFC utilisaient des métaux nobles : platine, argent ou or comme matériau de cathode. Le coût prohibitif de ces métaux a obligé les chercheurs à s'intéresser à d'autres matériaux qui pourraient présenter des propriétés de conductivité électronique élevée et une bonne activité catalytique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. Les oxydes de structure perovskite cubique ABO_{3-x} apparaissent dès 1965 comme très prometteurs pour cette utilisation.

1.2.2.a - Matériaux de cathode de structure perovskite ABO_{3-x}

Comme décrit précédemment, la structure perovskite cubique peut être décrite par un réseau d'octaédres BO_6 reliés par leurs sommets. Les sites B sont occupés par des métaux de transitions : manganèse, cobalt, fer, cuivre, nickel... L'élément A qui se situe au centre de la structure est en coordinence cuboctaédrique (entouré de 12 atomes d'oxygène). Le site A est occupé par des cations de grande taille : des terres rares ou des alcalino-terreux.

L'environnement octaédrique dans lequel se trouvent les cations B permet par un recouvrement de bandes du métal de transition et des bandes O_{2p} des oxygènes, ou par la présence de valence mixte d'induire un comportement métallique ou semi conducteur avec des valeurs de conductivité électronique élevée.

Par un jeu de substitution judicieux des sites A et B, on peut introduire des lacunes cationiques ou un large taux de vacance en oxygène, permettant ainsi d'introduire une conductivité ionique dans le bulk de la structure. La figure I-5 représente la structure perovskite cubique et le chemin de conduction ionique associé.

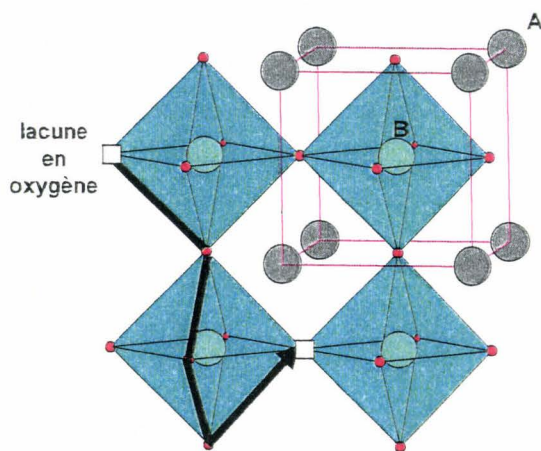


Figure I-5: Structure de la perovskite cubique $ABO_{3-\delta}$ avec représentation de la conduction ionique en oxygène dans le bulk par saut via les lacunes d'oxygène.

La flexibilité de la structure perovskite est un réel atout permettant d'introduire une conductivité mixte ou alors d'adapter les coefficients d'expansion thermique (TEC) des composés en fonction de l'électrolyte choisi. Les familles de composés les plus utilisés comme matériau de cathode sont les suivantes.

❖ Les LSM

Les manganites de lanthane dopés au strontium $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ semblent les plus prometteurs pour le développement technologique des SOFC.

Il est important de souligner que d'un point de vue structural on observe des transitions structurales en fonction du taux de substitution en strontium. Plusieurs études ont montré que les phases LSM ont une symétrie orthorhombique (Pnma) lorsque $x \leq 0.175$, la symétrie transite en rhomboédrique (R-3c, R3m) pour $0.175 < x \leq 4$ [Kharton 1995, Belous 2003, Urushibara 1995, Yamada 1996]. Lorsque $x = 0.5$, la symétrie est cubique (Pm-3m) [Paiva-Santos 2002]. Cependant

on trouve des contradictions dans la littérature, par exemple Hashimoto, annonce une symétrie monoclinique pour un composé $x = 0.2$ [Hashimoto 1987], d'autres auteurs trouvent des paramètres de maille très différents pour la même composition synthétisée..... En fait, les déformations structurales observées dans les phases LSM sont reliés au degré d'oxydation formel du manganèse et donc du taux de lacunes d'oxygène. Il n'est donc pas étonnant d'aboutir à des distorsions structurales tant le taux de lacune en oxygène est lié à la méthode de synthèse. Tous les composés conservent cependant la structure de base de la perovskite cubique avec les octaèdres reliés par leurs sommets plus ou moins distordus.

Les conductivités électriques et les performances électrochimiques de ces composés augmentent avec le taux de substitution de La^{3+} par Sr^{2+} [Kharton 1995]. Les compositions $0.2 \leq x \leq 0.4$ présentent les meilleures performances comme matériau de cathode. En plus de leur bonne conductivité électronique et de leur coût relativement bas, leurs TEC (coefficient d'expansion thermique) de 11.31 à $11.89 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sont très proches de celui de YSZ (10 à $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Enfin le Manganèse est beaucoup moins réductible que les autres métaux de transition [Alder 2004] ce qui leur assure une bonne stabilité.

Par contre ces composés présentent une conductivité ionique très faible entre 10^{-7} et 10^{-6} Scm^{-1} [Yasuda 1996] et leur réactivité avec vis-à-vis de YSZ à hautes températures entraîne la formation des phases LaZr_2O_7 et SrZrO_3 . Ces dernières sont isolantes et diminuent fortement les performances des LSM comme matériau de cathode. Cependant des pistes pour éviter la formation de ces phases parasites sont envisagées : une sur-stoechiométrie au niveau du site B [Mogensen 2000] semble diminuer la réactivité entre les LSM et YSZ. D'autre part, l'intercalation entre les phases LSM et YSZ d'un « tampon » conducteur ionique et chimiquement inerte a été envisagé : le composé $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ [Techniques de l'ingénieur D3 340] a été proposé. Enfin les composés dans lesquels le lanthane est substitué par d'autres terres rares $(\text{Pr}/\text{Nd})_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ présentent une conductivité électronique élevée et ne réagissent pas avec YSZ [Aruna 1999].

Pour augmenter la conductivité ionique des matériaux de cathode et ainsi permettre de baisser la température de fonctionnement des piles, des composites LSM/YSZ sont testés et présentent de bonnes performances ($0,12 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ à 850°C), cependant le problème de réactivité entre ces deux phases demeure quand on dépasse 900°C [Mogensen 2000].

Pour travailler à plus basses températures d'autres matériaux de cathode présentant une conductivité mixte ont été envisagés :

❖ *Les cobaltites : $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Pr, Gd}$ – $\text{M} = \text{Fe, Ni, Cu, Ga}$)*

Ces composés ont une symétrie orthorhombique (Pbnm). Les cobaltites $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ présentent généralement une meilleure conductivité électronique que les LSM et possèdent, en plus, de bonnes propriétés de conduction ionique [Chiba 1999, Qiu 2003, Mizuraki 1989, Yamamoto 1987]. L'oxyde de Lanthane $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ est le plus étudié car il présente les meilleures performances. Le principal problème de ces phases est leur réactivité à hautes températures avec YSZ pour former des phases isolantes $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et SrZrO_3 [Takeda 1996, Philips 1999]. De plus leur TEC est trop élevé ($22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [Chiba 1999, Mizuraki 1989, Shuk 1991] par rapport à celui de YSZ ($10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Des études ont cependant montré qu'en substituant le cobalt par du manganèse, du fer, du nickel, du cuivre, ou du gallium dans le site B de la perovskite, on arrivait à baisser le TEC, mais en contre partie la conductivité électronique diminue aussi [Chiba 1999, Yasumoto 2002]. Il faut donc optimiser le taux de cation pour préserver une conductivité électronique acceptable ($\geq 100 \text{ Scm}^{-1}$) tout en diminuant la TEC.

Les cobaltites semblent cependant être plus compatibles chimiquement avec CGO, ils ne réagissent pas avec cet électrolyte même si les problèmes de TEC persistent [Qiu 2003]. Leur conductivité électrique augmente avec le taux de substitution en strontium ce qui peut permettre de compenser la baisse de conductivité électrique dans le domaine de température de fonctionnement de CGO (500°C -600°C).

❖ *Les ferrites : $\text{LaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y \sim 0.2$)*

Les composés $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF) sont conducteurs mixtes. Les tests de réactivités n'ont pas montré l'apparition de phases isolantes mais plutôt une dissolution de la zircone qui s'insère dans la structure du matériau de cathode en entraînant une baisse des performances. Pour éviter ce phénomène, une couche de SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) peut être intercalée entre YSZ et le matériau de cathode LSF [Simner 2003]. Le dopage des phases par du nickel dans le site B de la perovskite permet d'augmenter les conductivités électronique et ionique [Coffret 2004]. Les coefficients d'expansion thermiques : (~ 11.5 à 12.4 K^{-1} entre 700°C et 900°C) sont proches de celui de YSZ [Basu 2004]. Par contre les résultats concernant les tests de réactivité ne sont pas mentionnés dans les publications citées.

❖ *Les cuprates : $La_{0.7-x}Sr_{0.3+x}CuO_{3-\delta}$ $La_{1-x}Sr_xCu_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M = Fe, Co$)*

Les phases $La_{1-x}Sr_xCuO_{3-\delta}$ sont orthorhombiques pour $x \leq 0.15$ et présentent une symétrie tétragonale pour $0.15 < x \leq 0.3$. Ce sont des conducteurs mixtes. La substitution de La^{3+} par Sr^{2+} augmente la conductivité ionique. Ceci se traduit par une baisse de la résistance à la polarisation du matériau de cathode, de $0.85 \Omega cm^2$ à $0.25 \Omega cm^2$ à $800^\circ C$, lorsque le taux de substitution passe de 20% à 30%. Le composé $La_{0.7}Sr_{0.3}CuO_{3-\delta}$ présente les meilleures performances comme matériau de cathode. Ce composé ne réagit pas avec YSZ à des températures inférieures à $800^\circ C$, cependant on note la formation de $SrZrO_3$ à $900^\circ C$. De plus le TEC plus élevé que celui de YSZ ($1.79 \cdot 10^{-5}$ à $800^\circ C$) pose aussi un problème [Yu 2004]. Les phases $La_{1-x}Sr_xCu_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ présentent une conductivité électronique supérieure à $100 Scm^{-1}$ [Coffret 2004], alors que les phases $La_{1-x}Sr_xCu_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ montrent une conductivité électrique plus faible que celles des cobaltites. Cependant la conductivité ionique plus élevée de ces phases serait à l'origine des performances électrochimiques meilleures que celles des cobaltites [Yasumoto 2002]. Les cuprates présentent des TEC élevés par rapport à celui de YSZ et présentent une réactivité avec YSZ qui se traduit par la formation de $SrZrO_3$ ou la précipitation de ZrO_2 [Simner 2004].

❖ *Les Nickelates : $LaNi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ($M = Cr, Mn, Ga, Al$)*

Le composé $LaNiO_3$ possède une conductivité électronique très élevée mais à $850^\circ C$ il se décompose en La_2NiO_4 et NiO qui sont moins bons conducteurs électroniques. La substitution du nickel par le chrome, le manganèse, le gallium ou l'aluminium conduit à des composés n'ayant pas une conductivité électronique suffisante pour être envisagés comme matériaux de cathode pour SOFC [Chiba 1999].

En conclusion, les études menées sur les phases perovskites montrent l'énorme potentiel de ces composés pour une utilisation comme matériau de cathode pour SOFC. Les problèmes principaux de ces composés restent leur réactivité et les différences de TEC vis-à-vis des autres matériaux de la pile et notamment l'électrolyte. L'utilisation de composites matériau d'électrode / électrolyte semble de plus en plus envisagé, ce qui permet de réduire les problèmes dus aux différences de TEC. D'autre part l'intercalation de couches « tampons » entre matériau d'électrode et électrolyte pourrait permettre de réduire la formation de produits de réactions isolants électriques. Par ailleurs des études d'optimisation de la microstructure par utilisation de

méthodes de synthèse diverses (réactions solide - solide, sol-gel, combustion glycine nitrate..) ou de techniques de dépôt des couches variées (peinture, spin-coating, sérigraphie...) sont aussi menées dans le but d'une optimisation des performances des piles.

Cependant, la nécessité de travailler à des températures plus faibles, a aussi conduit la recherche à s'orienter vers l'étude de nouveaux matériaux de cathode ayant une conductivité ionique plus élevée que celle des perovskites.

I.2.2.b - Autres matériaux de cathode

❖ *Les matériaux de cathode de structure $A_2BO_{4\pm\delta}$*

Des études sont menées ces dernières années sur les composés de la famille $A_2BO_{4\pm\delta}$ (A = cation de grande taille : lanthanide : lanthane, néodyme, praséodyme ou alcalino-terreux : strontium, calcium, B = métal de transition : nickel, cobalt, cuivre, fer, manganèse. Ces phases adoptent une structure type K_2NiF_4 . Cette structure est constituée de plans d'octaèdres de type perovskite ABO_3 décalés les uns par rapport aux autres par une translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Les plans sont séparés les uns des autres par des couches AO [Flem 1982]. La figure I-6 représente la structure K_2NiF_4 idéale. Les octaèdres subissent une légère elongation à cause de l'éloignement de l'oxygène apical du plan équatorial.

Comme dans les structures perovskites, le facteur de Goldschmidt permet à partir des rayons ioniques et des distances interatomiques d'évaluer la stabilité de la structure [Thèse Lalane 2005]

- Lorsque le cation A est gros, ($0.87 < t < 1$), la structure subit une déformation importante et devient orthorhombique Bmab.

- Lorsque le rayon du cation A diminue ($t < 0.87$), on observe un déplacement des oxygènes, le métal de transition se retrouve en coordination plan-carré.

Cette structure admet des lacunes d'oxygène mais peut aussi contenir une sur-stoechiométrie en oxygène avec apparition d'oxygènes interstitiels en fonction des méthodes de synthèse des composés employés (température, pression...) [Skinner 2003, Kilner 2002, Kinner 2000]. L'insertion d'oxygène dans la structure s'accompagne d'une déformation structurale avec passage d'une symétrie quadratique $I4/mmm$ ou orthorhombique Bmab à une déformation orthorhombique Fmmm. Ce sont ces derniers composés $A_2BO_{4\pm\delta}$, excédentaires en oxygènes, qui sont les plus intéressants pour une utilisation comme matériau de cathode pour SOFC. Les

oxygènes interstitiels sont très mobiles dans la structure et donnent lieu à une conductivité mixte électronique et ionique. Il est important de noter que les transitions structurales en fonction de la température, observées pour ses composés, n'entraînent pas de modifications notables du volume de maille, ce qui est un réel avantage pour la stabilité mécanique des piles [Thèse Lalane 2005].

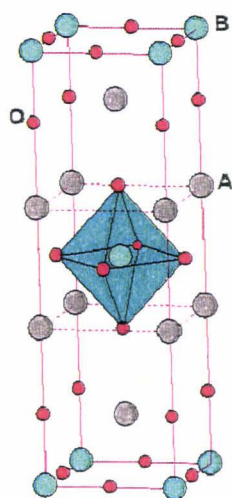


Figure I-6 : Structure de composés A_2BO_4 de symétrie quadratique ($I4/mmm$).

D'une manière générale, la conductivité électronique des composés $A_2BO_{4-\delta}$ est plus faible que celle des phases perovskite $ABO_{3-\delta}$ ($\leq 100 \text{ Scm}^{-1}$ à 800°C [Daroukh 2003]), mais leur conductivité ionique est meilleure et leur TEC plus faible. De plus, les tests de réactivité chimique montrent une plus grande stabilité de ces composés vis à vis de YSZ [Daroukh 2003, Nie 2006].

Le composé le plus prometteur semble être $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$. Aux alentours de 350°C , on observe une transition structurale entre la phase orthorhombique excédentaire en oxygène et la phase quadratique avec une perte progressive d'oxygène jusqu'à 700°C où on a $\delta = 0$ [Jorgensen 1989]. Sa conductivité électronique est d'environ 100 Scm^{-1} à 800°C , sa conductivité ionique $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ à 700°C [Thèse Lalane 2005] et son TEC de $11,9 \text{ K}^{-1}$ entre 30 et 1000°C , est très proche de celui de YSZ [Daroukh 2003].

❖ *Les phases pyrochlores $A_2B_2O_{7-8}$*

Les composés $A_2B_2O_{7-8}$ ont montré des valeurs de conductivité électronique très élevées à des températures moyennes et la présence de lacunes en oxygène dans leur structure permet d'envisager une conductivité ionique [Tachibana 2006, Kennedy 1996..]. En vue de leur utilisation comme matériau de cathode pour IT-SOFC, de nombreuses études ont été menées sur ces phases. La plupart portent plus particulièrement sur les pyrochlores à base de ruthénium, choisies pour leurs bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de dissociation de l'oxygène. Les résultats présentés sont très encourageants.

C'est dans ce cadre nous nous sommes intéressés aux phases pyrochlores $Bi_{2-x}M_xRu_2O_{7-8}$ ($M = Pb, Sr$). Le chapitre suivant sera donc consacré à la présentation de nos travaux sur ces phases.

Chapitre II: Pyrochlores au ruthénium $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}$)

II.1 - Introduction

La structure pyrochlore a été découverte en 1930 par Gaertner [Gaertner 1930]. Les phases pyrochlore sont de formule générale : $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ et la structure est caractérisée par un enchaînement d'octaèdres BO_6 reliés par les sommets pour former un ensemble $(\text{B}_2\text{O}_6)_8^\infty$ (Figure II-1).

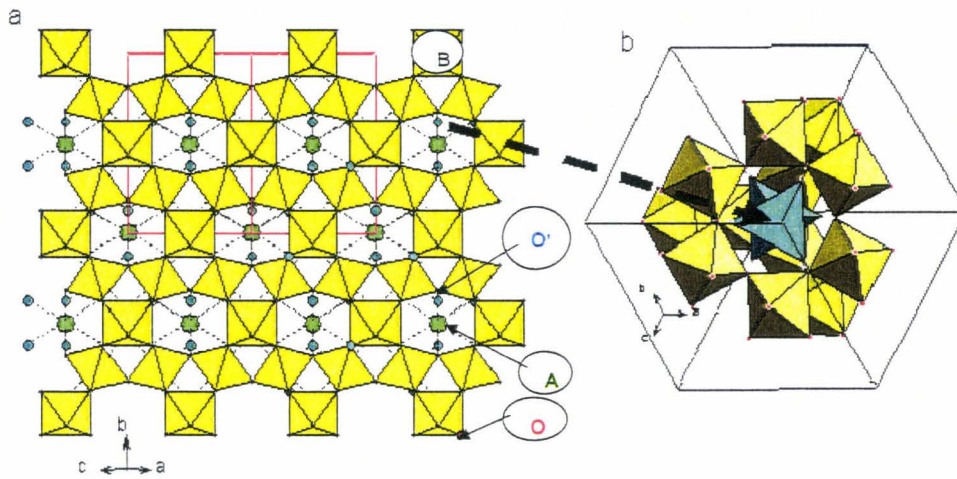


Figure II-1: (a) la structure de type pyrochlore (formule : $(\text{Bi},\text{M})_2\text{B}_2\text{O}_{7-\delta}$) projetée suivant la direction $\langle 101 \rangle$. – (b) : La projection suivant la direction $\langle 111 \rangle$ permet de visualiser les tétraèdres $\text{O}(\text{Bi}/\text{M})_4$ autour de O' .

Cet enchaînement laisse apparaître des tunnels hexagonaux à l'intérieur desquels viennent se placer les atomes A. Ces tunnels sont de taille suffisante pour y insérer une grande variété de cations A : bismuth, calcium plomb, lanthane..., mais rendre aussi possible la substitution de ces cations par un autre cation dans le site A.

Les atomes A sont dans un environnement cubique très déformé. Ils forment une cage tétraédrique au centre de laquelle vient se loger l'atome d'oxygène O' qui se trouve donc également localisé dans les tunnels (Figure II.1-b). L'occupation du site des oxygènes O' peut être

incomplète, de ce fait la structure pyrochlore admet une large sous-stoechiométrie au niveau de ce site [Kennedy 1996, Field 2000].

Les phases pyrochlores au ruthénium sont parmi les phases les plus étudiées. En effet le ruthénium de configuration électronique $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$ peut présenter des états de valence allant de II à VIII, en général dans les oxydes il est au degré III, IV, V et plus rarement VI. Cette grande variété d'états possibles permet d'obtenir des degrés mixtes avec des électrons plus ou moins mobiles dans la structure. Ceci se manifeste par l'apparition de conduction électronique et de couplages magnétiques. Ces phases présentent donc un fort potentiel technologique comme catalyseurs de réduction de l'oxygène et comme matériau de cathode pour IT-SOFC.

Les propriétés électroniques et magnétiques des phases pyrochlores $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{A} = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Tl}, \text{Y}, \text{Ln}$ ($\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Er}$)) varient en fonction du cation A. Les composés $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ sont métalliques et ont un comportement type paramagnétisme de Pauli [Tachibana 2006]. Une transition métal / semi-conducteur est observée à 120K dans la phase $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ [Kennedy 1996] et dans les phases $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ on observe un couplage antiferromagnétique et un comportement de semi-conducteur.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux pyrochlores métalliques $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$. Cette partie, est consacrée à l'étude de la solution solide déjà connue $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ainsi qu'à celle d'une nouvelle solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ que nous avons mis en évidence.

II.2 - Synthèses et caractérisations

II.2.1 - Synthèses

Les phases $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ $\text{M} = (\text{Pb}, \text{Sr})$ ont été synthétisées sous forme de poudre par voie solide, à partir d'un mélange stoechiométrique des précurseurs sous forme pulvérulente. Les poudres de Bi_2O_3 (Aldrich, 99.9%), PbO (Riedel de Haën, 99%) ou SrO_2 (Aldrich) et RuO_2 (Alfa Aesar, Ru: 54%) mélangées et broyées dans un mortier en agate, sont chauffées à 1000°C sous air, pendant 48h pour la composition $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et 72h pour les autres compositions. Plusieurs broyages intermédiaires sont nécessaires pour aboutir aux phases pures. La phase sillenite $\text{Bi}_{12}\text{RuO}_{20}$ est parfois présente en impureté associée aux phases $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$, les poudres sont alors rincées par une solution d'acide nitrique HNO_3 diluée qui permet de l'éliminer. La pureté des composés obtenus est vérifiée par DRX sur poudre.

II.2.2 - Caractérisations

II.2.2.a - Diffraction des RX et des neutrons sur poudre

Pour déterminer la pureté des composés des diffractogrammes de RX ($2\theta = 4-100^\circ$, pas = 0.005° , enregistrement rapide vitesse = $0.3^\circ/\text{min}$), sont enregistrés sur le diffractomètre HUBERT (radiation Cu $K\alpha$) et sont comparés à ceux des phases $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ déjà connus. La structure des composés purs de la solution solide est ensuite affinée par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof [Fullprof 2000] à partir de diffractogrammes enregistrés plus longuement (vitesse = $0.1^\circ/\text{min}$).

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, les phases pyrochlores peuvent présenter des lacunes en oxygène. L'affinement du taux de lacunes d'oxygène des compositions intermédiaires $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7.8}$ et $\text{Bi}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ a été mené sur des diffractogrammes de neutrons enregistrés au laboratoire Léon Brillouin sur le diffractomètre 3T2 ($\lambda = 1.226286\text{\AA}$, $2\theta = 8.59-119.54^\circ$, pas = 0.05°).

II.2.2.b - Analyses thermiques

Des mesures ATD couplée ATG ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance SETARAM TG-DTA 92-16. Les échantillons sont placés dans un creuset en platine, chauffés sous air, de l'ambiante à 1000°C . La vitesse de chauffe est de $5^\circ\text{C} / \text{min}$.

II.2.2.c - Mesures magnétiques et électriques

Les mesures magnétiques basses températures ont été effectuées à l'aide de l'appareil OXFORD Maglab EXA 9T. Les susceptibilités magnétiques sont mesurées sous champ $H = 1\text{T}$ et obtenues à partir de la méthode d'une extraction sous courant direct (DC).

Les mesures électriques à basses températures ont été effectuées à l'aide d'un instrument Maglab EXA-DC dans le domaine de $4-300\text{K}$.

Les mesures électriques hautes températures ont été réalisées sur des poudres compactés sous forme de barreaux à l'aide d'une presse uniaxiale et frittés à 900°C pendant 2 heures (vitesse de chauffe : $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$; vitesse de refroidissement : $2.15^\circ\text{C}/\text{min}$). Les valeurs des résistances

sont mesurées dans le domaine de température : 290-1000°K en utilisant la méthode des 4 pointes.

II.3 - Résultats

II.3.1 - Affinement des structures sur poudre des composés

Le groupe d'espace (GS) idéal d'un composé de structure pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ est Fd-3m. Tous les atomes sont en position particulière et seul l'atome d'oxygène O en 48f (x, 1/8, 1/8) a une coordonnée atomique unique x affinaible. Cependant, des modifications structurales ont été observées dans les structures lacunaires en oxygène $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-x}$ [Kennedy 1996, Ismunanda 1997] :

- Pour des faibles taux de lacunes en oxygène $\delta < 0.5$ comme dans $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ ($\delta = 0, 0.1$) [Facer 1993], $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_{6.9}$, [Kennedy 1996, Facer 1993] $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.7}$ [Kanno 1994] $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (Pr, Nd, Tb, Yb) [Kennedy 1996], les études ont montré que les composés conservent le GS de la pyrochlore idéale Fd-3m. Dans ce cas, les cations A dans le tunnel hexagonal sont entourés de six atomes d'oxygènes 6 x (A-O1) et deux atomes d'oxygène O' pouvant être lacunaires (aussi présents dans le tunnel hexagonal) avec des distances 2 x (A-O') plus courtes que les distances (A-O1) (figure II-2 (a)).

- Cependant, lorsque $\delta = 0.5$ comme dans $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ [Beyerlein 1984], $\text{Pb}_2(\text{TiSb})\text{O}_{6.5}$ [Alonson 1989] $\text{Pb}_2\text{IrO}_{6.5}$ [Kennedy 1996] de faibles raies supplémentaires $hk0$ ($h+k \neq 4n$) et $h00$ ($h \neq 4n$) peuvent être observées sur les diffractogrammes de neutrons, interdites dans le GS Fd-3m mais que le groupe d'espace F-43m permet d'indexer. La structure de ces composés est donc affinée dans ce groupe d'espace. Elles rendent compte d'une mise en ordre des lacunes en oxygène, un site O' sur deux étant vacant. Les cations A ne sont plus entourés que de sept atomes d'oxygènes 3 x (A-O1) et 3 x (A-O2) longues et d'une distance A-O' plus courte (figure II-2(b)). Ceci s'accompagne d'un déplacement des cations dans le site A de la pyrochlore d'environ 0.040Å suivant la direction (111), et permet d'augmenter les distances courtes A-O' et de stabiliser le cation A dans cette nouvelle configuration

- Lors de son étude sur la solution solide complète $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ Shulka [Shulka 1991], ne donne aucune information sur le taux de lacunes d'oxygène ainsi que sur une éventuelle mise en ordre.

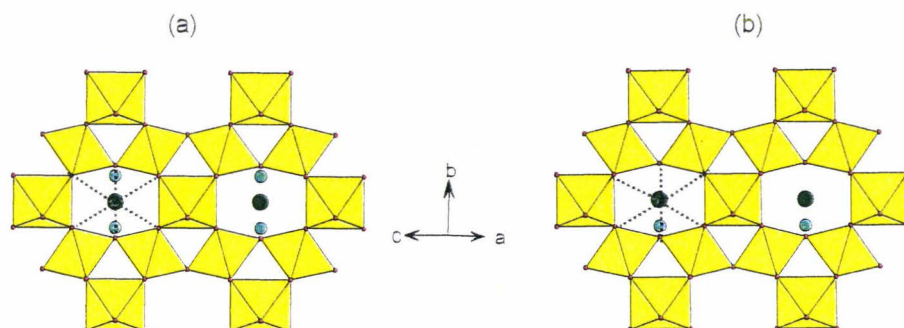


Figure II-2 : Environnements des atomes dans le site A de la pyrochlore selon le groupe d'espace $Fd-3m$ (a) et $F-43m$ (b).

Les diffractogrammes de rayons X des poudres de la solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}$) que nous obtenons présentent tous le même profil, les raies supplémentaires indiquant la mise en ordre des lacunes d'oxygène ne sont pas observées. Les structures s'affinent dans le groupe d'espace $Fd-3m$. Cependant ce résultat est en contradiction avec la littérature pour le composé $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0.5$ et GS = $F-43m$ attendus). En fait dans ce cas, les raies qui violent le glissement du GS $Fd-3m$ ne sont pas observées sur les diffractogrammes de DRX, ce qui semble normal pour une mise en ordre concernant une minorité d'ions O^{2-} dans une matrice si « lourde ». Pour dissiper le doute, la structure de $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ est affinée dans les deux GS. Les résultats des affinements : $F-43m$: $\chi^2 = 0.16$, $R_{\text{Bragg}} = 4.90\%$, $R_t = 6.35\%$, $R_p = 18\%$, $R_{\text{wp}} = 9.69\%$ et $Fd-3m$: $\chi^2 = 0.506$, $R_{\text{Bragg}} = 7.48\%$, $R_t = 5.39\%$, $R_p = 26.1\%$, $R_{\text{wp}} = 17.4\%$ confirment que le groupe $F-43m$ est le plus adapté pour décrire la structure comme mentionné dans la littérature.

La diffraction des neutrons sur poudre réalisée sur les compositions $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Bi}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ a permis de confirmer le GS $Fd-3m$ pour les compositions intermédiaires. Les structures des deux composés ont été affinées dans les deux GS. Les profils obtenus après affinement montrent sans aucune ambiguïté que la structure de ces deux composés ne peut être décrite que dans le GS $Fd-3m$ (avec des lacunes désordonnées). Les facteurs de confiance valent respectivement :

$$\text{BiPbRu}_2\text{O}_{6.75} \text{ } Fd-3m : \chi^2 = 1.04, R_{\text{Bragg}} = 3.43\%, R_t = 2.37\%, R_p = 6.79\%, R_{\text{wp}} = 7.05$$

$$F-43m : \chi^2 = 2.14, R_{\text{Bragg}} = 6.04\%, R_t = 5.71\%, R_p = 9.93\%, R_{\text{wp}} = 10.01\%$$

$\text{Bi}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ru}_2\text{O}_{6.9}$ Fd-3m : $\chi^2 = 1.17$, $R_{\text{Bragg}} = 4.62\%$, $R_f = 3.52\%$, $R_p = 9.56\%$, $R_{\text{wp}} = 9.06$

F-43m : $\chi^2 = 2.05$, $R_{\text{Bragg}} = 7.45\%$, $R_f = 5.26\%$, $R_p = 12.2\%$, $R_{\text{wp}} = 8.51$.

Les figures II-3 représentent les diffractogrammes des neutrons sur poudre après affinement des deux structures dans le GS Fd-3m. On note un bon accord entre les diagrammes expérimentaux et calculés.

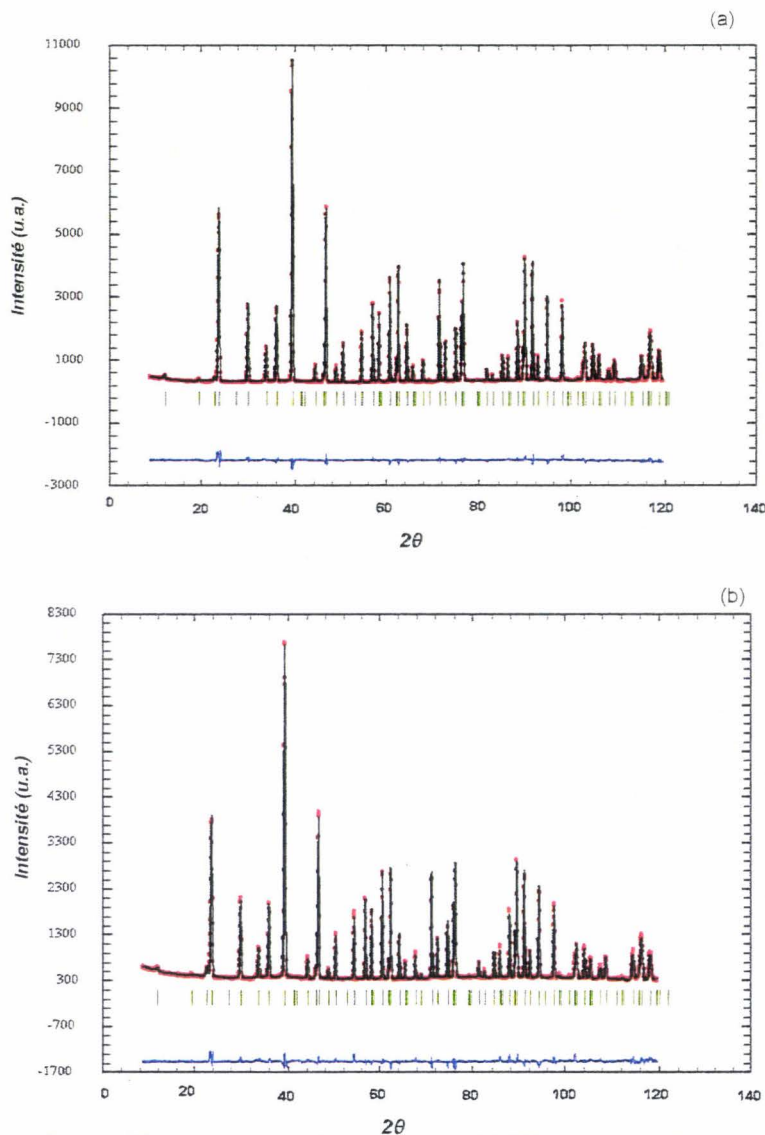


Figure II-3 : Diffractogrammes des neutrons (a) $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{6.73}$ et (b) $\text{Bi}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ru}_2\text{O}_{6.9}$

Les taux de lacunes en oxygène affinés sont : $\delta = 0.27$ et $\delta = 0.1$ respectivement pour $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{6.73}$ et $\text{Bi}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ru}_2\text{O}_{6.9}$.

L'étude structurale de la solution solide a permis de confirmer l'existence de la solution solide complète $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et a mis en évidence une nouvelle solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$. Cette dernière semble être limitée à $x = 0.8$, mais les phases pures ne sont obtenues que pour $x \leq 0.5$. Lorsque $x > 0.5$, la phase perovskite SrRuO_3 apparaît en impureté, le taux de substitution du bismuth par le strontium est alors déterminé par l'affinement structural. Les figures II-4a et b représentent les diffractogrammes après affinement DRX des compositions $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Bi}_{1.33}\text{Sr}_{0.66}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$.

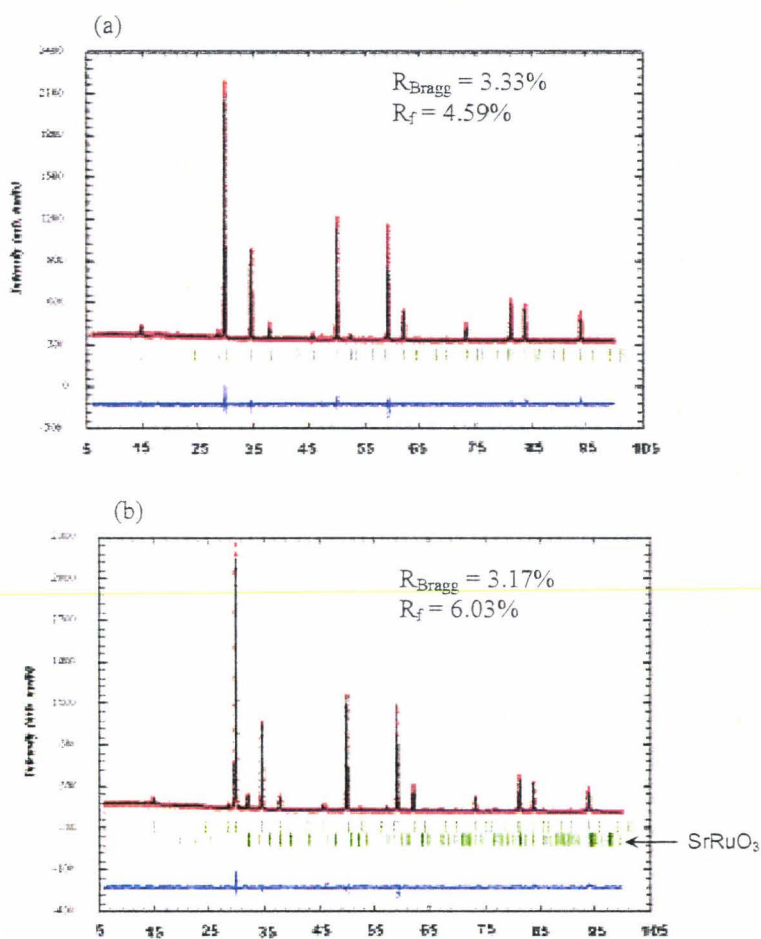


Figure II-4 : Diffractogrammes de RX (a) : $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et (b) $\text{Bi}_{1.33}\text{Sr}_{0.66}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$.

La figure II-4c présente l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution x pour les deux solutions solides.

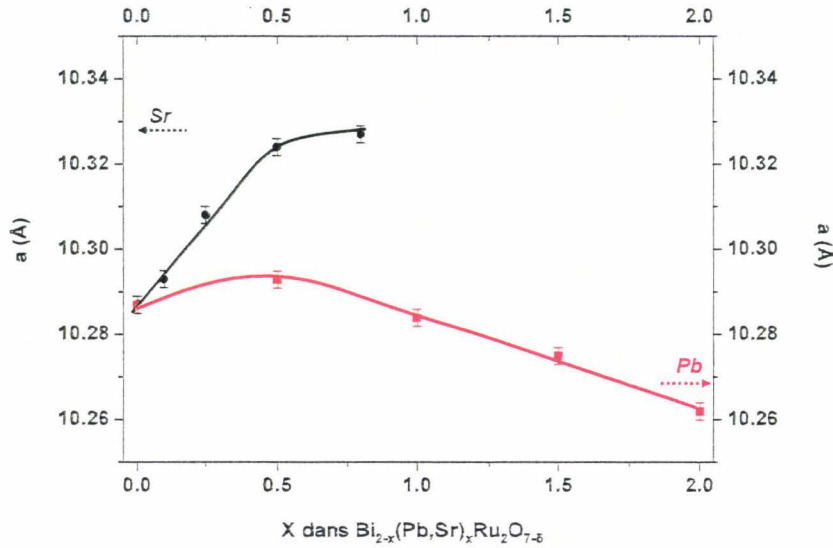


Figure II-4c : Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution dans la solution solide $\text{Bi}_{2-x}(\text{Pb, Sr})_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Dans le cas de $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$, nous pouvons remarquer que la substitution de Bi^{3+} de rayon ionique 0.96Å par Pb^{2+} de rayon ionique 0.98Å légèrement plus grand, n'entraîne qu'une légère modification des paramètres de maille. Aux faibles substitutions, on observe une faible augmentation des paramètres de maille suivie par une baisse constante de ces paramètres. Nous avons résumé dans le tableau II-1 les distances A-O et Ru-O les plus pertinentes, déterminées dans la solution $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$, pour $x = 0, 1, 2$.

Tableau II-1 : Distances A-O et Ru-O pertinentes dans la solution $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Composés	Tunnel hexagonal		Octaèdres
	Bi/Pb - O ¹	Bi/Pb - O _{moyen} (6 x)	Ru - O _{moyen} (6 x)
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7^{(a)}$	2.2283 (3)	2.5509 (7)	1.9815 (4)
$\text{BiPbRu}_2\text{O}_{6.75}$	2.225(0)	2.56(0)	1.972(0)
$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}^{(a)}$	2.260 (2)	2.563 (2)	1.9615 (4)

^(a) référence diffraction neutronique (ND) [Kennedy 1995]

Les atomes de bismuth et de plomb s'insérant dans le tunnel hexagonal de la pyrochlore et la substitution du bismuth par le plomb, de plus grand rayon ionique, entraînent une

augmentation de la taille du tunnel : les distances Bi/Pb - O augmentent. L'allongement de ces distances s'accompagne d'une diminution des distances Ru - O dans le réseau d'octaèdres RuO_6 . Ce réseau constituant l'« ossature » de la structure, le raccourcissement de ces distances entraîne une contraction « globale » de la structure qui se manifeste par une diminution des paramètres de maille.

La substitution de Bi^{3+} par Sr^{2+} de rayon ionique beaucoup plus gros (1.18 Å), se traduit par une augmentation des paramètres de maille suivie par un plateau indiquant la fin de la solution solide. Dans le tableau II-2 sont également résumées les distances A-O et Ru-O pertinentes de la solution $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$, pour $x = 0, 0.25, 0.5$. La substitution du bismuth par le strontium entraîne une augmentation importante de la taille du tunnel hexagonal, alors que la taille des octaèdres RuO_6 du squelette ne diminue que légèrement. La présence du strontium, largement plus gros que le bismuth et le plomb, conduit à une dilatation « globale » de la structure. Cependant cette dilatation reste limitée par la rigidité du réseau d'octaèdres, ce qui se traduit par un plateau dans l'évolution des paramètres de mailles et explique la limite de solution solide.

Tableau II-2 : Distances A-O et Ru-O pertinentes dans la solution $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$

Composés	Tunnel hexagonal		Octaèdres
	Bi/Sr - O ^a	Bi/Sr - O _{moyen} (6 x)	Ru - O _{moyen} (6 x)
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	2.2283 (3)	2.5509 (7)	1.9815 (4)
$\text{Bi}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ru}_2\text{O}_{6.9}$	2.232(0)	2.561(0)	1.982(0)
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$	2.235 (2)	2.586 (3)	1.973 (2)

^(a) référence diffraction neutronique (ND) [Kennedy 1995]

II.3.2 - Comportement en température

Nous avons effectué l'étude du comportement des solutions solide en fonction de la température afin d'établir les conditions expérimentales des études électrochimiques décrites dans le chapitre III de cette deuxième partie.

Les mesures ATD ont été menées sur deux composés représentatifs des solutions solides: $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ et $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$, dans le domaine de température allant de l'ambiante à 1000°C. Pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$, l'ATD est couplée à une ATG. Les résultats des analyses thermiques sont représentés par les graphes II-5(a) et II-5(b).

Dans le domaine de température étudié, aucun pic thermique indiquant un changement de phase n'est visible sur les courbes ATD. Cependant, la courbe ATG montre une perte de masse à haute température ($T > 950^\circ\text{C}$). Cette perte de masse est attribuée au début de transformation à haute température du Ru en RuO_4 volatil qui peut être associé à un début de décomposition de la phase. Nous pouvons donc considérer ces composés stables jusqu'à environ 900°C . Pour être sûr de travailler dans un domaine de température où les phases sont stables les mesures électrochimiques seront donc réalisées à des températures inférieures à 700°C .

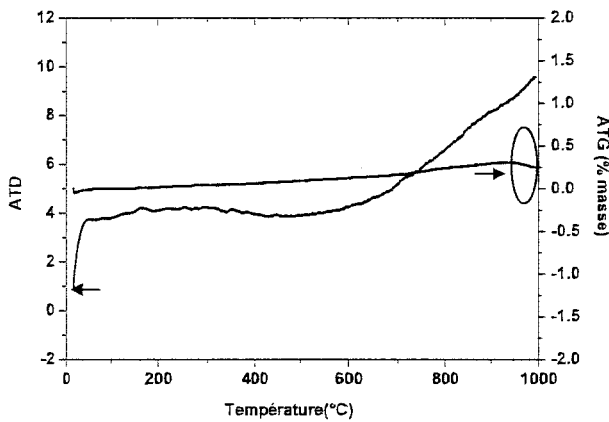


Figure II-5(a) : Courbe ATD - ATG de $Bi_{1.5}Pb_{0.5}Ru_2O_{7.6}$ en montée en température

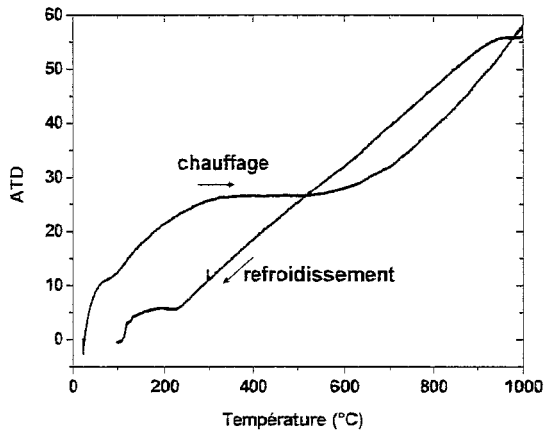


Figure II-5(b) : Courbe ATD de $Bi_{1.5}Sr_{0.5}Ru_2O_{7.6}$

II.3.3 - Propriétés électriques

Les études menées sur $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.1$) et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ montrent que ces phases présentent un comportement du type métallique [Cox 1986, Takeda 2000, Jaiswal 2005]. Leur conductivité métallique provient de l'interaction entre les octaèdres RuO_6 et les atomes de Bi / Pb dans les tunnels hexagonaux grâce à des connections Ru-O-Bi / Pb. En fait, les bandes $6p$ inoccupées des atomes de Bi et Pb très proches du niveau de Fermi se recouvrent avec les bandes $4d (t_{2g})$ du ruthénium via les atomes d'oxygène [Hsu 1988, Lee 1997]. L'élargissement des bandes dans ces phases pyrochlores s'accompagne d'une ouverture des angles Ru-O-Ru jusqu'à un seuil critique (133°) au delà duquel les phases deviennent métalliques. En dessous de cet angle les phases pyrochlores ont un comportement semi-conducteur.

Les nombreuses études effectuées sur ces phases ont permis d'établir certains facteurs qui semblent influencer le comportement métallique : [Field 2000, Kennedy 1996, Cox 1986] :

- Le site A de la pyrochlore occupé par un cation polarisable Bi^{3+} , Pb^{2+} , Tl^+ ($6s^2$)
- Les angles Ru-O-Ru supérieurs à 133°
- Les distances Ru-O inférieures à 2.00 \AA
- La présence de lacunes en oxygène

Nous avons reporté dans le tableau II-4 l'évolution des distances Ru-O et des angles Ru-O-Ru pour les deux solutions solides. Lee et al' ont démontré que plus le cation A est gros, plus l'angle Ru-O-Ru augmente. On s'attend donc à observer une linéarité dans l'évolution des angles en fonction du taux de substitution. Dans le cas des structures affinées par DRX, les positions des oxygènes sont difficiles à déterminer avec exactitude du fait du faible contraste oxygène / métaux lourds et l'évolution linéaire des angles en fonction du taux de substitution n'est pas observée. Cependant, si l'on considère les structures affinées par diffraction des neutrons (ND) on remarque que la théorie de Lee est vérifiée, plus le cation A est gros et plus l'angle Ru-O-Ru augmente.

Tableau II-4: Evolution des angles Ru-O-Ru et des distances Ru-O dans les solutions solides $Bi_{2-x}Sr_xRu_2O_{7-\delta}$ et $Bi_{2-x}Pb_xRu_2O_{7-\delta}$

x=	Sr=0	Sr=0.1	Sr=0.25	Sr=0.5	Sr=0.8	Pb=0.5	Pb=1	Pb=1.5	Pb=2
a (Å)									
(RX)	10.283(1)	10.293(1)	10.308(1)	10.324(1)	10.327(1)	10.293(1)	10.284(1)	10.275(1)	10.262(1)
(DN)	10.295 ^(a)		10.311(0)				10.277(0)		10.2758 ^(a)
δ	0.1		0.1				0.27		0.5
d (Ru – O)									
(RX)	1.954(0)	1.946(0)	1.941(0)	1.972(0)	1.973(0)	1.965(0)	1.953(0)	1.961(0)	1.971(0)
(DN)	1.984 ^(a)		1.982(0)				1.972(0)		1.955(0)
									1.969 ^(a)
									1.954 ^(a)
Ru-O-Ru									
(RX)	137.0(0)	138.4(4)	139.7(3)	135.4(6)	135.4(4)	135.5(9)	137.1(5)	135.7(5)	134.94(3)
(DN)	133.14 ^(a)		133.74(0)				134.27(0)		134.88 ^(a)

^(a) référence diffraction neutronique (ND) [Kennedy 1995]

En résumé, le tableau II-4 montre que pour toutes les solutions solides étudiées, les angles Ru-O-Ru sont supérieurs à 133° et les distances Ru-O inférieures à 2.00 Å. Les affinements des données neutrons ont montré la présence de lacunes en oxygènes dans ces phases. De ce fait toutes les conditions sont réunies pour que les composés intermédiaires de la solution solide possèdent aussi un comportement métallique comme cela a déjà été mis en évidence pour les phases extrêmes $Bi_2Ru_2O_7$ et $Pb_2Ru_2O_{6.5}$.

Les mesures de résistivité électriques 4 pointes ont été menées sur des barreaux frittés à 900°C de $Bi_2Ru_2O_{7-\delta}$, $Pb_2Ru_2O_{6.5}$, $BiPbRu_2O_{6.75}$ et $Bi_{1.9}Sr_{0.1}Ru_2O_{6.9}$ dans le domaine de 4-300K (Maglab EXA-DC) et de 290 à 1000K. Les courbes de variation de la résistivité en fonction de la température sont reportées sur la figure II-6.

A basse température tous les composés présentent une résistivité qui varie très faiblement (Encart figure II-6) et une résistivité qui augmente légèrement quand la température augmente. Dans tous les cas, comme le laisser présager les données structurales précédentes, les solutions solides présentent un comportement métallique avec une conductivité supérieure à 200 Scm⁻¹.

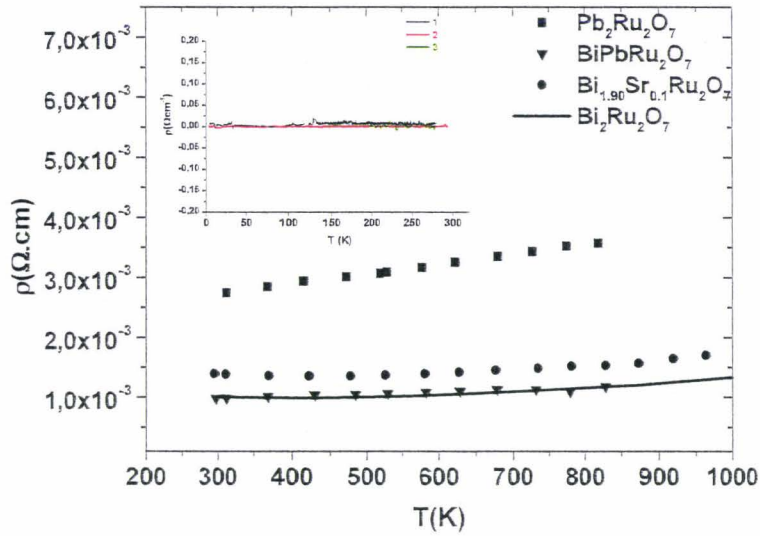


Figure II-6 : variation de la résistivité électrique en fonction de la température de 290K-1000K, en insert : variation de la résistivité de 4K à 300K. (1) $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ (2) $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7-\delta}$ (3) $\text{Bi}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$.

II.3.4 - Propriétés magnétiques

Les mesures de susceptibilité réalisées sur les composés $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$ montrent que ces phases ont un comportement de type paramagnétisme de Pauli [Tachibana 2006, Longo 1969]. La figure II-7 représente des exemples de susceptibilité de composés des solutions solides. Toutes les compositions testées présentent le même comportement avec une susceptibilité magnétique indépendante de la température. L'augmentation de la susceptibilité observée aux très basses températures est attribuée à la présence d'une faible impureté non visible en DRX à température ambiante.

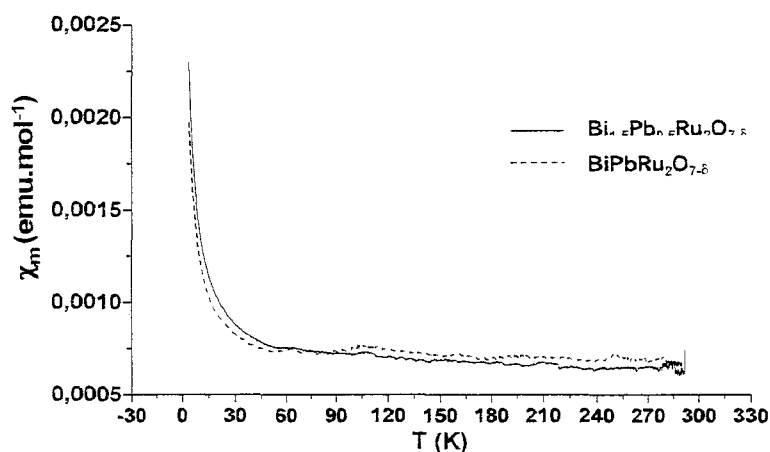


Figure II-7: Exemples variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

II.4 - Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence et caractérisé une nouvelle solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ limitée à $x = 0.8$ ainsi qu'étudié la solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$. La substitution du bismuth (3+) par le strontium ou le plomb (2+) permet de faire varier le degré d'oxydation du ruthénium de (+4) dans $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ à un degré mixte moyen compris entre (+4, +5) dans les solutions solides. Les teneurs en lacunes d'oxygène de ce fait, s'adaptent aux différents degrés d'oxydation des métaux.

Tous les composés des deux solutions solides présentent une conductivité métallique. Les valeurs de conductivité très élevées ($> 200 \text{ Scm}^{-1}$), les bonnes propriétés catalytiques attendues du ruthénium et la présence de lacunes en oxygène (confirmée par la diffraction neutronique), ont permis d'envisager l'utilisation de ces pyrochlores comme matériau d'électrode pour SOFC fonctionnant à des températures intermédiaires (500°-700°C). Les études effectuées sur les phases extrêmes $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ ont donné des résultats très encourageants [Mailley 1995, Mailley 1998, Takeda 2000]. On peut donc espérer que les autres compositions des solutions solides présentent des performances similaires voire meilleures comme matériaux de cathode pour SOFC

Chapitre III: Caractérisation électrochimique des phases pyrochlores $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}$)

III.1 - Rappels bibliographiques

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, les pyrochlores au ruthénium montrent de bonnes propriétés de conductivité électronique et sont connus pour leurs bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Ces caractéristiques en font des composés potentiellement très intéressants pour une utilisation dans les systèmes de catalyse et dans les systèmes électrochimiques notamment comme matériau de cathode pour SOFC.

En 1995 et 1998, Mailley et al. étudient la réaction d'électrode entre $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et YSZ entre 350°C et 650°C. Ils observent une bonne adhésion de cette phase sur YSZ et une bonne stabilité lors des études de spectroscopies d'impédance. L'étude de l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la température indique que deux phénomènes différents interviennent lors de la réaction d'électrode, se manifestant par deux énergies d'activation (E_a) différentes : $E_a = 1.3 \pm 0.15$ eV en dessous de 560°C et $E_a = 0.3$ eV au delà. La présence de ces deux phénomènes est confirmée lors de l'étude de l'évolution de la résistance de polarisation de l'électrode en fonction de la pression partielle en oxygène. Pour des températures inférieures à 560°C, le facteur limitant de la réaction d'électrode est la réaction de transfert de charges au niveau des points triples, se traduisant par une faible couverture de la surface par des oxygènes adsorbés. Pour des températures supérieures à 560°C, l'étape limitante de la réaction d'électrode serait la diffusion à la surface des oxygènes adsorbés du matériau d'électrode vers les points triples [Mailley 1995, Mailley 1998].

En 2000, Takeda et al. étudient $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ comme matériau de cathode sur YSZ. Des tests de réactivité effectués entre les phases pyrochlores et YSZ (mélange 1:1 électrode : électrolyte chauffé à 900°C pendant 96h) montrent qu'aucune réaction chimique ne se produit entre les phases testées. La détermination du coefficient d'expansion thermique permet de justifier la bonne adhésion observée entre les pyrochlores et YSZ avec des CET de $0.99-1.00 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ pour $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $1.10^{-5}-1.21 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ pour $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ entre 700°C- 900°C (YSZ : $1.0-1.2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$). Les études de polarisation menées dans le domaine de température de 700 à 900°C

montrent que $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ présentent de meilleures performances comme matériau de cathode que $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, avec des valeurs de surtensions cathodiques de 30mV pour $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ et 89mV pour $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, à 100mA cm^{-2} et 800°C. Ces valeurs sont comparées avec celles de phases perovskite CaRuO_3 , SrRuO_3 , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3.6}$ et $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3.6}$, déterminées dans les mêmes conditions : 205 mV, 191 mV, 4 mV et 55 mV respectivement [Takeda 2000].

En 1999, Bae et al. ont choisi de tester $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.3}$ ($\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$) et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ comme matériau de cathode sur CGO. Cependant l'étude de réactivité chimique effectuée à partir d'un mélange des poudres matériaux d'électrode / électrolyte broyés, compactés à la presse uniaxiale et chauffés entre 800-900°C pendant 24h, montre une réaction entre l'électrolyte CGO et ces deux pyrochlores. L'étude a de ce fait été abandonnée [Bae 1999].

En 2005, Jaiswal et al. ont tenté une autre étude en utilisant CGO comme électrolyte, cependant, le choix du matériau d'électrode s'est porté sur $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. L'étude de stabilité menée sur un mélange des deux phases chauffé à 850°C pendant 10h a montré l'absence de réaction entre ces deux composés. Ils ont noté une bonne adhésion électrode / électrolyte même si la température d'« accrochage » de 850°C semble pouvoir être optimisée. Les mesures d'impédance réalisées entre 400-700°C montrent que la pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ présente de meilleures performances sur GDC que sur YSZ avec des valeurs de résistances de polarisation d'environ 3.03 Ωcm^2 à 650°C par comparaison à la valeur de polarisation de 20 Ωcm^2 à 650°C annoncée par Mailley *et al* lors de leur étude de cet électrode sur YSZ. De plus, les études de l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène indiquent qu'un seul phénomène régit la réaction d'électrode en contradiction avec les résultats de Mailley *et al*, l'énergie d'activation dans le cas de l'étude $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ / CGO est de 1.26eV de 450°-700°C et le facteur limitant de la réaction d'électrode semble être la diffusion en surface des oxygènes adsorbés du matériau d'électrode vers les points triples [Jaiswal 2005].

En 2005 et 2006, Esposito *et al* ont étudié $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ et $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ comme matériau de cathode en utilisant comme électrolyte les phases $(\text{Er}_x\text{O}_3)_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}$ (ESB) et BIMEVOX (ME = Co, Cu, Zn). Les tests de réactivité entre les électrodes et les deux électrolytes ont montré que $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ne réagit pas avec ESB alors que le mélange $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ / ESB et $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ / BIMEVOX conduit à la formation d'une solution solide. Le composé $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ sur ESB montre des performances intéressantes avec des valeurs de résistance de polarisation de 0.4 Ωcm^2 à 700°C [Esposito 2005, Esposito 2006].

En résumé, les études menées sur les phases $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ avec les différents électrolytes suggèrent que ces composés présentent certaines caractéristiques pour être utilisés comme matériau de cathode dans des piles à combustible fonctionnant à des températures intermédiaires (500°-800°C)

III.2 - Performances des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\epsilon}$ (M = Pb, Sr) comme matériau de cathode pour SOFC

III.2.1 - Etude de la stabilité électrode : $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\epsilon}$ (M = Pb, Sr) / électrolyte : YSZ- CGO

Pour envisager une utilisation éventuelle des phases intermédiaires comme matériaux de cathode, il faut s'assurer de la compatibilité chimique entre ces phases et les électrolytes couramment utilisés.

Dans la bibliographie, les études précédentes menées par les différents auteurs concernant la stabilité des phases pyrochlores $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.5}$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ en présence de CGO sont contradictoires (voir chapitre III.1). Cette ambiguïté nous a amené à vérifier à nouveau la réactivité entre les phases pyrochlores et la cérine.

Le composé $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ mélangé à CGO, est broyé dans un mortier en agate et mis à chauffer à 700°C pendant une semaine. La figure III-1 représente le diagramme DRX sur poudre obtenu après chauffage. On observe la présence de RuO_2 en impureté, indiquant une dégradation de la phase pyrochlore en présence de CGO. De ce fait, les études électrochimiques avec cet électrolyte ont été abandonnées.

Par contre, les études de stabilité ont montré une absence de réactivité entre les phases pyrochlores $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ et 8YSZ (Tosoh). Nous avons donc entrepris l'étude de la stabilité chimique avec les phases intermédiaires de la solution solide.

Les pyrochlores mélangés à YSZ sont broyées dans un mortier en agate et chauffées à 850°C pendant trois semaines. La figure III-2 représente des exemples de diffractogrammes de RX sur poudre obtenus après chauffage. On note l'apparition de faibles raies de ZrO_2 monoclinique sur le diagramme de DRX sur poudre de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, alors que les phases intermédiaires sont stables et ne présentent aucune raie supplémentaire. Takeda *et al* attribuent l'apparition de cette impureté à la présence de la sillenite $\text{Bi}_{12}\text{RuO}_{20}$, un rinçage plus précautionneux des composés avec l'acide

nitrique dilué devrait permettre de limiter l'apparition de cette impureté. Du fait de l'absence de réactivité avec les phases pyrochlores, la YSZ est retenue comme électrolyte pour notre étude électrochimique.

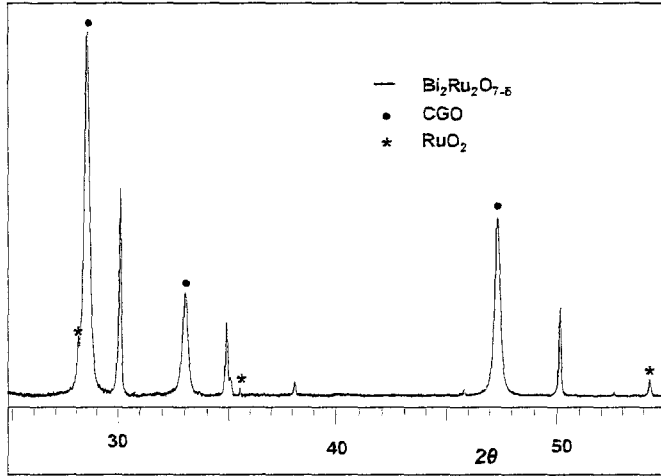


Figure III-1 : Diffractogramme de RX du mélange $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 / \text{CGO}$ ($700^\circ\text{C} / 1$ semaine)

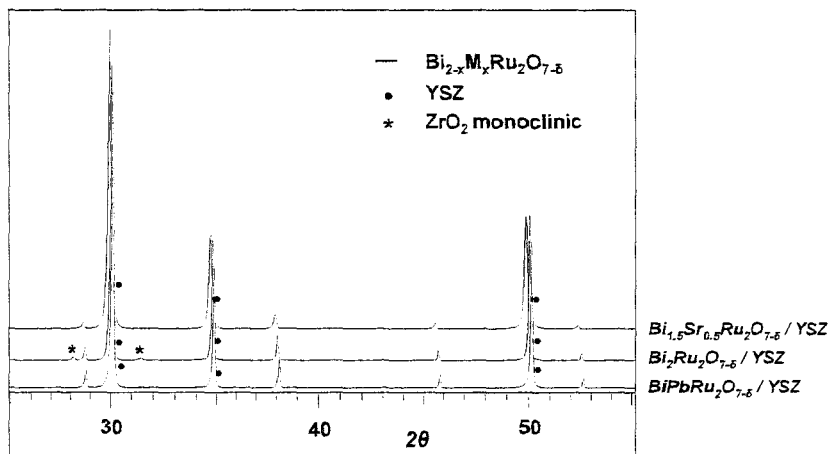


Figure III-2 : Diffractogrammes de RX du mélange $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7 / \text{YSZ}$ ($850^\circ\text{C} / 3$ semaines)

III.2.2 - Mise en forme des matériaux d'électrode

La mise en forme des matériaux d'électrode est une étape très importante qui a une très grande influence sur les performances des cellules électrochimiques :

- La taille des grains et d'une manière générale, la morphologie des particules sont des paramètres qui jouent un grand rôle sur la capacité d'adsorption des molécules d'oxygènes et sur la réaction de réduction à la surface du matériau de cathode.
- La préparation et la technique de dépôt utilisée pour la couche de cathode disposée sur le matériau dense d'électrolyte, ont une influence sur la porosité du matériau et sur l'adhésion entre le matériau d'électrode et l'électrolyte.

Ce travail effectué en amont des mesures électrochimique doit être effectué avec beaucoup de rigueur pour minimiser l'influence de la microstructure sur les réponses du matériau de cathode. Tous les échantillons seront préparés selon le même protocole afin de conserver des microstructures similaires permettant ainsi une comparaison des résultats obtenus.

III.2.2.a - Broyage des poudres

Le broyage des poudres a été effectué à l'aide d'un broyeur planétaire « ball milling » (planetary micro mill Pulverisette 7 Fritsch). Les poudres mélangées (1 - 2g) à de l'éthanol sont introduites dans des bols en zircone dans lesquels sont placés des billes elles aussi constituées de zircone. Le broyage est effectué à vitesse constante d'environ 700 tours/minutes.

- Les broyages sont effectués successivement pendant 4h et 8h. Cette technique de broyage étant très énergique, elle peut provoquer une décomposition de la phase, ou celle-ci peut réagir avec l'éthanol ou la zircone. La pureté des poudres après broyage est donc contrôlée par DRX sur poudre. Aucune raie supplémentaire n'apparaît au bout de 8h de broyage.
- L'évolution de la taille des grains au cours du broyage est suivie par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure III-3 montre les photos des poudres après 4h et 8h de broyage respectivement.

Nous n'observons pas d'évolution notable de la taille des grains entre 4h et 8h de broyage. La taille des particules reste d'environ $\sim 2 \mu\text{m}$. De plus, au cours de l'optimisation du temps de broyage, nous avons observé que des temps de broyage trop longs ($\geq 24\text{h}$) entraînent une décomposition des phases pyrochlores avec formation de ruthénium métal. De ce fait, pour la suite de notre étude, les poudres seront toutes broyées pendant 4h.

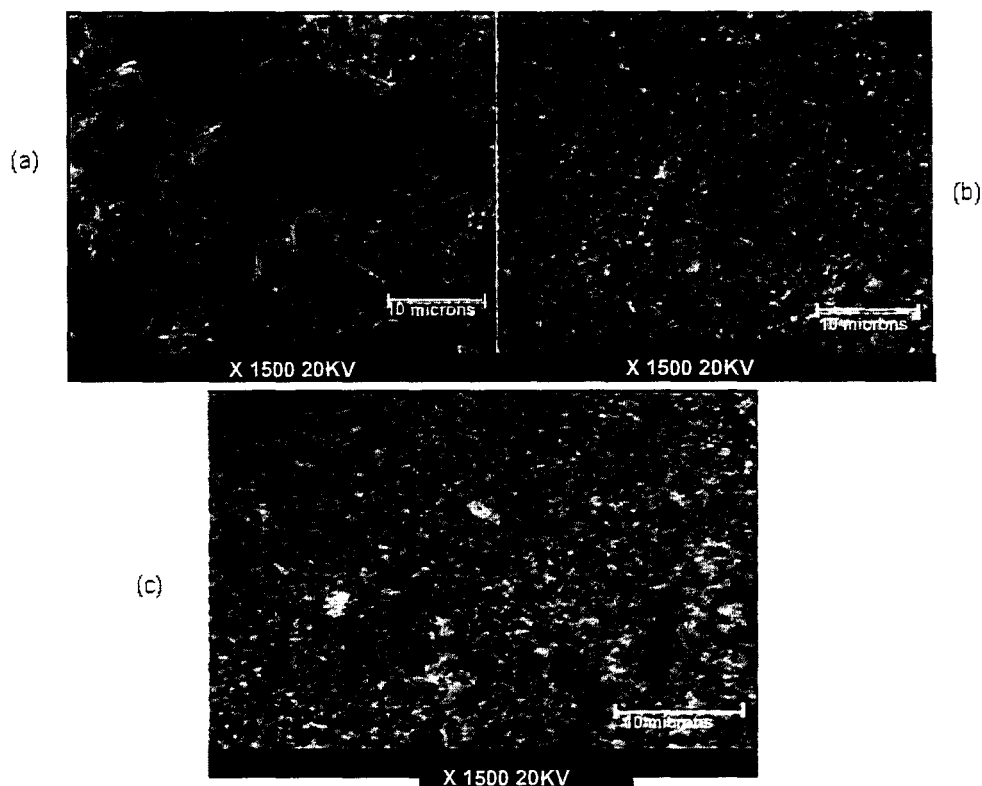


Figure III-3 : Photos MEB de $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7,5}$ avant broyage (a), après 4h (b), après 8h (c) de broyage

III.2.2.b - Elaboration et dépôt des couches de cathode

Les couches de cathode ont été déposées sous forme d'encre. Une masse m de phase pyrochlore, 1% de dispersant (alkyl éther phosphate acide CP 213) et de l'acétone sont introduits dans un bécher. Le mélange est placé pendant une heure sous ultrasons pour casser au maximum les agrégats et permettre une bonne homogénéisation. L'acétone est ensuite évaporée sous une hotte et pour finir une masse m de résine (dérivés terpénoides mixion EC3) est rajoutée. Les encres obtenues selon ce procédé sont visqueuses quelque soit la composition de la solution solide initiale.

Les encres sont ensuite déposées sur des pastilles d'électrolyte YSZ, fabriquées à partir de poudre de 8YSZ Tosoh pressée à la presse uniaxiale, puis passées à la presse isostatique (1700

bars) et ensuite frittées à 1400°C pendant 2h. Les pastilles obtenues après frittage ont un diamètre d'environ 10mm et une épaisseur d'environ 2.3mm.

Avant d'effectuer le dépôt de la cathode, les pastilles d'électrolyte sont soumises à un polissage léger au papier SiC 500 pour conserver une certaine rugosité et faciliter ainsi d'adhésion des encres. Le dépôt des encres est réalisé par une méthode mise au point au laboratoire qui est basée sur la technique de la sérigraphie et qui permet d'obtenir des dépôts uniformes en surface et en épaisseur.

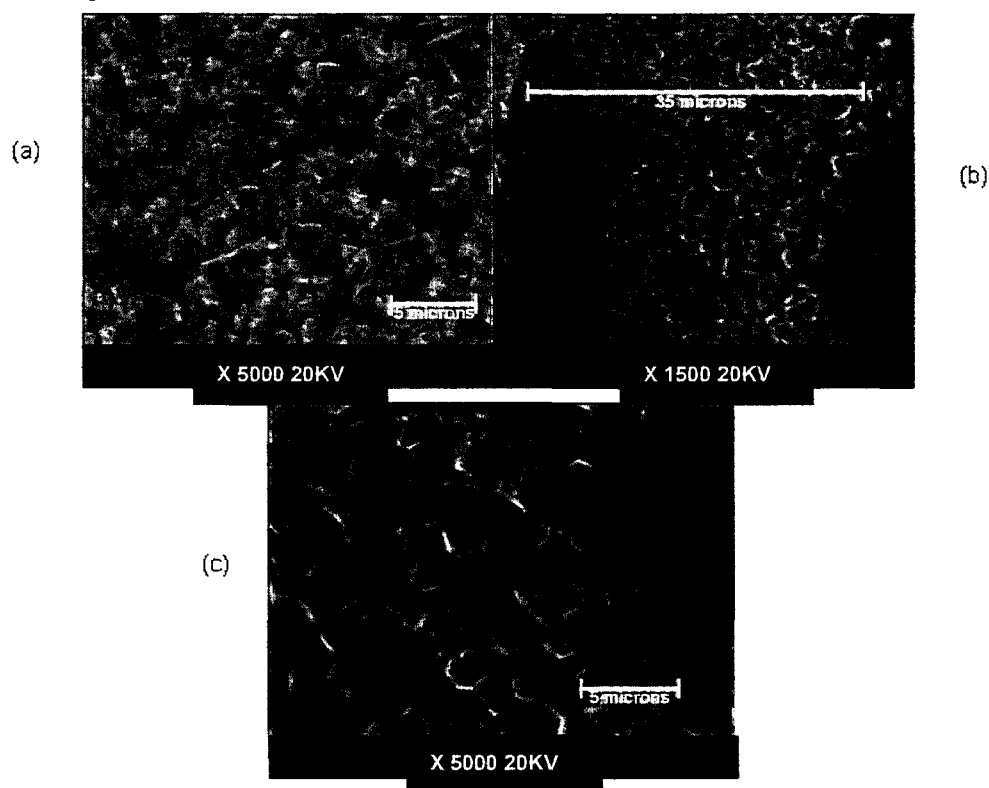


Figure III-4 : Photos MEB de la surface du dépôt (a) et de la section (b, c) de la cellule $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7.5} / \text{YSZ}$

En nous basant sur la bibliographie et sur les mesures ATG des phases type pyrochlore nous avons limité à 850°C la température de traitement pour l'accrochage des encres sur les pastilles de YSZ. Le programme de température utilisé est le suivant : montée de la température ambiante à 500°C en 10h, de 500°C à 850°C en 1h30 palier de 2h à 850°C et descente à température ambiante en 6h.

Après calcination des encres, les couches de cathode déposées sur l'électrolyte ont été observées au MEB (figure III-4). Les dépôts sont homogènes avec une épaisseur d'environ $35\mu\text{m}$ et une surface d'environ 0.7cm^2 . On observe une bonne adhésion entre les couches d'électrode et d'électrolyte et aucune craquelure n'est visible à la surface de l'électrode. La couche d'électrode obtenue est poreuse.

Pour un contrôle de la composition de la couche après calcination les échantillons sont systématiquement passés en DRX. Les diffractogrammes enregistrés après dépôt confirment la stabilité des pyrochlores en présence de YSZ et aucune phase parasite n'est observée.

III.3 - Caractérisation électrochimique par spectroscopie d'impédance complexe

III.3.1 - Principes de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance permet de caractériser la réponse d'un système électrochimique soumis à une tension sinusoïdale de fréquence variable. L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un système est le rapport entre la tension sinusoïdale appliquée et le courant qui en résulte $Z(\omega) = U(\omega) / I(\omega)$ avec $\omega = 2\pi f$ (ω représente la pulsation et f la fréquence). $Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées polaires ou en coordonnées cartésiennes $Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) = Z' + jZ''$. Lors de l'enregistrement, les données sont généralement représentées dans le diagramme de Nyquist $-Z'' = f(Z')$. L'expression de Z permet de déterminer la résistance R du matériau et peut être modélisé par des circuits équivalents. Ces circuits ont une réalité physique puisqu'ils représentent des phénomènes physiques susceptibles de se produire au sein du matériau. Dans le cas le plus simple, correspondant à **un échantillon massif et homogène** tel qu'un monocristal **en contact parfait avec les électrodes**, l'échantillon peut être modélisé par une résistance en parallèle avec une capacité. La figure III-5 représente le circuit équivalent et le diagramme de d'impédance correspondant. L'équation correspondant à ce circuit, est l'équation d'un cercle de rayon $R/2$. Le maximum d'amplitude de Z est obtenu à la résonance pour $\omega = \omega_0 = 2\pi f_0 = 1/RC$ où ω_0 est la pulsation caractéristique de la relaxation.

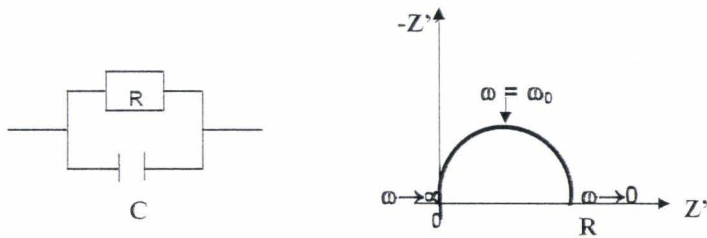


Figure III-5 : Schéma électrique équivalent d'un circuit RC en parallèle et du diagramme d'impédance associé.

Dans le cas le plus courant d'un échantillon polycristallin céramique entre deux électrodes, trois arcs de cercle au moins peuvent être observés sur les diagrammes d'impédance (figure III-6) :

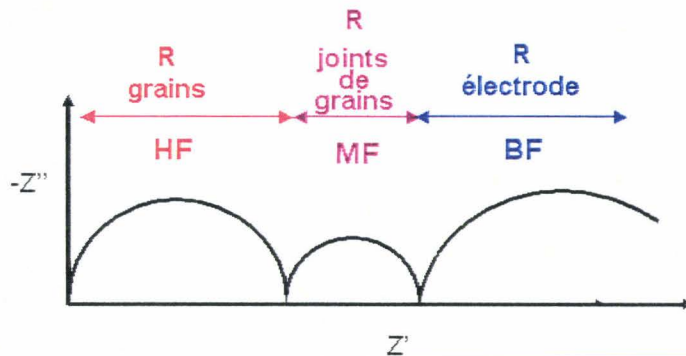


Figure III-6 : Diagramme d'impédance dans le cas d'un échantillon polycristallin

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

Chaque arc de cercle est caractérisé par sa fréquence de relaxation f_0 , indépendante du facteur géométrique, qui peut constituer une « signature » d'identification des différentes contributions observées. Les diagrammes de Schouler permettent d'évaluer l'évolution des fréquences de relaxation en fonction de la température [Schouler 1983]

III.3.2 - Dispositif expérimental

Les cellules montées pour la caractérisation électrochimique des matériaux de cathode, sont constituées de deux couches symétriques de matériau déposées sur les deux faces de la pastille de YSZ (figure III-7). Sur ce type de montage l'électrode de travail et la contre électrode sont constituées du même matériau.

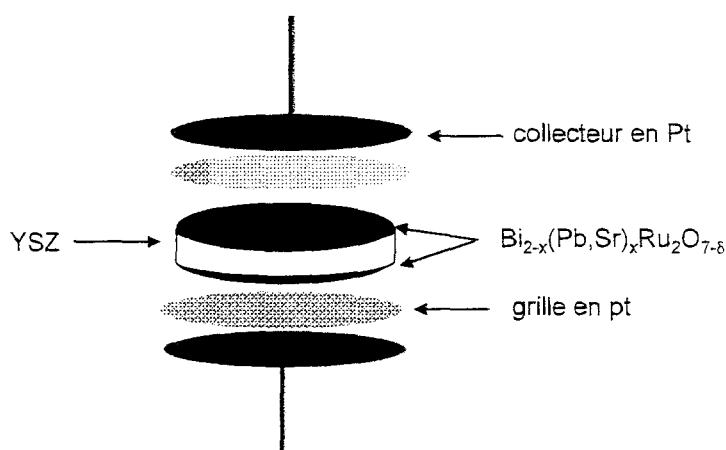


Figure III-7 : Cellule symétrique pyrochlore / YSZ / pyrochlore

Les cellules pyrochlore / YSZ / pyrochlore sont disposées dans une cellule de mesure élaborée au laboratoire. Les tubes porteurs sont en alumine, les collecteurs, les divers contacts et les électrodes sont en platine. La cellule de mesure est étanche pour permettre de travailler sous atmosphère contrôlée, elle est conçue pour travailler à une température maximale de 1100°C (Figure III-8)

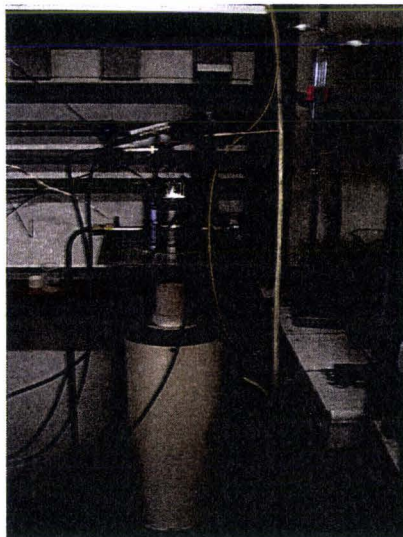


Figure III-8 : Cellule de mesure électrochimique

Les appareillages utilisés pour les mesures d'impédance sont le Solartron 1280B capable de fonctionner dans une gamme de fréquence 10^{-3} - 2×10^4 Hz et le Solartron 1260 qui fonctionne dans une gamme de fréquence : 10^{-5} - 3.2×10^7 Hz. Les amplitudes du signal imposées au cours de mesures sont faibles (30-50 mV), de ce fait les mesures sont effectuées dans des conditions proches de courant nul. Les spectres d'impédance mesurés sont traités et affinés à l'aide du programme ZView 2.9c. (ZView 2.9c, Scribner Associates Incorporated)

III.3.3 - Résultats des mesures d'impédance

L'étude menée a pour objectif d'une part d'évaluer les performances des compositions des solutions solides qui seront comparées à celles des phases $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ et d'autre part d'analyser les spectres d'impédance pour identifier les phénomènes qui se produisent au sein de la cathode lors de la réaction d'électrode. Dans notre cas, les composés étant purement conducteurs métalliques, les réponses électrochimiques des cellules sont uniquement associées aux réactions d'électrode qui se produisent essentiellement au niveau des points triples, à l'interface électrode / électrolyte

Les mesures d'impédance ont été effectuées sur plusieurs compositions des solutions solides : $x = 0.5, 1$ pour $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ et $x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ pour $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ et dans le

domaine de température 430-650°C. En dessous de 430°C, il devient nécessaire d'imposer un signal d'amplitude élevé (>50mV) pour obtenir des diagrammes d'impédance de bonne qualité. Cependant cette manipulation peut induire une polarisation des cellules, l'allure des diagrammes à basse température (430° - 350°C) n'a été analysée que sur la cellule $\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,8}$ / YSZ / $\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,8}$ avec une amplitude de signal de 100mV. Les diagrammes sont enregistrés sous air et sous différentes pressions partielles en oxygène variant de 10^{-6} atm à 10^{-4} atm en utilisant un mélange gazeux O_2/N_2 . Les valeurs de résistance de polarisation R_p sont obtenues après normalisation par la surface de l'électrode de la résistance mesurée selon la formule :

$$R_p = (R_e * S) / 2$$

avec R_p en $\Omega \text{ cm}^2$ où R_e = résistance de l'électrode mesurée en Ω et S = surface du dépôt de l'électrode en cm^2 . Cette normalisation est effectuée en considérant que les deux dépôts de matériau d'électrode de part et d'autre de l'électrolyte sont identiques.

III.3.3.a - Stabilisation des cellules électrochimiques

Au cours de nos mesures, nous nous sommes aperçus que les temps de stabilisation des résistances de polarisation varient de façon importante en fonction des compositions testées. Pour notre étude nous avons donc effectué les mesures après avoir atteint la stabilisation, en considérant que les systèmes sont stables lorsque l'évolution de la résistance de la polarisation est inférieure à 10% au bout de 100h. La figure III-9 montre un exemple d'évolution au cours du temps des diagrammes d'impédance enregistrés à 650°C sous air pour les compositions $\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,8}$ et $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7,8}$.

Nous pouvons constater que pour le composé $\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,8}$ la stabilisation de la valeur de R_p est atteinte au bout de 46h alors que pour la composition $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7,8}$, nous n'observons pas de stabilisation au bout de 300h. D'une manière générale, nous constatons que pour de faibles taux de substitution de bismuth par du plomb ou du strontium (≤ 0.5), les valeurs de R_p se stabilisent et sont comparables à celle de la phase non substituée $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($13 \Omega\text{cm}^2$). Par contre, lorsque $x > 0.5$, nous n'avons pas réussi à atteindre la stabilisation des systèmes. Les valeurs des R_p sont dans ce cas très élevées respectivement $1085\Omega\text{cm}^2$ et $375\Omega\text{cm}^2$ pour $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$ et $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7,8}$.

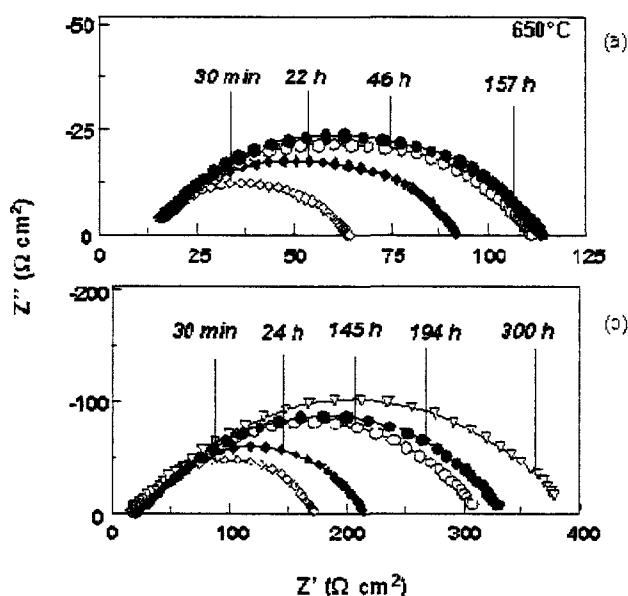


Figure III-9 : Evolution des R_p des diazgrammes d'impédance pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.6}$ (a) et $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7.6}$ (b) obtenus à 650°C sous air

Les valeurs des R_p mesurées et les temps de stabilisation sont résumés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Valeurs des résistance de polarisation (Ωcm^2) et temps de stabilisation (h) pour différentes compositions des solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7.6}$ et $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7.6}$

$x=$ stabilisation	$\text{Sr}=0$ (oui)	$\text{Sr}=0.1$ (oui)	$\text{Sr}=0.25$ (oui)	$\text{Sr}=0.5$ (oui)	$\text{Pb}=0.5$ (oui)	$\text{Pb}=1$ (non)	$\text{Pb}=2$ (non)
R_p (Ωcm^2)	13(1)	12(1)	12(1)	98(2)	11(1)	375(10)	1085(10)
temps (h)	300	450	350	46	400	300	300

Ce phénomène n'a jamais été mentionné précédemment dans la littérature. Au contraire, comme nous l'avons souligné dans le chapitre III.1, Takeda *et al.* et Esposito *et al.* concluent dans leurs études respectives des cellules $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5} / \text{YSZ} / \text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5} / \text{ESB} / \text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ que cette électrode présente des performances encourageantes voire meilleures comme matériau de cathode pour SOFC comparé à $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, dans le cas de l'étude de Takeda. Dans notre étude en plus du problème évident de stabilisation de l'électrode au cours du temps, le composé $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ présente les performances les plus mauvaises avec la valeur de résistance de polarisation la plus élevée. Cependant, il ne faut pas oublier que les performances d'un

matériau d'électrode dépendent très fortement de sa microstructure (taille des particules, fabrication de l'encre, température d'éccrochage de l'esncre...), les comparaisons des performances d'un matériau d'une étude à l'autre sont de ce fait délicates.

Dans le cadre de notre étude, les caractérisations des compositions de la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ avec $x > 0.5$ dont les valeurs de R_p ne stabilisent pas au cours du temps ont été arrêtées à ce stade.

Une évolution constante des performances du matériau de cathode avec augmentation drastique des valeurs des R_p au cours du temps peut trouver son origine dans des explications diverses : détérioration du matériau au cours du temps, perte de porosité, apparition d'une impureté isolant. Des analyses MEB, DRX, et XPS ont donc été menées sur ces compositions après les mesures d'impédance pour essayer de comprendre les raisons de ce comportement particulier. Les résultats de ces études seront présentés ultérieurement dans le paragraphe III.3.4.b.

III.3.3.b - Analyse des diagrammes sous air

La figure III-10 représente un exemple de diagramme global de Nyquist obtenu à 348°C. Trois demi-cercles sont visible sur ce diagramme : deux à hautes fréquences et le troisième à basse fréquence. Les deux demi-cercles à hautes fréquences définissent respectivement la résistance du bulk (R_B) ($c = 2 \times 10^{-11}\text{F}$) et des joints de grains (R_{jG}) ($c = 2.6 \times 10^{-9}\text{F}$) de l'électrolyte. La somme de ces deux résistances à hautes fréquences (R_{HF}) donnent la résistance de l'électrolyte. Le diamètre du demi-cercle à basse fréquence (R_{BF}) ($c = 7 \times 10^{-6}\text{F}$) est attribué à la résistance de polarisation du matériau d'électrode (notée R_e sur la figure III-10).

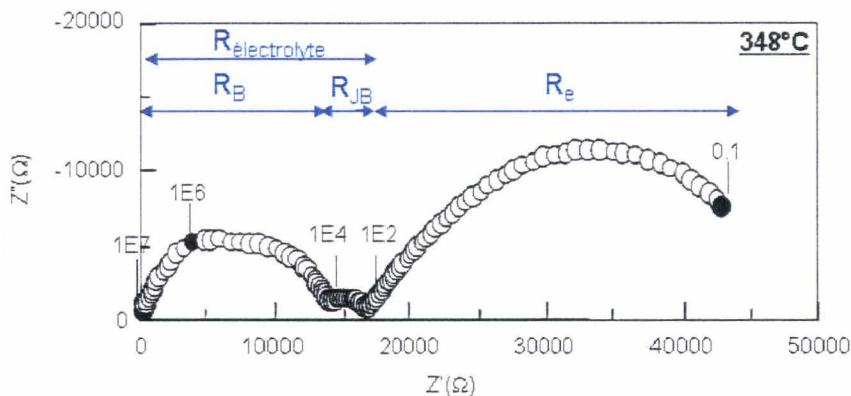


Figure III-10 : Diagramme Nyquist de $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ à 348°C sous air

Nous avons représenté dans la figure III-11 l'évolution de la conductivité ($1/R_p$) en fonction de la température dans le domaine de température $650^\circ - 430^\circ\text{C}$.

Les valeurs d'énergies d'activation et l'évolution de la courbe d'Arrhénius de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, sont comparables à celle de la littérature [Mailley 1995] dans ce domaine de température. Les différentes compositions des solutions solides testées ont des courbes d'Arrhénius similaire à celle de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, à l'exception de $\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$ qui présentent une valeur d'énergie d'activation plus élevée. Dans tous les cas, les droites d'Arrhénius présentent une seule pente et donc une seule valeur d'énergie d'activation est calculée. Ceci est en contradiction avec les résultats de Mailley *et al* qui observent deux énergies d'activation en fonction de la gamme de température, mais en accord avec ceux de Jaiswal qui n'en trouve qu'une seule (voir paragraphe III.1)

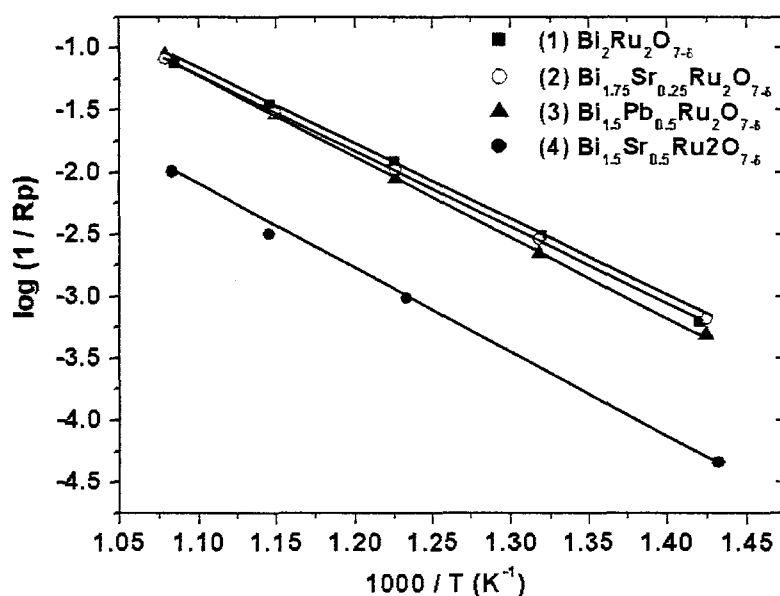


Figure III-11: Courbe d'Arrhénius et énergies d'activation de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$ (1) 1.22eV, $\text{Bi}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$ (2) 1.20eV, $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$ (3) 1.29eV et $\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$ (4) 1.31eV

Nous avons essayé de modéliser la réponse électrochimique de la cathode à l'aide d'un circuit équivalent. L'examen des diagrammes d'impédance montre une légère déformation de la réponse de l'électrode au niveau des hautes fréquences. De ce fait, il nous a été difficile de

conclure en la présence d'une ou de deux contributions permettant de décrire la réponse de l'électrode.

Dans un premier temps nous n'avons considéré qu'une seule contribution à 650°C pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{Bi}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$. Les figures III-12 a) et b) représentent la déconvolution de la réponse de l'électrode **RBF**, avec les facteurs de confiance associés.

Dans un deuxième temps nous avons considéré que la déformation aux hautes fréquences **RBF+** correspond à un demi cercle différent de celui aux plus basses fréquences **RBF-**. La modélisation des diagrammes d'impédance ainsi que les facteurs de confiance associés sont reportés sur les figures III-12 c) et d).

L'utilisation de deux circuits équivalents permet d'améliorer très nettement les valeurs de χ^2 . Cependant, la détermination de la contribution **RBF+** est difficile car elle est calculée à partir d'un nombre restreint de points et de ce fait les erreurs commises sur les valeurs des résistances **RBF+** et **RBF-** sont trop élevées pour pouvoir considérer les deux contributions. La réponse de la cathode à l'air sera donc essentiellement modélisée en considérant une seule contribution caractérisée par **RBF** dont l'évolution en fonction de la température correspond à celle de R_p . Cependant si nous ne faisons pas intervenir **RBF-** nous devons garder à l'esprit son éventuelle contribution qui devient plus importante à basse température.

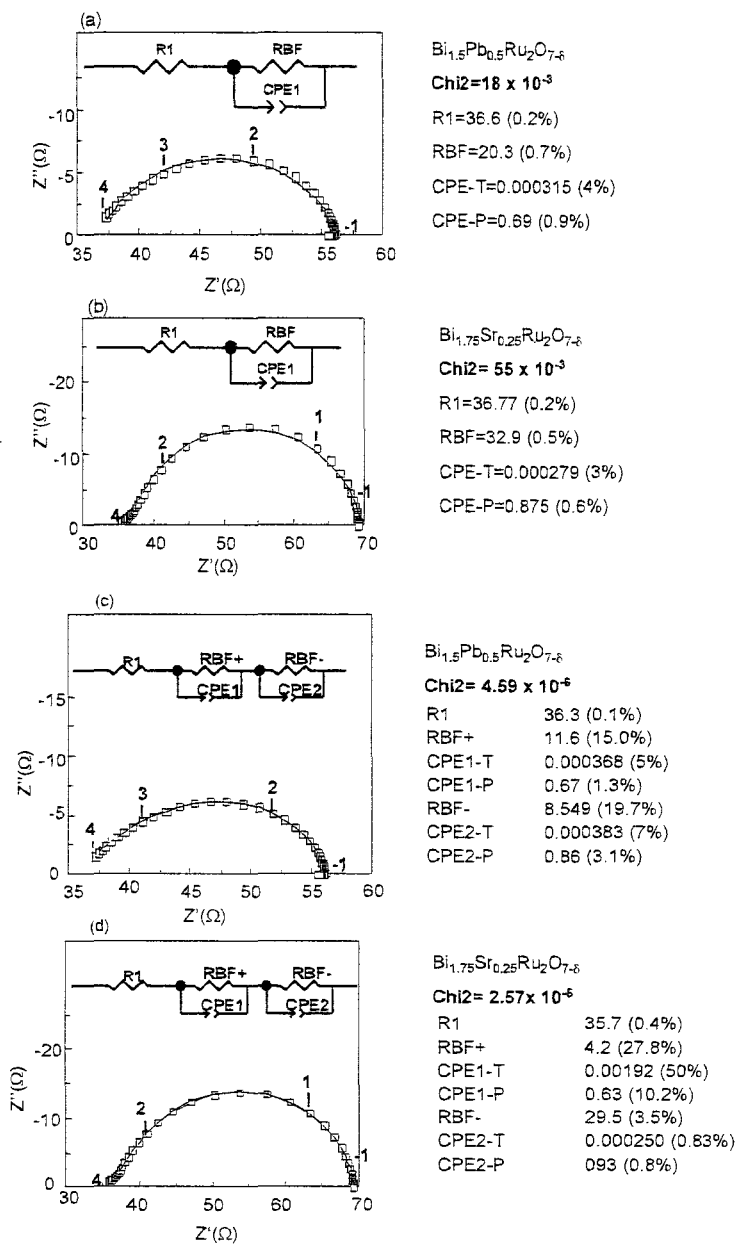


Figure III-12 : Déconvolution des diagrammes de Nyquist à 650°C avec une seule contribution pour a) $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ et b) $\text{Bi}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$, avec deux contributions pour c) $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ et d) $\text{Bi}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$. Les valeurs entre parenthèses donne les erreurs en pourcentage.

Afin d'identifier les phénomènes pouvant influencer la réponse de l'électrode, des mesures de résistance sous pressions partielles d'oxygène ($p\text{O}_2$) ont été menées sur les compositions $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.6}$ et $\text{Bi}_{1.96}\text{Sr}_{0.04}\text{Ru}_2\text{O}_{7.6}$.

Mis en forme : Retrait : Première ligne : 1,25 cm

III.3.3.c - Analyse des diagrammes sous pression partielle d'oxygène

La pression partielle d'oxygène est obtenue à partir d'un mélange d'oxygène et d'azote. Les flux injectés sont contrôlés à l'aide d'un débitmètre, une pompe électrochimique impose une pression partielle d'oxygène et une jauge électrochimique permet de mesurer les pressions obtenues.

Les spectres d'impédance à 644°C pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.6}$ sont représentés dans la figure III-13. Les mesures sont effectuées dans le domaine de fréquence : $2 \cdot 10^4 - 0.01$ Hz sur le Solartron 1280B et le domaine de pression partielle en oxygène de $1.99 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-6}$ atm.

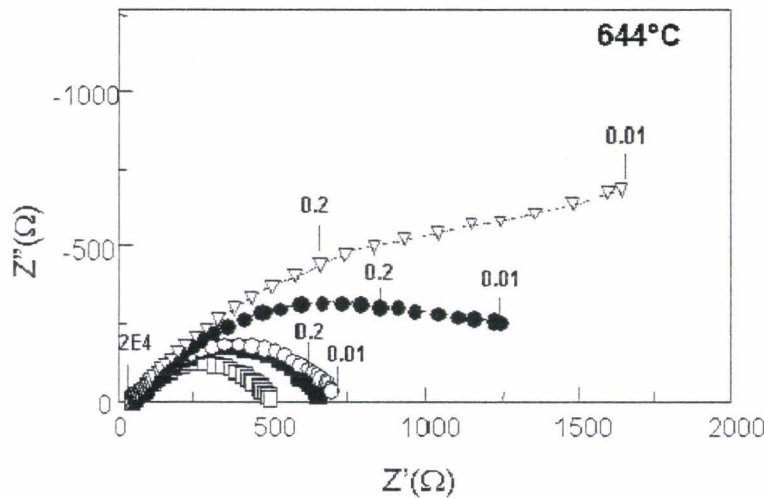


Figure III-13 : Evolution des spectres d'impédance en fonction de la pression partielle d'oxygène pour la cellule $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.6} / \text{YSZ} / \text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.6}$ à 644°C . \square $2.5 \cdot 10^{-4}$ atm, \blacksquare 2.10^{-4} atm, \bullet 2.10^{-5} atm, \square $2.5 \cdot 10^{-5}$ atm et ∇ $9 \cdot 10^{-6}$ atm.

Nous pouvons observer que la résistance de polarisation augmente lorsque la pression partielle en oxygène diminue. La déformation observée à basse fréquence $RBF +$ s'accroît et est modélisée par un deuxième demi-cercle correspondant à une résistance en parallèle avec une

CPE. Aux très faibles pressions ($P \leq 2.48.10^{-5}$ atm) un troisième phénomène commence à apparaître aux basses fréquences et se rajoute aux deux autres contributions déjà observées. Cependant, le domaine de fréquence de nos spectres d'impédance n'est pas suffisamment bas pour permettre son étude. L'interprétation des résultats sous pression partielle d'oxygène se limitera donc aux deux premières contributions.

Il a été montré que généralement, la résistance de polarisation varie en fonction de la pression partielle en oxygène selon la relation suivante [Jaiswal 2005, Nagamoto 1989, Verkek 1983]

$$R_p = (R_p)_0 * (pO_2)^{-m}$$

Le facteur m caractérise l'étape limitante de la réaction de réduction de l'oxygène au niveau de l'électrode. Pour les métaux et oxydes de métaux, lorsque la concentration en lacunes en oxygène ne varie pas en fonction de la pression partielle en oxygène, on a :

- $m = 1$, l'étape limitante de la réaction d'électrode est la diffusion des oxygènes moléculaires dans la microstructure (porosité) de l'électrode (étape 1, figure I-4)
- $m = 0.5$, l'étape limitante de la réaction d'électrode est la diffusion des oxygènes adsorbés du matériau d'électrode vers les points triples (étape 4, figure I-4)
- $m = 0.25$, l'étape limitante de la réaction d'électrode est la réaction de transfert de charges au niveau des points triples (étape 5, figure I-4)

Cette relation doit pouvoir s'appliquer aux phases pyrochlores conducteurs métalliques et donc de conductivité ionique très faible.

- La figure III-14a, représente l'évolution des résistances R_{BF+} en fonction de la pression partielle d'oxygène à différentes températures pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.5}$. Le calcul du facteur m donne des valeurs comprises entre 0.25 et 0.1. Comme définie précédemment, cette contribution R_{BF+} serait influencée par la réaction de transfert de charges au niveau du point triple. Nous notons cependant que les valeurs des résistances R_{BF+} augmentent très faiblement lorsque la pO_2 augmente ce qui est un phénomène assez rare. Des études supplémentaires dans un domaine de pO_2 plus large sont nécessaires pour permettre de confirmer ou non cette évolution.

- La figure III-14b, représente l'évolution des résistances R_{BF-} en fonction de la pression partielle d'oxygène à différentes températures pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.5}$. La contribution associée à R_{BF-} est plus sensible à la pression partielle d'oxygène que R_{BF+} : les valeur de R_{BF-}

augmentent lorsque $p\text{O}_2$ diminue. Le calcul du facteur m donne des valeurs comprises entre 0.46 et 0.5. Cette contribution traduit le phénomène de diffusion de surface des espèces adsorbées.

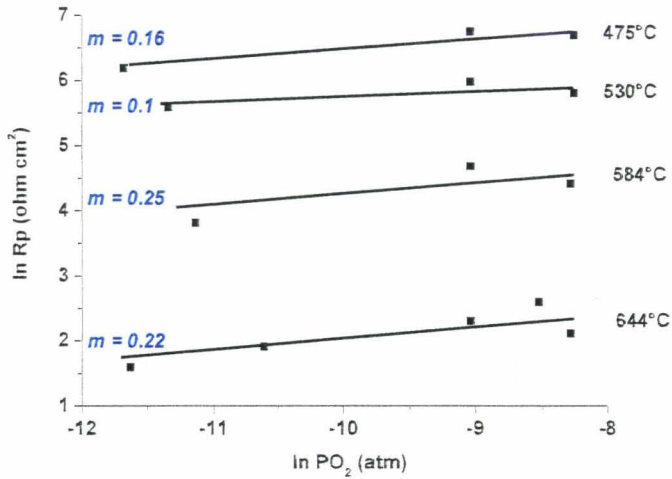


Figure III-14a : Evolution des résistances RBF^+ en fonction de la pression partielle en oxygène pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.6}$.

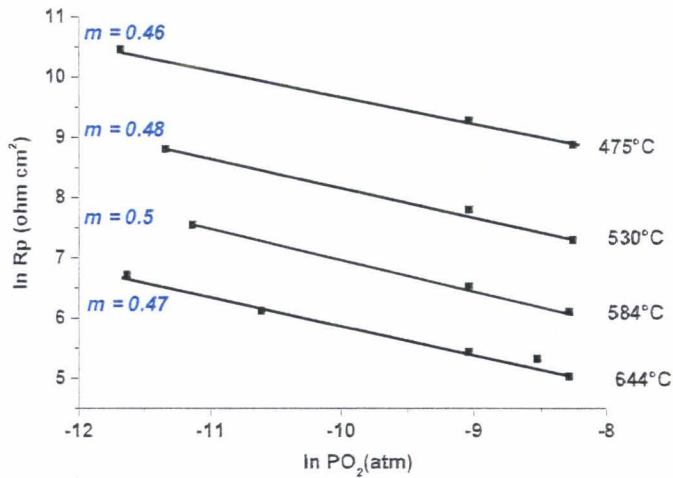


Figure III-14b : Evolution des résistances RBF^- en fonction de la pression partielle en oxygène pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.6}$.

L'étude menée sur la composition $\text{Bi}_{1,0}\text{Sr}_{0,1}\text{Ru}_2\text{O}_{7,8}$ aboutit à des résultats similaires à ceux de $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,8}$.

En résumé, l'étude de l'influence de la température et de la pression partielle d'oxygène sur l'évolution des diagramme d'impédance complexe montre que:

- La contribution **RBF+** est thermiquement activée, sa résistance diminue lorsque la température augmente et elle est influencée par la pression partielle en oxygène. Cette contribution est attribuée à la réaction de transfert de charges au niveau des points triples. Il faut noter que la R_p diminue quand p_{O_2} diminue ce qui est un phénomène contraire aux observations habituelles. Une étude ultérieure sur un plus large domaine de p_{O_2} pourrait permettre de mieux comprendre cette évolution particulière.
- La contribution **RBF-** est aussi thermiquement activée et elle est fortement influencée par la pression partielle en oxygène. Cette contribution est prédominante quels que soient les domaines de pressions et de températures que nous avons étudiés. La réaction d'électrode est fortement influencée par la diffusion en surface des oxygènes adsorbés vers les points triples. Cette observation est en adéquation avec le caractère métallique de nos matériaux de cathode. Dans le cas de ces composés, la réaction d'électrode a lieu essentiellement au niveau des TPB, l'absence de conductivité ionique se traduit par une migration des oxygènes adsorbés à la surface de l'électrode de l'électrode vers les TPB quasiment inexistante.

Notons que ces résultats sont en accord avec ceux de Jaiswal et al qui observent la même évolution lors de l'étude de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ sur CGO [Jaiswal 2005].

Pour compléter l'étude de nos phases pyrochlores, la cellule $\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,8} / \text{YSZ} / \text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,8}$ a été analysée après avoir été placée sous polarisation cathodique à 650°C . Les potentiels imposés varient de $|0.05\text{V} - 0.8\text{V}|$. Nous avons constaté une diminution de la résistance de polarisation lorsque le courant imposé augmente, mais lorsque l'on revient ensuite à courant imposé nul le système ne retrouve pas sa valeur de résistance de polarisation initiale : la valeur de résistance après potentiel imposé et à courant nul passe à une valeur beaucoup plus faible ($34\Omega\text{cm}^2$) que celle avant potentiel imposé ($98\Omega\text{cm}^2$).

Sur la figure III-15 sont représentés les spectres d'impédance à courant nul avant et après potentiels imposés. Le passage du courant dans la cellule a surtout une influence sur la contribution **RBF** qui diminue de façon drastique. Dans ce cas, imposer un courant suivant une direction définie, semble faciliter la migration et la diffusion des espèces au niveau du matériau de cathode et conduit à une baisse de la résistance de polarisation.

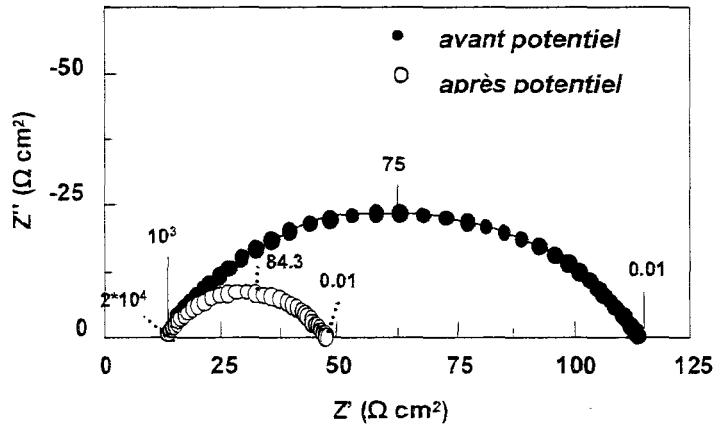


Figure III-15 : Evolution des diagrammes d'impédances de la cellule $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.5} / \text{YSZ} / \text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.5}$ à 650°C sous courant nul avant et après potentiels imposés.

Pour vérifier l'influence des mesures électrochimiques sur les composés de la solution solide et vérifier leur évolution éventuelle au cours de ces mesures, des analyses de DRX, MEB et XPS ont été réalisées sur les cellules après spectroscopie d'impédance.

III.3.4 - Caractérisation des cellules après mesures d'impédance

III.3.4.a - Microscopie Electronique à Balayage

La figure III-16 montre des photos MEB de la surface et de la section des pastilles après caractérisations électrochimiques

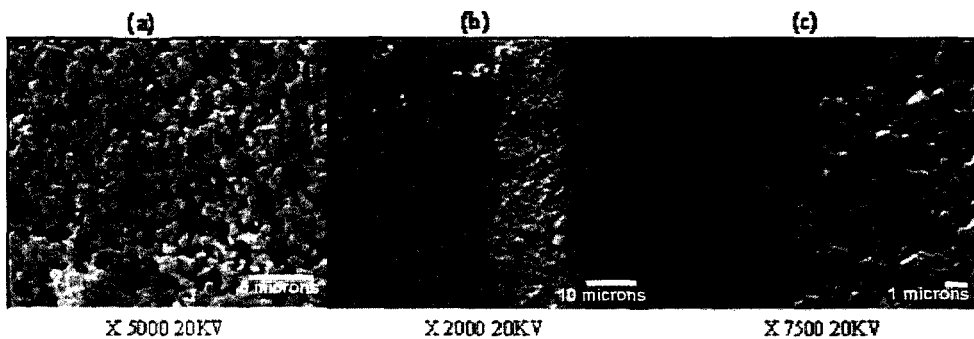


Figure III-16 : a) surface et b - c) section du dépôt de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.5}$ sur YSZ

On n'observe pas de dégradation des cellules après les mesures d'impédance, la porosité des couches et leur bonne adhésion sur la pastille de YSZ sont conservées. Les cycles thermiques et les courants électriques n'ont pas altéré physiquement la cathode.

III.3.4.b - Diffraction des rayons X sur poudre

Pour vérifier l'évolution des matériaux de cathode après les mesures électrochimiques, les cellules pyrochlore/YSZ /pyrochlore sont analysées par DRX au diffractomètre D8. Sur les diagrammes DRX de la cathode $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ après mesure, on observe l'apparition de raies correspondant à $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, de structure KSbO_3 . Cependant, pour les compositions de la solution solide avec un fort taux de substitution en plomb ($x > 0.5$) et strontium ($x \geq 0.5$), nous observons l'apparition d'une raie supplémentaire d'intensité moyenne (figure III-17).

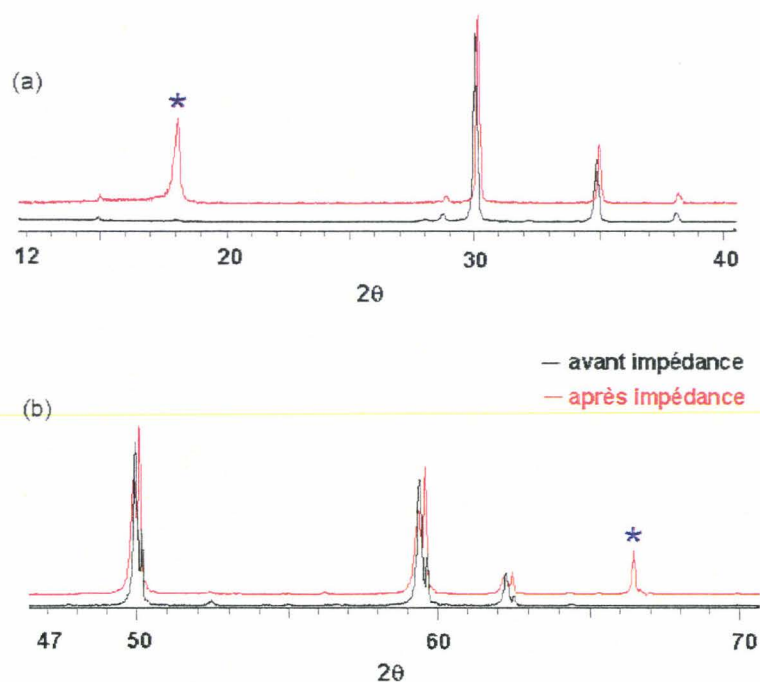


Figure III-17 : Diffractogramme de RX de (a) $\text{BiPbRu}_2\text{O}_{7.8}$ et (b) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ avant et après les mesures d'impédance

L'origine de ce phénomène est difficile à identifier : évolution des électrodes sous pression partielle d'oxygène ? réaction à l'interface électrode / électrolyte ? La présence d'une seule raie supplémentaire sur les diagrammes DRX rend difficile la caractérisation de cette impureté car aucune relation n'a pu être établie avec des composés existants. Cependant, cette raie semble être associée aux problèmes de stabilisation et aux valeurs de résistance de polarisation élevées, observés lors des mesures d'impédance sur les compositions à fort taux de substitution.

Par contre un faible taux de substitution du bismuth par du plomb ou du strontium semble aider à la stabilisation de la phase $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7,\delta}$, aucune raie parasite n'est observé alors que ces composés conservent des valeurs de résistance de polarisation proches de celle de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7,\delta}$.

Pour essayer de comprendre le phénomène qui se produit au niveau des couches, les cathodes ont été analysées en XPS.

III.3.4.c - Analyses XPS

L'XPS est une analyse d'extrême surface qui permet de sonder les grains sur une distance d'environ 100 Å. Les analyses ont été réalisées sur les cellules avant et après mesures électrochimiques. Le tableau III-2 donne les compositions déterminées de la surface. Toutes ces compositions sont calculées en considérant la formule des pyrochlores telle que $(\text{Bi} + \text{Sr}/\text{Pb})=2$.

- Avant les mesures d'impédance, quelques soient les compositions, la surface des grains présente un déficit en ruthénium. Ce déficit en ruthénium est probablement dû à une volatilisation du ruthénium au cours des étapes de synthèse des poudres et d'accrochage des encres qui se font à relativement hautes températures (1000°C et 850°C respectivement). Cependant, les proportions relatives en bismuth, plomb ou strontium restent proches de celle de la formulation théorique.
- Après les mesures d'impédance, les composés qui ne présentent pas de raie supplémentaire en DRX conservent une composition proche de celle déterminée avant mesures d'impédance. Par contre, les composés présentant la raie d'impureté en DRX, montrent des modifications notables des proportions des différents éléments présents.

Tableau III-2 : Résultats des analyses XPS de la composition de surface des matériaux de cathode avant et après mesures électrochimiques. Le décapage est effectué sur les pastilles après mesures d'impédance sous flux d'argon.

Formulation théorique	$\text{Bi}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$	$\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$	$\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$	$\text{Bi}_1\text{Pb}_1\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$	$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$
Avant impédance	$\text{Bi}_{1,70}\text{Sr}_{0,3}\text{Ru}_{0,59}\text{O}_{4,54}$	$\text{Bi}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ru}_{0,37}\text{O}_{4,84}$	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ru}_{0,85}\text{O}_{5,56}$	$\text{Bi}_{1,05}\text{Pb}_{0,97}\text{Ru}_{0,75}\text{O}_{5,15}$	$\text{Pb}_2\text{Ru}_{1,14}\text{O}_{9,5}$
Après impédance	$\text{Bi}_{1,73}\text{Sr}_{0,26}\text{Ru}_{0,58}\text{O}_{4,32}$	$\text{Bi}_{1,53}\text{Sr}_{0,46}\text{Ru}_{0,59}\text{O}_{4,87}$	$\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Ru}_{0,6}\text{O}_{4,42}$	$\text{Bi}_{1,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Ru}_{0,73}\text{O}_{5,44}$	$\text{Pb}_2\text{Ru}_{0,75}\text{O}_{6,59}$
Après décapage	(5 min) $\text{Bi}_{1,68}\text{Sr}_{0,32}\text{Ru}_{1,24}\text{O}_x$ (30min) $\text{Bi}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ru}_{2,02}\text{O}_x$	**		**	**

** raie supplémentaire observée en DRX

- La couche de composition $\text{Bi}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$ après mesures d'impédance est analysée plus en profondeur après décapage de la surface sous flux d'argon. L'analyse montre une augmentation régulière des proportions en ruthénium pour atteindre une composition proche de celle de la composition théorique, donc le déficit en ruthénium n'est observé qu'à la surface des grains, la composition du bulk reste proche de la formulation théorique.

Si l'on considère plus précisément les profils des spectres obtenus :

Les exemples d'affinement des raies du Bi4f, Sr3d et Ru3d pour $\text{Bi}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ru}_2\text{O}_{7,6}$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$ sont représentés dans la figure III-18. Les énergies de liaisons des positions de ces raies sont reportées dans le tableau III-3.

Avant et après mesures d'impédance, toutes les compositions montrent des profils de raies complexes avec la présence systématique de deux contributions.

Tableau III-3: Energies de liaisons des raies et intensités relatives correspondantes

Raies	Energies de liaison et intensités relatives	
Bi $4f_{7/2}$	158.2 - $60 \pm 5\%$	159.2 - $40 \pm 5\%$
Pb $4f_{7/2}$	137.3 - $60 \pm 10\%$	138.5 - $40 \pm 10\%$
Sr $3d_{5/2}$	131.9 - $50 \pm 5\%$	133.4 - $50 \pm 5\%$
Ru $3d_{5/2}$	281.0 - $45 \pm 5\%$	282.4 - $55 \pm 5\%$

- D'après les formulations issues des affinements structuraux des données de diffraction neutronique, les éléments des différentes compositions de la solution solide sont aux degrés d'oxydation suivants : Bi^{+3} , Pb^{+2} , Sr^{+2} et $\text{Ru}^{+4/5}$. Pour les trois premiers cations la présence d'une deuxième contribution ne pouvant être attribuée à une variation du degré d'oxydation, elle est associée, dans ce cas, à la présence d'un deuxième environnement.
- Concernant le ruthénium, du fait de son degré mixte, chaque degré d'oxydation observé peut induire une contribution sur le spectre. Lorsque l'on compare les énergies de liaisons calculées avec celles de la littérature, la position à 281eV est attribuée au Ru^{+4} alors que la position à 282.4eV correspondrait plutôt au Ru^{+6} . Cependant la différence de 1.4eV sur la position des raies peut aussi correspondre à du Ru^{+4} dans un environnement différent (octaèdre distordu...). Nous aurions dans ce cas un seul degré d'oxydation pour le ruthénium dans deux environnements différents. Cette dernière hypothèse peut être étayée par le fait que les composés sont conducteurs métalliques, dans ce cas, la vitesse de passage du ruthénium entre ses différents états $\text{Ru}^{+4} - \text{Ru}^{+5}$, peut être très rapide, ce qui empêche de les distinguer. Nous observons donc un degré moyen dans deux environnements différents.
- L'affinement des structures sur poudre indique un site unique pour chacun des éléments dans la structure pyrochlore (voir description structurale dans la partie II.1). L'explication la plus logique semble être que la deuxième contribution observée est liée à l'apparition d'une deuxième phase $\text{Bi}(\text{Pb}/\text{Sr})\text{RuO}$, déficitaire en ruthénium, à la surface de nos grains, avec des sites cationiques différents de ceux de la pyrochlore. De plus, l'analyse de la raie

du ruthénium après décapage montre clairement la disparition de la contribution à 282.4eV. Dans le centre des grains ce dernier ne se trouve alors que dans un seul environnement, ce qui confirme que le phénomène observé ne se produit qu'en surface.

Les études XPS corrélée aux résultats des mesures d'impédance nous permettent donc d'émettre cette hypothèse :

- Avant les mesures d'impédance, à l'extrême surface de nos grains il existe une couche constituée d'une deuxième phase de structure différente de la structure pyrochlore. Cette couche de surface sans doute structurellement très perturbée et de faible épaisseur avant les mesures d'impédance n'est pas visible par DRX.
- Pour les compositions à faible taux de substitution, au cours des mesures d'impédance, une détérioration de la surface des grains des composés pyrochlores semble se produire sur une épaisseur limite relativement faible. Quand cette épaisseur limite est atteinte, les résistances de polarisation sont stabilisées. L'analyse XPS de ces composés ne montre pas de variation importante de compositions avant et après mesures d'impédance et aucune raie supplémentaire n'est observée en DRX.
- Pour les composés $\text{Pb} > 0.5$ et $\text{Sr} \geq 0.5$, un large volume du grain est dégradé pendant les mesures électrochimiques, conduisant à la formation d'une nouvelle phase. Cela se traduit par une absence de stabilisation et / ou des valeurs de résistance de polarisation élevée. On note alors une variation significative des compositions des grains avant et après impédance et cette nouvelle phase, plus importante, devient visible en DRX.

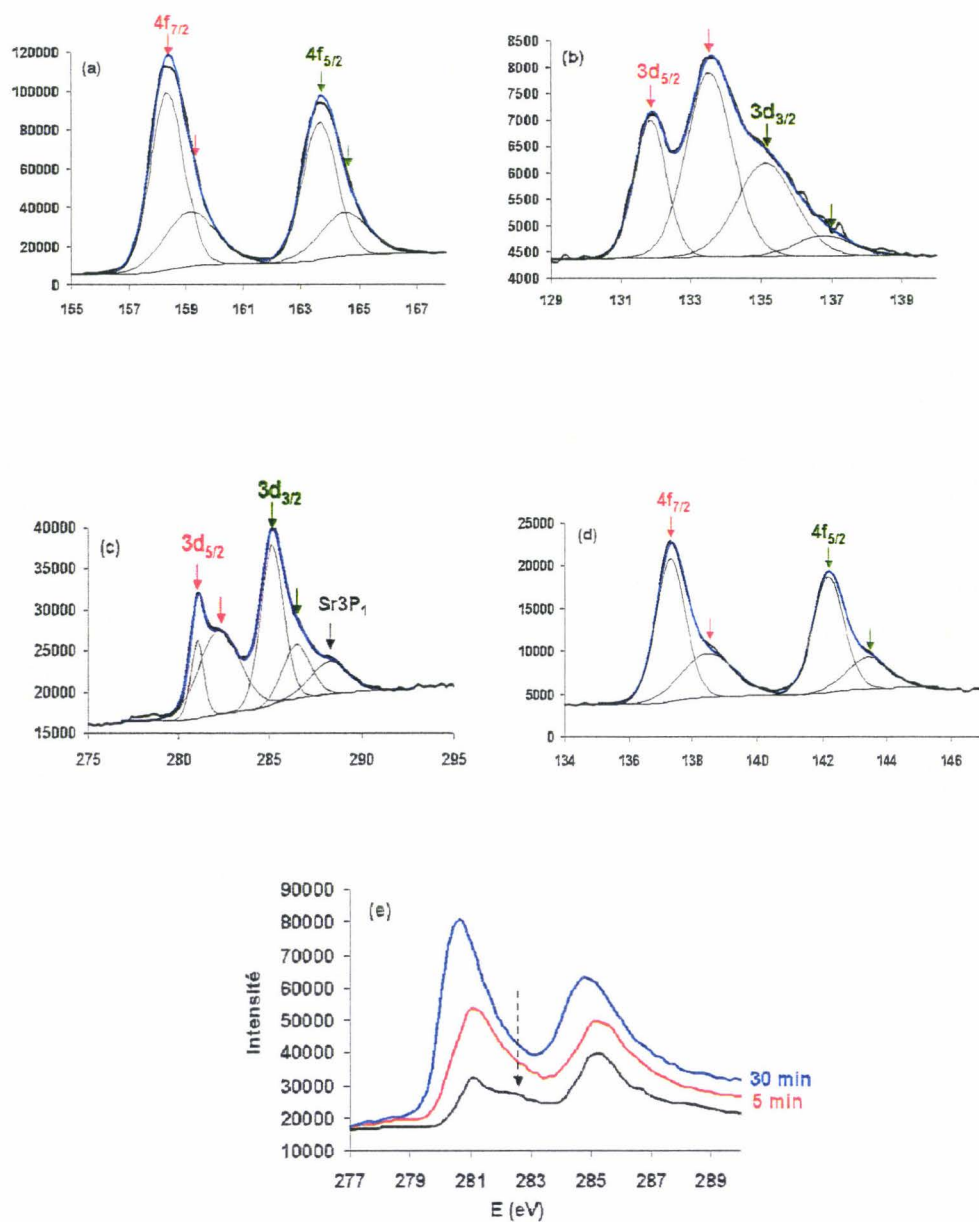


Figure III-18 : Spectres de modélisation du (a)Bi4f, (b)Sr 3d, (c)Ru3d pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ et (d)Pb 4f pour $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$. Evolution du spectre du Ru 3d5 au cours du décapage (e)

III.4 - Conclusion

Nous avons étudié les performances électrochimiques de la solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}$) comme matériau de cathode pour IT-SOFC. Pour les compositions à fort taux de substitution, les résultats des mesures d'impédance associés aux analyses XPS ont montré une augmentation des valeurs de résistances de polarisation liée à l'apparition en surface des grains d'une nouvelle phase qui conduit à la dégradation des performances des matériaux. Par contre pour les faibles taux de substitution en plomb ou strontium l'augmentation reste très limitée et ces phases faiblement substituées conservent des valeurs de résistances de polarisation similaires à celles de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$. Or cette dernière se décompose au cours du temps pour former progressivement $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, qui d'après Mailley et al possède des performances moindres. Les phases faiblement substituées sont très intéressantes car elles permettent de conserver les bonnes propriétés électrochimiques de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-\delta}$ tout en gagnant en stabilité.

Cette étude nous a permis de nous « faire la main » et de mettre en place un protocole expérimental pour nos études électrochimiques. Les techniques acquises au cours de cette première étude ont été par la suite appliquées aux cobaltites présentées en première partie de ce manuscrit et potentiellement utilisables comme matériaux de cathode pour SOFC. Le chapitre suivant sera donc consacré à l'étude électrochimique de ces cobaltites.

Chapitre IV: Etude électrochimique des cobaltites : performances comme matériaux de cathode pour SOFC

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre I, de nombreuses études sont menées sur l'utilisation des cobaltites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ comme matériau de cathode pour SOFC. Ces composés adoptent la structure de la perovskite cubique et sont conducteurs mixtes : électroniques et ioniques, ce qui en fait de bons candidats pour les IT-SOFC. Parallèlement à ces phases, des isotopes avec des lanthanides tels que le samarium, le gadolinium et le praséodyme dans le site A de la perovskite ou des substitutions partielles du cobalt dans le site B de la perovskite par du fer, du nickel, du cuivre... ont été effectués, cependant les performances obtenues restent moins intéressantes.

En 2002, Ishihara *et al* [Ishihara 2002] ont publié une étude sur l'utilisation de la phase perovskite hexagonale 2H BaCoO_3 dopée au lanthane comme matériau de cathode avec $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.4}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (LSGM) comme électrolyte pour IT-SOFC. Dans les cobaltites $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$, plus le taux de substitution en lanthane augmente, plus la conductivité électrique augmente tout en étant conducteurs ioniques, comme dans la plupart des perovskites au cobalt. Les meilleures performances comme matériau de cathode sont cependant obtenues pour la composition intermédiaire $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{CoO}_3$, les expériences d'échange isotopique ^{18}O ^{16}O ont montré une diffusion rapide de l'oxygène dans le matériau et une forte activité catalytique vis-à-vis de la dissociation de l'oxygène, à l'origine des bonnes performances de cette composition. Le composé $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{CoO}_3$ présente une surtension cathodique de 17mV à $0.4\text{A}/\text{cm}^2$, plus faible que celle de la phase $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ testées comme matériau de cathode (24mV à $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$) à 600°C , mais surtout, la densité de puissance maximum obtenus pour ce composé de $698\text{mW}/\text{cm}^2$ à 800°C , est nettement plus élevée que la densité de puissance maximum de $470\text{mW}/\text{cm}^2$ obtenue pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCo cathode sur LSGM ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)) [Inagaki 2000]

Ces résultats encourageants obtenus sur les cobaltites nous ont amené à considérer une étude des performances des composés au cobalt que nous avons mis en évidence au laboratoire, comme matériau de cathode pour IT-SOFC.

IV.1 - Rappel propriétés thermiques et électriques

Le cahier des charges des composés utilisables comme matériaux de cathode indique que les composés doivent être très bons conducteurs électroniques ($\sigma > 100 \text{ Scm}^{-1}$). Une conductivité ionique permettant d'améliorer la réponse du matériau d'électrode est vivement souhaitée.

Les études thermiques et électriques des composés $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$, $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$ et $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ont été développées dans les chapitres précédents. La synthèse de la phase $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$ s'effectuant en tube d'or scellé, il est difficile d'en obtenir de grandes quantités pour permettre une étude électrochimique. De plus sa conductivité électronique est faible ($\sigma = 11 \text{ Scm}^{-1}$), de ce fait nous n'avons pas mené d'étude électrochimique sur ce composé. Par contre, nous avons entrepris de tester la phase au chlore $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$, la comparaison des performances comme matériau de cathode des deux isotopes au chlore et au fluor pouvant s'avérer intéressante. Les figures IV-1 et IV-2 présentent un bilan des propriétés électriques et thermiques des trois phases retenues à savoir: $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$, $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$, et $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$.

Les conductivités électroniques des phases ont été mesurées par la méthode des quatre pointes.

- Le composé $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ est très bon conducteur électronique avec une conductivité électronique de $\sigma_{\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}} = 200 \text{ Scm}^{-1}$ à 600°C , qui est une température relativement basse par comparaison aux LSM dont la conductivité électronique baisse notablement lorsque la température diminue. Selon le taux de substitution en strontium les conductivités électroniques des LSM varient entre $\sigma_{\text{LSM}} = 50\text{-}350 \text{ Scm}^{-1}$ de 700 à 1000°C [Mogensen 2000].

- A basses températures les conductivités des phases $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$, $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$ présentent le même type d'évolution mais l'oxychlorure est moins bon conducteur que l'isotype au fluor. $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ a une conductivité de $\sigma_{\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}} = 43 \text{ Scm}^{-1}$ à 600°C , les mesures hautes températures n'ont pas été effectuées sur $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$ mais par extrapolation de la courbe on s'attend à des valeurs de conductivité similaire à celle du composé au fluor.

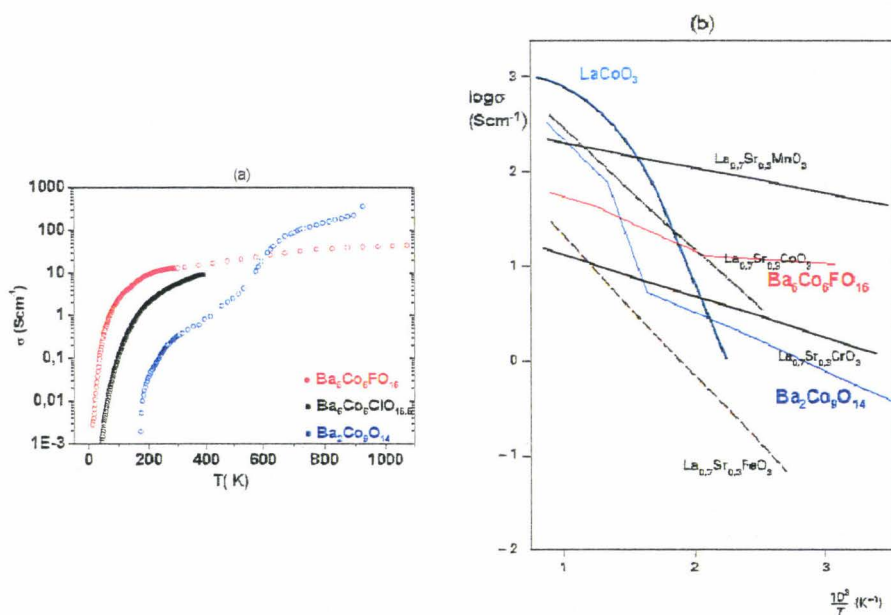


Figure IV-1 : (a) Conductivité électriques des phases $Ba_6Co_6FO_{16}$, $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et $Ba_2Co_9O_{14}$ (b) comparaison conductivité $Ba_6Co_6FO_{16}$ / matériaux de cathode couramment utilisés

Les courbes ATG (Figures IV-2) montrent pour ces composés, des pertes et des gains successifs d'oxygène, faibles pour l'oxychlorure et le fluorure mais plus marqué pour l'oxyde, dans le domaine de température 250-700°C. Ceci peut laisser supposer une mobilité des oxygènes dans le réseau et donc une conductivité ionique potentielle. Cependant les mesures de conductivité ionique initialement envisagées pour confirmer cette hypothèse, n'ont pas pu être menées à terme, car après frittage les compacités obtenues : $C_{Ba_2Co_9O_{14}} = 51\%$, $C_{Ba_6Co_6FO_{16}} = 62\%$ sont insuffisantes pour permettre cette étude.

Les courbes ATG montrent aussi la présence de transitions qui se produisent au cours du chauffage : $Ba_2Co_9O_{14}$ se décompose réversiblement au delà de 975°C en $BaCoO_{2,23}$, $Ba_6Co_6ClO_{16}$ en $Ba_5Co_5ClO_{13}$ à 1030°C et $Ba_6Co_6FO_{16}$ en $BaCoO_{2,23}$ à partir de 910°C. Ces domaines de température sont largement suffisants pour envisager les applications comme matériau de cathode pour IT-SOFC : 500°C – 700°C.

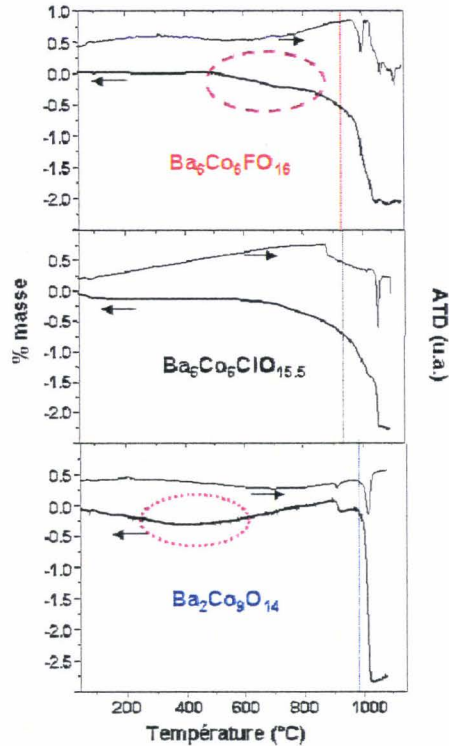


Figure IV-2 : Courbes ATD-ATG de $Ba_5Co_6FO_{16}$, $Ba_5Co_6ClO_{15.5}$ et $Ba_2Co_9O_{14}$

En résumé, les trois phases sélectionnées présentent une bonne conductivité électronique avec éventuellement une mobilité des atomes d'oxygène dans leur structure, ceci permet d'envisager une caractérisation comme matériau de cathode pour SOFC.

Cependant une condition indispensable à remplir est de présenter une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte choisi. Nous avons donc testé cette stabilité par rapport à deux électrolytes : YSZ et CGO

IV.2 - Préparation des cellules électrochimique

IV.2.1 - Etude la stabilité chimique : cobaltites / YSZ - CGO

Les électrolytes sélectionnés sont : SYSZ Tosoh et CGO 90/10 SY HSA Rhodia. Les tests de stabilité chimique sont effectués en suivant le même protocole pour les deux électrolytes.

- Un mélange molaire (1 :1) : composés au cobalt/YSZ ou CGO est broyé dans un mortier en agate et introduit dans un creuset en alumine.
- Les mélanges sont chauffés à 550°C pendant une semaine. Le choix de cette première température d'étude est justifié par le fait qu'au delà de 600°C, le cérium Ce^{4+} se réduit en Ce^{3+} dans CGO. Après chauffage, les mélanges sont analysés par DRX sur poudre. Les diffractogrammes obtenus ne mettent en évidence aucune nouvelle phase, nous n'avons pas de réaction chimique décelée entre les phases au cobalts et les deux électrolytes à 550°C.
- La première température d'étude étant relativement basse, une deuxième série d'étude est réalisée sur les mélanges, précédemment chauffés à 550°C. Ils subissent donc un deuxième traitement thermique à 700°C pendant une semaine supplémentaire. Les diffractogrammes après chauffage sont aussi analysés par DRX sur poudre. Les figures IV-3 représentent les diagrammes obtenus pour a) $Ba_2Co_9O_{14}$ / YSZ - CGO, b) $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ / YSZ - CGO et $Ba_6Co_6FO_{16}$ / YSZ - CGO après calcination à 700°C (diagrammes en noir).

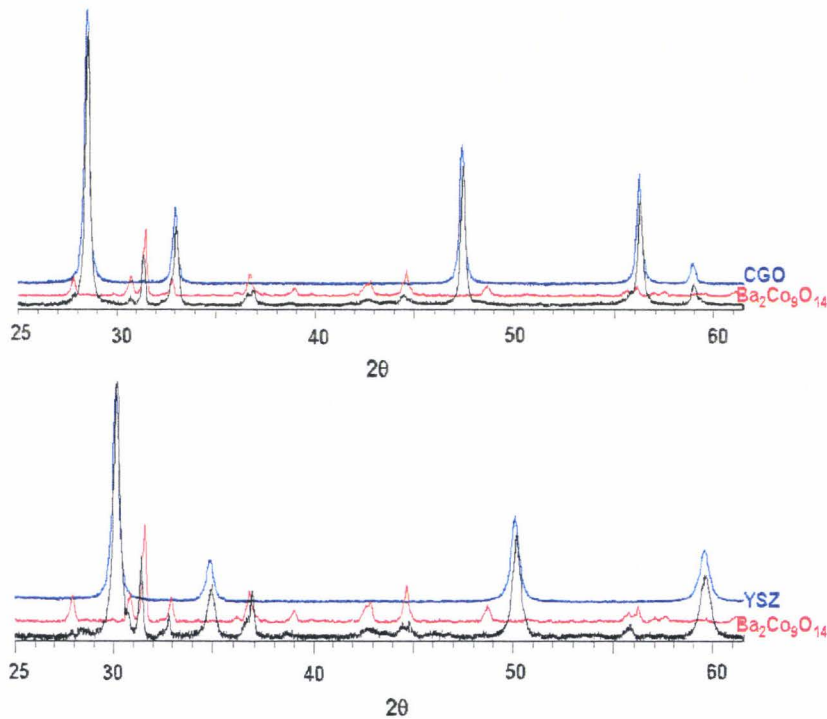


Figure IV-3a : Diagrammes DRX des mélanges $Ba_2Co_9O_{14}$ / YSZ – CGO

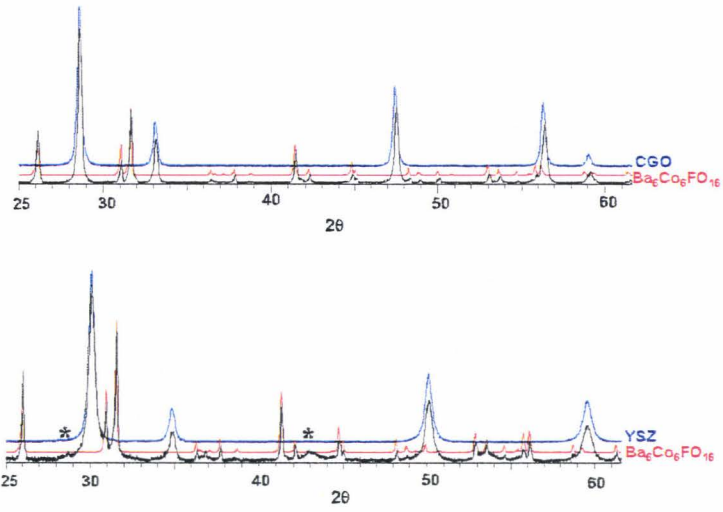


Figure IV-3b : Diagrammes DRX des mélanges $Ba_6Co_6ClO_{15.5}$ / YSZ – CGO

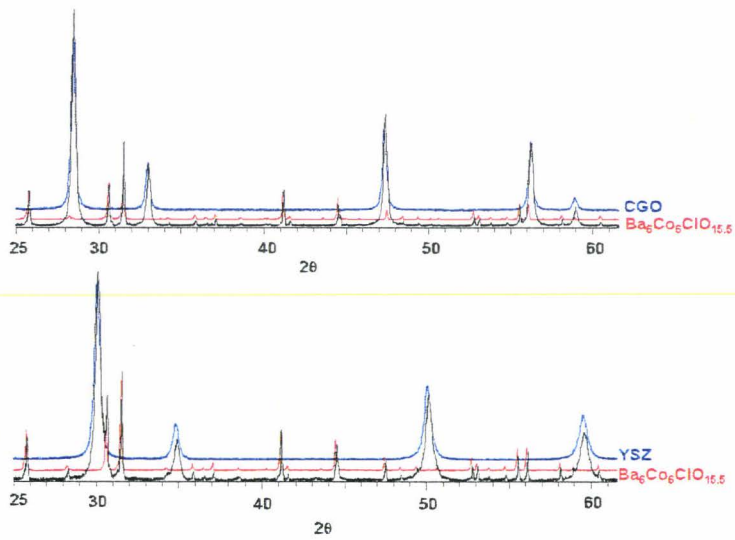


Figure IV-3c : Diagrammes DRX des mélanges $Ba_6Co_6FO_{16}$ / YSZ - CGO

Les diffractogrammes des mélanges $Ba_2Co_9O_{14}$ / YSZ - CGO et $Ba_6Co_6ClO_{13,5}$ / YSZ - CGO ne montrent aucune phase nouvelle pouvant prouver une réaction chimique entre ces phases et les deux électrolytes. Les diagrammes obtenus après traitement thermique correspondent au mélange initial. Cependant nous avons noté un léger décalage des raies de $Ba_2Co_9O_{14}$. En fait, comme nous l'avons déjà mentionné, cette cobaltite subit des pertes et des gains de masse lorsqu'elle est soumise à haute température, il n'est pas étonnant que ces modifications s'accompagnent d'une légère variation structurale. Par contre, le diffractogramme obtenu après chauffage du mélange $Ba_6Co_6FO_{16}$ / YSZ laisse apparaître deux raies supplémentaires de faible intensité, correspondant à une impureté que nous n'avons pas réussi à identifier. Cependant, le mélange $Ba_6Co_6FO_{16}$ / CGO ne montre pas de raies supplémentaires. Les tests de stabilité chimique étant concluant dans l'ensemble pour YSZ et CGO, nous pouvons commencer l'étude électrochimique de nos phases.

Comme nous l'avons observé lors de l'étude des phases pyrochlores, les caractérisations électrochimiques nécessitent au préalable une série d'études pour la mise en forme des poudres et la fabrication des cellules matériau/électrolyte/matériau sur lesquelles nous allons réaliser nos mesures, que nous présentons maintenant.

IV.2.2 - Etudes préliminaires à la fabrication des cellules électrochimiques

IV.2.2.a - Broyage des poudres

Les poudres synthétisées sont constituées de cristallites de taille inhomogène. L'étape de broyage a pour but de casser au maximum ces grains pour obtenir des particules de tailles les plus fines et les plus homogènes possibles. Le protocole suivi se rapproche de celui précédemment utilisé pour les pyrochlores. Le broyage des poudres a été effectué à l'aide d'un broyeur planétaire (« ball milling ») (planetary micro mill Pulverisette 7 Fritsch). Les poudres sont introduites dans des bols en zircone dans lesquels sont placés des billes elles aussi en zircone. De l'éthanol est ensuite introduits dans les bols et le broyage est effectué à une vitesse constante d'environ 700 tours/minutes.

Après broyage, il est important de contrôler la pureté des poudres, l'énergie du broyage pouvant entraîner une décomposition des composés. Des échantillons de poudre sont donc prélevés après chaque étape, mis à sécher à l'air et passés en DRX sur poudre pour s'assurer de la pureté des phases. La diffraction des rayons X sur poudre a aussi permis de suivre l'évolution de

la taille des domaines diffractants au cours de ces étapes de broyage. En effet, plus les domaines diffractants sont fins plus les raies de diffraction s'élargissent. Les broyages sont arrêtés lorsque l'élargissement des raies n'est plus significatif, indiquant qu'il n'y a plus d'évolution de taille notable.

Pour $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, les prélèvements d'échantillons ont été effectués successivement après 5h, 10h, 15h, 20h et 48h de broyage, pour $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ après 3h, 6h, 10h et 15h de broyage, et enfin pour $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$ après 3h, 8h et 13h de broyage. Dans un premier temps, la pureté des poudres et l'élargissement des raies de diffraction sont analysés à partir des diagrammes de RX sur poudre enregistrés sur le diffractomètre Hubert (30min, pas = 0.02°). Cette première étude grossière nous permet de déterminer si le temps de broyage est suffisant. Les poudres analysées n'ont pas montré d'apparition de raies d'impureté ou une décomposition de la poudre après les temps de broyage les plus long. Cependant, pour arrêter notre choix sur le temps de broyage effectif, c'est-à-dire le temps au delà duquel le broyage des poudres n'apporte plus de gain de taille significatif, les échantillons prélevés sont passés dans un deuxième temps au diffractomètre Siemens D8 pour un enregistrement plus long (3h, pas = 0.02°). Les diffractogrammes obtenus nous ont permis de tracer la courbe d'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage. La taille des cristallites est calculée à partir de la formule de Sherrer qui lie directement la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction à la taille des cristallites :

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

D = Dimension des cristallites suivant la direction hkl correspondante du pic choisi, exprimée en Angström (Å).

K = facteur de forme (valeurs usuelles entre 0.9 et 1)

λ = Longueur d'onde de l'anticathode au cuivre = 1.5428 Å

θ = position du pic considéré

β = largeur à mi-hauteur du pic sélectionné - largeur à mi-hauteur du pic de la phase étalon LaB_6 enregistrée sur le diffractomètre D8. Pour une meilleure correction, le pic sélectionné et celui de la phase étalon doivent être choisis à des angles 2θ proches sur leurs diffractogrammes de RX sur poudre respectifs.

La figure IV-4 représente les courbes d'évolutions de la taille des particules en fonction du temps de broyage pour les trois composés au cobalt

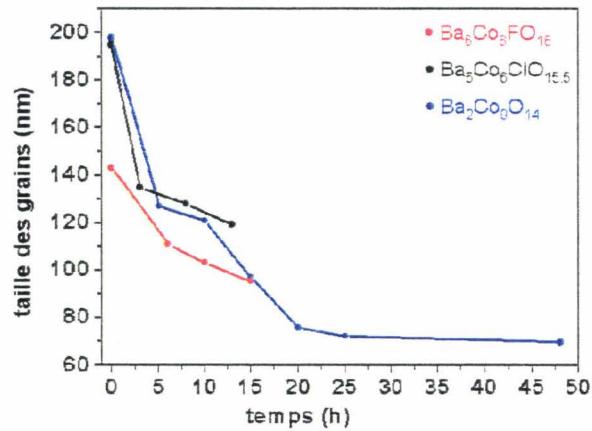


Figure IV-4 : Evolution de la taille des particules au cours du broyage

Pour des durée supérieures à 25h, nous n'obtenons plus d'évolution significative de la taille des grains.

Pour analyser l'aspect des poudres et déterminer la taille exacte des particules, les poudres avant et après broyage sont observées au microscope électronique à balayage Hitachi 54500 FEG (Field Emission Gun) – SEM qui permet d'obtenir des grossissements importants par comparaison au MEB JEOL JSM 5300 (figure IV-5). Après broyage, les poudres sont sous forme d'agrégats de particules très fines.

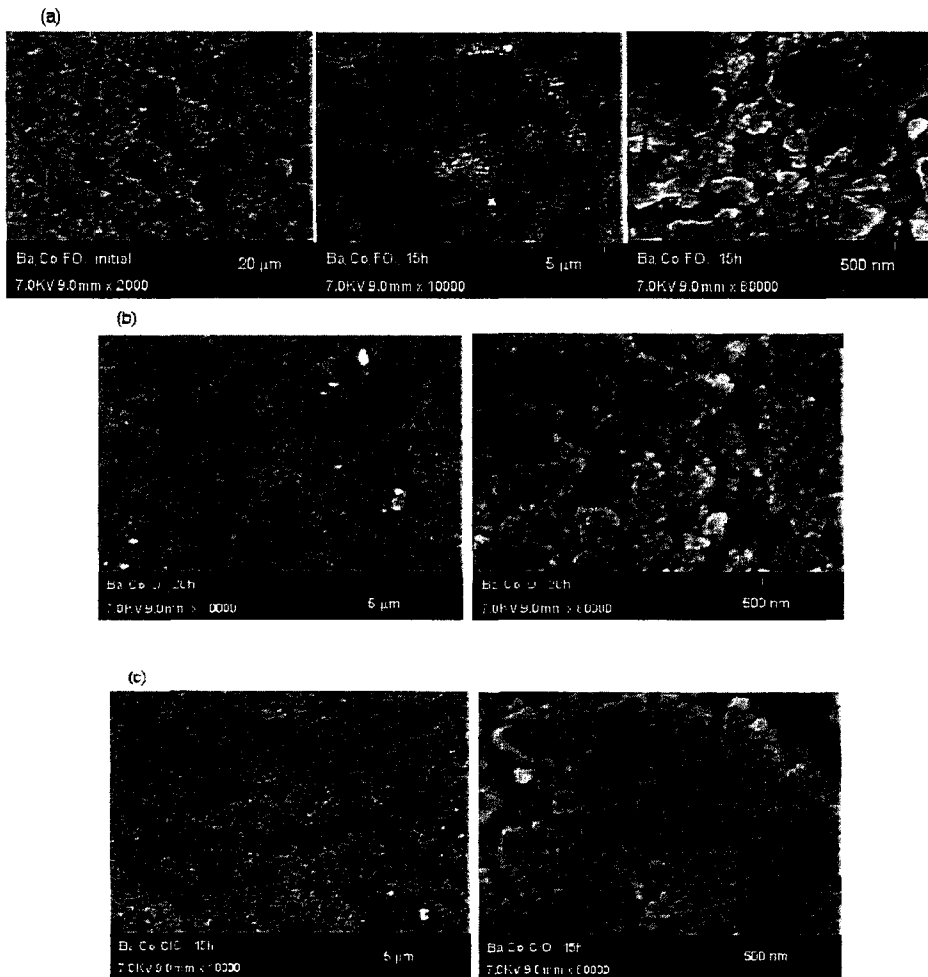


Figure IV-5: Photos microscope FEG des poudres avant et après broyages pour a) $Ba_xCo_yFO_{16}$, b) $Ba_7Co_6O_{14}$ et c) $Ba_xCo_yClO_{15.5}$

IV.2.2.b - Préparation et optimisation des encres

Après le broyage et séchage à l'air, les poudres sont conditionnées sous forme d'encres qui seront déposées sur les pastilles d'électrolyte. Pour tous les composés au cobalt, la préparation des encres est effectuée suivant le même mode opératoire :

- Dans un bécher sont introduits 5g de poudre de la phase au cobalt, 0.1g (2%) de dispersant (alkyl éther phosphate acide) et de l'acétone. Le mélange est mis aux ultrasons pendant une heure

pour casser au maximum les agrégats afin de permettre une bonne homogénéisation et une bonne mise en suspension de la poudre dans l'encre. L'acétone est ensuite évaporée sous une hotte et 3.25g de résine correspondant à 65% de dérivés terpénoides est ajoutée au résidu après évaporation. Pour finir, les encres sont placées sous agitations magnétiques et disposées sous une hotte pendant deux heures. Les encres de $Ba_6Co_6FO_{16}$, $Ba_6Co_6ClO_{15.5}$ et $Ba_2Co_9O_{14}$ obtenues ont une viscosité satisfaisante pour être déposées sur les pastilles d'électrolyte.

IV.2.2.c - Optimisation des températures de traitement des encres

Pour la mise en forme des pastilles d'électrolyte, les poudres de YSZ et CGO sont pressées dans un moule de 13mm à l'aide d'une presse isostatique puis mises sous pression à 1700 bars dans une presse en bain d'huile. Les pastilles sont ensuite frittées à 1400°C pendant 2 h pour les pastilles de YSZ et à 1100°C pendant 2h pour les pastilles de CGO. Les encres sont ensuite déposées manuellement sur les surfaces des pastilles frittées de YSZ et CGO suivant le procédé employé précédemment lors de l'étude des phases pyrochlores. Nous avons déterminé la température de traitement des encres en nous basant sur les résultats des analyses ATG. La température de cuisson des encres doit être assez élevée pour permettre un bon ancrage des matériaux de cathode au cobalt sur les électrolytes cependant, elle ne doit pas entraîner une décomposition des matériaux. Le tableau IV-2 résume les différentes températures testées.

Le programme de chauffe est le suivant : montée de la température ambiante à 500°C en 12h, de 500°C à la température d'accrochage en 2h puis refroidissement de la température d'ancrage à température ambiante en 6h.

Tableau IV-2 : Températures testées pour l'accrochage de $Ba_2Co_9O_{14}$ et $Ba_6Co_6ClO_{15.5}$ sur YSZ et CGO

	$Ba_2Co_9O_{14}$ / YSZ	$Ba_6Co_6ClO_{15.5}$ / YSZ	$Ba_2Co_9O_{14}$ / CGO	$Ba_6Co_6ClO_{15.5}$ / CGO
Traitements	- 950°C / 4h	- 900°C / 2h	-900°C / 2h	-900°C / 2h
thermiques	- 950°C / 2h	- 850°C / 2h	-850°C / 2h	-850°C / 2h
	- 900°C / 2h			
	- 850°C / 2h			

Quels que soient les températures testées pour les cellules *phases au cobalt* / YSZ – CGO, nous avons constaté une très faible adhésion entre les matériaux de cathode et les

électrolytes. En faisant varier les températures de traitement pour chaque cellule, nous remarquons que les températures les plus basses donnent l'adhésion la plus mauvaise. Cependant travailler à plus hautes températures est impossible puisqu'au delà de 950°C les phases au cobalt se décomposent.

En exemple, l'aspect de la surface d'une cellule après le traitement thermique de l'encre est montré sur la photo prise à l'aide du microscope optique (figure IV-6).



Figure IV-6 : Couche de $Ba_2Co_9O_{14}$ déposée à 850°C sur YSZ observée au microscope optique.

Nous pouvons observer très clairement au niveau de la couche de matériau de cathode, la présence de craquelures qui détruisent la qualité du film d'électrode et empêchent son adhésion aux pastilles d'électrolyte. Ce phénomène est un indicateur d'une forte différence de coefficient d'expansion thermique entre nos phases au cobalt et les électrolytes comme il l'a déjà été constaté pour d'autres matériaux de cathode au cobalt, notamment pour les phases $LaCoO_3$ (voir chapitre I.1.2). Pour étayer notre hypothèse, nous avons déterminé les coefficients d'expansion thermique (CET) des différents composés.

❖ Détermination des CET

Des pastilles de YSZ, CGO, $Ba_2Co_9O_{14}$ et $Ba_6Co_6ClO_{15,5}$ sont compactées à la presse isostatique et analysées à l'aide d'un dilatomètre de marque Linseis. Le tableau IV-3 résume les valeurs de CET obtenues comparées à celles de YSZ et CGO. Les compacités de ces composés étant faibles ($\leq 60\%$), les valeurs de CET calculées ne nous permettent d'avoir qu'un ordre de grandeur pour une comparaison avec les électrolytes.

Tableau IV-3 : Comparaison des CET de $Ba_2Co_9O_{14}$, $Ba_6Co_6ClO_{15.5}$, YSZ et CGO

Composés	CET (900°C)
$Ba_2Co_9O_{14}$	expérimental : $2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ théorique : $25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
$Ba_6Co_6ClO_{15.5}$	$1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
YSZ	$10 - 12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [Hayashi 2005]
CGO	$12 - 13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à 630°C [Hayashi 2000]

Dans tous les cas, les valeurs de CET des matériaux de cathode et des électrolytes sont très différentes, les couches d'électrode ne peuvent pas adhérer sur les électrolytes.

Pour palier ce problème d'accroche, nous avons alors envisagé le dépôt de cathodes composites *matériaux de cathode/électrolyte*, mélangés dans différents rapport, sur les pastilles d'électrolyte.

IV.3 - Etude des composites

L'utilisation de composites constitués d'un mélange matériau d'électrode / électrolyte comme matériau de cathode est de plus en plus répandue. Les composites présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux purs :

- L'addition de l'électrolyte conducteur ionique aux matériaux de cathode conducteurs électroniques majoritaires permet d'aboutir à un matériau de cathode conducteur mixte. Dans ce cas, les points triples ne sont plus localisés uniquement au niveau des interfaces matériau de cathode-électrolyte, mais dans toute la surface du composite, ce qui permet d'améliorer de manière considérable les performances des piles. Le composite le plus étudié comme matériau de cathode pour SOFC est le mélange LSM-YSZ. Ses valeurs de résistance à la polarisation varient beaucoup d'une publication à l'autre. En effet, les performances des composites sont fortement influencées par les méthodes de synthèse des phases LSM et YSZ, mais aussi par la méthode d'élaboration des encres. A titre indicatif, Mogensen *et al.* annoncent des valeurs de résistance à la polarisation pour les composites LSM-YSZ de : $0.03 \text{ } \Omega\text{cm}^2 < R_p < 0.05 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ à 1000°C et $0.07 \text{ } \Omega\text{cm}^2 < R_p < 0.12 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ à 850°C [Mogensen 2000], alors que Suzuki *et al.* annoncent des valeurs de résistance à la polarisation de : $R_p = 0.14 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ à 800°C et $R_p = 0.3 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ à 700°C [Suzuki 2006]. Les valeurs de résistance à la polarisation des LSM pures sont plus élevées, Jiang *et al.*

annoncent une valeur $R_p = 26.4 \Omega\text{cm}^2$ à 700°C [Jiang 2003] alors que Murray *et al.* annoncent une valeur de $R_p = 0.62 \Omega\text{cm}^2$ à 850°C [Murray 1998]. L'utilisation de matériau composite s'avère donc un moyen efficace pour baisser les températures de fonctionnement des SOFC.

- Dans le cas de cellules électrochimiques où les CET des matériaux de cathode et électrolytes sont très éloignés, l'utilisation d'un composite permet d'ajuster le CET du matériau d'électrode et d'obtenir une bonne adhésion entre les couches *électrodes/électrolyte*. C'est plus particulièrement cette propriété que l'on recherche pour les cobaltites, les LSCo ou nos composés. Les composés LSCo sont conducteurs mixtes mais leur CET de 22.10^{-6}K^{-1} est deux fois plus élevé que celui de YSZ : $10-12.10^{-6} \text{K}^{-1}$. L'utilisation d'un composite LSCo-YSZ permet d'une part de baisser la résistance à la polarisation, pour le composite $R_p = 0.03 \Omega\text{cm}^2$ à 700°C et $R_p = 0.015 \Omega\text{cm}^2$ à 800°C [Huang 2004] alors que pour LSCo pur $R_p = 0.52 \Omega\text{cm}^2$ à 800°C [Zheng 2005]. D'autre part, il permet d'ajuster le CET à $11.7.10^{-6} \text{K}^{-1} < \text{CTE} < 12.6.10^{-6} \text{K}^{-1}$ très proche du CET de YSZ pour des compositions variant entre 35-55 % masse de LSCo dans YSZ.

- L'inconvénient majeur des composites est de favoriser la formation de phases isolantes en impureté, ce qui entraîne une baisse des performances au cours du temps. Cependant, la possibilité d'utiliser ces composites dans des IT-SOFC fonctionnant à plus basses températures permet de modérer ce phénomène, la température de travail plus basse limitant la réactivité entre les grains des deux phases.

IV.3.1 - Elaboration des encres des composites $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ / $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15.5}$ / $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ - YSZ

Pour chaque cobaltite, trois proportions massiques différentes de composite : (70%-30%), (50%-50%), (30%-70%) d'un mélange (100-x) %YSZ - x % cobaltite ont été étudiées. Une première série d'encres de composites ont été élaborées suivant le mode opératoire établi pour les phases pures qui a été décrit précédemment. Cependant, les encres obtenues sont de mauvaise qualité, avec la présence de grumeaux, signes d'une mauvaise homogénéisation. En fait, dans le cas des composites ce mode opératoire implique le mélange de deux poudres, de tailles de grains différentes, ce qui provoque une ségrégation.

Nous devons donc prendre des précautions supplémentaires pour obtenir des encres homogènes et après optimisation, le mode opératoire qui a été retenu est le suivant :

- Un mélange (100-x) % composé au cobalt de masse totale m connue - x % YSZ (les poudres de composés au cobalt utilisées sont celles précédemment broyées au broyeur planétaire), 2% de dispersant et de l'acétone sont introduits dans les jarres du broyeur planétaire en zircone et placés au broyeur planétaire pendant une heure.
- Après broyage, le mélange solvant - poudre est versé dans un bécher, dans lequel est introduit un barreau aimanté. De l'acétone est utilisée pour récupérer la poudre restant dans les bols et sur les billes. Les 65% de liant terpénoïde sont rajoutés à l'ensemble.
- Le bécher est recouvert d'un film plastique transparent percé de petits trous et placé sous une hotte avec une agitation magnétique très lente. Dans ce cas, l'évaporation du solvant est très lente, entre 24h et 48h en fonction de la quantité d'acétone. Les encres alors obtenues ont une viscosité satisfaisante et surtout nous pouvons noter leur bonne homogénéité sans présence de grumeaux.

IV.3.2 - Optimisation des températures de dépôt des encres

Plusieurs températures de cuisson ont aussi été testées dans le cas des composites. Nous avons fait le choix de baisser les températures de tests par rapport aux phases pures, pour limiter au maximum la formation de phases secondaires. Le tableau IV-4 résume les différentes températures de traitement testées. Le programme de chauffage suivi est le même que celui que nous avons utilisé pour les composés purs : de la température ambiante à 500°C, $\Delta T = 12h$, de 500°C à la température d'encrage $\Delta T = 2h$, refroidissement de la température d'encrage à température ambiante, $\Delta T = 6h$.

Tableau IV-4 : Températures d'accroche testées pour les composites cobaltites – YSZ.

<i>Composites</i>	<i>Programme de température</i>	<i>Résultats</i>
50%Ba ₂ Co ₉ O ₁₄ - 50%YSZ	- 850°C / 2h - 800°C / 2h - 780°C / 2h	Bonne adhésion matériau de cathode – électrolyte, pas de craquelures visibles au microscope optique
70%Ba ₂ Co ₉ O ₁₄ - 30%YSZ	- 800°C / 2h	
30%Ba ₂ Co ₉ O ₁₄ - 70%YSZ	- 800°C / 2h	
50%Ba ₆ Co ₆ ClO _{15.5} - 50%YSZ	- 830°C / 2h - 800°C / 2h - 750°C / 2h - 750°C / 4h	Mauvaise adhésion entre composite et pastilles de YSZ, présence de craquelures à la surface des composites
70%Ba ₆ Co ₆ ClO _{15.5} - 30%YSZ	- 800°C / 2h	
30%Ba ₆ Co ₆ ClO _{15.5} - 70%YSZ	- 800°C / 2h	
50%Ba ₆ Co ₆ FO ₁₆ - 50%YSZ	- 830°C / 2h - 800°C / 2h - 780°C / 2h - 500°C / 4h - 800°C / 2h	Mauvaise adhésion entre composite et pastilles de YSZ, présence de craquelures à la surface des composites
70%Ba ₆ Co ₆ FO ₁₆ - 30%YSZ	- 800°C / 2h	
30%Ba ₆ Co ₆ FO ₁₆ - 70%YSZ		

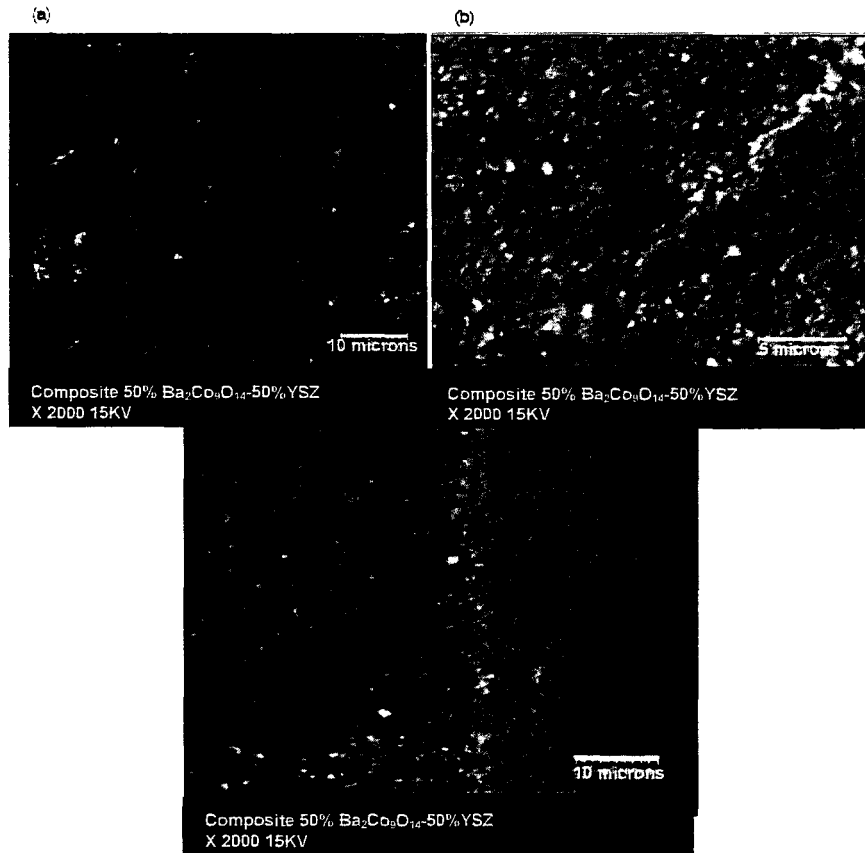


Figure IV-7 : Photos MEB du dépôt du composite 50% $Ba_2Co_0.14$ – 50%YSZ sur YSZ à 800°C

L'observation au MEB du dépôt $Ba_2Co_0.14$ -YSZ / YSZ (figure IV-7) montre la présence de craquelures à la surface des dépôts. Cependant, comme le montre la photo de la coupe, ces craquelures restent localisées au niveau de la surface des couches et sont certainement la conséquence d'un échauffement local plus important au niveau des couches extérieures qui sont les plus exposées. On observe une bonne adhésion des composites sur les pastilles de YSZ. Les couches de matériau de cathode obtenues sont poreuses, l'épaisseur de la couche de dépôt est d'environ 20 μ m. Par contre, les composites des phases oxyhalogénures n'adhèrent pas sur les pastilles de YSZ.

En résumé, comme pour les autres cobalites déjà étudiés, nos composés ont des CET trop éloignés de celui de YSZ, ce qui empêche une bonne adhésion des ces phases sur YSZ.

L'élaboration de composites nous a permis de faire adhérer le composite $Ba_2Co_9O_{14}$ – YSZ sur les pastilles de YSZ alors que les essais d'encrage des deux isotopes $Ba_6Co_6(Cl,F)O_{16}$ sont restés infructueux. Nos composés au cobalt sont de structure « apparenté perovskite hexagonale » 1D, par comparaison aux autres perovskite utilisées comme matériau de cathode de structure « type perovskite cubique » 3D. YSZ ayant une structure cubique 3D, l'adhésion des composés de structure cubique 3D en sera facilitée.

Les différences structurales entre les oxyhalogénures et l'oxyde $Ba_2Co_9O_{14}$ peuvent être à l'origine des différences de comportement observés. En effet, la présence dans l'oxyde du réseau d'octaédres reliés par leur arêtes, formant ainsi des plans, permet de casser le caractère purement 1D de cette structure. Ceci pourrait faciliter son adhésion sur les pastilles de YSZ par rapport aux oxyhalogénures uniquement formés de chaîne de polyèdres.

Pour s'assurer que le broyage des mélanges de poudre et par la suite la calcination des encres n'entraînent pas une décomposition des composés, les diagrammes DRX sur poudre des composites de $Ba_2Co_9O_{14}$ après dépôt ont été enregistrés sur les cellules, avant les mesures d'impédance.

IV.3.3 - Diagrammes de DRX sur poudre avant mesures d'impédance

Les températures d'encrage retenues pour les différentes compositions sont :

- 70% $Ba_2Co_9O_{14}$ -30% YSZ : 800°C / 2h
- 50% $Ba_2Co_9O_{14}$ -50% YSZ : 780°C / 2h
- 30% $Ba_2Co_9O_{14}$ -70% YSZ : 800°C / 2h

Après calcination des encres, les cellules composite/YSZ sont analysés par DRX. Les diagrammes ne montrent aucune phase nouvelle pouvant être issue de réaction entre les deux phases au cours du dépôt des encres. La comparaison des diagrammes des composites après traitement thermique et le mélange $Ba_2Co_9O_{14}$ (20h de broyage) - YSZ avant traitement (figure IV-8) montre cependant de légères variations :

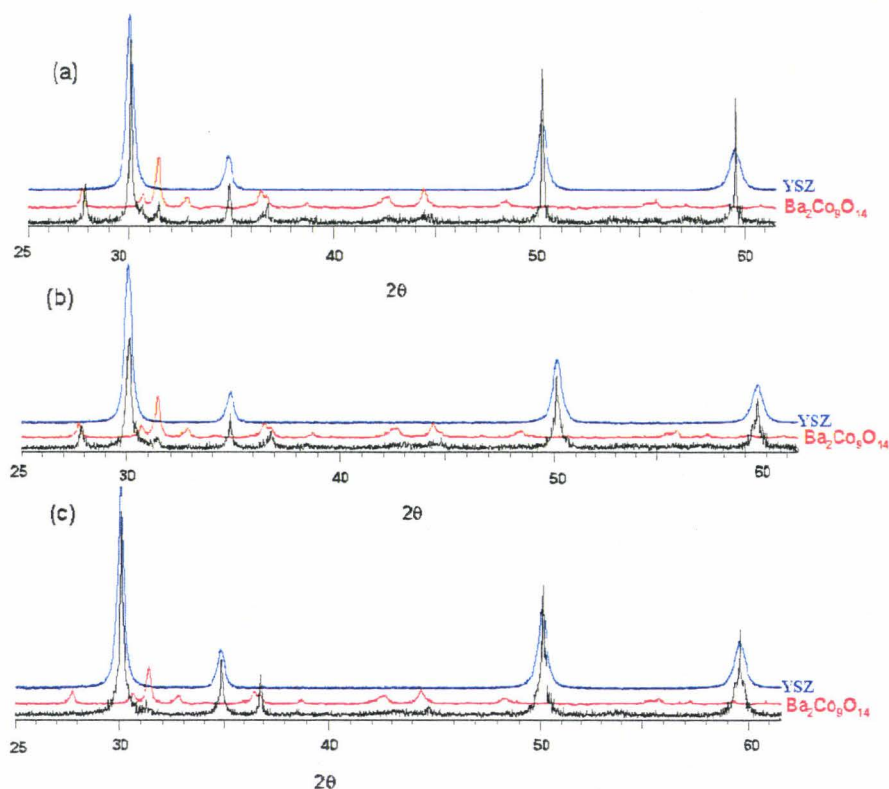


Figure IV-8 : Diagrammes de RX des composites a) % $Ba_2Co_9O_{14}$ -30% YSZ, b) 50% $Ba_2Co_9O_{14}$ -50% YSZ, c) 30% $Ba_2Co_9O_{14}$ -70% YSZ avant mesures d'impédance

Après traitement thermique

- Les pics du mélange sont plus fins ce qui peut être attribué au frittage évident qui se produit au cours du chauffage, avec une augmentation de la taille des grains.
- Des intensités relatives de pics évoluent ; les phases mélangées $Ba_2Co_9O_{14}$ et YSZ sont toutes les deux susceptibles d'être lacunaires en oxygène au cours du chauffage, ceci peut entraîner une légère variation des intensités des raies des diagrammes de DRX sur poudre même si leurs structures n'en sont pas modifiées.

Les phases composites $Ba_2Co_9O_{14}$ -YSZ remplissent toutes les conditions nécessaires pour envisager leur caractérisation comme matériau de cathode pour SOFC. La suite du manuscrit sera consacrée à l'étude des performances de ce matériau d'électrode composite à l'aide de la spectroscopie d'impédance.

IV.4 - Caractérisation des phases composites $Ba_2Co_9O_{14}$ - YSZ comme matériaux de cathode pour SOFC

La cellule utilisée pour les mesures d'impédance est la même que celle mise en œuvre pour la caractérisation des pyrochlores. Comme précédemment, les échantillons sont montés en cellules symétriques (se rapporter à la figure III-5), mais les collecteurs de courant sont cette fois-ci, constitués d'une grille et d'électrodes en or. L'appareillage utilisé est le Solartron 1260 (gamme de fréquence 10^{-5} - $3.2 \cdot 10^7$ Hz), le signal imposé est de l'ordre de 30-50mV et les mesures sont réalisées dans des conditions proches de courant nul.

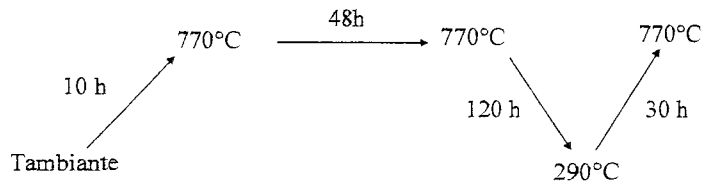
Comme dans l'étude précédente les spectres d'impédance sont traités et affinés à l'aide du programme ZView 2.9.

Pour la mise en évidence des différents phénomènes mis en jeu au cours de la réaction d'électrode, les spectres ont été successivement enregistrés à l'air puis sous pression partielle d'oxygène (variation de pO_2 de 1 à 10^{-5} atm). Le domaine de température exploré est : 290° - 770°C.

IV.4.1 - Analyse des diagrammes d'impédance mesurés à l'air

IV.4.1.a - Analyse du comportement des trois ratios du composite $Ba_2Co_9O_{14}$ - YSZ

Pour s'assurer de la stabilité des systèmes, la cellule est soumise à un premier cycle thermique qui est effectué selon les conditions données ci dessous:



Après ce premier cycle, des diagrammes d'impédance sont enregistrés toutes les 2h pendant 24h. Ils montrent une stabilisation des systèmes qui se traduit par des variations des valeurs de résistance inférieure à 10% pendant 100h.

Après cette phase de stabilisation les diagrammes d'impédance sont enregistrés en descente en température, quatre séries de mesures sont réalisées sur chacune des cellules.

Comme nous l'avons déjà mentionné en introduction de l'étude menée sur les phases pyrochlores, en général, sur les diagrammes d'impédance, trois demi-cercles associés à des gammes de fréquences caractéristiques peuvent être observés. Chacun est représentatif d'un phénomène qui se déroule au niveau de la cellule:

- A hautes fréquences (**HF**): diffusion des ions dans les grains
- A moyenne fréquence (**MF**): effet des joints de grain
- A basses fréquence (**BF**): phénomènes électrochimique au niveau de la réaction d'électrode

Nous pouvons observer sur les courbes d'impédance enregistrées sous air, différentes contributions, dont l'influence varie en fonction de la température et des proportions $Ba_2Co_9O_{14}$ - **YSZ** des composites testés.

IV.4.1.a.1 - Composite 70% $Ba_2Co_9O_{14}$ -30%YSZ (noté **70-30**)

Pour le composite **70-30**, les diagrammes d'impédance enregistrés montrent plusieurs contributions en fonction du domaine de température (Figure IV-9).

En fonction des différents domaines de températures, nous avons pu déconvoluer successivement trois contributions de 290° à 537°C (**BF+MF+HF**), deux contributions de 585° à 631°C (**BF + MF**) et une seule contribution (**BF**) de 677° à 770°C.

Les courbes d'évolution des fréquences de relaxation f_0 et des capacités des composites, sont représentées par la figure IV-10. Comme nous allons le préciser plus loin dans le manuscrit, la contribution **BF** a été modélisée par deux contributions (**BF⁺** et **BF**), les valeurs de f_0 et des capacités considérées dans la figure IV-10 sont caractéristiques de la contribution **BF** aux fréquences les plus basses.

- Les capacités **HF** et **MF** observées pour la cellule de **70-30** sont comparables à celles annoncées dans la littérature respectivement pour la conduction des ions O^{2-} intra-granulaire et dans les joints de grains. Nous les avons donc attribuées aux résistances de grains et joints de grains de l'électrolyte YSZ.

- Les capacités **BF** obtenues (10^{-4} - 10^{-5} F) indiquent une contribution liée à la réaction électrochimique elle-même qui se déroule au niveau des électrodes.

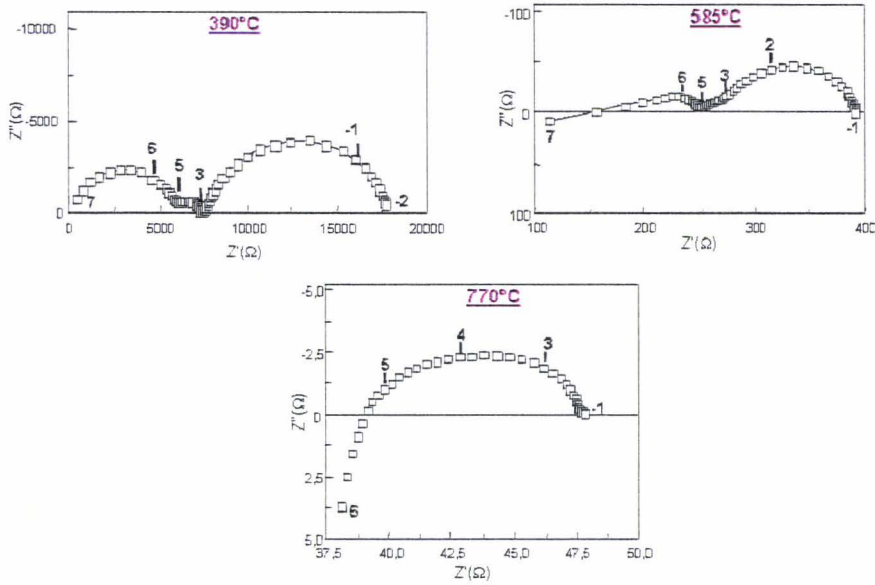


Figure IV-9 : Evolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le composite 70-30 sous air

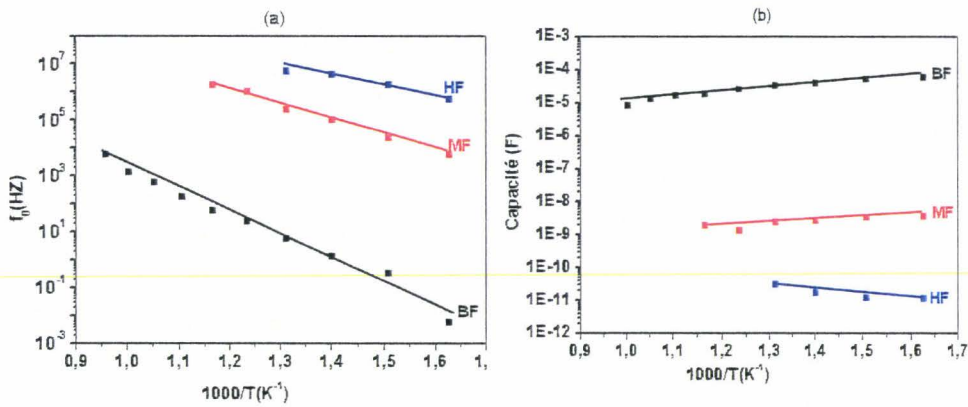


Figure IV-10 : diagrammes type Arrhénius des évolutions des fréquences de relaxation (a) et des capacités des différentes contributions en fonction de $1/T$ (b).

IV.4.1.a.2 - Composite 50% $Ba_2Co_9O_{14}$ -50%YSZ (noté 50-50)

Pour 50-50, comme pour le composite précédent, les diagrammes d'impédance évoluent en fonction de la température. Ils montrent plusieurs contributions qui varient suivant le domaine de

température étudié. Pour ce composite, deux contributions ($BF + HF$) sont observées dans le domaine 290° - 677°C et une seule contribution (BF) dans le domaine 724° - 770°C (figure IV-11). On n'observe pas de contribution à moyenne fréquence.

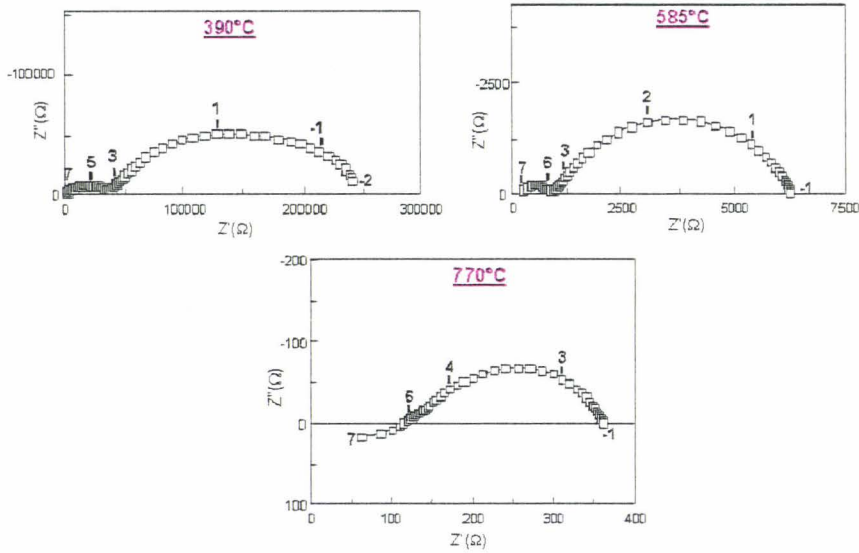


Figure IV-11 : Evolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le composite 50-50 sous air.

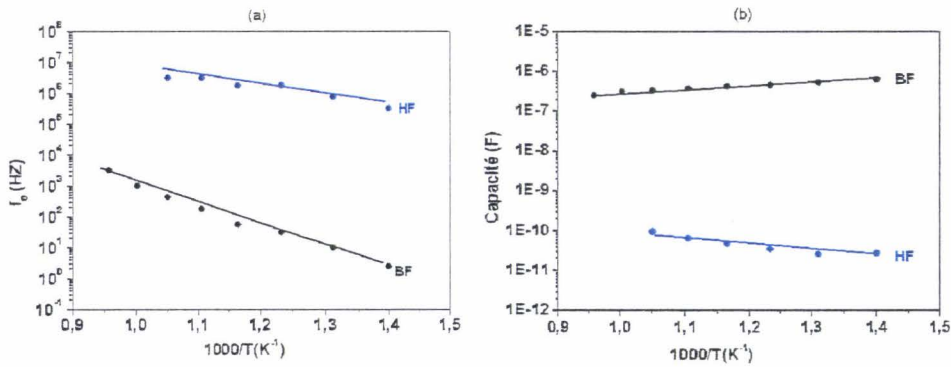


Figure IV-12 : diagrammes type Arrhénius des évolutions des fréquences de relaxation (a) et des capacités des différentes contributions en fonction de $1/T$ (b).

Les courbes d'Arrhénius des fréquences de relaxation f_0 et des capacités des différentes contributions sont données Figure IV-12

- Les valeurs des fréquences de relaxation f_0 et les capacités de la contribution **HF** indiquent que cette dernière peut être attribuée à un phénomène de diffusion des ions O^{2-} intra granulaire. A la réponse associée aux mouvements des ions dans l'électrolyte lui même, vient se superposer une réponse issue de la diffusion des ions O^{2-} dans les grains de YSZ du composite. Ceci est relié à l'observation de cette contribution **HF** à une température plus élevée que celle d'apparition dans **70-30**, dont la teneur en YSZ est plus faible.

- Comme précédemment, la contribution **BF** est attribuée à la résistance de polarisation des électrodes.

IV.4.1.a.3 - Composite 30% $Ba_2Co_9O_{14}$ -70%YSZ (noté **30-70**)

Pour ce composite, quelque soit le domaine de température, les deux contributions **HF+BF** sont toujours observées (figure IV-13). De plus, à température égale, la contribution **HF** du composite **30-70** est plus importante que pour les deux composites précédents dont la teneur est plus faible en YSZ. Ceci confirme l'intervention de la diffusion des ions O^{2-} dans les grains de YSZ du composite, au niveau de la contribution **HF**.

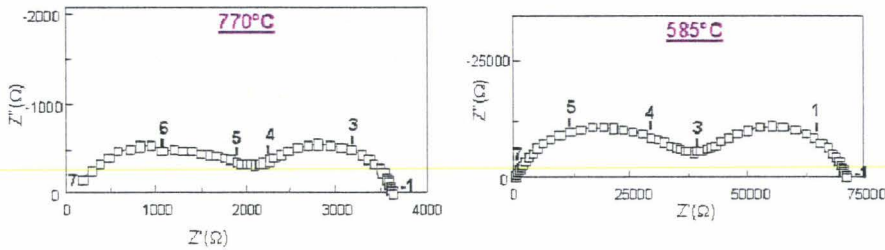


Figure IV-13 : Evolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température pour le composite 30-70

Les courbes d'Arrhénius des fréquences de relaxation f_0 et des capacités des différentes contributions sont données Figure IV-14.

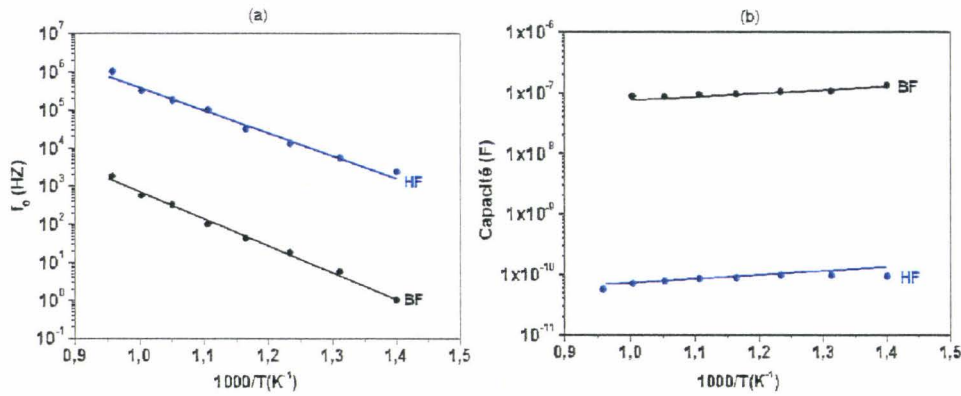


Figure IV-14 : diagrammes type Arrhénius des évolutions des fréquences de relaxation (a) et des capacités des différentes contributions en fonction de $1/T$ (b).

IV.4.1.b - Comparaison de l'évolution des trois composites de 441° à 770°C

Les fréquences de relaxation f_0 étant considérées comme la signature des différents phénomènes impliqués, nous avons comparé à température donnée, leur évolution en fonction de la composition des composites.

- Aux basses fréquences, les valeurs de f_0 sont comprises entre 10^4 -1 HZ pour les trois ratios de composites. La réaction d'électrode suit le même processus indépendamment de la composition du composite.

- A hautes fréquences, les valeurs des f_0 de 30-70 (10^3 - 10^6), 50-50 (10^6 - 10^7) et 70-30 (10^6 - 10^7), sont très différentes. Contrairement à ce que montrent les études effectuées sur des composés purs, les phénomènes à hautes fréquences observés pour nos composites sont nettement influencés par la quantité de YSZ introduite. Ils ne sont donc pas uniquement le fait de la conduction des ions O^{2-} dans l'électrolyte dense, mais sont aussi associés à la conductivité des ions O^{2-} dans les particules de YSZ contenues dans le matériau d'électrode. Cette observation est étayée par les valeurs de température d'apparition des phénomènes *HF* très élevées dans le cas des composites riches en YSZ, par rapport aux températures habituellement observées (200°-400°C).

Les valeurs de résistance de polarisation obtenues pour les composites 30-70 et 50-50 sont élevées (respectivement $580 \Omega cm^2$ et $85 \Omega cm^2$ à 770°C). Ces composites n'ont donc pas une

conductivité électronique suffisante pour favoriser la réduction de l'oxygène au cours de la réaction d'électrode. Cependant, d'après les courbes d'évolutions des f_0 en fonction de la température et d'après les déconvolutions que nous avons effectuées, les phénomènes mis en jeu au cours de la réaction d'électrode restent les mêmes, quelque soit le rapport $Ba_2Co_9O_{34}$ - YSZ considéré et même si les températures d'apparition des phénomènes et les fréquences varient. De ce fait, la suite de l'étude électrochimique portera essentiellement sur l'analyse plus détaillée des phénomènes observés pour le composite 70-30 puisqu'il présente les meilleures performances, à savoir une résistance de polarisation de $4\Omega\text{cm}^2$ à 770°C . Il est donc celui qui peut être le plus raisonnablement envisagé comme matériau de cathode

IV.4.2 - Analyse de 70-30

IV.4.2.a - Evolution à l'air

Nous avons représenté sur la Figure IV-15 l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de la température de 770° à 342°C . Les valeurs de résistance sont normalisées par la surface de l'électrode ($S = 0.75\text{ cm}^2$) (cf équation de la résistance de polarisation paragraphe III.2.)

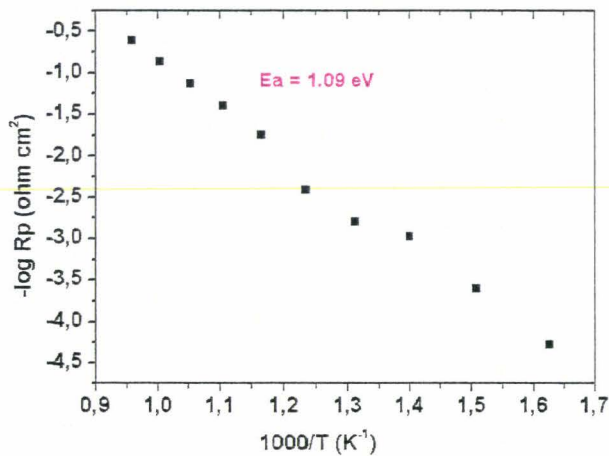


Figure IV-15 : Courbe d'Arrhénius du composite 70-30

L'énergie d'activation déduite de cette courbe vaut 1.09eV . Dans le domaine de température : 585° - 537° , nous pouvons noter un léger changement de pente sur la courbe

d'Arrhénius. Ceci peut être lié à un éventuel changement de régime au sein de l'électrode dans ce domaine précis de température comme nous l'avons observé sur les courbes de variations de résistivité en fonction de la température de Ba₂Co_{0.4}O₁₄ pur (paragraphe IV.1). Lorsqu'on analyse plus finement les diagrammes d'impédance en fonction de la température, nous observons une déformation de l'allure des arcs de cercle qui correspond à la séparation de la contribution **BF** en deux contributions qui seront notées **BF⁺** et **BF⁻**. Nous avons donc essayé de modéliser la réponse de nos cellules par des circuits électriques équivalents. Sur la figure IV-16 est représenté l'évolution des diagrammes Nyquist et les circuits équivalents correspondant (en violet) en fonction des domaines de température. Les circuits correspondant à la réponse des joints de grains, lorsqu'ils sont présents, sont représentés en noir.

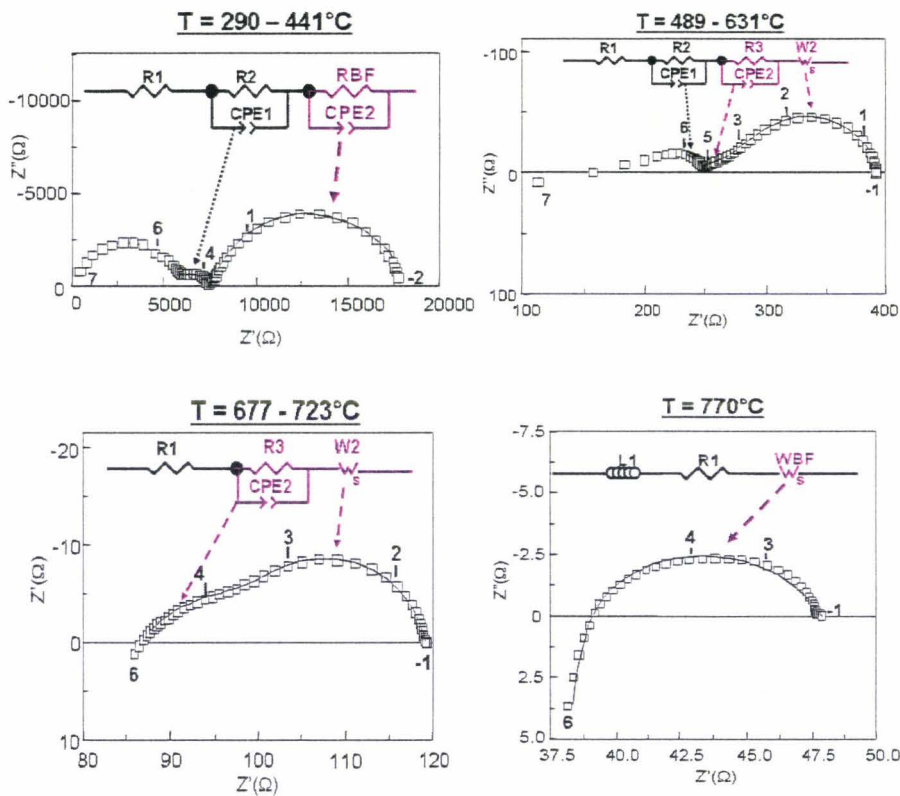


Figure IV-16: Evolution de 290°-700°C, des diagrammes Nyquist et les circuits équivalents correspondant (en violet), à l'ar.

Lorsque la température augmente, de 290° à 390°C , le comportement électrochimique peut être modélisé par une résistance R en parallèle avec un CPE (élément à phase constante). Par contre, à partir de 441° (température de changement de régime sur la courbe d'Arrhénius) jusqu'à 723°C , on a un changement de régime qui conduit à un nouveau modèle avec deux contributions, la première de type Warburg WF et la deuxième à une résistance R en parallèle avec un CPE. Lorsqu'on atteint 770°C , la réponse de l'électrode est modélisée par une seule contribution de type Warburg.

La figure IV-17 représente l'évolution des résistances pour chaque contribution BF^+ et BF^- de 342° à 723°C .

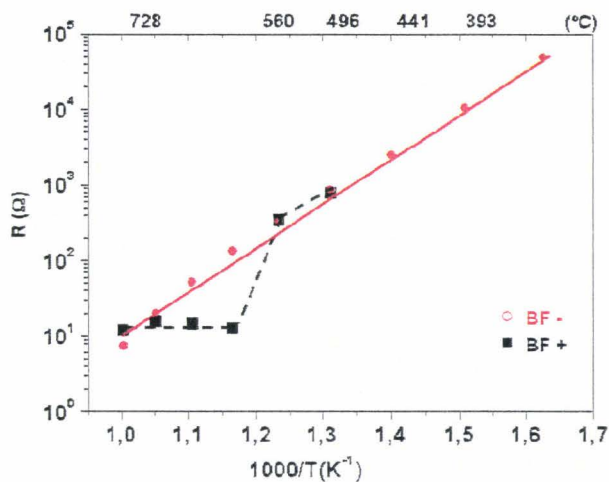


Figure IV-17 : évolution des résistances pour chaque contribution BF^+ et BF^- de 342° à 723°C .

Les valeurs de résistance de la contribution BF augmentent de manière monotone quand la température diminue. Par contre, les résistances de la contribution BF^+ sont stationnaires de 723° à 585°C , puis elles augmentent brusquement à partir de 585°C pour atteindre des valeurs proches de celles de la contribution BF . Nous pouvons noter que le domaine de changement de pente est rigoureusement le même que celui observé sur la courbe d'Arrhénius (Figure IV-15). Ce type de comportement est aussi observé pour les composites $50-50$ et $30-70$. L'interprétation de ce résultat est délicate, même s'il semblerait que les transitions observées lors de l'étude de la conductivité des phases pures semblent avoir un effet sur l'évolution des R_p au cours de mesures

électrochimiques (au décalage de température près). Des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse ou l'infirmier (erreurs expérimentales ?)

Nous allons tenter de caractériser les phénomènes qui peuvent être liés à ces deux contributions grâce à une étude du comportement du composite sous différentes pressions partielles d'oxygène.

IV.4.2.b - Evolution en fonction de la pression partielle d'oxygène

La pression partielle d'oxygène est obtenue à partir d'un mélange argon / oxygène. Le domaine de pO_2 exploré est 10^{-5} atm - 1atm (balayage sous oxygène pur) et le domaine de température étudié varie de 290° à 770°C. La figure IV-18 représente les spectres d'impédance obtenus sous différentes pressions partielles d'oxygène à 677°C.

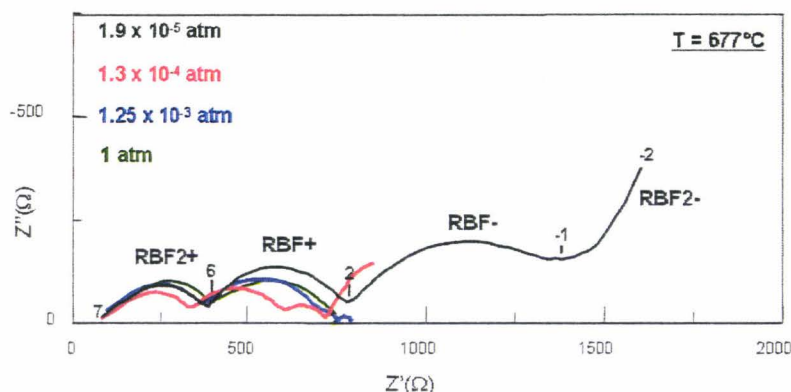


Figure IV-18: Influence de pO_2 à 677°C pour le composite 70-30

Sous faible pression d'oxygène (dès $1,25 \cdot 10^{-3}$ atm), nous remarquons l'apparition d'une troisième contribution à basse fréquence RBF^- qui n'est pas visible à l'air et sous oxygène pur. Nous avons représenté l'évolution des résistances de polarisations RBF^+ , RBF et RBF^- en fonction de la pression partielle en oxygène. Les résistances RBF^+ et RBF sont caractérisées par le même circuit équivalent que celui utilisé pour la modélisation sous air: une résistance R parallèle à un CPE et un élément Warburg respectivement. Quant à la RBF^- , elle est modélisée par un élément de circuit CPE à $1,90 \cdot 10^{-5}$ atm et par une résistance R parallèle à un CPE aux pressions partielles d'oxygène plus élevées.

Les figures IV-19 présentent les courbes de variation des résistances des différentes contributions en fonction de la pression partielle en oxygène à 770°C et 677°C. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre III, la formule permettant de relier la valeur de la pente m aux facteurs limitant de la réaction d'électrode est valable lorsque la variation de la pression partielle d'oxygène n'entraîne pas de modification des lacunes en oxygènes dans la structure du composé. Malgré, la présence très probable de lacunes en oxygène dans Ba₂Co₆O₁₄ et donc d'une possible modification du nombre des lacunes en oxygènes lorsque p_{O_2} varie, les courbes représentées dans le figure IV-19 sont linéaires, l'approximation semble pouvoir être faite dans le cas de ce composite.

❖ Evolution de RBF^{2+}

Cette résistance n'est pas influencée par la variation de la pression partielle d'oxygène. Elle apparaît uniquement sous faible p_{O_2} . La gamme de fréquence dans laquelle se situe cette contribution nous indique qu'elle correspond à diffusion des ions O²⁻ au sein des grains de YSZ contenue dans le composite. Elle n'est pas attribuée à l'électrolyte car à ces températures élevées, la réponse de l'électrolyte n'est pas visible.

❖ Evolution de RBF^+ :

Cette résistance n'est pas influencée par la pression partielle en oxygène, les valeurs des pentes sont $m \approx 0,07$ et 5.32×10^{-5} à 770°C et 677°C respectivement. De ce fait, elle ne peut être liée à une réaction électrochimique et est attribuée au transfert des espèces O²⁻ de la cathode vers l'électrolyte au niveau du point triple. Nous avons essayé d'analyser plus finement la contribution BF^+ dans le domaine de température 585°-537°C qui correspond au domaine de changement de régime observé sur les courbes d'Arrhénius à l'air. Cependant sous p_{O_2} il est difficile de séparer l'arc de cercle lié à cette contribution de celui lié aux joints de grains.

❖ Evolution de RBF :

Pour RBF , la valeur de la pente $m \approx 0.3$. Dans ce cas, la réaction d'électrode est influencée par la réaction de transfert de charges au niveau des points triples comme établi précédemment [Mailley 1998, Jaiswal 2005]. Cette contribution est associée à la réaction de réduction de l'oxygène elle-même.

❖ Evolution de RBF²:

Les valeurs de m (1.1 et 0.87) montrent qu'aux basses pressions en oxygène, la diffusion de l'oxygène moléculaire dans le matériau d'électrode devient le facteur limitant à la réaction d'électrode.

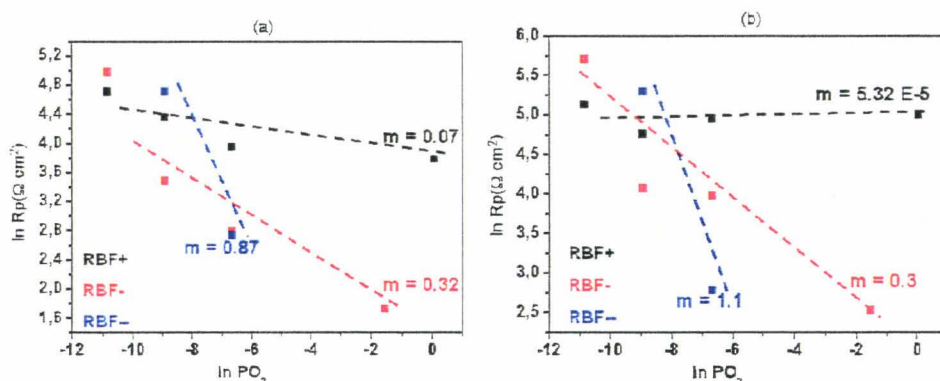


Figure IV-19 : Evolution des résistances de polarisation en fonction de la pression partielle en oxygène à (a) 770°C et (b) 677°C

Pour compléter notre étude électrochimique nous avons analysé l'évolution des résistances de polarisations dans le temps afin d'observer le vieillissement des cellules, nous avons plus particulièrement suivi la cellule 70-30/YSZ/70-30.

IV.4.3 - Vieillessement des cellules

IV.4.3.a - Evolution des performances au cours du temps

Après toutes les études menées sur les cellules précédentes, (l'évolution de leurs performances électrochimiques a été évaluée sur 2 cycles thermiques d'une semaine chacun), on observe une augmentation de la résistance de polarisation à 770°C qui passe de $4 \Omega \text{ cm}^2$ à $7.6 \Omega \text{ cm}^2$ au bout de 2 semaines (figure IV-20). De plus comme on peut le voir sur les diagrammes d'impédance, une augmentation de la résistance de l'électrolyte est aussi observé au cours du temps. Ces résultats nous renseignent sur une évolution chimique des cellules au cours du temps.

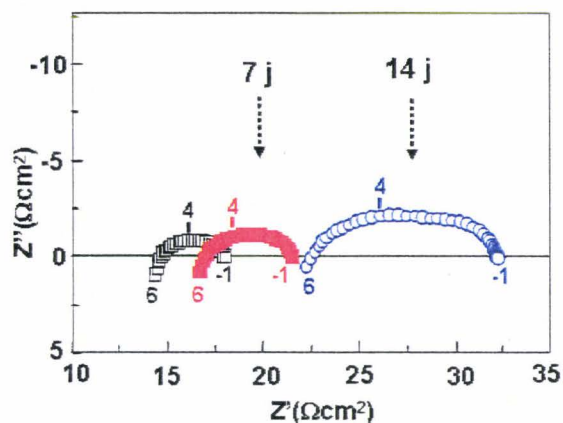


Figure IV-20 : Evolution de la résistance de polarisation au bout de 2 semaines à 770°C

Cette évolution peut être liée à l'apparition de réactions parasites à la surface cathode / électrolyte conduisant à la formation d'impureté qui peuvent justifier une évolution de cette résistance totale.

IV.4.3.b - Stabilité chimique au cours des mesures d'impédance

Pour pouvoir mettre en évidence d'éventuelles phases parasites, les diagrammes DRX des composites avant et après mesures sont comparés (figure IV-21)

La diffraction des DRX ne met pas en évidence de phase supplémentaire, aucune raie supplémentaire n'est observée sur les diffractogrammes. Par contre nous pouvons noter un net affinement des raies de diffraction sur la cellule après mesures que l'on peut attribuer à un accroissement de la taille des grains du composite. Cet accroissement est la conséquence directe sur la cellule des cycles thermiques imposés et peut justifier l'augmentation de la résistance totale de la cellule.

Par contre la grande stabilité chimique de notre composé vis à vis de YSZ est un réel atout pour envisager une suite à ces caractérisations électrochimiques de ce composé et une application comme matériau d'électrode.

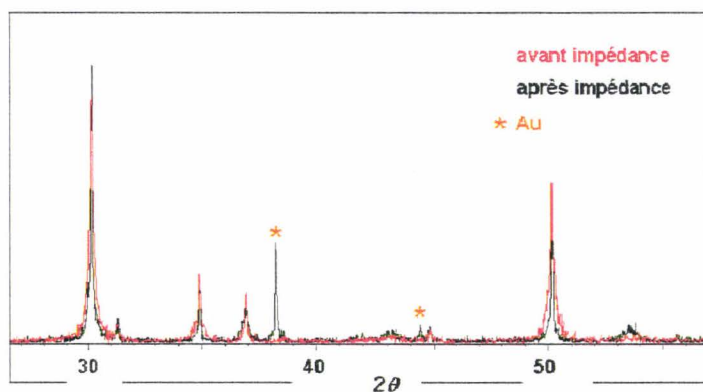


Figure IV-21 : Diagrammes DRX composites 70%Ba₂Co₉O₁₄ / 30% YSZ avant et après mesures d'impédance

IV.4.3.c - Stabilité en milieu réducteur

Enfin, nous ne pouvons finir l'étude de ce composé sans étudier sa stabilité en milieu réducteur. Même si le matériau de cathode n'est pas en contact direct avec les gaz réducteurs, il est toujours intéressant de savoir quel serait son comportement éventuel à leur contact.

Des mesures ATD couplée ATG ont donc été menées sous un flux 10%H₂ / N₂ dans le domaine de température allant de l'ambiante à 800°C (vitesse : 5°C/min). La courbe ATG est représentée par la figure IV-22.

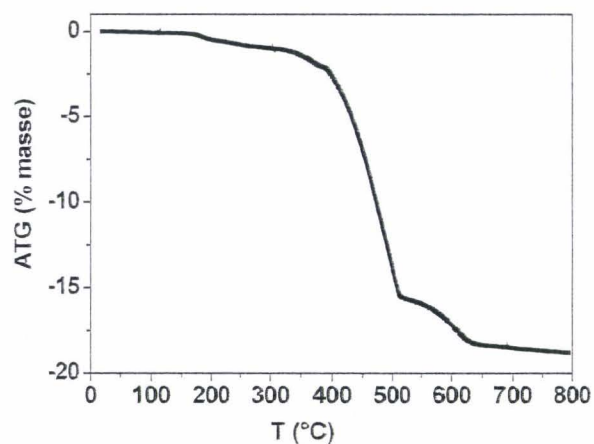


Figure IV-22 : Courbes ATG de Ba₂Co₉O₁₄ sous flux 10%H₂ / N₂

Dès 400°C nous pouvons observer une décomposition de notre composé et la phase qui se forme après décomposition n'a pas encore pu être identifiée.

IV.5 - Conclusion

L'étude que nous avons menée sur les différents composites Ba₂Co₉O₁₄/YSZ montre la grande influence de la proportion d'électrolyte dans les composites considérés, sur la réponse électrochimique de la cellule. Cette proportion joue un rôle non négligeable sur les valeurs des résistances de polarisation, mais aussi sur les phénomènes mis en jeu lors de la réaction d'électrode. Très clairement, lorsqu'on compare les diagrammes Nyquist obtenus pour les composites à ceux obtenus lors de l'étude des pyrochlores, où l'électrode est constituée d'un seul matériau, les spectres d'impédance observés dans le cas des composites sont beaucoup plus complexes. Sous pressions partielles d'oxygène les différents phénomènes sont mis en évidence. Le composite 70%Ba₂Co₉O₁₄ - 30% YSZ a montré les meilleures performances avec une résistance de polarisation de 4 Ωcm² à 770°C. Si nous comparons les valeurs obtenues à celles de la bibliographie, les résistances obtenues sont meilleures que celles des LSM dans ce domaine de température mais elles restent inférieures à celle de la cobaltite LSCo. (tableau IV-3). (Bien sûr, cette comparaison ne nous donne qu'un ordre de grandeur des valeurs de polarisation du composite par rapport aux composés de la littérature, les conditions de fabrication des cellules ayant une grande influence sur les valeurs de résistances de polarisation mesurées). Cependant, par rapport à LSCo, Ba₂Co₉O₁₄ montre une grande stabilité vis-à-vis de YSZ. Pour des études à venir, nous devons optimiser le rapport de YSZ à insérer dans les composites qui permettrait de conserver un bon « ancrage » électrode / électrolyte tout améliorant les performances électrochimiques. Nous envisageons aussi de tester ces composites avec d'autres électrolytes, CGO notamment, pour lequel nous avons aussi mis en évidence ce problème d'adhérence.

Tableau IV-3 : Comparaison des valeurs de résistances de polarisation

Cathode /	70Ba ₂ Co ₉ O ₁₄ -	70Ba ₂ Co ₉ O ₁₄ -	La _{0,72} Sr _{0,16} MnO ₃	Bi ₂ Ru ₂ O _{7,8}	La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃
YSZ	30% YSZ	30% YSZ	[Jiang 2003]		[Zheng 2005]
R _p (Ωcm ²)	4 Ωcm ²	13.5 Ωcm ²	26.4 Ωcm ²	13 Ωcm ²	0.52 Ωcm ²
T(°C)	770°C	667°C	700°C	660°C	800°C

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de synthétiser de nouveaux matériaux en vue d'une application comme matériaux de cathode dans les piles à combustibles solides SOFC pouvant travailler aux températures inférieures à 800°C. En effet, le transfert de la chimie à l'électrochimie du solide est un aspect trop souvent négligé et, à ce niveau, mon travail de thèse a le mérite de suivre un matériau de sa découverte à sa mise en pratique.

La richesse des propriétés physiques des composés oxydes mixtes à base de cobalt, tant d'un point de vue électrique, magnétique ou thermoélectrique, que d'un point de vue électrochimique comme matériaux de cathode potentiels, ainsi que la grande variété des composés issus de séquences d'empilement des couches anioniques (ferrites, perovskites....) O_4 , Ba_2O_3 , BaO_2 ou $BaOX$ nous a incité à explorer le diagramme Ba-Co-O et le diagramme dérivé Ba-Co-(O, F).

Au cours du travail de thèse, cette exploration nous a permis de mettre en évidence trois nouvelles phases $Ba_2Co_9O_{14}$, $Ba_6Co_6FO_{16}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$, pour lesquelles nous avons réalisé une caractérisation qui s'est voulue la plus complète possible au niveau de la chimie du solide « conventionnelle ». Outre l'aspect caractérisation structurale par diffraction de RX sur monocristal, poudre, par diffraction des neutrons, qui nous a permis de déterminer les structures nucléaires et magnétiques de ces phases, nous avons aussi réalisé l'étude de leurs propriétés physiques : magnétiques, électriques et thermiques. De plus, ne perdant pas de vue l'objectif final du travail, nous avons aussi réalisé leur caractérisation électrochimique comme matériau de cathode car leurs propriétés apparaissaient prometteuses dès les caractérisations préliminaires.

L'étude de $Ba_2Co_9O_{14}$ s'est avérée être particulièrement intéressante pour plusieurs raisons. D'une part d'un point de vue structural, il possède une structure inédite qui peut être décrite soit sur la base d'un empilement de nouveaux blocs T' découlant des blocs T trouvés dans les hexaferrites au baryum, soit par une séquence d'empilement de nouveaux blocs (Co_8O_8) qui annonce une nouvelle famille structurale de composés $Ba_{n-1}Co_nO_{3n+5}(Co_8O_8)$ à explorer. D'autre part, au niveau des caractérisations physiques, nous avons pu mettre en évidence des comportements intéressants :

- d'un point de vue fondamental, l'étude de son comportement magnétique a montré un comportement peu fréquent, avec un couplage antiferromagnétique entre les Co^{2+} se faisant uniquement via des interactions du type super-super échange, les Co^{3+} étant en configuration bas spin diamagnétiques.

- Les analyses thermiques ont montré une zone de réduction partielle suivie d'une réoxydation lors du chauffage sous air, ce qui laisse envisager une possible conductivité mixte ionique/électronique. Ce composé est de type semi-conducteur mais est sensible à cette modification de valence du cobalt. Ainsi, au delà de cette zone de transition, les valeurs de conductivité atteignent une gamme supérieure à 100 S.cm^{-1} dès 500°C . Ces caractéristiques en font un matériau de cathode intéressant pour les SOFC dès des températures de fonctionnement assez basses.

Les composés oxyfluorures $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ et $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$ ont été synthétisés en envisageant une modification structurale des phases $12\text{H BaCoO}_{2.6}$ et $5\text{H BaCoO}_{2.8}$. L'ensemble de ces phases sont constituées de blocs élémentaires Co_4O_{13} ou Co_3O_{12} pseudo-monodimensionnels dont la connectivité est modifiée entre oxydes (blocs déconnectés \rightarrow structure 2D)) et oxyfluorures (blocs connectés \rightarrow structure 3D). En effet, l'insertion d'un ion F dans les couches inter-blocs $[\text{BaO}_2]$, conduit à la formation de couches $[\text{BaOF}]$ qui modifie l'empilement entre les blocs. Les calculs DFT ont prouvé la localisation privilégiée de l'anion F dans la couche $[\text{BaOF}]$ et la connexion entre les blocs qui en découle. Les structures magnétiques des deux oxyfluorures montrent un caractère commun (ordre antiferromagnétique entre des blocs unitaires ferromagnétiques) mais se distinguent par une orientation différente des moments magnétiques qui a pu être corrélée aux nuances structurales entre ces deux composés. Encore une fois, dans ces phases le cobalt subit des modifications de redox aux hautes températures, qui leur confèrent probablement des propriétés de conduction mixte iono/électronique.

L'utilisation de matériaux inédits en électrochimie du solide nécessite un protocole expérimental fiable. Pour ce faire, nous avons commencé par nous « faire la main » en étudiant deux solutions solides de phases pyrochlore $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ $M = (\text{Pb}, \text{Sr})$, dont celle au strontium est inédite. Ces phases ont, elles aussi, été caractérisées structurellement et physico-chimiquement. Dans la littérature les pyrochlores $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ et $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ ont été largement étudiées comme matériaux de cathode, elle nous ont donc servi de références. Nous avons pu montrer que si les phases fortement substituées se dégradent sous l'effet du courant, les phases faiblement substituées étaient stables et conservaient des valeurs de résistances de polarisation similaires à celles de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$. En outre, elles montrent une meilleure stabilité en mode « operando » et ne semblent pas se dégrader contrairement à $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.8}$ qui se décompose progressivement en $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ (de structure type KSbO_3). Ces phases peuvent donc être envisagées pour une utilisation comme cathode pour SOFC même si leur coût semble prohibitif.

Du fait de la grande différence de coefficient thermique entre $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ et les électrolytes, YSZ et CGO, nous avons effectué les caractérisations électrochimiques sur des composites $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ /YSZ. Nous avons mis en évidence l'influence du taux de YSZ dans ces composites, sur la réponse de l'électrode. Le composite 70% $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ / 30% YSZ a montré les meilleurs performances avec une résistance de polarisation de $13,5 \Omega\text{cm}^2$ à 670°C ou $4 \Omega\text{cm}^2$ à 770°C à comparer aux valeurs de la bibliographie. Bien entendu, il s'agit de relativiser ces comparaisons étant donné l'influence de la qualité de la couche d'électrode déposée. Les résistances obtenues sont meilleures que celles des LSM dans ce domaine de température ($26,4 \Omega\text{cm}^2$ à 700°C) mais elles restent inférieures à celle de la cobaltite LSCo. ($0,52 \Omega\text{cm}^2$ mais à 800°C). Cependant, contrairement à cette dernière, $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ est très stable vis-à-vis de YSZ. Une étude électrochimique comparable a été amorcée sur $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FeO}_{16}$ (dont la synthèse est la plus simple), mais elle n'a pas pu être menée à terme du fait de sa réactivité et de sa grande différence de coefficient de dilatation thermique de vis-à-vis YSZ.

L'essentiel de la recherche actuelle menée sur l'optimisation des performances les matériaux de cathode pour SOFC porte sur l'amélioration des propriétés des phases déjà existantes en jouant sur leurs modes de synthèse, leur mise en forme ou leur composition... Nous avons pu montrer au cours de ce travail, qu'explorer de nouvelles familles de composés dans des systèmes ciblés, s'avère aussi être une piste à ne pas négliger. Avec $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ nous avons pu mettre en évidence non seulement un composé aux propriétés physiques originales, mais aussi un matériau dont les propriétés électrochimiques semblent prometteuses pour son application comme matériau de cathode.

Bibliographie

A

- Aasland 1997:** Aasland S., Fjellvag H., Hauback B., *Solid State Comm.* **101**, 187 (1997).
- Ajiro 1989:** Ajiro Y., Goto T., Kikuchi H., Sakakibara T., Inami T., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1424 (1989).
- Alder 2004:** Alder B.S. *chem. Rev.* **104**, 4791 (2004).
- Alonso 2006:** Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., de la Calle C., Pomjakushin V. *Journal of Materials Chemistry* **16**, 1555 (2006).
- Anderson 1958:** Anderson P. W., *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- Aruna 1999:** Aruna S.T., Muthuraman M., Patil K. C. *Solid State Ionics* **120**, 275 (1999).

B

- Bae 1999:** Bae J.-M., Steele B. C. H., *J. Electroceram.*, **3:1**, 37 (1999).
- Basu 2004:** Basu R. N., Tietz F., Wessel E., Buchkremer H. P., Stöver D., *Mat. Res. Bull.* **39(9)**, 1335 (2004).
- Bertaut 1968 :** Bertaut E.F. *Acta. Crist. A* **24**, 217. (1968).
- Belous 2003 :** Belous A.G., Vyunov O.I., Pashkova E.V., Yanchevskii O.Z., Tovovstolytkin A.I., Pogorelyi A.M., *Inorg. Mater.*, **39**, 161 (2003).
- Beyerlein 1984:** Beyerlein R.A., Horowitz H.S., Longo J.M., Leonowitz M.E., Jorgensen J.A. and Rotella F., *J. Solid State Chem* **51**, 253 (1984).
- Bezdzicka 1993:** Bezdzicka P., Wattiaux A., Grenier J.C, Pouchard M., Hangenmuller P Z. *Anorg. Allg. Chem.* **619**, 7 (1993).
- Bresse 1991:** Bresse N.E., O'Keeffe M. *Acta. Cryst. B* **47**, 192 (1991).
- Boulahya 2005 :** Boulahya K., Parras M., Gonzalez-Calbet J. M., Amador U., Martinez J. L., Tissen V., Fernandez-Diaz M. T., *Phys. Rev. B.* **71** 144402 (2005).
- Boulahya 1999a:** Boulahya K., Parras M., Gonzalez-Calbet J. M. *J. Solid State Chem* **145**, 116 (1999).
- Boulahya 1999b:** Boulahya K., Parras M., Gonzalez-Calbet J. M. *J. Solid State Chem.* **142**, 419 (1999).

C

- Celerier 2005:** Celerier S., Laberty-Robert C., Ansart F., Calmet C., Stevens P., *Journal of European Society Ceramics*, **25**, 2665 (2005).

- Chiba 1999:** Chiba R., Yoshimura F., Sakurai Y., *Solid State Ionics* **124**, 281 (1999).
- Collomb 1986:** Collomb A., Wolfers P., Obradors X. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* **62**, 57 (1986).
- Coffret 2004:** Coffret G., Hardy J., Olga M., Pederson L., Rieke P., Thomsen E., *Solid State Ionics* **175**, 73 (2004).
- Cox 1986:** Cox P.A., Goodenough J.B., Tavener J.P., Telles D., Egdell R.G., *J. Solid State Chem.* **62**, 360 (1986).

D

- Daroukh 2003:** Daroukh M.AI, Vashook V.V., Ullmann H., Tietz F., Raj I. A. *Solid State Ionics* **158**, 141 (2003).
- Delattre 2004:** Delattre J.L., Stacy A.M., Siegrist T. *J. Solid State Chem.* **177**, 928 (2004).
- Demazeau 1992-a:** Demazeau G., Byeon S.H., Hagenmuller P., *Z. anorg. Allg. Chem* **610**, 91 (1992).
- Demazeau 1992-b:** Demazeau G., Byeon S.H., Dance J.M., Choy J.H., Pouchard M., Hagenmuller P. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29**, 283 (1992).

E

- Ehora 2007a:** Ehora G., Daviero-Minaud S., Colmont M., André G., Mentré O., *Chem. Mater.* **19**, 2180 (2007).
- Ehora 2007b :** Ehora G., Renard C., Daviero-Minaud S., Mentré O., *Chem. Mater.* **19**, 2924 (2007).
- Ehrenberg 1998:** Ehrenberg H., Wiesmann M., Garcia-Jaca J., Weitzel H., Fuess H. *J. Magn. Mater.* **182**, 152 (1998).
- Efros 1975:** Efros A.L., Shklovskii B.I. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, L49 (1975).
- Esposito 2005:** Esposito V., Traversa E., Wachsman E. D. *J. Electrochem. Soc.*, **152** (12), A2300 (2005).
- Esposito 2006:** Esposito V., Luong B. H., Bartolomeo E. Di, Wachsman E. D., Traversa E., *J. Electrochem. Soc.*, **153** (12), A2232 (2006).
- Eyert 2004:** Eyert V., Laschinger C., Kopp T., Frésard R., *Chem. Phys. Lett.* **385**, 249 (2004).

F

- Fauth 2002 :** Fauth F., Suard E., Caignaert V., Mirebeau I. *Phys. Rev. B* **66**, 184421 (2002).
- Facer 1993:** Facer G., Elcombe M.M., Kennedy B.J., *Aust. J. Chem.* **46**, 1897 (1993).

- Felser 1999:** Felser C., Yamaura K., Cava R.J. *J. Solid State Chem.* **146**, 411 (1999).
- Field 2000:** Field M., Kennedy B.J., Hunter B.A., *J. Solid State Chem.* **151**, 25 (2000).
- Flem 1982:** Flem G., Demazeau G., Hagenmuller P., *J. Solid State Chem.* **44**, 82 (1982).
- Forsyth 1988:** Forsyth J.B., Wilkinson C., Paster S., Wanklyn B.M. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2005 (1988).
- Fullprof 2000:** Rodriguez-Carvajal, J.; FULLPROF version 2000, ILL.
- Fukai 1996:** Fukai T.Y., Furukawa Y., Wada S., Miyatani K. *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 4067 (1996).

G

- Gomez 2001:** Gomez M.I., Lucotti G., de Moran J.A., Aymonimo J.M., Pagola S., Stephens P., Carbonio R.E., *J. Solid State Chem.* **160**, 17 (2001).
- Goodenough 2004:** Goodenough J.B. *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1915 (2004).

H

- Hase 1993 :** Hase M., Terasaki I., Uchinokura K. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
- Hashimoto 1987:** Hashimoto T., Ishizawa N., Mizutani N., Kato M., *J. Cryst. Growth* **84**, 207 (1987).
- Haile 2003:** Haile M.S. *Acta Materialia* **51**, 5981 (2003).
- Hébert 2007 :** Hébert S., Pralong V., Pelloquin D., Maignan A., *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 394 (2007).
- Herle 1994:** Herle J. V., McEvoy A. J., Thampi K. R., *Journal of Materials Science* **29**, 3691 (1994).
- Hector 2001:** Hector A. L., Hutchings J.A., Needs R.L., Thomas M. F., Weller T. J. *Mater. Chem.* **11**, 527 (2001).
- Herle 1996:** Herle J. V., Horita J., Kawada T., Sakai N., Yokokawa H., Dokiya M. *Solid States Ionics*, **86-88 (part 2)** 1255 (1996).
- Hewat 1973:** Hewat A.W. *Journal of Physics C* **6**, 2559 (1973).
- Hishihara 2002:** Hishihara T., Fukui S., Nishigushi H., Takita Y., *Solid State Ionics* **152-153**, 609 (2002).
- Hill 1976 :** Hill R.M. *Phys. Stat. Sol.* **34**, 601 (1976).
- Hsu 1988:** Hsu W.Y., Kasowski R.V. *Appl. Phys. Lett.* **52** (10), (1988).
- Huang 2004:** Huang Y., Ahn K., Vohs J.M., Gorte R.J., *J. Electrochem. Soc.* **151(10)**, A1592 (2004).
- Hu 2004:** Hu Z., Wu H., Haverkort M.W., Hsieh H.H., Lin H.J., Lorenz T., Baier J., Reichl A., Bonn I., Felser C., Tanaka A., Chen C.T., Tjeng L.H. *Phys. Rev.* **B92**, 207402 (2004).

I

- Inagaki 2000:** Inagaki T., Miura K., Yoshida H., Maric R., Ohara S., Zhang X., Mukai K., Fukui T., *J. Power Sources* **86**, 347 (2000).
- Ishihara 2002:** Ishihara T., Fukui S., Nishigushi H., *J. Electrochem. Soc.* **149** (7), A823 (2002).
- Ismunandar 1997:** Ismunandar, Kennedy B.J., Hunter B.A., *J. Solid State Chem.*, **130**, 81 (1997).
- Iwasaki 2003:** Iwasaki K., Yamane H., Kubota S., Takashi J., Shimada M., *J. Alloys and Compounds* **358**, 210 (2003).

J

- Jacobson 1980:** Jacobson, A. J.; Hutchison, J. L. *J. Solid State Chem.* **35**, 334. (1980).
- Jaiswal 2005:** Jaiswal A., Waschsman E. D., *J. Electrochem. Soc.*, **152**(4), A787 (2005).
- Jauch 2001:** Jauch W., Rehuis M., Bleif H., Kubanek F. *phys. Rev B* **64**, 052102 (2001).
- Jerome 1980:** Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K., *J. Phys. Lett.* **41**, L95 (1980).
- Jiang 2003:** Jiang S.P, Leng Y.J., Chan S.H., Khor K.A. *Electrochemical solid state Letters* **6**(4), A67 (2003).
- Jorgensen 1989:** Jorgensen J.D., Dabrowski B., Shiyou P., Richards D.R., Hinks D.G., *Phys. Rev. B* **40**(4), 2187 (1989).
- Junliang 2006:** Junliang S., Yang M., Li G., Yang T., Liao F., Wang Y., Xiong M., Lin J. *Inorg Mater.* **45**, 9151 (2006).

K

- Kagoshima 1976:** Kagoshima S., Ishiguro T., Anzai H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 2061 (1976).
- Kanno 1994:** Kanno R., Huang J., Sleight A.W., in "Proceedings of the Fifth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research" P-127 (1994).
- Kauffmann 2006:** Kauffmann M., Mentré O., Legris A., Tancrét N., Abraham F., Roussel P., *Chemical Physics Letters* **432**, 88 (2006).
- Kauffman 2007a:** Kauffmann M., Roussel P., *Acta Cryst.* **B63**, 589 (2007).
- Kauffman 2007b:** Kauffman M., Tancrét N., Abraham F., Roussel P., *Solid State Sciences*, sous presse (2007).
- Khan 1993:** Khan O., *Molecular Magnetism*, Publisher Wiley – VCH, (1993).
- Kharton 1995:** Kharton V.V., Kolaev A.V., Naumovich E.N., Vecher A. A, *Solid State ionics* **81**, 201 (1995).
- Kennedy 1996:** Kennedy B.J., Vogt T., *J. Solid State Chemistry* **126**, 261 (1996).

- Kennedy 1995:** Kennedy B.J., *J. Solid State Chemistry*, **119**, 254 (1995).
- Kilner 2002:** Kilner J. A., Shaw C.K.M. *Solid State Sciences* **154-155**, 523 (2002).
- Kinner 2000:** Kinner S.J., Kilner J.A., *Solid State Ionics* **135**, 709 (2000).
- Kresse 1994:** Kresse G. and Hafner J. *Phys. Rev. B* **49**, 14 251 (1994).
- Kresse 1996a:** Kresse G. and Furthmüller J. *Comput. Mater Sci.* **6**, 15 (1996).
- Kresse 1996b:** Kresse G. and Furthmüller J. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- Kresse 1999:** Kresse G., Joubert J., *Phys. Rev. B* **59** (1999).
- Korotin 1996:** Korotin M.A., Ezhov S., Solovyev I.V., Anisimov V.I., Khomskii D.I., Sawatzky G.A. *Phys Rev B* **54(8)**, 5309 (1996).
- Koo 1998:** Koo H., Whangbo M. H., Kennedy B. J., *J. Solid State Chem.* **136**, 269, (1998).
- Koo 2002:** Koo H. J., Whangbo M. H., Vermoy P. D., Torardi C.C., Marshall W. J. *Inorg Chem.* **47**, 4664 (2002).

L

- Laplume 1955:** Laplume J.; *Onde elec.*, **335**, 113. (1955).
- Lee 1997:** Lee K.-S., Seo D.-K., Whangbo M.-H., *J. Solid State Chemistry*, **131**, 405 (1997).
- Leib 1980:** Leib W., Mueller-Buschbaum H., *Z. Anorg. Chem.* **35**, 334 (1980).
- Lengsdorf 2007:** Lengsdorf R., Rueff J.P., Vanko G., Lorenz T., Tjeng L.H., Abd-Elmeguid M.M. *Phys. Rev. B* **75**, 181401 (2007).
- Liou 1989:** Liou S.S., Worrell W. L., *Proc. 1st. Symp. SOFC, Electrochem. Soc.*, p 81-89 (1989).
- Longo 1969 :** Longo J.M., Raccach P.M., Goodenough J.B., *Mater. Res. Bul.* **4**, 191 (1969).

M

- Mailley 1998:** Linquette-Mailley S., Caneiro A., Djurado E., Mairesse G., Fouletier J., *Solid State Ionics* **107**, 191 (1998).
- Mailley 1995:** Linquette-Mailley S., Djurado E., Mairesse G., Fouletier J., *Sens. Actuators B* **26-27**, 364 (1995).
- Maignan 2004:** Maignan A., Hardy V., Hébert S., Drillon M., Lees M.R., Petrenko O., Paul D. Mc K., Khomskii D., *J. Mater. Chem.* **14**, 1231 (2004).
- Maignan 2006:** Maignan A., Hébert S., Pelloquin D., Pralong V., *J. Solid State Chem.* **179**, 1852 (2006).
- Mansfield 1991:** Mansfield R., edited by Pollak M. and Shklovskii B.I., Amsterdam (1991).
- Mentré 1998:** Mentré O., Dhaussy A.C., Abraham F., Steinfink H. *J. Solid State Chem.* **140** 417 (1998).

- Mentré 1999:** Mentré O., Dhaussy A.C., Abraham F., Suard E., Steinfink H. *Chem. Mater.*, **11** 2408 (1999).
- Meyer 1978:** Meyer G.M., Nelmes R.J., Hutton J. *Ferroelectrics* **21**, 461 (1978)
- Mizuraki 1989:** Mizuraki J., Tabuchi J., Matsura T., Yamauchi S., Fueki K., *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2082 (1989).
- Miyazaki 2002:** Miyazaki Y., Onoda M., Oku T., Kikuchi M., Ishii Y., Ono Y., Morii Y., Kajitani T. *Journal of the Physical Society of Japan* **71(2)**, 491 (2002)
- Mortensen 1982:** Mortensen K., Tomkiewicz Y., Bechgaard K. *Phys. Rev B* **25**, 3319 (1982).
- Mogensen 2000:** Mogensen M., Primdahl S., Jorgensen M. J., Bagger C. *journal of Electroceramics* **5:2**, 141 (2000).
- Mogensen 2002:** Mogensen M., Jensen K.V., Jorgensen M. J., Primdahl S. *Solid State Ionics* **150**, 123 (2002).
- Murray 1998:** Murray E.P., Tsai T., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, **110**, 235, (1998).

N

- Nakamura 1994:** Nakamura M., Sekiyama A., Namatame H., Fujimori A., Yoshihara H., Ohtani T., Misu A., Takano M. *Phys. Rev.* **B49**, 16191 (1994).
- Nagamoto 1989:** Nagamoto H. and Inoue H. *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2088 (1989).
- Nie 2006:** Nie H.W., Wen T.-L., wang S.R., Wang Y.S., Guth U., Vashook V., *Solid State Ionics* **177**, 1929 (2006).

P

- Patterson 1965:** Patterson A. L., Kasper J. S. *International Tables for X-Rays Crystallography*, **Volume 2**, 342, Kynock Press, Birmingham, England (1965).
- Pardo 2004-a:** Pardo V., Blaha P., Iglesias M., Schwartz K., Baldomir D., Arias J. E. *Phys. Rev.* **B70**, 144422 (2004).
- Pardo 2004-b:** Pardo V., Rivas J., Baldomir D., Iglesias M., Blaha P., Schwartz K., Arias J. E. *Phys. Rev.* **B70**, 212404 (2004).
- Pardo 2006:** Pardo 2006: Pardo V., Baldomir D., Rivas J., Castro J., arias J.E., *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 48 (2006).
- Paiva-Santos 2002 :** Paiva-Santos C.O., Marques R.F.C., Jafellicci M.Jr., Varanda L.C. *Powder Diffraction* **17**, 149 (2002).
- Parras 1995:** Parras M., Varela A., Seehofer H., Gonzalez-Calbet J.M. *J. Solid State Chem.* **120**, 327 (1995).

- Phillips 1999:** Phillips M.B., Sammes N.M., Yamamoto O. *Solid State Ionics*, **123** (1-4), 131, (1999).
- Pelloquin 2007 :** Pelloquin D., Pérez O., Martinet G., Hébert S., Maignan M. *Chem. Mater.* **19**, 2658 (2007).
- Pelloquin 2002 :** Pelloquin D., Maignan A., Hébert S., Martin C., Hervieu M., Michel C., Wang L. B., Raveau B. *Chem. Mat.* **14**(7), 3100 (2002).
- Perdew 1992:** Perdew J.P., Wang Y. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- Pouchard 2001:** Pouchard M., Villesuzanne A., Doumerc J.P. *J. Solid State Chem.* **162**, 282 (2001).
- Pouchard 2003:** Pouchard M., Villesuzanne A., Doumerc J.P. *C.R. Chim.* **6** 135 (2003).

Q

- Qiu 2003:** Qiu L., Ichikawa T., Hirano A., Imanishi N., Takeda Y., *Solid State Ionics*, **158**, 55 (2003).

R

- Radaelli 2002:** Radaelli P.G., Cheong S.W., *Phys. Rev.* **B66**, 094408 (2002).
- Ralph 2001:** Ralph J.M., Schoeler A.C., Krumpelt M. *J. Mat. Science* **36**, 1161 (2001).
- Rousse 2001 :** Rousse G., Rodriguez-Carvajal J., Wurm C., Masquelier C. *Chem. Mater.* **13**, **45**, 27 (2001).
- Roth 1964:** Roth W.L. *J. Chem. Solids* **25**, 1 (1964).

S

- SAINT 1995:** Area-Detector Integration Software; Siemens Industrial Automation, Inc Madison, WI, (1995).
- SADABS 1996:** SADABS: Area-Detector Absorption Correction; Siemens Industrial Automation, Inc. Madison, WI, (1996).
- SARAH 2000:** SARAh Wills A.S. *Physica B* **680**, 272 (2000), program available from <ftp://ftp.ill.fr/pub/dif/sarah/>.
- Schmidt 2003:** Schmidt B., Yushankhai Y., Siurakshina L., Thalmeier P. *Eur. Phys. J. B* **32**, 43 (2003).
- Shulkla 1991:** Shulkla A.K., Kannan A.M., Hegde M.S., Gopalakrishnan J. *J. Power Sources*, **35**, 163 (1991).
- Simner 2003:** Simner S.P., Shelton J.P., Anderson M.D., Stevenson J. W. *Solid State Ionics*, **161**, 11 (2003).

- Simner 2004**: Simner S., Anderson M., Bonnet J., Stevenson J., *Solid State Ionics* **175(1-4)**, 79 (2004).
- Shuk 1991**: Shuk P., Charton V., Samochval V. *Materials Sciences Forum*, **76**, 161 (1991).
- Skinner 2003**: Skinner S., *Solid State Ionics* **5**, 419 (2003).
- Smith 1959**: Smith, J., Wijn, H. B. J. *Ferrites*, cleaver-Hume Press, London, 1959.
- Steele 1996**: Steele B. C. H., Bae J. M. *Solid State Ionics* **88-86**, 1223 (1996).
- Suzuki 2006**: Suzuki T., Awano M., Jasinski P., Petrovsky V., Anderson H.U. *Solid State Sciences* **177**, 2071 (2006).
- Schouler 1983: Schouler E.J.L., Mesbahi N., Vitter G. *Solid State Ionics* **9-10 part2**, 989 (1983).
- ## T
- Tachibana 2006**: Tachibana M., Kohama Y., Shimoyama T., Harada A., Taniyama T., Itoh M., Kawaji H., Atake T., *Phys. Rev.* **B73**, 193107 (2006).
- Tachibana 2003**: Tachibana, T.; Nakagawa, T.; Takada, Y.; Yamamoto, T. A.; Shimada, T.; *Magnetism and Magnetic Mater.* **262**, 248 (2003).
- Takada 2003**: Takada K., Sakurai H., Takayama-Muromachi E., Izumi F., Dilanian R.A., Sasaki T., *Nature* **422**, 53 (2003).
- Takashi 2004** : Takashi J., Yamane H., Shimada M., *Japanese Journal of Applied Physics* **Vol 43, No. 3A**, L331 (2004).
- Takeda 1996**: Takeda Y., Ueno H., Himanishi N., Yamamoto O., Sammes N., Phillips M. B., *Solid State Ionics*, **86-88** (part 2), 1187 (1996).
- Takeda 2000**: Takeda T., Kanno R., Kawamoto Y., Takeda Y., Yamamoto O., *J. Electrochem. Soc.*, **147(5)**, 1730 (2000).
- Tancret 2004**: Tancret N., Roussel P., Abraham F., *J. Solid State Chem.* **177**, 1023 (2004).
- Tancret 2005**: Tancret N., Roussel P., Abraham F., *J. Solid State Chem.* **178**, 3066 (2005).
- Taguchi 1977**: Taguchi H., Takeda Y., Kanamaru F., Shimada M., Koizumi M. *Acta Cryst* **B33**, 1298 (1977).
- Terasaki 1997**: Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K., *Phys. Rev. B.* **56**, R12685 (1997).
- Techniques de l'ingénieur D3 340** : Techniques de l'ingénieur, Piles à combustibles **D3 340**, p1-10.
- Thèse Lalane 2005** : Lalane C., *synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour IT-SOFC: réalisation et tests de cellules*, soutenue le 24 Octobre 2005.
- Thèse Kauffmann 2007** : Kauffmann M. *Structure, dimensionnalité et magnétisme de nouvelle halogéno-cobaltites*, soutenance prévue le 09 Novembre 2007.

U

Urushibara 1995: Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., et al., *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).

V

Vanko 2006: Vanko G., Rueff J.P., Mattila A., Nemeth Z., Shulka A., *Phys. Rev.* **B73**, 024424 (2006).

Verkek 1983: Verkek M.J. and Burggraaf A.J. *J. Electrochem. Soc* **130**, 78 (1983).

W

Whangbo 2003: Whangbo M.-H., Koo H.-J., Dai D. *J. Solid State Chem.* **176**, 417 (2003).

Wiesmann 1995: Wiesmann M., Ehrenberg H., Wltschek G., Zinn P., Weitzel H., Fuess H. *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, L1 (1995).

Wills 2000: Wills A.S., Harisson A., Ritter C., Smith R.C. *Phys. Rev. B*, **61**, 6156. (2000).

Wold 1954: Wold A., Ward R. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1029 (1954).

Y

Yamaura 1999 : Yamaura K., Zandbergen H. W., Abe K., Cava R. J., *J. Solid State Chem.* **146**, 96 (1999).

Yamaura 2000 : Yamaura K., Cava R. J., *Solid State Communications* **115**, 301 (2000).

Yamamura 2001: Yamamura K., Young D.P., Siegrist T., Besnard C., Svensson C., Liu Y., Cava R.J. *J. Solid State Chem* **158**, 175 (2001).

Yamada 1996: Yamada Y., Hino O., Nohdo S., Kanao R., Inami T., Katano S., *Phys. Rev. Let.* **77**, 904 (1996).

Yasuda 1996: Yasuda I., Ogasawara K., Hishinuma M., Kawada T., Dokiya M., *Solid State Ionics* **86-88**, 1197 (1996).

Yamamoto 1987: Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., Noda M., *Solid State Ionics* **22**, 241 (1987).

Yasumoto 2002: Yasumoto K., Inagaki Y., Shiono M., Dokiya M., *Solid State Ionics* **148**, 545 (2002).

Yu 2004: Yu H-C, Fung K-Z, *Journal of Power Sources* **133**, 162 (2004).

Z

Zobel 2002: Zobel C., Kriener M., Bruns D., Baier J., Grüning M., Lorenz T., *Phys. Rev. B* **66**, 020402 (2002).

Zheng 2005: Zheng R., Zhou X.M., Wang S. R., Wen T.-L., Ding C. X., *Journal of Power Sources* **140**, 217 (2005).

Annexes**-Annexe I: Ba₂Co₉O₁₄****Tableau I-1: Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats des affinements à température ambiante**

Données cristallographiques (T =293 K)	
Symétrie	rhombohédrique
Groupe d'espace	R-3m (N°166)
Paramètres de maille (Å)	a = 5.6963(8) Å c = 28.924(6) Å V = 812.79(19)Å ³
Z	3
Collecte des intensités	
diffractomètre	Bruker Smart -1K
λ (MoKα (monochromateur au graphite)(Å)	0.7107
Densité calculée	6.307g/cm ³
Couleur	black
Mode de balayage	ω-scans
Θ min-max (°)	2.11-28.08
μ (mm ⁻¹) (λKα = 0.7107 Å)	20.612
Tmin / Tmax	0.373
R(int) (%)	7.36
Espace réciproque exploré	-7 ≤ h, k ≤ 7 , -36 ≤ l ≤ 36,
Nombre de réflexions mesurées	1653
N ind. Ref. (I>2σ(I)), total	222/251
Affinement	
Nombre de paramètres affinés	34
Programme de l'affinement	L. S. sur I, SHELXL
R1(F)[I>2σ]/ R1(F)[total] %	4.44/5.09
wR2(F ²) [I>2σ]/ wR2(F ²) [total] %	10.96/11.20
⁽¹⁾ w = 1/(σ ² (F _o ²)+(0.0106*P) ² +0.4052*P)	
⁽²⁾ w = 1/(σ ² (F _o ²)+(0.0264*P) ² +2.9741*P)	
avec P = (Max (F _o ² ,0) + 2*F _c ²)/3	
Goof	1.073
Max/Min.de densité électronique (e-Å ³)	3.09 / -2.49
Correction de l'extinction secondaire	0.0013(4)

Tableau I-2 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (\AA^2) à température ambiante

Atom	Sites	x	y	z	$U_{eq}\text{\AA}^2$
Ba(1)	6c	1/3	2/3	0.5495(3)	0.0081(5)
Co(1)	6c	0	0	0.5866(7)	0.0044(6)
Co(2)	3b	0	0	1/2	0.0050(7)
Co(3)	6c	2/3	1/3	0.5669(8)	0.0056(6)
Co(4)	9e	5/6	1/6	2/3	0.0041(6)
Co(5)	3a	1/3	2/3	2/3	0.0056(7)
O(1)	18h	0.2985(13)	0.1493(7)	0.5439(2)	0.0076(15)
O(2)	6c	0	0	0.6999(4)	0.0039(22)
O(3)	18h	0.9732(13)	0.4866(6)	0.7043(2)	0.0067(14)

Atomes	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ba1	0.0082(5)	0.0082(5)	0.0095(7)	0.0041(3)	0.00000	0.00000
Co1	0.0045(8)	0.0045(8)	0.0045(11)	0.0022(4)	0.00000	0.00000
Co2	0.006(1)	0.006(1)	0.0031(16)	0.0030(5)	0.00000	0.00000
Co3	0.0057(8)	0.0057(8)	0.0055(12)	0.0029(4)	0.00000	0.00000
Co4	0.0051(8)	0.0051(8)	0.0027(9)	0.0029(7)	0.0005(3)	-0.0005(3)
Co5	0.0064(10)	0.0064(10)	0.0042(15)	0.0032(5)	0.00000	0.00000
O1	0.008(3)	0.009(3)	0.005(3)	0.0042(17)	-0.004(2)	-0.0018(12)
O2	0.003(3)	0.003(3)	0.005(5)	0.0016(17)	0.00000	0.00000
O3	0.009(3)	0.008(3)	0.004(3)	0.0043(17)	-0.002(2)	-0.0012(11)

-Annexe II : $Ba_6Co_6FO_{16}$ – $Ba_5Co_5FO_{13}$ Table II-1: Données cristallographiques, mesure des intensités et résultats des affinements de $Ba_6Co_6FO_{15.5}$ et $Ba_5Co_5FO_{13}$ à température ambiante

	$Ba_6Co_6FO_{15.5}$ ⁽¹⁾	$Ba_5Co_5FO_{13}$ ⁽²⁾
<u>Donnée cristallographique (T = 293 K)</u>		
Symétrie	hexagonale	hexagonale
Groupe d'espace	P-6 m 2 (N°187)	P 6 ₃ /m m c (N° 194)
Paramètre de maille (Å)	a = 5.6683(5) Å c = 14.277(3) Å V = 397.25(9) Å ³	a = 5.6878(5) Å c = 23.701(5) Å V = 664.01(15) Å ³
Z	1	1
<u>Collecte des intensités</u>		
diffractomètre	Bruker Smart -1K	Bruker Smart -1K
λ (MoKα (monochromateur au graphite)(Å)	0.7107	0.7107
Densité calculée	6.072 g/cm ³	3.022 g/cm ³
Couleur	noir	noir
Mode de balayage	ω-scan	ω-scan
Θ min-max (°)	2.85-28.04	3.44-28.45
μ (mm ⁻¹) (λKα = 0.7107 Å)	20.776	10.357
Tmin / Tmax	0.7194	0.7356
R(int) (%)	3.03	4.58
Espace réciproque exploré	-7 ≤ h ≤ 7 -5 ≤ k ≤ 7 -18 ≤ l ≤ 16	-7 ≤ h ≤ 7 -7 ≤ k ≤ 7 -31 ≤ l ≤ 30
Nombre de réflexions mesurées	2137	4645
N ind. Ref. (I>2σ(I)), total	410/415	314/368
<u>Affinement</u>		
Nombre de paramètres affinés	45	38
Programme de l'affinement	L.S. sur I, SHELXL	L.S. sur I, SHELXL
R1(F)[I>2σ(I)]/ R1(F)[total] %	1.60/1.64	2.75/3.92
wR2(F ²) [I>2σ(I)]/ wR2(F ²) [total] %	3.46/3.48	5.44/5.73
⁽¹⁾ w = 1/(σ ² (F _o ²)+(0.0106*P) ² +0.4052*P)		
⁽²⁾ w = 1/(σ ² (F _o ²)+(0.0264*P) ² +2.9741*P)		
avec P = (Max (F _o ² ,0) + 2*F _c ²)/3		
Goof	1.194	1.263
Max/Min.de densité électronique (e-Å ⁻³)	0.951 / -0.984	2.319 / -1.334
Correction de l'extinction secondaire	0.0074(4)	0.0019(2)

Tableau II-2: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique de $Ba_6Co_6FO_{36}$ (\AA^2) à température ambiante

Atomes	sites	Occupations	x	y	z	$U_{eq}\text{\AA}^2$
Ba(1)	2g	1	0	0	0.81007(5)	0.0093 (2)
Ba(2)	2h	1	1/3	2/3	0.64792(4)	0.00910(2)
Ba(3)	1e	1	2/3	1/3	0	0.0219(3)
Ba(4)	1b	1	0	0	1/2	0.0117(2)
Co(1)	2i	1	2/3	1/3	0.75623(10)	0.0065(3)
Co(2)	2i	1	2/3	1/3	0.58424(11)	0.0065(3)
Co(3)	2h	1	1/3	2/3	0.87855(10)	0.0091(30)
O(1)	6n	1	0.8147(6)	0.6294(11)	0.6689(3)	0.0093(11)
O(2)	6n	1	0.5071(7)	0.4929(7)	0.8361(3)	0.0129(9)
O(3)	3k	1	0.966(2)	0.4832(8)	1/2	0.0099(15)
O(4)	3j	0.33	0.293(5)	0.586(10)	0	0.073(20)
F(1)	1a	1	0	0	0	0.095(8)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba(1)	0.0085(2)	0.0085(2)	0.0110(3)	0.0000	0.0000	0.00426(11)
Ba(2)	0.0083(2)	0.0083(2)	0.0109(4)	0.0000	0.0000	0.00413(12)
Ba(3)	0.0271(4)	0.0271(4)	0.0114(6)	0.0000	0.0000	0.01357(18)
Ba(4)	0.0074(3)	0.0074(3)	0.0205(5)	0.0000	0.0000	0.00370(14)
Co(1)	0.0049(4)	0.0049(4)	0.0096(8)	0.0000	0.0000	0.00247(18)
Co(2)	0.0059(3)	0.0059(3)	0.0078(6)	0.0000	0.0000	0.00295(17)
Co(3)	0.0095(4)	0.0095(4)	0.0082(8)	0.0000	0.0000	0.0048(2)

Tableau II-3: Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (\AA^2) de $\text{Ba}_5\text{Co}_3\text{FO}_{13}$.

Atomes	Sites	Occupations.	x	y	z	$U_{\text{eq}}\text{\AA}^2$
Ba(1)	2b	1	0	0	1/4	0.0233(3)
Ba(2)	4f	1	1/3	2/3	0.13767(3)	0.0142(2)
Ba(3)	4f	1	2/3	1/3	0.04213(3)	0.0153(2)
Co(1)	4e	1	0	0	0.10519(7)	0.0121(3)
Co(2)	2a	1	0	0	0	0.0086(4)
Co(3)	4f	1	2/3	1/3	0.18010(8)	0.0127(3)
O(1)	12k	1	0.8384(6)	0.6768(12)	0.1511(2)	0.0220(11)
O(2)	12k	1	0.1484(6)	-0.1484(6)	0.0507(2)	0.0135(16)
O(3)	6h	0.33	0.842(5)	0.421(3)	1/4	0.0293(62)
F(1)	2c	1	1/3	2/3	0.25000	0.1142(87)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba(1)	0.0279(4)	0.0279(4)	0.0143(6)	0.0000	0.0000	0.0139(2)
Ba(2)	0.0128(3)	0.0128(3)	0.0172(4)	0.0000	0.0000	0.00639(14)
Ba(3)	0.0149(3)	0.0149(3)	0.0162(4)	0.0000	0.0000	0.00746(14)
Co(1)	0.0104(5)	0.0104(5)	0.0157(8)	0.0000	0.0000	0.0052(2)
Co(2)	0.0084(6)	0.0084(6)	0.0091(10)	0.0000	0.0000	0.0042(3)
Co(3)	0.0111(5)	0.0111(5)	0.0159(8)	0.0000	0.0000	0.0055(3)

Tableau II-4 : Distances interatomiques dans $Ba_5Co_3FO_{13}$ à 230°C

	d(Å)		d(Å)
Co1-O1(x3)	1.9272(6)	Co1-Co2	2.505(8)
Co1-O2(x3)	1.950(5)	Co1-Ba2(x3)	3.3794(6)
		Co1-Ba1(x1)	3.444(2)
		Co1-Ba3(x1)	3.6180(8)
Co2-O2(x6)	1.896(5)	Co2-Co1(x2)	2.505(2)
		Co2-Ba3(x4)	3.4396(4)
Co3-O1(x3)	1.831(5)	Co3-Ba1(x2)	3.6918(8)
Co3-O3(x1)	1.87(1)	Co3-Ba2(x3)	3.4396(6)
		Co3-Ba3	3.275(2)
Ba1-O1(x6)	2.845(5)	Ba2-O1(x6)	2.8678(7)
Ba1-O3(x3)	2.962(6)	Ba2-O2(x3)	2.758(4)
		Ba2-F1(x1)	2.675(1)
		Ba2-Co1(x2)	3.3794(6)
Ba3-O1(x3)	3.097(5)		
Ba3-O2(x6)	2.8635(6)		
Ba3-O2(x3)	2.872(5)		

Tableau II-5 : Distances interatomiques dans $Ba_5Co_3FO_{13}$ à 550°C

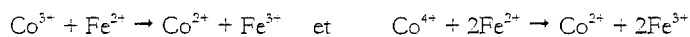
	d(Å)		d(Å)
Co1-O1(x3)	1.939(8)	Co1-Co2	2.517(2)
Co1-O2(x3)	1.971(5)	Co1-Ba2(x3)	3.3854(8)
		Co1-Ba1(x1)	3.463(2)
		Co1-Ba3(x1)	3.629(1)
Co2-O2(x6)	1.895(5)	Co2-Co1(x2)	2.517(2)
		Co2-Ba3(x4)	3.4451(7)
Co3-O1(x3)	1.824(5)	Co3-Ba1(x2)	3.706(1)
Co3-O3(x1)	1.82(1)	Co3-Ba2(x3)	3.4451(8)
		Co3-Ba3	3.287(2)
Ba1-O1(x6)	2.868(4)	Ba2-O1(x6)	2.873(1)
Ba1-O3(x3)	3.01(1)	Ba2-O2(x3)	2.776(5)
		Ba2-F1(x1)	2.694(1)
		Ba2-Co1(x2)	3.3854(8)
Ba3-O1(x3)	3.105(5)		
Ba3-O2(x6)	2.862(5)		
Ba3-O2(x3)	2.8680(8)		

-Annexe III : Dosage chimique des cobaltites

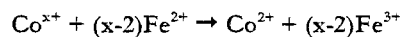
1 - Dosage d'oxydo-réduction du cobalt

Une quantité précise de l'échantillon broyé (environ 0.1 gramme) est dissoute (chauffage à environ 50°C avec agitation à l'aide d'un barreau aimanté) dans un mélange acide (constitué d'environ 100mL d'acide chlorhydrique 2N et de 50mL d'acide orthophosphorique 1N) en présence d'un excès d'ions ferreux Fe^{2+} en quantité connue (20mL d'une solution de FeCl_2 environ 0.1N).

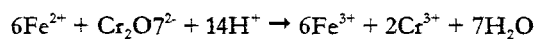
Au cours de la dissolution les ions Co^{3+} et Co^{4+} libérés sont réduits par les ions Fe^{2+} selon la réaction :



soit le bilan global:



Les ions Fe^{2+} non oxydés au cours des réactions précédentes sont dosés en retour par une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01N en présence d'un indicateur coloré (diphénylamine sulfonate de baryum) suivant la réaction :



La différence entre les ions Fe^{2+} mis en oeuvre et ceux dosés en fin de réaction, permet de déterminer le degré d'oxydation moyen du cobalt x dans le composé étudié.

2-Dosage du fluorure dans $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ et $\text{Ba}_2\text{Co}_3\text{FO}_{13}$

Principe du dosage : ce dosage consiste à mesurer dans une dilution des échantillons la différence de potentiel entre une électrode spécifiques aux ions fluorure et une électrode de référence (électrode au calomel) à un pH compris entre 5 et 8 à une température et force ionique du milieu

constantes. La concentration en ion fluorure dans les solutions se fera par lecture directe sur une courbe d'étalonnage.

Préparation des solutions : les solutions étalons sont préparées à l'aide d'un mélange de $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ et de BaF_2 dans des proportions adéquates. Les poudres sont dissoutes dans 75ml d'acide chlorhydrique à 2M ; le pH est ensuite remonté à des valeurs comprises entre 5 et 8 en rajoutant du NaOH à 2M ($\approx 70\text{mL}$) et le volume ajusté à 200mL avec de l'eau distillée. Différentes masses de $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{FO}_{16}$ et $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{FO}_{13}$ sont pesées et dissoutes suivant le mode opératoire décrit précédemment. 50mL des solutions étalons et des solutions à doser auxquels sont rajoutés 10mL de solutions tampons CDTA (1,2 cyclohexylène diaminetétracétique) sont ensuite prélevés et le potentiel déterminés.

La lecture directe des courbes d'étalonnage ; concentration en fluore = f (potentiel mesuré) permettent de remonter à la quantité du fluor dans les échantillons (en tenant compte de la dilution).

